

بهبود فرایند تولید بیودیزل از پسماند روغن زیتون توسط کاتالیست نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در مقایسه با کاتالیزگر مرسوم سدیم هیدروکسید

نرانه میهن خواه (دانشجوی کارشناسی ارشد)

محمد دلنواز* (استادیار)

دانشکده‌ی فنی و مهندسی، گروه مهندسی عمران، دانشگاه خوارزمی

نادر غفاری خلیق (استادیار)

بزهشکده‌ی نانوکاتالیست، دانشگاه مالابا، مالزی

مهندسی عمران شریف، (پاییز ۱۳۹۷)
دوره‌ی ۲ - ۳۴، شماره‌ی ۳/۱، ص. ۹۱-۹۹

افزایش چشم‌گیر مصرف انرژی در جهان، محدود بودن منابع انرژی فسیلی و افزایش مشکلات محیط زیست، نیاز به منابع انرژی جایگزین و پاک را ضروری کرده است. تولید بیودیزل از طریق ترانس استریفیکاسیون روغن‌های گیاهی، توانایی حل مشکلات و نگرانی‌های مذکور را دارد. متغیرهای آزمایشگاهی واکنش، مانند: نسبت حجمی متانول به پسماند روغن زیتون، نوع و مقدار کاتالیست، زمان و دمای واکنش جهت انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون پسماند روغن زیتون بررسی شد و نتایج نشان داد در شرایط یکسان زمان و دمای واکنش، عملکرد نانوکاتالیست TiO_2 در بهبود فرایند تولید بیودیزل با استفاده از پسماند روغن زیتون بازدهی $87/8\%$ درصدی دارد که راندمان ذکرشده در شرایط مشابه برای کاتالیست مرسوم $NaOH$ به میزان $76/4\%$ به دست آمد. اثر مخلوط‌های مختلف بیودیزل و سوخت دیزل در گازهای خروجی نشان داد که غلظت آلاینده‌های گازی هیدروکربن‌های نسوخته (HC) و کربن مونوکسید (CO) در گازهای خروجی از سوخت $B20$ (20% حجمی بیودیزل و 80% حجمی سوخت دیزل) به ترتیب به میزان $28/9\%$ و $20/6\%$ نسبت به دیزل خالص کاهش یافتند.

واژگان کلیدی: بیودیزل، پسماند روغن زیتون، نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (TNPs)، مدیریت پسماند، ترانس استریفیکاسیون.

t.mihankhah@yahoo.com
delnavaz@khu.ac.ir
ngkhaligh@gmail.com

۱. مقدمه

رانش‌پذیری مطلوب از جمله مزایای متعدد موتورهای دیزل به حساب می‌آیند که یکی از مهم‌ترین مصرف‌کنندگان سوخت و یکی از عوامل آلوده‌کننده‌ی محیط زیست نیز هستند. علاوه بر نوع فرایند احتراق و خصوصیات موتورهای دیزل، سوخت ورودی به موتورهای دیزل، یکی از عوامل مهم انتشار آلودگی است. بنابراین به دلیل محدودیت منابع فسیلی و همچنین مشکلات آلودگی محیط زیست، تلاش برای تولید سوخت‌های جایگزین، بسیار حائز اهمیت است. لازم به ذکر است که در یک دیدگاه ایده‌آل، سوخت جایگزین برای موتورهای دیزل باید مزایای آن‌ها را نیز تضمین کند.^[۶]

روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی، عمده‌ترین و مناسب‌ترین منابع سوخت‌های زیستی شناخته شده‌اند که نسبت به سوخت‌های فسیلی، خاصیت آلاینده‌ی کمتری دارند. سوخت‌های زیستی را می‌توان از بقایای مواد کشاورزی و پسماند مواد غذایی به دست آورد. بنابراین تجدیدپذیری و نداشتن آثار مخرب در محیط زیست از مهم‌ترین دلایل انتخاب سوخت‌های ذکرشده است.^[۷] مهم‌ترین سوخت‌های

رشد سریع جمعیت همراه با تحولات صنعتی و نوسان‌های قیمت جهانی سوخت‌های فسیلی، موجب ایجاد بحران انرژی در سطح جهان شده است، به نحوی که بیشتر کشورها را بیش از پیش به یافتن منابع جایگزین ترغیب کرده است.^[۱،۲] سوخت‌های به دست آمده از بیوماس^۱ مواد کشاورزی، به عنوان سوخت تجدیدپذیر مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته‌اند.^[۳] کشور ایران نیز اگرچه منابع عظیم نفت و گاز دارد، ولی مصرف بی‌رویه‌ی ذخایر مذکور در آینده، کشور را دچار مشکل خواهد کرد. از طرفی پسماندهای فراوان بخش کشاورزی که قابلیت تبدیل به سوخت زیستی^۲ را دارند، می‌توانند کمبود سوخت‌های فسیلی موتورهای دیزل به‌کار گرفته شده در بخش‌های صنعت و کشاورزی را جبران کنند.^[۵] خصوصیات نظیر: سادگی سیستم احتراق، جنبه‌های مثبت اقتصادی، قابلیت اطمینان بالا، طول عمر قابل توجه و

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۵/۶/۱۳۹۵، اصلاحیه ۹/۹/۱۳۹۵، پذیرش ۱۳/۹/۱۳۹۵.

