

## مروری بر کاتالیست‌های مورد استفاده در تولید بیودیزل

فرزانه محمدی، فرح هالک\*

کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده انرژی

پیام‌نگار: f-halek@merc.ac.ir

### چکیده

نیاز روزافزون به انرژی در جهان و پایان‌پذیری و قیمت فزاینده سوخت‌های فسیلی از یک طرف و آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از این دسته سوخت‌ها از طرف دیگر، جوامع را بر آن داشته که دنبال تأمین انرژی از منابع تجدیدپذیر با اثرات زیست محیطی کمتر باشند. سوخت‌های زیستی (بیودیزل و بیواتانول)، از مطلوب‌ترین مواد جایگزین معرفی شده هستند. بیودیزل یک سوخت گازوئیلی پاک است که به عنوان مکمل در موتورهای دیزلی عمل می‌کند و برای این کار هیچگونه تغییری در موتور لازم نیست. این سوخت از منابع قابل تجدید مانند روغن دانه‌های گیاهی، روغن‌های پسماند و جلبک‌ها تولید می‌شود. در فرایند تولید بیودیزل، هدف، یافتن راهکارهایی است که بازدهی فرایند تولید را تا حد ممکن افزایش دهد و در عین حال خصوصیات بیودیزل تولیدی مطابق با استانداردهای موجود باشد. از آنجا که کاتالیست‌ها نقش مهمی در فرایند تولید بیودیزل بازی می‌کنند، مناسب‌ترین و عملی‌ترین زمینه تحقیقات، کاتالیست فرایند می‌باشد. در این مقاله نقش انواع کاتالیست‌های مورد استفاده در تولید بیودیزل و تحقیقات انجام شده در این زمینه مورد بررسی قرار گرفته است.

**کلمات کلیدی:** بیودیزل، سوخت زیستی، تبادل استری، کاتالیست

### ۱- مقدمه

آسیا مانند مالزی و اندونزی می‌تواند به مقدار ۲۰٪ کل سوخت مصرفی برسد [۲]. استفاده مستقیم از روغن‌های گیاهی در موتورهای دیزلی از لحاظ تکنیکی ممکن نیست. بدلیل: (۱) گرانی بالا، (۲) پایداری پایین در برابر اکسایش (و متعاقباً واکنش‌های پلیمریزاسیون) و (۳) فراریت پایین. بعلاوه، استفاده طولانی مدت موجب مشکلات جدی مانند تخریب و چسبندگی رینگ در موتور می‌شود. بنابراین، این روغن‌ها باید تحت یک واکنش شیمیایی مانند استری شدن قرار گیرند تا گرانی کاهش یابد. در این واکنش تری گلیسیریدها به آلکیل استر اسید چرب تبدیل می‌شوند. این واکنش در حضور الکل‌های زنجیر کوتاه مانند متانول یا اتانول و یک کاتالیست مانند یک باز یا یک

به دلیل قیمت بالای سوخت‌های فسیلی و تولید آلاینده‌های مختلف، در سال‌های اخیر مواد مختلفی به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی مطرح شده‌اند که در میان آنها، بیودیزل به عنوان یکی از پاک‌ترین سوختها در دنیا مطرح شده است. چندین کشور مخصوصاً آمریکا و اعضای اتحادیه اروپا از تولید بیودیزل حمایت می‌کنند. در سال ۲۰۰۶، نزدیک به ۶/۵ میلیارد لیتر بیودیزل در دنیا تولید شد. علاوه بر این، آمریکا برای تسریع در تولید سوخت‌های زیستی، در حدود ۵/۵ تا ۷/۳ میلیارد دلار در سال هزینه می‌کند [۱]. اگرچه تخمین زده می‌شود که در سال ۲۰۲۰، تولید بیودیزل در برزیل، چین، هند و بعضی کشورهای جنوب شرقی



### ۳- کاتالیست‌ها در واکنش تبادل استری

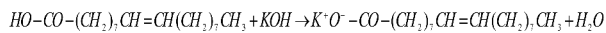
با وجودی که در مقیاس آزمایشگاهی و تحقیقاتی طیف گسترده‌ای از کاتالیست‌ها در واکنش تبادل استری بکار برده شده است، اما در مقیاس صنعتی تنها از کاتالیست‌های بازی همگن و در برخی صنایع بسیار محدود از کاتالیست‌های اسیدی همگن استفاده می‌شود [۱۱ و ۵]. در این بخش به مرور اجمالی کاتالیست‌های مورد استفاده در تهیه بیودیزل، چه در مقیاس صنعتی و چه در مقیاس آزمایشگاهی می‌پردازیم.

#### ۳-۱ کاتالیست‌های بازی همگن در واکنش تبادل استری

در حال حاضر، در مقیاس صنعتی، بیودیزل با استفاده از کاتالیست‌های بازی همگن مانند هیدروکسید سدیم (NaOH) و یا هیدروکسید پتاسیم (KOH) تولید می‌شود [۵]. به چندین دلیل این کاتالیست‌ها در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند:

(۱) قادرند در یک واکنش با دمای پایین و فشار اتمسفری واکنش را کاتالیز کنند.  
(۲) با این کاتالیست‌ها می‌توان در کمترین زمان ممکن به درصد تبدیل بالا رسید.

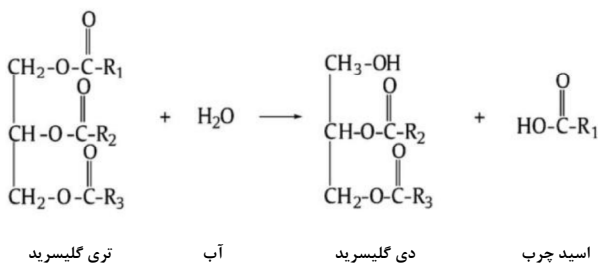
(۳) بسیار اقتصادی و در دسترس هستند. گزارش‌ها نشان می‌دهند که سرعت واکنش با کاتالیست بازی حدود ۴۰۰۰ برابر سریعتر از واکنش با کاتالیست اسیدی است. اگرچه، استفاده از این کاتالیست‌ها فقط محدود به روغن‌های گیاهی استخراج شده با مقدار اسید چرب آزاد کمتر از ۶ درصد وزنی است. برخی محققین گزارش کرده‌اند که کاتالیست‌های بازی می‌توانند مقادیر اسیدهای چرب آزاد بیشتری نسبت به مقادیر نشان داده شده در مقالات را تحمل کنند. اگر روغن پسماند خوراکی دارای مقادیر اسیدهای چرب آزاد متوسط بیشتر از ۶ درصد وزنی باشد، استفاده از کاتالیست بازی به طور قطع انتخاب نامناسبی است [۵]. اگر یک روغن یا چربی شامل مقادیر بالای اسیدهای چرب آزاد مانند اسید اولئیک باشد و برای تهیه بیودیزل بکار برده شود، کاتالیست بازی با اسیدهای چرب آزاد واکنش می‌دهد و صابون تولید خواهد کرد که یک واکنش بسیار نامطلوب است. شرح اجمالی واکنش بین اسید چرب آزاد (اولئیک اسید) و کاتالیست بازی هیدروکسید پتاسیم در معادله (۱) نشان داده شده است [۶].