DOI:10.24200/J30.2018.1407

جایگزین، عبارت‌اند از: بیوگاز، بیواتانول، بیوبینزین و بیودیزل که از بین آن‌ها بیودیزل بسیار شبيه سوخت گازوتیل است و برای استفاده‌ی آن‌ها در موتورهای دیزل، تغییرات اساسی لازم نیست. البته به دلیل متفاوت بودن ارزش گرمایی و برخی خواص فیزیکی بیودیزل، باید تغییراتی در آغاز، خاتمه و میزان پاشش موتورهای دیزل اعمال شود.^[۸]

برای اولین بار، در سال ۱۸۳۵ میلادی، یعنی سال‌ها قبل از اختراع موتور دیزل، بیودیزل تهیه شد.^[۹] در روز ۱۰ آگوست سال ۱۸۹۳ میلادی در آلمان، اولین موتور دیزل با سوختی از روغن بادام زمینی به کار افتاد و به همین دلیل، دهم آگوست را روز جهانی بیودیزل نام‌گذاری کرده‌اند.^[۱۰] با توجه به افزایش قیمت سوخت‌های فسیلی در اواخر دهه‌ی ۷۰ و اوایل دهه‌ی ۸۰ میلادی، پژوهش‌های علمی در مورد بیودیزل با هدف تولید آن در آمریکا و اروپا شروع شد. در سال ۱۹۸۸ میلادی، اولین فرآورده‌ی مستند تجاری بیودیزل از دانه‌ی کلزا به بازار ارائه شد و در سال ۱۹۹۲ میلادی، مؤسسه‌ی تحقیقات ملی بیودیزل آمریکا، نام بیودیزل را بر آن نهاد.^[۱۱]

بیودیزل به طور کلی از مونوآلکیل استرهای اسیدهای چرب با زنجیره‌های هیدروکربن C_{۱۵} تا C_{۱۷} تشکیل شده و توسط ۴ روش: پیرولیز،^۳ رقیق کردن با هیدروکربن‌ها،^۴ میکرو-امولسیون و ترانس استریفیکاسیون تولید می‌شود. از بین روش‌های مذکور، فرایند ترانس استریفیکاسیون با توجه به هزینه‌ی کمتر و کارایی بالاتر، به طور گسترده در تولید صنعتی بیودیزل استفاده می‌شود. واکنش ترانس استریفیکاسیون که به آن الکلیر،^۵ هم گفته می‌شود، موجب کاهش گرانیوی بالای تری‌گلیسریدهای موجود در روغن می‌شود که این فرایند با جانشینی الکل‌های مناسب، مانند: متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول در تری‌گلیسریدها انجام می‌شود. از بین الکل‌های ذکر شده، اتانول و متانول معمولاً بیشتر استفاده می‌شوند و از بین آن‌ها، متانول ارزان‌تر است و مزیت‌های فیزیکی و شیمیایی بیشتری (الکل قطبی با کوتاه‌ترین زنجیر کربنی) نسبت به اتانول دارد.^[۹] واکنش ترانس استریفیکاسیون شامل سه واکنش تعادلی پی در پی یعنی تشکیل دی‌گلیسرید، مونوگلیسرید و در پایان تشکیل گلیسرول و آلکیل استر نهایی یا همان بیودیزل است.^[۱۰]

مدل‌های سینتیک شیمیایی فرایند ترانس استریفیکاسیون روغن سویا، روغن نخل و روغن کلزا،^۶ با متانول در محیط قلیایی از طریق چند واکنش تعادلی جهت پیش‌بینی پیشرفت واکنش در شرایط مختلف ارائه شده است.^[۱۵-۱۲] برای مثال، در سال ۲۰۰۰ میلادی، یک مدل سینتیک برای ترانس استریفیکاسیون روغن کلزا با متانول در حالت بحرانی و فوق بحرانی بدون حضور کاتالیست قلیایی ارائه و نتیجه گرفته شد که در دمای C° ۳۵ و حالت فوق بحرانی متانول و با نسبت مولی ۴۲ به ۱ برای متانول به روغن کلزا، سرعت تبدیل روغن کلزا به متیل استرهای آن، افزایش چشم‌گیری نشان داده است.^[۱۶]

یکی از مزیت‌های مهم بیودیزل، قابلیت مخلوط شدن آن به هر نسبتی در سوخت دیزل است که می‌تواند جهت بهبود ویژگی‌ها و رفع معایب هر یک استفاده شود. وقتی بیودیزل با سوخت دیزل مخلوط می‌شود، وجود اتم‌های اکسیژن در بیودیزل، باعث کاهش نشر هیدروکربن‌های نسوخته، ترکیب‌های سمی، کربن مونوکسید و ذرات معلق می‌شود. همچنین در اثر اختلاط ذکر شده، میزان نشر NO_x نسبت به بیودیزل خالص کاهش می‌یابد.^[۱۷]

استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن که حتی در حضور اسیدهای چرب آزاد و آب، قادر به پیش بردن واکنش ترانس استریفیکاسیون هستند، می‌تواند موجب جداسازی آسان تر گلیسرول و تولید ارزان‌تر بیودیزل شود. هر چند کاتالیست‌های ناهمگن به راحتی در محیط واکنش منتشر نمی‌شوند و از این رو فعالیت آن‌ها محدودتر و بازده کل

واکنش کاهش می‌یابد، ولی کاتالیست‌های مذکور قابل بازیافت و استفاده‌ی مجدد هستند.^[۱۸] در سال‌های اخیر، پژوهشگران متعددی در تهیه‌ی بیودیزل از روغن‌های گیاهی مختلف یا پسماند‌های روغن‌های گیاهی در حضور انواع کاتالیست‌های همگن و ناهمگن فعالیت داشته‌اند.^[۱۹-۲۲] در سال ۲۰۰۶، اولین کار آزمایشگاهی تولید بیودیزل با استفاده از روش ترانس استریفیکاسیون و کاربرد کاتالیزگر ناهمگن انجام شد.^[۲۳] و در آن از اکسید منیزیم به‌عنوان کاتالیزگر از تری‌ولین و متانول به‌عنوان مواد اولیه استفاده شد. همچنین در پژوهش دیگری در همان سال، واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن تازه‌ی کانولا و روغن سوخته، آن را به‌عنوان پسماند در حضور سه کاتالیست قلیایی سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید، و سدیم منوکسید مقایسه کردند و نتایج به‌دست آمده نشان داد که واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن پسماند در حضور کاتالیست سدیم هیدروکسید نسبت به دو کاتالیست دیگر، با در نظر گرفتن قیمت پایین‌تر سدیم هیدروکسید، بازده بیشتری دارد.^[۲۴]

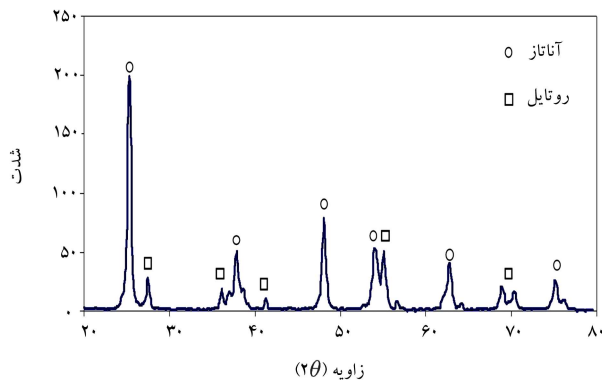
در سال ۲۰۱۰،^[۲۵] نیز تولید بیودیزل با استفاده از روغن پالم و کاتالیزگر اکسید کلسیم بررسی شد و بازده ۹۸ درصدی در دمای C° ۶۵ و زمان واکنش ۲ ساعت و نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۸ به دست آمد. همچنین در پژوهش دیگری در سال ۲۰۰۸،^[۱۸] با استفاده از کاتالیزگر منیزیم اکسید و نسبت مولی الکل به روغن ۱:۱۲، بازده ۹۲ درصدی برای تولید بیودیزل گزارش شد. در سال ۲۰۱۰،^[۲۶] نیز بهینه‌سازی بازده تولید بیودیزل با استفاده از روش ترانس استریفیکاسیون روغن سویا و با کاربرد کاتالیزگر سدیم سیلیکات مطالعه و شرایط بهینه برای دست‌یابی به بازده ۱۰۰٪ به صورت نسبت مولی الکل به روغن ۱:۷/۵، ۳٪ وزنی کاتالیزگر، زمان واکنش ۱ ساعت و دمای واکنش C° ۶۰ گزارش شد. همچنین در اقدام بهینه‌سازی راکتور ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل (۱۳۸۷)، از روغن‌های نباتی پسماند با استفاده از کاتالیزگر بازی پتاسیم هیدروکسید شد و مقادیر بهینه‌ی نسبت مولی الکل به روغن، دما و زمان واکنش و درصد وزنی کاتالیزگر به ترتیب برابر با ۶ به ۱، C° ۶۵، ۹۰ دقیقه و ۱٪ وزنی گزارش و راندمان ۹۴ درصدی کسب شد.^[۲۷]

همچنین در برخی پژوهش‌ها در سال ۲۰۱۵، به بررسی تولید بیودیزل از روغن پسماند خوراکی در حضور کاتالیست هتروژن بر پایه‌ی ژئولیت،^[۲۸] و نیز در سال ۲۰۱۴ به تولید بیودیزل با استفاده از پسماند روغن‌های آشپزی پرداخته،^[۲۹] و تطابق ویژگی‌های بیودیزل حاصل با استاندارد ASTM تأیید شده است. همچنین در پژوهش دیگری به تولید بیودیزل با استفاده از پسماند روغن آفتابگردان پرداخته و بازده‌ی ۹۵/۵ درصدی در نسبت حجمی الکل به روغن ۶ به ۱، دمای C° ۶۰، دور هم‌زنی ۶۵۰ دور به دقیقه، و در حضور ۱٪ وزنی کاتالیزگر پتاسیم هیدروکسید گزارش شد.^[۳۰] در سال ۲۰۱۴ نیز در بررسی کاربرد کاتالیزگر ناهمگن بنتونیت در تولید بیودیزل، بازده‌ی بیشینه‌ی ۹۲ درصدی در حضور ۴٪ وزنی کاتالیزگر و در نسبت مولی الکل به روغن ۶ به ۱، دمای C° ۶۵ و دور ۶۰۰ دور بر دقیقه به‌دست آمد و بعد از انجام هر واکنش، کاتالیست جدا و مجدد استفاده شد. استفاده‌ی مجدد از کاتالیست ناهمگن مذکور تا ۴ مرتبه، بازده‌ی خوبی از بیودیزل را تولید کرد که این کار می‌تواند به لحاظ اقتصادی بسیار بهتر از کاتالیست همگن باشد.^[۳۱] در مطالعه‌ی دیگری در سال ۲۰۱۶، نیز شرایط بهینه‌ی تولید بیودیزل به صورت نسبت مولی الکل به روغن ۶ به ۱ تا ۱۲ به ۱، مدت زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، دمای واکنش C° ۵۰ تا C° ۶۰ و مقدار کاتالیزگر ۱٪ وزنی گزارش شد.^[۳۲]

همچنین در پژوهش قابل توجهی (۲۰۱۶) به استفاده از پوسته‌ی تخم‌مرغ به‌عنوان کاتالیزگر برای تولید بیودیزل با استفاده از روغن سویا و پسماند روغن آشپزی پرداخته شد و در مدت زمان ۱۱ ساعت و در دمای اتاق، بازده‌ی ۹۸ درصدی برای