آب      اولئات پتاسیم (صابون)      هیدروکسید پتاسیم      اولئیک اسید

(۱)

این واکنش کاتالیست بازی را غیر فعال می‌کند. بعلاوه، وجود صابون اضافی در محصولات واکنش می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای میزان تولید متیل استر اسید چرب را کاهش دهد و از فرایند خلص‌سازی بعدی بیودیزل که شامل جداسازی گلیسرول و آب شویی است، جلوگیری کند. صرفنظر از این مسئله، مقدار بالای آب در روغن پسماند خوراکی، میزان تولید متیل استر را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد و تری گلیسیریدها را هیدرولیز می‌کند. معادله (۲) واکنش هیدرولیز در حضور کاتالیست بازی را نشان می‌دهد.



(۲)

در مرحله بعد اسید چرب آزاد برای تشکیل صابون طبق معادله (۱) واکنش می‌دهد. بنابراین، آب به‌صورت محصول صابون ظاهر می‌شود و از آنجا که صابونهای اسیدهای چرب اشباع در دمای محیط تمایل دارند جامد شوند، مخلوط واکنش با صابون اضافی ممکن است به صورت ژل و جرم نیمه جامد درآید که بازیابی آن بسیار مشکل خواهد بود [۷].

#### ۳-۲ کاتالیست‌های اسیدی همگن در واکنش تبادل استری

از زمانی که کاتالیست‌های بازی مایع در فرایند تبادل استری، مسائل زیادی را، بخصوص در روغن‌ها و چربیهای با غلظت بالای اسیدهای چرب آزاد بوجود آوردند، کاتالیست‌های اسیدی مایع برای رفع محدودیت‌ها پیشنهاد شدند. واکنش تبادل استری با کاتالیست اسیدی نسبت به حضور اسیدهای چرب آزاد در روغن خوراکی حساس نیست و می‌تواند به طور همزمان در واکنش‌های استری شدن و تبادل استری به عنوان کاتالیست عمل کند. اگرچه امروزه،

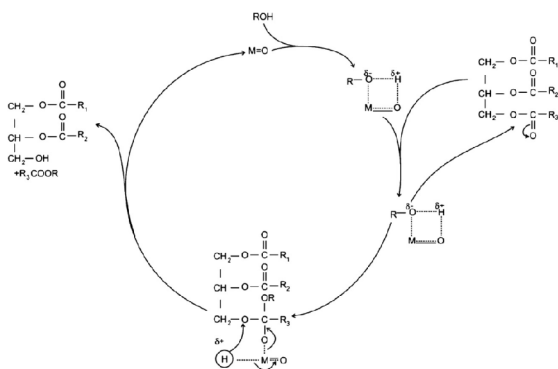
نشان می‌دهد. با توجه به شکل، پروتون‌دار شدن گروه کربنیل مرحله کلیدی واکنش تبادل استری با کاتالیست اسیدی است [۱۰].

### ۳-۳ کاتالیست‌های اسید و باز همگن در واکنش تبادل استری؛ واکنش دو مرحله‌ای

از آنجا که هر کدام از کاتالیست‌های اسیدی و بازی مزایا و محدودیت‌هایی دارند، برخی مطالعات بر روی استفاده از ترکیب هر دوی این کاتالیست‌ها انجام گرفته است. ابتدا، کاتالیست اسیدی برای تبدیل اسیدهای چرب آزاد به استر با استفاده از واکنش استری شدن، بکار گرفته شده و وقتی مقدار اسیدهای چرب آزاد در روغن به مقادیر کمتر از ۶ درصد وزنی کاهش یافت، واکنش تبادل استری روغن با استفاده از کاتالیست بازی انجام می‌گیرد. کاناکی و وان هرپن یک دستگاه پایلوت برای تهیه بیودیزل از روغن خوراکی با مقادیر اسید چرب آزاد بالا با استفاده از روش دو مرحله‌ای استری شدن و تبادل استری توسعه دادند. ابتدا خوراک برای کاهش سطح اسید چرب آزاد با اسید سولفوریک وارد واکنش شده، سپس فرایند توسط واکنش تبادل استری و با استفاده از کاتالیست بازی هیدروکسید پتاسیم ادامه می‌یابد. موانع این فرایند دو مرحله‌ای، به دلیل نیاز به فرایندهای جداسازی اضافی برای حذف کاتالیست هر دو مرحله واکنش بسیار قابل توجه است [۵].

### ۳-۴ کاتالیست‌های بازی ناهمگن در واکنش تبادل استری

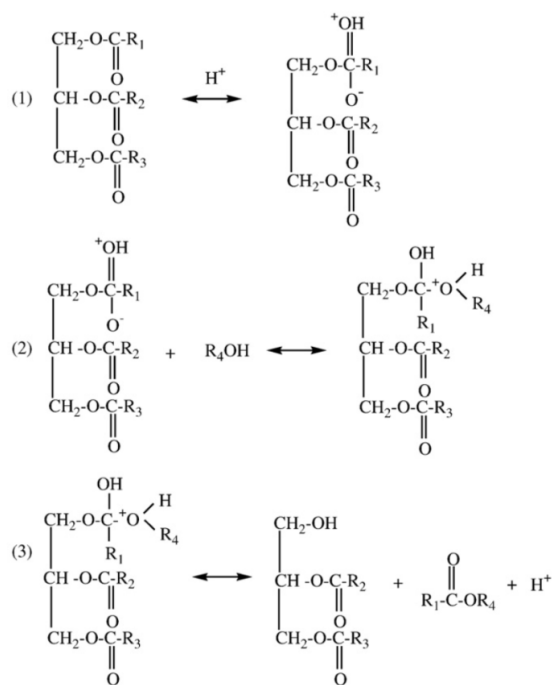
به طور کلی کاتالیست‌های اکسید فلزی دو ظرفیتی تعداد زیادی از مشخصات لازم برای واکنش تبادل استری را دارا می‌باشند (شکل ۲).



شکل ۲- مکانیسم کلی کاتالیست بازی ناهمگن در طول واکنش تبادل استری (M: فلز دو ظرفیتی، R: یک گروه

آلیلی مانند متیل) [۱۱]

در برخی صنایع تولید بیودیزل به طور محدود از اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) و اسید هیدروکلریک (HCl) به عنوان کاتالیست اسیدی استفاده می‌شود، اما این کاتالیست‌ها هنوز به طور گسترده در مقیاس صنعتی مورد توجه قرار نگرفته‌اند؛ زیرا سیستم کاتالیست اسیدی بدلائیل نرخ آهسته‌تر واکنش، نیاز به دمای واکنش بالا، نسبت بالای مولی الکل به روغن، جداسازی کاتالیست و خوردگی، یک انتخاب متداول برای کاربردهای تجاری نیست [۸]. در مطالعه واکنش تبادل استری روغن پسماند خوراکی با کاتالیست اسید سولفوریک، وانگ و همکارانش گزارش کردند که میزان تولید متیل استر اسید چرب با افزایش زمان واکنش، افزایش نسبت مولی متانول به روغن و افزایش کاتالیست، افزایش می‌یابد [۹].