کاتالیست اسیدی انجام می‌شود.^[۲۷] کاتالیست‌های قلیایی نسبت به کاتالیست‌های اسیدی اثر خوردگی کمتری نشان می‌دهند و در صنعت از آن‌ها برای تسریع واکنش ترانس استریفیکاسیون استفاده می‌شود.^[۲۸] کاتالیست‌های ناهمگن، سه مزیت قابل بازیافت بودن، جداسازی راحت‌تر و کاهش مصرف آب در مرحله‌ی شستشو را نسبت به کاتالیست‌های همگن برای واکنش ترانس استریفیکاسیون دارند. از طرفی، نیاز به زمان واکنش طولانی‌تر و شرایط سخت واکنش برای رسیدن به نتیجه‌ی مشابه با واکنش کاتالیزشده‌ی همگن، از معایب آن‌ها به شمار می‌آید.^[۹] کاتالیست قلیایی همگن مرسوم برای واکنش ترانس استریفیکاسیون، سدیم هیدروکسید است. جهت افزایش بازده تولید بیودیزل از نانوکاتالیست (TNPs) TiO_2 استفاده شد. کاتالیست استفاده‌شده‌ی نانوذرات $Aerioxide^{\circledR}TiO_2P_{25}$ با ۷۰٪ فاز آناناز^۸ و ۳۰٪ فاز روتایل^۹ و اندازه‌ی متوسط نانوذرات ۲۰ نانومتر بود. ساختار کیفی بلور نانوذرات توسط دستگاه XRD فیلیپس مدل PW۳۰۵۰ در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین سایر مشخصات نانوذرات TiO_2 در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

پس از آماده‌سازی روغن، الکل و کاتالیست سدیم هیدروکسید با هم مخلوط و به پسماند روغن زیتون اضافه شدند. پس از انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون، متانول اضافی در دستگاه تبخیرکننده‌ی چرخان بازیافت و در ظرفی ذخیره شد. سپس با انجام تقطیر جز به جز روی متانول جمع‌آوری‌شده از چند واکنش ترانس استریفیکاسیون، متانول به‌دست آمده در واکنش‌های بعدی استفاده شد. بیودیزل از گلیسرول در قیف جداسازی به کمک اختلاف چگالی به دو فاز جدا شد. فاز بالایی غنی از بیودیزل و لایه‌ی چگال‌تر پایینی، غنی از گلیسرول بود. در پایان، بیودیزل تولیدشده، آب‌شویی و ناخالصی‌های آن جدا شد. سپس درصد تبدیل و بازدهی



شکل ۱. الگوی XRD نانوذرات TiO_2 .

جدول ۱. مشخصات نانوذرات TiO_2 مورد استفاده در پژوهش حاضر.

| پارامتر | مقدار |
|------------------------------|------------|
| سطح مخصوص (m^2/g) | ۵۵ |
| متوسط اندازه‌ی ذرات (nm) | ۲۰ |
| چگالی (g/L) | ۱۳۰ |
| رطوبت (درصد وزنی) | $\leq ۱/۵$ |
| میزان TiO_2 (درصد وزنی) | ۹۵ |
| میزان Al_2O_3 (درصد وزنی) | $\leq ۰/۳$ |
| میزان SiO_2 (درصد وزنی) | $\leq ۰/۲$ |
| میزان Fe_2O_3 (درصد وزنی) | $\leq ۰/۱$ |
| میزان HCl (درصد وزنی) | $\leq ۰/۳$ |

تولید بیودیزل از روغن سویا و بازده ۹۷ درصدی برای تولید بیودیزل از روغن پسماند آشپزی به دست آمد و نیز کاتالیزگر مصرفی تا ۵ بار برای روغن پسماند آشپزی و تا ۱۰ بار برای روغن سویا قابل بازیافت و استفاده‌ی مجدد بود.^[۳۳]

یکی از راه‌های کمیته‌سازی محدودیت انتقال جرم برای کاتالیست‌های ناهمگن در واکنش‌های فاز مایع، استفاده از نانوکاتالیست‌هاست. به این ترتیب، مقدار سطح ویژه و غلظت محلول‌های فعال کاتالیست در واحد حجم فاز مایع برای واکنش ترانس استریفیکاسیون افزایش می‌یابد. سطح فعال زیاد به همراه قابلیت جداسازی نانوکاتالیست‌ها در پایان واکنش، آن‌ها را به‌عنوان پلی میان کاتالیست‌های همگن و ناهمگن مطرح کرده است.^[۳۴] پژوهش‌های اخیر بر استفاده از نانوکاتالیست‌ها برای تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی متمرکز شده‌اند.^[۳۵] افزودن موادی با خاصیت آهن‌ربایی به نانوکاتالیست‌ها برای آسان‌تر شدن جداسازی فرآورده‌ها و بازیافت کاتالیست نیز مورد توجه بسیاری از پژوهشگران بوده است.^[۳۶]