شکل ۱- ( $R_1, R_2$  و  $R_3$ : شاخه کربنی اسید چرب،  $R_4$ : گروه بازی الکل). مکانیسم واکنش با کاتالیست اسیدی همگن در واکنش تبادل استری تری گلیسیریدها: (۱) پروتون‌دار شدن گروه کربنیل توسط کاتالیست اسیدی، (۲) جذب هسته دوست الکل؛ تشکیل یک واسطه تتراهدرال، (۳) مهاجرت پروتون و تجزیه واسطه. این ترتیب دوباره برای  $R_2$  و  $R_3$  تکرار می‌شود [۱۰]

لوترو و همکارانش نیز دلایل فعالیت پایین واکنش تبادل استری با کاتالیست اسیدی در مقایسه با کاتالیست بازی را بررسی کردند. شکل (۱) مکانیسم واکنش تبادل استری با کاتالیست اسیدی را

## ۳-۴-۱ تولید بیودیزل با استفاده از اکسیدهای فلزات قلیایی

## خاکی و مشتقات آنها

**الف- اکسید منیزیم (MgO) به عنوان کاتالیست بازی ناهمگن در واکنش تبادل استری:** اکسیدها و مشتقات فلزات قلیایی خاکی مانند Ra, Be, Mg, Ca, Sr, Ba توسط محققین مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. اکسید منیزیم و اکسید استرونیسم (SrO) به دلیل اینکه طبیعت ناهمگن مناسبی به عنوان کاتالیست دارند، به طور وسیعی در میان سایر فلزات قلیایی خاکی بکار گرفته شده‌اند [۱۱]. دی سربو و همکاران با استفاده از کاتالیست اکسید منیزیم به بازدهی ۹۲٪ تبدیل بیودیزل دست یافتند [۱۲]. دوسین و همکاران مشاهده کردند که اکسید منیزیم به طور موثر در یک راکتور بسته در دمای محیط در طول واکنش تبادل استری با یک ظرفیت محصول بیودیزل ۵۰۰ تن کار می‌کند. هزینه تولید بیودیزل در راکتور بسته به دلیل استفاده از دمای محیط، کاهش می‌یابد [۱۳].

**ب- اکسید کلسیم (CaO) به عنوان کاتالیست بازی ناهمگن در واکنش تبادل استری:** در بین اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی اکسید کلسیم به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیست برای واکنش تبادل استری مورد استفاده قرار می‌گیرد و درصد تولید متیل استر اسید چرب در طول اولین چرخه تا مقدار ۹۸٪ نیز گزارش شده است [۱۴]. اصلاح اکسید کلسیم با یک ترکیب فلزی آلی مانند  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  یا  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  در توانایی استفاده مجدد از کاتالیست بسیار مؤثر بوده است. گزارش‌های مقالات نشان می‌دهند که درصد بیودیزل تولیدی حتی بعد از ۲۰ دوره واکنش به همان اندازه ۹۳٪ است. همچنین نتایج تحقیقات حاکی از آن است که  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$  یک کاتالیست کارآمد با قابلیت استفاده مجدد تا ۵ دوره می‌باشد و متیل استر اسید چرب همان مقدار ۹۵٪ باقی خواهد ماند [۱۵].

لام و همکاران مکانیسم اکسید کلسیم را به عنوان کاتالیست بازی ناهمگن برای واکنش تبادل استری ارائه کردند. سایت‌های بازی اکسید کلسیم با جذب گسترده اسیدهای چرب آزاد بر سطح کاتالیست و متعاقباً تبدیل بخشی از کاتالیست به صابون کلسیم توسط واکنش با اسیدهای چرب آزاد جذب شده، موجب کاهش بازیافت کاتالیست می‌شوند [۱۶]. موتابادی و همکاران نیز واکنش

تبادل استری روغن پالم را به کمک اولتراسونیک در حضور کاتالیست‌های اکسید فلزی قلیایی خاکی (CaO, SrO, BaO) بررسی کردند و تأثیر پارامترهای زمان واکنش، نسبت مولی الکل به روغن، بار کاتالیست و تغییر قدرت اولتراسونیک را مورد مطالعه قرار دادند. طبق گزارش این گروه تحقیقاتی، فعالیت کاتالیست‌ها به طور عمده به قدرت بازی آنها بستگی داشته و فعالیت کاتالیستی بصورت  $\text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$  نشان داده شد [۱۷]. مالاماتینیا و همکاران استفاده از فرایند اولتراسونیک را در واکنش تبادل استری روغن پالم برای تهیه بیودیزل با استفاده از کاتالیست بازی ناهمگن مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق از ارزیابی آماری برای یافتن شرایط بهینه فرایند تولید بیودیزل با کاتالیست اکسید فلزی قلیایی خاکی استفاده شد که نتایج به میزان قابل توجهی با پیش‌بینی‌های آماری مطابقت داشت [۱۸].

**ب- کاتالیست بازی اکسید استرونیسم:** در زمینه استفاده از اکسید استرونیسم منابع محدودی وجود دارد. ضابطی و همکارانش مناسب بودن استفاده از اکسید استرونیسم را به عنوان کاتالیست ناهمگن برای واکنش تبادل استری نشان دادند [۱۹]. یو و همکارانش نیز سنتز بیودیزل را با استفاده از متانول در شرایط فوق بحرانی، با کاتالیست‌های اکسید فلزی انجام دادند. در این تحقیق واکنش تبادل استری نوعی روغن گیاهی با کاتالیست‌های اکسید فلزی ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ) برای تعیین مؤثرترین کاتالیست ناهمگن با بالاترین فعالیت کاتالیستی و کمترین کاهش وزن به دلیل انحلال، انجام شد. در میان کاتالیست‌های مورد مطالعه در این تحقیق،  $\text{ZnO}$  به دلیل دارا بودن فعالیت بالا و کمترین کاهش حجم در واکنش با متانول فوق بحرانی، بهترین کاتالیست برای واکنش تبادل استری روغن شناخته شد [۱۱].

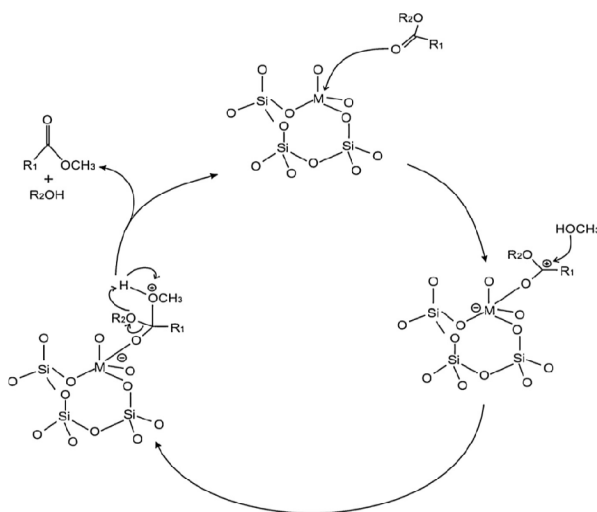
۳-۴-۲ تولید بیودیزل با اکسید آلومینیم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) همراه با

## اکسید کلسیم و اکسید منیزیم

در تحقیقات آزمایشگاهی بر روی کاتالیست‌های مورد استفاده در تهیه بیودیزل، آلومینیم و آلومینا به طور گسترده با سایر اکسیدهای فلزی، هالیدها، نیترات‌ها و آلیاژها مورد استفاده قرار می‌گیرند. آلومینیم در شکل اکسیدهایی مانند آلومینا،  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، آلومینای پایه اکسید کلسیم و اکسید منیزیم به عنوان کاتالیست‌های بازی

۳-۵ کاتالیست‌های اسیدی ناهمگن در واکنش تبادل استری در حال حاضر، تحقیقات مربوط به بیودیزل بر روی جستجو برای کاتالیست‌های جدید و مستعد نشان داده است که کاتالیست‌های جامد اسیدی پتانسیل زیادی برای جایگزین شدن با کاتالیست‌های مایع اسیدی دارند [۸]. مزایای استفاده از کاتالیست‌های جامد اسیدی عبارتند از:

- (۱) به مقادیر اسید چرب آزاد حساس نیستند.
- (۲) واکنش‌های استری شدن و تبادل استری به طور همزمان رخ می‌دهد.
- (۳) مرحله شستشوی بیودیزل حذف می‌شود.
- (۴) جداسازی آسان کاتالیست از واسطه واکنش، که موجب کاهش سطح آلودگی محصولات می‌شود.
- (۵) سهولت تولید مجدد و چرخه احیاء کاتالیست.
- (۶) کاهش خوردگی، حتی با حضور اجزاء اسیدی. در حقیقت، توسعه سیستم کاتالیست ناهمگن یک فاکتور مهم جهت ترکیب با یک راکتور پیوسته است [۱۰]. کاتالیست‌های جامد اسیدی برای واکنش تبادل استری باید مشخصاتی مانند یک سیستم حفراهی وسیع با اتصال داخلی، یک واسطه برای غلظت بالای سایت‌های مؤثر اسیدی، و یک سطح آب‌گریز داشته باشند [۲۵]. شکل (۳) مکانیسم عملکرد کاتالیست‌های اسیدی ناهمگن را نشان می‌دهد.



شکل ۳- مکانیسم شیمیایی کاتالیست اسیدی ناهمگن

(R: شاخه کربنی اسید چرب، M: Zr, Hf) [۲۵]

ناهمگن که درصد بیودیزل بالایی تولید می‌کنند، بکار می‌روند. زو و همکارانش از کاتالیست کامپوزیتی پلی اکسومتالات- تانتالوم پنتوکسید که توسط روش سل-ژل در حضور یک سورفکتانت تهیه شده است، استفاده کردند. نتایج حاکی از کارایی بالای کاتالیست بود، اگرچه هزینه‌ها و شرایط تولید کاتالیست موانع عمده کاربردی بودن کاتالیست است [۲۰].

### ۳-۴-۳ تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست‌های گروه کربن

کاتالیست‌های پایه کربنی به راحتی تهیه می‌شوند و از لحاظ اقتصادی بسیار مناسب هستند. شو و همکاران از سولفوناسیون خاکستر کربنیزه شده روغن گیاهی به عنوان کاتالیست جامد برای واکنش تبادل استری روغن گیاهی استفاده کردند و درصد بیودیزل را در محدوده ۸۰/۵ تا ۹۴/۸ گزارش کردند [۲۱]. دهخدا و همکاران از روغن پالم بای واکنش تبادل استری با KOH/AC به عنوان یک کاتالیست ناهمگن استفاده کردند، این گزارش نشان داد که کاتالیست تا ۳ بار قابل استفاده بوده و درصد تبدیل ۹۴٪ بدست آمد [۲۲].

### ۳-۴-۴ تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست ناهمگن تهیه شده از مواد پسماند

منابع طبیعی زیادی از جمله پوست تخم مرغ، پوسته نرم تنان و استخوان برای تولید کلسیم وجود دارد که به طور گسترده به عنوان مواد خام در سنتز کاتالیست بکار می‌روند. زیرا از یک طرف موجب کاهش ضایعات شده و از طرف دیگر به کاتالیست با ارزش افزوده فراوان تبدیل می‌شوند. کاتالیست اکسید کلسیم بدست آمده از مواد ضایعاتی، پتانسیل بالایی برای کاربرد در تهیه بیودیزل دارد. با استفاده از اکسید کلسیم بدست آمده از پوست تخم مرغ، درصد متیل استر در بیودیزل تولیدی برابر ۹۸-۹۷٪ بدست آمده و توانسته در ۱۷ چرخه واکنش بکار رود [۲۳]. ویریا و همکارانش از روغن پالم برای واکنش تبادل استری با پوست تخم مرغ و سیب طلایی به عنوان مواد ضایعاتی به عنوان کاتالیست جامد ناهمگن استفاده کردند، که درصد بیودیزل بترتیب برای هر کاتالیست برابر ۹۷٪ و ۸۳٪ گزارش شده است [۲۴].

۳-۵-۱ اکسید زیرکونیم ( $ZrO_2$ ) به عنوان یک کاتالیست

## اسیدی ناهمگن

مطالعاتی بر روی اکسید زیرکونیم به عنوان یک کاتالیست اسیدی ناهمگن برای واکنش تبادل استری روغن‌ها و چربی‌های مختلف، به دلیل سطح بالای اسیدی آن، انجام گرفته است. جیتپوتی و همکارانش گزارش کردند که  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  می‌تواند نتایج قابل قبولی را در واکنش تبادل استری روغن هسته پالم و روغن نارگیل خام با نرخ تولید متیل استر بترتیب  $3/90\%$  و  $3/86\%$  ارائه دهد. این گزارش نشان می‌دهد ترکیب آلومین با اکسید زیرکونیم، فعالیت مکانیکی بالایی فراهم می‌کند و اسیدیته کاتالیست را هم افزایش می‌دهد. افزودن آلومینا پایداری فاز تتراگونال اکسید زیرکونیم را نیز بیشتر می‌کند [۲۶]. فیوروتا و همکارانش کارایی زیرکونیا-آلومینای تنگستنی و زیرکونیا-آلومینای سولفات را در واکنش تبادل استری مورد بررسی قرار دادند. طبق نتایج این تحقیق، در ترکیب با زیرکونیا، آلومینای تنگستنی فعالیت بیشتری در واکنش تبادل استری، در مقایسه با آلومینای سولفات نشان داده است [۲۷]. نتایج مشابهی توسط پارک و همکارانش گزارش شده که کاتالیست توسط تزریق ۱۰ درصد وزنی اکسید تنگستن به آلومینا و اکسید زیرکونیم بدست آمده است [۲۸]. فاریا و همکارانش یک مکانیسم برای اکسید زیرکونیم بر روی پایه اکسید سیلیسیم در واکنش تبادل استری روغن سویا پیشنهاد کردند [۲۹]. همچنین کاربرد اکسید زیرکونیم در استری شدن روغن پسماند خوراکی توسط پارک و همکارانش گزارش شده است. یافته‌ها نشان می‌دهد که  $WO_3/ZrO_2$  پایداری بیشتری نسبت به  $SO_4/ZrO_2$  دارد. در این مطالعه، درصد تبدیل اسید چرب آزاد  $85\%$  بدست آمده، اما سپس کاهش یافته و پس از آن پایدار می‌شود. نتیجه مشاهده شده به دلیل اکسایش اکسید تنگستن بعد از تماس طولانی مدت با اسیدهای چرب آزاد (عامل کاهنده) است که موجب کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود [۳۰]. در یک روش بدون حلال، زیرکونیا سولفات توسط موتو و همکارانش سنتز شده و سپس برای تهیه بیودیزل توسط یک فرایند دو مرحله‌ای استری شدن و تبادل استری، بکار گرفته شد. در این کار تحقیقاتی، کاتالیست سنتز شده زیرکونیا سولفات برای استری شدن و کاتالیست بازی هیدروکسید پتاسیم برای تبادل استری مورد استفاده قرار گرفته است. کاربرد این روش موجب حصول درصد تبدیل بالا در زمان کوتاه‌تر می‌شود [۳۱].