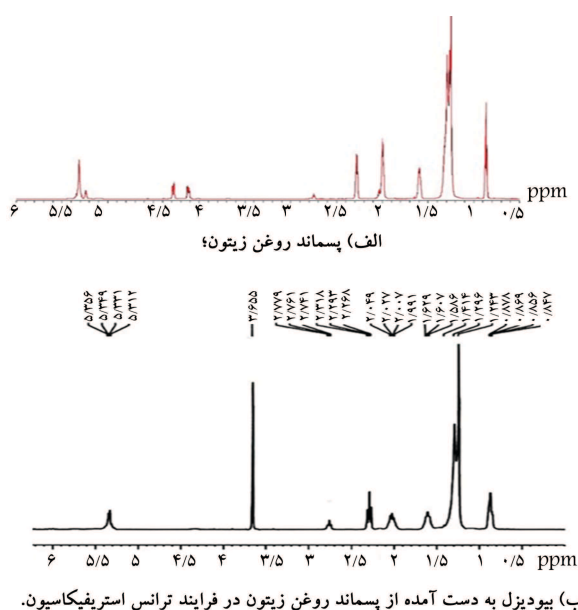
در نوشتار حاضر، با توجه به ضرورت کاهش استفاده از سوخت‌های فسیلی و آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از احتراق آن‌ها در ایران و از طرفی بحث مدیریت پسماندهای کشاورزی به بررسی استفاده از پسماند روغن زیتون برای تولید بیودیزل پرداخته شده است. جهت نیل به این هدف از ترانس استریفیکاسیون پسماند روغن زیتون در حضور دوکاتالیست سدیم هیدروکسید (NaOH) و نانوذرات تیتانیا TiO_2 (TNPs) برای تولید بیودیزل استفاده شده است. نانوذرات تیتانیا در پژوهش‌های سایر پژوهشگران استفاده نشده است که بررسی کارایی کاتالیستی آن در فرایند تولید بیودیزل و بررسی پارامترهای تأثیرگذار در بازدهی فرایند ترانس استریفیکاسیون با نانوکاتالیست مذکور و مقایسه‌ی آن با کاتالیست مرسوم سدیم هیدروکسید از نوآوری‌های پژوهش حاضر است.

۲. مواد و روش‌ها

در پژوهش حاضر، از روش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل از پسماند روغن زیتون استفاده شد. با توجه به پتانسیل بالای ایران و به خصوص استان گیلان و شهرستان رودبار که سطح قابل توجهی از آن زیرکشت زیتون است و کارخانجات روغن‌کشی بسیاری در شهرستان رودبار مشغول فعالیت هستند، از پسماند روغن زیتون موجود در دو کارخانه‌ی روغن‌کشی ناب توکلی (استان گیلان، شهر رودبار، و شهرک صنعتی لوشان) و گنجه‌ی رودبار اتکا (کیلومتر ۵۵ جاده‌ی قزوین - رشت) با تولید تقریبی ۷۰ تن روغن زیتون در سال و ۱۰٪ پسماند برای تهیه‌ی سوخت بیودیزل استفاده شد.

متانول یا متیل الکل با فرمول شیمیایی CH_2OH به دلیل ارزان بودن و خصوصیات مناسب، در تولید بیودیزل به روش ترانس استریفیکاسیون به‌عنوان الکل مورد نیاز برای واکنش با پسماند روغن استفاده شد. متانول مورد استفاده از شرکت سیگما - آلدْرِیج^۷ خریداری و با خلوص ۹۹/۸٪ و سدیم هیدروکسید با درجه‌ی خلوص بیشتر از ۹۷٪ به صورت تکه‌های لپه‌ی بدون آب ۲ - ۳ - ۱۳۱۰ CAS number که از شرکت سیگما - آلدْرِیج در بسته‌بندی ۵۰۰ گرمی خریداری شده بود، استفاده شد.

همان‌طور که اشاره شد، در حال حاضر استفاده از کاتالیست همگن، روش غالب برای تولید بیودیزل است. واکنشی سریع‌تر در دمای پایین‌تر با بازده بالاتر از مزیت‌های روش مذکور محسوب می‌شود. در پژوهشی در سال ۲۰۰۱ نشان داده شد که واکنش کاتالیزشده در محیط قلیایی، تقریباً ۴۰۰۰ بار سریع‌تر از همان واکنش با همان مقدار



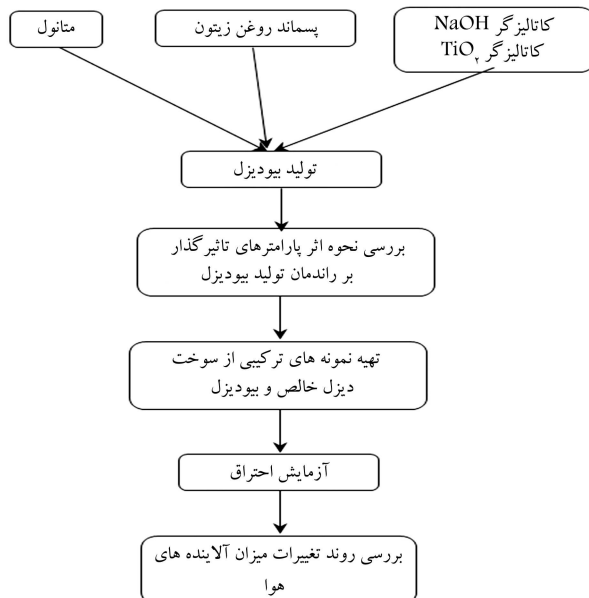
شکل ۳. طیف H-NMR.