## ۳-۵-۲ رزین‌های کاتیونی به عنوان کاتالیست اسیدی

## ناهمگن

در تحقیقات اخیر، رزین‌های کاتیونی نیز برای تهیه بیودیزل در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. اگرچه، بدلائل پیچیدگی فرایند تهیه کاتالیست و مشکلات فرایندی، کاربردهای صنعتی هنوز مورد بررسی قرار نگرفته است. لیانگ و همکارانش برای تهیه بیودیزل، کاتالیست جدید و کارایی  $[Et_3NH]Cl$  را سنتز کردند. شرایط عملیاتی ساده‌تر، هزینه پایین‌تر کاتالیست، نرخ تولید بالا، عدم صابونی شدن و توانایی استفاده مجدد نکات کلیدی این روش هستند [۳۲]. جانگ و همکارانش واکنش تبادل استری نوعی دانه روغنی بومی شامل اسیدهای چرب آزاد بالا را با استفاده از سولفات آهن (اسیدی) و رزین‌های کاتیونی انجام داده و در ادامه واکنش تبادل استری را با استفاده از اکسید کلسیم به عنوان کاتالیست بازی انجام دادند. در این مطالعه از یک روش آزمایشگاهی برای تهیه بیودیزل از خوراک با اسیدهای چرب آزاد بالا، با سرعت بالای واکنش، خوردگی پایین، سمیت پایین و مشکلات محیط زیستی ناچیز استفاده شده است [۳۳].

حمد و همکارانش هتروپولی اسیدهای  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  و  $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  را به عنوان کاتالیست برای واکنش تبادل استری نوعی روغن خوراکی بومی را با اتانول در شرایط ملایم ارائه کرده‌اند [۳۴]. کلاسکوفسکی و همکارانش تری گلیسیریدها را با الکل‌ها با استفاده از یک ترکیب آمینواسید روی  $[ZnL_2]$  به عنوان کاتالیست مورد مطالعه قرار دادند که در یک پایه با ساختار مونولیتی ثابت شده و کاتالیست توانسته بود در یک بستر ثابت نگه داشته شود. همچنین نشان داده شد که پایه مونولیت در فعالیت کاتالیستی خود درصد تبدیل  $27\%$  تری گلیسرید را دارد [۳۵].

لی و همکاران یک فرایند را در مقیاس آزمایشگاهی برای تولید تمیز، راحت و ایمن از لحاظ محیط زیستی بیودیزل از روغن گیاهی گزارش کردند. واکنش تبادل استری روغن گیاهی توسط کاتالیست همگن نمک هتروپولی اسید  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  انجام شد. خواص بیودیزل بدست آمده با سوخت‌های دیزلی متداول قابل مقایسه بوده و با استاندارد آمریکا (ASTM 6753) مقایسه شده است [۳۶]. کارمو و همکارانش واکنش استری شدن اسید پالمیتیک را با متانول، اتانول

گرفت، برای افزایش سرعت واکنش آنزیمی لیپوزوم IM60، این آنزیم در یک محیط اسیدی به کمک یک ماده معدنی تثبیت شد و سپس در واکنش تبادل استری بکار برده شد. نتایج نشان‌دهنده افزایش قابل توجه سرعت واکنش و کاهش نرخ غیر فعال شدن آنزیم بود [۳۹]. نتایج تحقیقات سالیس و همکارانش نیز نشان می‌دهد که لیپوزوم IM60 یک آنزیم قابل اعتماد در واکنش تبادل استری روغن‌ها با الکل‌های نوع دوم است. مزیت استفاده از الکل‌های نوع دوم در تولید بیودیزل کاهش نقطه انجماد و در نتیجه بهبود مشخصات نقطه ابری و نقطه ریزش است [۴۰]. اخیراً، واکنش تبادل استری آنزیمی به نقطه عطف مهم دیگری با استفاده از فناوری تثبیت‌سازی رسیده است. هدف تثبیت سازی، فراهم کردن یک استحکام خارجی بیشتر برای مولکول آنزیم است که باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود. آنزیم می‌تواند در یک رزین تبادل یونی، بستر سیلیکایی و یا آلومینا از طریق یکی از روش‌های جذب، اتصال عرضی یا پیوندهای کووالانسی تثبیت شود. مزایای آنزیم‌های تثبیت شده (بی حرکت) در مقابل آنزیم‌های آزاد عبارتند از: بازیافت آسان‌تر آنزیم، پایداری بالا، عدم حساسیت به حلال و قابلیت استفاده مجدد [۴۱].

**نووزیم-۴۳۵:** نووزیم-۴۳۵ اولین بار توسط نلسون و همکارانش در سال ۱۹۹۶ در واکنش تبادل استری روغن با اسید چرب آزاد بالا برای تولید بیودیزل مورد استفاده قرار گرفت. مشاهده شد که نووزیم-۴۳۵ وقتی در سیستم بدون حلال و با الکل نوع دوم (۲- بوتانول) بکار می‌رود، فعالیت آنزیمی بالایی دارد. دلیل این امر این است که آب یک عنصر اساسی برای بقای فعالیت آنزیمی کاتالیست است. اگرچه، حضور مقدار زیادی آب ممکن است سبب هیدرولیز روغن شود که یک واکنش ناخواسته است و در نهایت هم منجر به کاهش درصد تبدیل روغن به بیودیزل می‌شود [۴۲]. در تحقیق دیگری که توسط واتانابه و همکارانش گزارش شد، برای پرهیز از غیر فعال شدن آنزیم توسط متانول و طولانی کردن دوره فعالیت آنزیم، از روش مرحله‌ای افزودن متانول در طول واکنش تبادل استری استفاده شد. روغن پسماند خوراکی به عنوان خوراک اصلی و نووزیم-۴۳۵ تثبیت شده، به عنوان آنزیم بکار برده شد. همچنین برای کاهش هزینه‌های کلی تولید آنزیم، نووزیم بر روی یک منسوج بافته شده تثبیت شد. بسیاری از محققین ترجیح می‌

و ایزوپروپانول در حضور غربالهای مولکولی مزوپور Al-MCM-41، با نسبت‌های Si/Al: ۸، ۱۶ و ۳۲ به عنوان کاتالیست انجام دادند. قدرت فعالیت الکل‌ها بترتیب متانول < اتانول < ایزوپروپانول بدست آمد [۳۷].