هیدروژن‌های اولفینی و گلیسرول اسیدهای چرب سیرنشده هستند. هیدروژن‌های متصل به کربن‌های متیلن گلیسرول، پیک‌هایی در ناحیه‌ی ۴٫۱۹-۴٫۳۲ ppm نشان می‌دهند. هیدروژن‌های کربن‌های بیس آلیلی^{۱۲} در ناحیه‌ی ۲٫۷۳-۲٫۷۶ ppm مشاهده می‌شوند. پیک‌های ناحیه‌ی ۲٫۰۲-۲٫۲۱ ppm و ۱٫۲۴-۱٫۵۹ ppm، مربوط به هیدروژن‌های متیلان α - کربونیل و β - کربونیل هستند. گروه‌های (CH₂)_n سیرشده، رزونانس پیک پهن ناحیه‌ی ۱٫۳۸-۱٫۲۳ ppm را ایجاد می‌کنند و هیدروژن‌های متیل نیز در ناحیه‌ی ۰٫۹۵-۰٫۸۵ ppm مشاهده می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۴ ب مشاهده می‌شود، طیف مذکور، وجود فاز استری و تشکیل بیودیزل را به‌وضوح نشان می‌دهد که در آن، دوپیک بسیار مهم مشاهده می‌شوند: یکی به‌صورت چندتایی^{۱۳} در دامنه‌ی ۵٫۳۱-۵٫۳۶ ppm که به هیدروژن‌های گروه آلکن استرها^{۱۴} سیرنشده مربوط می‌شود؛ و دیگری به‌صورت یکتایی^{۱۴} در ۳٫۶۵ ppm که به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به عامل گروهی استر (-COO - CH₂) مربوط است. پیک‌های دیگر در دامنه‌ی ۰٫۸۴۷-۰٫۷۷۹ ppm به اتم‌های هیدروژن گروه‌های متیل (-CH₂) و متیلان (-CH₂-) تعلق دارند.

۲.۳. نتایج بهینه‌سازی واکنش تولید بیودیزل از پسماند روغن زیتون

۱.۲.۳. نسبت‌های حجمی بهینه

در پژوهش حاضر، آزمایش‌ها با نسبت‌های حجمی ۱ به ۱، ۱ به ۲، ۱ به ۳ و ۱ به ۴ برای پسماند روغن زیتون به متانول در دمای رفلاکس ۷۵°C برای مدت ۴ ساعت و در حضور ۲ گرم کاتالیست سدیم هیدروکسید بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بیشترین بازده تبدیل در نسبت حجمی ۱ به ۴ برای پسماند روغن زیتون به متانول به دست آمد، اما با توجه به اختلاف ناچیز در بازده تبدیل در نسبت حجمی ۱ به ۴ و ۱ به ۲ برای پسماند روغن زیتون به متانول و با در نظر گرفتن توجه‌پذیری اقتصادی تولید، نسبت حجمی بهینه برای پسماند روغن زیتون به متانول در واکنش ترانس استریفیکاسیون، نسبت حجمی ۱ به ۲ تعیین شد. همچنین اثر نسبت حجمی پسماند روغن زیتون به متانول در حضور نانوکاتالیست تیتانیا بررسی شد. واکنش ترانس استریفیکاسیون با نسبت‌های حجمی ۱ به ۱، ۱



شکل ۲. نمودار مراحل کار انجام شده در پژوهش حاضر.

بیودیزل جدا شده (%) از معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شدند:^[۳۹]

$$100\% \times \left(\frac{\text{پسماند روغن زیتون باقی مانده}}{\text{کل پسماند روغن زیتون استفاده شده}} - 1 \right) = \text{درصد تبدیل (\%)} \quad (1)$$

$$100\% \times \left(\frac{\text{بیودیزل تولید شده}}{\text{کل پسماند روغن زیتون استفاده شده}} \right) = \text{درصد تولید بیودیزل (\%)} \quad (2)$$

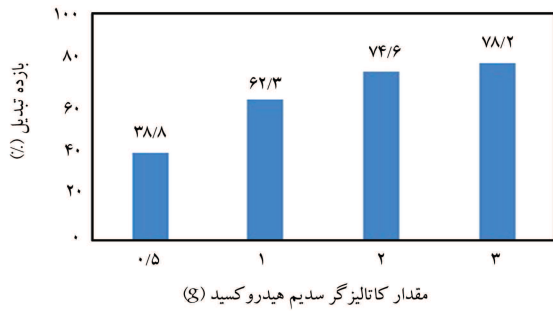
در صد تبدیل بیودیزل با اندازه‌گیری ارتفاع پیک در طیف رزونانس مغناطیس هسته‌ی پروتون^۱ (H-NMR) تعیین شد و طیف‌های H-NMR با دستگاه Spec-trometer ۳۰۰ Bruker Model Advance DMX گرفته شدند. طرح کلی مراحل پژوهش در شکل ۲ مشاهده می‌شود.

موتور مورد استفاده در پژوهش حاضر، موتور روبین تک سیلندر با مخزن سوختی به ظرفیت ۱۴٫۵ لیتر و قدرت بیشینه‌ی ۸ اسب بخار در گردش دور بر دقیقه بود که سیستم احتراقی موتور آن نیز از نوع تزریق مستقیم بود. موتور مذکور چهار زمانه بود و با جریان هوا خنک می‌شود. همچنین یک دستگاه آنالیز گاز (EMS)^{۱۱} برای اندازه‌گیری دقیق گازهای خروجی حاصل از احتراق در پژوهش حاضر استفاده شد. دستگاه ذکر شده، غلظت اکسیژن (۰ تا ۲۵ درصد)، کربن منواکسید (۰ تا ۱۰ درصد)، کربن دی‌اکسید (۰ تا ۲۰ درصد)، هیدروکربن‌ها (۰-۲۰۰۰ ppm) و اکسیدهای نیتروژن (۰-۵۰۰ ppm) را می‌تواند اندازه‌گیری کند.