فنگ و همکارانش از سه نوع رزین تبادل کاتیونی (-NKC) (9,001×7,D61) به عنوان کاتالیست جامد اسیدی برای تهیه بیودیزل از روغن‌های پسماند خوراکی اسیدی شده استفاده کردند. نتایج نشان داد که فعالیت کاتالیستی NKC-9 بیشتر از 7×001 و D61 می‌باشد. درصد تبدیل واکنش استری شدن توسط NKC-9 با افزایش مقدار کاتالیست، دمای واکنش، زمان و نسبت مولی متانول به روغن افزایش یافته و بیشترین درصد تبدیل ۹۰٪ گزارش شده است. بعلاوه، رزین NKC-9 خواص خوبی را در استفاده مجدد نشان می‌دهد [۳۸].

### ۳-۶ کاتالیست‌های آنزیمی در واکنش تبادل استری (زیست کاتالیست‌ها)

کاتالیست آنزیمی بدون تولید محصولات جانبی، بازیافت راحت محصولات، شرایط مناسب واکنش، عدم حساسیت به اسیدهای چرب آزاد روغن و امکان استفاده مجدد از کاتالیست، واکنش می‌دهد. این امتیازات ثابت می‌کند که تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست آنزیمی پتانسیل بالایی برای تبدیل به یک فرایند مناسب اقتصادی دارد و می‌تواند یک جایگزین مناسب برای فرایند شیمیایی باشد. اگرچه هنوز برای استفاده در مقیاس صنعتی محدودیت‌های زیادی مانند هزینه بالای آنزیم، نرخ پایین واکنش و غیر فعال شدن آنزیم در این روش وجود دارد. آنزیم‌های گوناگونی در واکنش تبادل استری بکار برده شده‌اند. مانند لیپوزوم IM60، PS30، نووزیم-۴۳۵، باسیلوس سابتیلیس، ریزوپوس اوریزا، پنی سیلم اکسپانسونوم و سایر آنزیم‌ها. اگرچه با وجود پیشرفت‌های جزئی، هنوز مشکلات استفاده از کاتالیست آنزیمی مرتفع نشده است و این روش در سطح آزمایشگاهی باقی مانده است [۳۹]. برخی از تحقیقات انجام شده در این زمینه عبارتند از:

**لیپوزوم IM 60:** در مطالعه‌ای که توسط شرر و همکارانش بر روی کاتالیست‌های آنزیمی در واکنش تبادل استری روغن‌ها انجام

1. Pseudomonas Cepacia
2. C. Antarctica
3. Mucor Miehei



بکار بردند. این گروه تحقیقاتی با برآوردهای اقتصادی نشان داده‌اند که نانوکاتالیست سنتز شده به دلیل کارایی بالا و هزینه‌های پایین واکنش، پتانسیل صنعتی شدن را دارا می‌باشد [۴۷]. مندیپ و اجمد در تحقیقی لیتیوم را به روش تزریق مرطوب به نانوذرات اکسید کلسیم تزریق کردند و خواص نانوکاتالیست بدست آمده را با XRD و TEM مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان‌دهنده افزایش کارایی نانوکاتالیست تولید شده در مقایسه با کاتالیست‌های متداول بود [۴۸]. فنگ شیان و همکارانش نانوکاتالیست‌های ناهمگنی را با استفاده از اکسید زیرکونیم بارگذاری شده با  $C_4H_4O_6HK$  تهیه کرده و در واکنش تبادل استری روغن سویا با متانول مورد استفاده قرار داده‌اند. نانوکاتالیست سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، FTIR، TGA، TEM و جذب و دفع هیدروژن اندازه‌گیری شده و داده‌ها حاکی از این است که نانوکاتالیست ساختاری دانه‌ای و متخلخل دارد. نانوکاتالیست سنتز شده علاوه بر بهبود قابل توجه شرایط واکنش، پس از ۵ بار استفاده، خواص خود را حفظ می‌کند [۴۹].

#### ۴- نتیجه‌گیری

بیودیزل یک سوخت تجدید پذیر و غیر سمی و یک جایگزین برای سوخت‌های دیزل است. در حال حاضر، در مقیاس صنعتی، بیودیزل از طریق واکنش تبادل استری روغن‌های گیاهی مانند کلزا، سویا و پالم، تولید می‌شود. با این حال، افزایش قیمت شدید این روغن‌ها در بازار جهانی هزینه‌های تولید و ساخت بیودیزل را بالا برده به طوری که از لحاظ اقتصادی قابل مقایسه با سوخت‌های دیزلی نیست. علاوه بر این، روغن‌ها کالاهای مهمی در زنجیره تأمین مواد غذایی انسان بوده و در نتیجه، تبدیل آن به بیودیزل در دراز مدت پایدار نخواهد بود. به دلایل فوق استفاده از روغن‌های پسماند، به عنوان مواد اولیه ارزان و مقرون به صرفه برای تولید بیودیزل در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. البته تحقیقاتی نیز بر روی استفاده از جلبک‌های خاص در تولید بیودیزل انجام گرفته است که در مرحله آزمایشگاهی می‌باشد.

به دلیل نقش اساسی کاتالیست در واکنش تبادل استری و تأثیر کنترل کاتالیستی فرایند بر قیمت نهایی محصول، شناخت انواع کاتالیست قابل استفاده در این سیستم‌ها دارای اهمیت ویژه‌ای است. استفاده از کاتالیست بازی همگن برای تبادل استری روغن‌های با

دهند به دلیل افزایش حلالیت و ایجاد پایداری مناسب از هگزان به عنوان حلال همراه در واکنش تبادل استری آنزیمی استفاده کنند. اگرچه، هگزان یک حلال آب‌گریز است که باید ترکیبات آب دوست به عنوان کاهنده (الکل) مورد استفاده قرار گیرد [۴۳].

**باسیلوس سابتیلیس:** بینگ و همکارانش اولین گروه محققینی بودند که از باسیلوس سابتیلیس برای واکنش تبادل استری روغن پسماند به بیودیزل استفاده کردند. ب- سابتیلیس ابتدا در یک حامل آب‌گریز با ذرات مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) کپسوله شده و پس از آن لیپاز می‌تواند با کربوکسیل اتصال برقرار کند. این بیوکاتالیست باید در طول واکنش تبادل استری توزیع بهتری داشته باشد و بتواند براحتی توسط یک زمینه مغناطیسی خارجی از مخلوط واکنش جدا شود [۴۴].