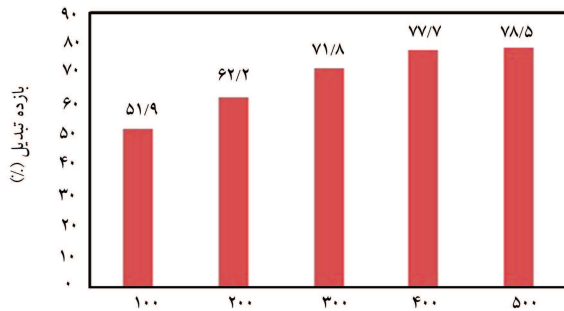
۳. نتایج و بحث

۱.۳. طیف H-NMR بیودیزل تولیدی

طیف H-NMR پسماند روغن زیتون قبل از شرکت در واکنش ترانس استریفیکاسیون و بیودیزل تولیدی با استفاده از پسماند روغن زیتون در واکنش ترانس استریفیکاسیون به ترتیب در شکل‌های ۳ الف و ۳ ب نشان داده شده‌اند. برای پسماند روغن زیتون، پیک‌های مشخص طیف H-NMR در ناحیه‌ی ۵٫۱۵-۵٫۳۰ ppm مربوط به

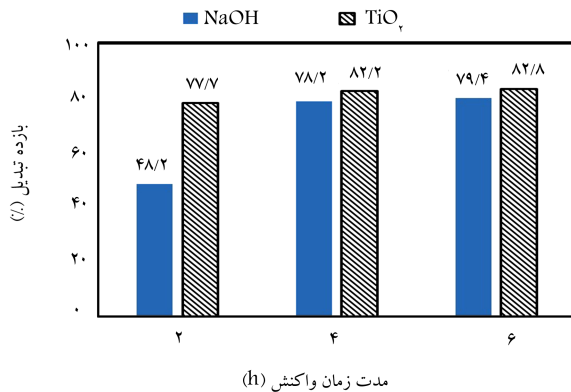


الف) سدیم هیدروکسید (نسبت پسماند به متانول (۱ به ۲)، دمای واکنش (۷۵ °C) مدت واکنش (۴ ساعت))؛



ب) TiO_2 (نسبت پسماند روغن به متانول (۱ به ۴)، دمای واکنش (۷۵ °C) مدت واکنش (۲ ساعت)).

شکل ۵. اثر مقدار کاتالیست در درصد تبدیل پسماند روغن زیتون به بیودیزل.



شکل ۶. بررسی اثر مدت زمان واکنش در درصد تبدیل واکنش ترانس استریفیکاسیون.

از سه فاز متفاوت و امتزاج ناپذیر یعنی فاز مایع متانول، فاز مایع روغن، و فاز جامد کاتالیست تشکیل شده است. بنابراین، ضروری است که همه فازها به خوبی با استفاده از همزن مغناطیسی به طور مداوم با یکدیگر مخلوط شوند، تا امولسیون از فازها تشکیل شود و سرعت واکنش افزایش یابد. برای بررسی اثر زمان واکنش در درصد تبدیل و یافتن زمان بهینه، واکنش ترانس استریفیکاسیون در سه زمان ۲، ۴ و ۶ ساعت انجام شد. بیشترین درصد تبدیل در مدت زمان واکنش ۴ ساعت مشاهده شد. با افزایش زمان واکنش تا ۶ ساعت، افزایش محسوسی در درصد تبدیل مشاهده نشد و مدت زمان ۴ ساعت به عنوان زمان بهینه تعیین شد.

بررسی اثر دما در درصد تبدیل پسماند روغن زیتون به بیودیزل در شکل ۷ نشان داده شده است. واکنش ترانس استریفیکاسیون با نسبت مولی ۱ به ۲ برای



شکل ۴. بررسی بازده تبدیل برای نسبت‌های حجمی متفاوت متانول به پسماند روغن زیتون (دمای واکنش: (۷۵ °C)، مقدار و مدت زمان واکنش NaOH به ترتیب ۲ گرم و ۴ ساعت؛ مقدار و مدت زمان واکنش TiO_2 به ترتیب ۲۰۰ میلی‌گرم و ۲ ساعت).

به ۱، ۲، ۴، ۶ به ۱ و ۱۰ به ۱ برای پسماند روغن زیتون به متانول در دمای رفلکس (۷۵ °C) در حضور ۲۰۰ میلی‌گرم کاتالیست نانو ذرات تیتانیا برای مدت ۲ ساعت انجام شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزودن متانول بیشتر به حجم معین پسماند روغن زیتون، درصد تبدیل افزایش چشم‌گیری را نشان داد و بیشترین درصد تبدیل در نسبت حجمی ۱ به ۱۰ برای پسماند روغن زیتون به متانول حاصل شد که این میزان نیز در مقایسه با نسبت حجمی ۱ به ۴ اختلاف زیادی ندارد.

۲.۲.۳. مقدار بهینه‌ی کاتالیست

اثر مقدار کاتالیست سدیم هیدروکسید در درصد تبدیل واکنش ترانس استریفیکاسیون پسماند روغن زیتون بررسی شد. واکنش ۲۰ میلی‌لیتر پسماند روغن زیتون و ۴۰ میلی‌لیتر متانول در دمای ۷۵ °C در حضور مقادیر مختلف سدیم هیدروکسید به عنوان کاتالیست برای مدت ۴ ساعت بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۵الف مشاهده می‌شود، آشکار است که در حضور ۳ گرم کاتالیست، درصد تبدیل پسماند روغن زیتون به بیودیزل بیشترین مقدار خود یعنی ۷۸/۲٪ را دارد. با توجه به اینکه افزایش مقدار کاتالیست تا ۳ گرم، تأثیر چشم‌گیری در درصد تبدیل واکنش نشان نمی‌دهد، مقدار بهینه‌ی کاتالیست برابر با ۲ گرم گزارش شد. بعد از مشخص شدن نسبت حجمی بهینه‌ی ۱ به ۴ برای پسماند روغن زیتون و متانول، در حضور نانوکاتالیست نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، اثر مقدار نانوکاتالیست در درصد تبدیل واکنش ترانس استریفیکاسیون در دمای ۷۵ °C و برای مدت زمان ۲ ساعت بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۵ب مشاهده می‌شود، مصرف مقادیر بیش از ۴۰۰ میلی‌گرم از کاتالیست نانوذرات تیتانیا، اختلاف چشم‌گیری در درصد تبدیل واکنش ایجاد نکرده است.