**پنی سلیم اکسپانسونم:** پنی سلیم اکسپانسونم تثبیت شده بر روی رزین D4020 توسط لی و همکارانش، به دلیل فعالیت بالای آنزیمی در واکنش تبادل استری روغن پسماند خوراکی به بیودیزل، گزارش شد. این فرایند بعداً توسط افزودن جاذب‌هایی مانند غربال‌های مولکولی و سیلیکا ژل آبی به مخلوط واکنش با هدف جذب آب اضافی بهبود داده شد، که نه تنها موجب تجمع آنزیم در واسطه آب‌گریز شده و در نتیجه فعالیت آنزیمی را هم کاهش داد، بلکه یک اثر منفی بر روی پایداری آنزیم هم داشت. [۴۵].

#### ۲-۷ نانوکاتالیست‌ها در تولید بیودیزل

در سال‌های اخیر استفاده از نانوکاتالیست‌ها به دلیل خواص بهبود یافته‌شان نسبت به سایر کاتالیست‌های متداول، در تمام زمینه‌ها رشد قابل توجهی داشته است. در تولید بیودیزل نیز تلاش‌هایی برای استفاده از نانوکاتالیست‌ها توسط محققین مختلف انجام گرفته است. مینگ و همکارانش در تحقیقات خود، تأثیر نانوذرات اکسید کلسیم را بر واکنش تبادل استری روغن سویا به کمک میکروویو مورد بررسی قرار داده‌اند. این تحقیق حاکی از آن است که استفاده از نانوذرات اکسید کلسیم، شرایط انجام واکنش را به میزان زیادی بهبود می‌بخشد و بیودیزل تولیدی نیز با استاندارد EN-14214 مطابقت خوبی نشان داده است [۴۶]. لیپایی و همکارانش نیز نانوکاتالیست  $KF/CaO$  را با روش تزریقی بدست آورده و سپس در واکنش تبادل استری نوعی روغن گیاهی بومی

## مراجع

- [1] TBW. "Biofuels: the promise and risks", The World Bank; (2008).
- [2] Thurmond, W., "BIODIESEL 2020: Global market survey, feedstock trends and market forecasts", Emerging Markets Online, Global Energy and Biofuels Market Intelligence, 2nd Edition, (2008).
- [3] Vasudevan, T., Briggs, M., "Biodiesel production—current state of the art and challenges", *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 35, pp. 421–430, (2008).
- [4] Endalew, K., Kiros, Y., Zanzi, R., "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils", *biomass and bioenergy* 35, pp. 3787–3809, (2011).
- [5] Kulkarni, G., Dalai, A. K., "Waste cooking oil- an economical source for biodiesel: a review", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, pp. 2901–2913, (2006).
- [6] Yan, S., Salley, S. O., Simon, K. Y., "Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Applied Catalysis A* 353, pp. 203–212, (2009)
- [7] Nag, A., "Biofuels refining and performance", New York: McGraw-Hill, 1st Edition, (2008).
- [8] Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L. C., Dalai, A. K., "Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil", *Applied Catalysis B* 85, pp.86–91, (2008).
- [9] Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S., "Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil", *Journal of Molecular Catalysis A: Chem* 252, pp. 107–112, (2006).
- [10] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., Goodwin, J. G., "Synthesis of biodiesel via acid catalysis", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, pp. 5353–5363, (2005).
- [11] Yoo, S. J., Lee, H. S., Bambang, V., Kim, J., Kim, J. D., Lee, Y. W., "Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts", *Bioresource Technology* 101, pp. 8686–89, (2010).
- [12] DiSerio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., "Heterogeneous catalysts for biodiesel production", *Energy Fuels* 22, pp. 207–217, (2008).
- [13] Dossin, T. F., Reyniers, M. F., Berger, R. J., Marin, G. B., "Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production", *Applied Catalysis B* 67, pp. 136–48, (2006).
- [14] Veljkovic, V. B., Stamenkovic, O. S., Todorovic, Z. B., Lazic, M. L., Skala, D. U., "Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide", *Fuel* 88, pp. 1554–1562, (2009).
- [15] Liu, R., Wang, X., Zhao, X., Feng, P., "Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel", *Carbon* 46, pp. 1664–1669, (2008).
- [16] Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R., "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for trans-esterification of waste cooking oil to biodiesel: a review", *Biotech. Adv.* 28, pp. 500–518, (2010).
- [17] Mootabadi, H., Salamatinia, B., Bhatia, S., Abdullah, A. Z., "Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts", *Fuel* 89, pp. 1818–1825, (2010).

مقادیر اسید چرب آزاد پایین، به دلیل زمان کم واکنش و عدم نیاز به دمای بالا بسیار مناسب است، اما امکان استفاده از این دسته کاتالیست‌ها در روغن پسماند، با توجه به محتوای بالای اسیدهای چرب آن وجود ندارد. استفاده از کاتالیست اسیدی همگن نیز نیازمند زمان واکنش بیشتر است و می‌تواند باعث خوردگی تجهیزات شود. بنابراین، پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه کاتالیست‌های ناهمگن بازی و یا اسیدی، با تأکید ویژه بر اقتصادی بودن کاتالیست و احیاء مجدد آن انجام شده است. در واقع دلیل اصلی تأکید بر استفاده از کاتالیست ناهمگن، غلبه بر محدودیت‌های کاتالیست‌های همگن است. این محدودیت‌ها به طور عمده عبارتند از: جدایی کاتالیست از مخلوط واکنش و مقدار زیاد آب تولید شده در طی مرحله شستشو. با این حال، بسیاری از کاتالیست‌های ذکر شده نیاز به مدت زمان نسبتاً طولانی برای واکنش و یا برخی از آنها نیاز به شرایط بالاتر درجه حرارت دارند. اصلاح کاتالیست توسط یک گام اضافی، یعنی کلسیناسیون در دمای بالا نیز باعث افزایش انرژی مورد نیاز فرایند، و متعاقباً افزایش هزینه تولید کاتالیست می‌شود. فرایند آنزیمی نیز بتازگی برای تولید بیودیزل بکار رفته است که هزینه تولید آنزیم مانع اصلی برای روند تجاری‌سازی فرایند است. با این حال، تحقیقات در زمینه تولید ارزان‌تر این آنزیم‌ها و در دسترس بودن آنها برای استفاده‌های تجاری ادامه دارد.

استفاده از نانو کاتالیست‌ها نیز در سالهای اخیر روند رو به رشدی داشته است، اما تحقیقات و یافته‌ها در سطح آزمایشگاهی بوده و هنوز به مرحله تجاری نرسیده است. با توجه به پتانسیل بالای این دسته کاتالیست‌ها، ادامه تحقیقات در این زمینه می‌تواند چشم انداز مناسبی را هم از لحاظ بازدهی تبدیل و هم از لحاظ بهره اقتصادی در مقیاس صنعتی پیش رو قرار دهد.

جنبه‌های اقتصادی و بهره‌وری انرژی یک جنبه بسیار مهم تولید سوخت بیودیزل است و باید به طور کامل برای یک کاتالیست مورد بررسی قرار گیرد (با بررسی هزینه‌های دما و شرایط واکنش در فرایند تولید کاتالیست). البته این یک بخش فرایند است و لزوماً نمی‌تواند برای مقایسه کاتالیست‌ها و تأیید مناسب بودن آنها از نظر صنعتی بکار برده شود. زیرا در واکنش تبادل استری، عوامل دیگری چون درجه حرارت واکنش، فشار، حجم الکل مورد نیاز، نوع و مقدار کاتالیست و زمان واکنش از عوامل مهمی است که سبب افزایش هزینه‌های تولید بیودیزل می‌شود.

- [18] Salamatinia, B., Mootabadi, H., Bhatia, S., Abdullah, A. Z., "Optimization of ultrasonic assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: a response surface methodology approach", *Fuel Process Technol* 91, pp. 441–448, (2010).
- [19] Zabeti, M., Wan, M., Wan, D., "Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review", *Fuel Processing Technology* 90, pp. 770–777, (2009).
- [20] Xu, L., Yang, X., Yu, X., Guo, Y., "Preparation of mesoporous poly oxometalate –tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid", *Catalysis Communications* 9, pp.1607–1611, (2008).
- [21] Shu, Q., Gao, J., Nawaz, Z., Liao, Y., Wang, D., Wang, J., "Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon based solid acid catalyst", *Applied Energy* 87, pp. 2589–2596, (2010).
- [22] Dehkhoda, A. M., West, A. H., Ellis, N., "Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production", *Applied Catalysis A* 382, pp. 197–204, (2010).
- [23] Chakra, R., Bepari, S., Banerjee, A., "Application of calcined waste fish scale as low-cost heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis", *Bioresource Technology* 102, pp. 3610–3618, (2011).
- [24] Viriya, E. N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N., Faungnawakij, K., "Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts", *Bioresource Technology* 101, pp. 3765–3767, (2010).
- [25] Dealmeida, R. M., Noda, L. K., Goncalves, N. S., Meneghetti, S., Meneghetti, R., "Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts", *Applied Catalysis A: General* 347, pp. 100–105, (2008).
- [26] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., "Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts", *Chemical Engineering J* 116, pp.61–66, (2006).
- [27] Furuta, S., Matsushashi, H., Arata, K., "Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor", *Biomass and Bioenergy* 30, pp. 870–873, (2006).
- [28] Park, Y. M., Lee D., Kim, D. K., Lee, J., Lee, K. Y., "The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel", *Catalysis Today* 131, pp. 238–243, (2008).
- [29] Faria, E. A., Ramalho, H. F., Marques, J. S., Suarez, P., Prado, A., "Tetramethyl guanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil", *Applied Catalysis A* 338, pp. 72–78, (2008).
- [30] Park, Y. M., Chung, S., Eom, H. J., Lee, J., Lee, K., "Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil", *Bioresource Technology* 101, pp. 6589–6593, (2010).
- [31] Muthu, H., Sathiya, S. V., Varathachary, T. K., Selvaraj, D. K., Nandagopal, J., Subramanian, S., "Synthesis of biodiesel from neem oil using sulfated zirconia via transesterification", *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 27, pp. 601–608, (2010).
- [32] Liang, X., Gong, G., Wua, H., "Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroaluminate ionic liquid as catalyst", *Fuel* 88, pp. 613–616, (2009).
- [33] Zhang, J., Chen, S., Yang, R., Yan, Y., "Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst", *Fuel* 89, pp. 2939–2944, (2010).
- [34] Hamad, B., de Souza, L., Sapaly, G., Rocha, C., de Oliveira, P., Gonzalez, W. A., "Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids", *Catalysis Communications* 10, pp. 92–97, (2008).
- [35] Kolaczowski, S. T., Asli, U. A., Davidson, M. G., "A new heterogeneous ZnL<sub>2</sub> catalyst on a structured support for biodiesel production", *Catalysis Today* 147, pp. 220–224, (2009).
- [36] Li, S., Wang, Y., Dong, S., Chen, Y., "Biodiesel production from Eruca Sativa Gars vegetable oil and motor emission properties", *Renew Energy* 34, pp. 1871–1876, (2009).
- [37] Carmo, A. C., Luiz, K. C., Dacosta, E. F., Longo, E., Zamian, J. R., Rocha, F., "Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41", *Fuel* 88, pp. 461–468, (2009).
- [38] Feng, Y., He, B., Cao, Y., Li, J., Liu, M., Yan, F., Liang, X., "Biodiesel production using cation – exchange resin as heterogenous catalyst", *Bioresource Technology* 101, pp. 1518–1521, (2010).
- [39] Scherer, R. P., Dallago, R. L., Penna, F. G., Bertella, F., Oliveira, D., Pergher, S., "Influence of process parameters on the immobilization of commercial porcine pancreatic lipase using three low-cost supports", *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 1, pp. 290–294, (2012).
- [40] Salis, A., Pinna, M., Monduzzi, M., Solinas, V., "Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis", *Journal of Biotechnology* 119, pp. 291–299, (2005).
- [41] Zaidan, U. H., Rahman, M. A., Barsi, M., Othman, S. S., Rahman, R., Salleh, A., "Silylation of mica for lipase immobilization as biocatalysts in esterification", *Applied Clay Science* 47, pp. 276–282, (2010).
- [42] Nelson, L. A., Foglia, T. A., Marmer, W. N., "Lipase-catalyzed production of biodiesel", *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73, pp. 1191–1195, (1996).
- [43] Chen, Y., Xiao, B., Chang, J., Fu, Y., Lv, P., Wang, X., "Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor", *Energy Convers Manage* 50, pp. 668–673, (2009).
- [44] Ying, M., Chen, G., "Study on the production of biodiesel by magnetic cell biocatalyst based on lipase-producing *Bacillus subtilis*", *Appl. Biochem. Biotechnol.* 137–140, (2007).
- [45] Li, N. W., Zong, M. H., Wu, H., "Highly efficient transformation of waste oil to biodiesel by immobilized lipase from *Penicillium expansum*", *Process Biochem* 44, pp. 685–688, (2009).
- [46] Hsiao, M., Lin, C., Chang, Y., "Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide", *Fuel* 90, pp. 1963–1967, (2011).
- [47] Libai, W., Yun, W., Donglian, L. U., Shengyang, H., Heyou, H., "Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil", *Fuel* 89, pp. 2267–2271, (2010).
- [48] Kaur, M., Ali, A., "Lithium ion impregnated calcium oxide as nano catalyst for the biodiesel production from karanja and jatropha oils", *Renewable Energy* 36, 2866–2871, (2011).
- [49] Qiu, F., Li, Y., Yang, D., Li, X., Sun, P., "Heterogeneous solid base nanocatalyst: Preparation, characterization and application in biodiesel production", *Bioresource Technology* 102, pp. 4150–4156, (2011).