۳.۲.۳. مدت زمان و دمای بهینه‌ی واکنش ترانس استریفیکاسیون

اثر مدت زمان واکنش در بازده واکنش (شرایط واکنش ترانس استریفیکاسیون در حضور کاتالیست سدیم هیدروکسید: نسبت حجمی پسماند روغن زیتون به متانول (۱ به ۲)، دمای واکنش (۷۵ °C)، مقدار سدیم هیدروکسید (۳ گرم). شرایط واکنش ترانس استریفیکاسیون در حضور کاتالیست نانوذرات تیتانیا: نسبت حجمی پسماند روغن زیتون به متانول (۱ به ۴)، دمای واکنش (۷۵ °C)، مقدار نانوذرات تیتانیا (۴۰۰ میلی‌گرم)) در شکل ۶ مشاهده می‌شود. در ابتدا واکنش با درصد پایین تبدیل انجام شده است، که می‌تواند به دلیل محدودیت شدید انتقال جرم باشد؛ چون سیستم

تیتانیا به صورت نسبت حجمی پسماند روغن زیتون به متانول برابر ۱ به ۴ با حضور ۰٫۴ گرم نانوکاتالیست در مدت زمان واکنش ۴ ساعت و در دمای واکنش 100°C تعیین شد. درصد بیودیزل جدا شده تحت شرایط مذکور برابر ۸۷٫۸٪ مشاهده شد.

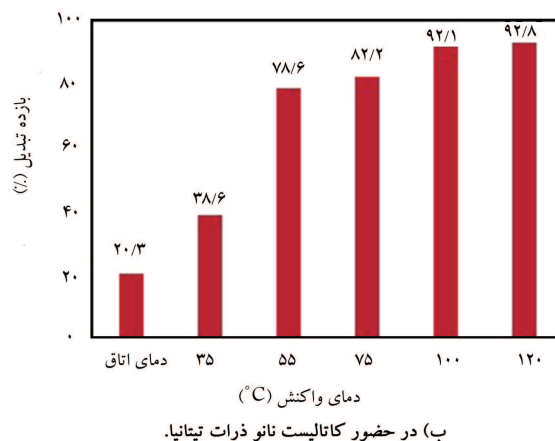
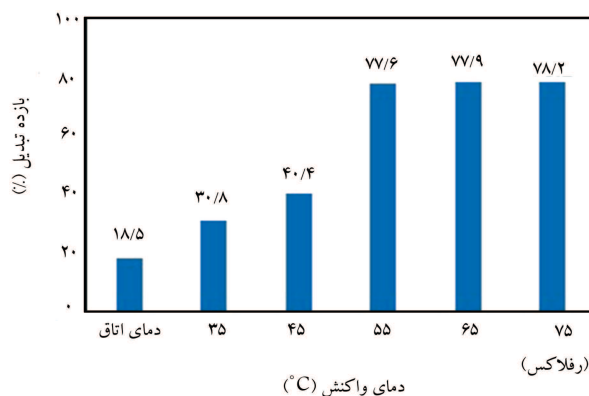
نتایج پژوهش حاضر، با توجه به اینکه نسبت‌های حجمی متانول به پسماند روغن زیتون کمتری را در مقایسه با کار سایر پژوهشگران گزارش می‌کند، حائز اهمیت است. تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست سدیم هیدروکسید در پژوهش حاضر با نسبت حجمی پسماند روغن زیتون به متانول ۱ به ۲ در مقایسه با کارهای مشابه، در دما و زمان کمتری انجام می‌شود، در حالی که بازده واکنش‌ها، اختلاف چشم‌گیری را نشان نمی‌دهند. [۴۱،۴۰]

در میان پژوهش‌هایی که در دماهای بالاتر انجام شده‌اند، تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست نانوذرات تیتانیا در پژوهش حاضر با توجه به بازده چشم‌گیر، علی‌رغم مصرف کمتر کاتالیست و نسبت حجمی الکل به روغن پایین‌تر در مقایسه با سایر مطالعات، گزینه‌ی مناسبی است. همچنین نانوکاتالیست مورد استفاده در پژوهش حاضر، قابل بازیافت و استفاده‌ی مجدد است که به توجیحات اقتصادی صنعتی شدن گزینه‌ی ذکر شده کمک می‌کند.

۳.۳. نتایج اثر احتراق بیودیزل تولیدی از نانوذرات تیتانیا در کاهش آلاینده‌های هوا

بیودیزل تولید شده در پژوهش حاضر، علاوه بر اینکه به عنوان سوختی جایگزین برای حل مشکلات ناشی از کاهش منابع سوخت‌های فسیلی مطرح است، از دیدگاه کاهش آلاینده‌های ورودی به هوا نیز حائز اهمیت است. قابلیت مخلوط شدن بیودیزل با سوخت دیزل و نیز کاربرد مخلوط مذکور در موتورهای دیزلی بدون نیاز به تغییرات ساختاری، از جمله محاسن قابل توجه سوخت پاک بیودیزل است. بیودیزل تولید شده در فرایند ترانس استریفیکاسیون از پسماند روغن زیتون در شرایط بهینه و با درصد تبدیل ۹۱٫۲٪ و بیودیزل جدا شده ۸۷٫۸٪ با درصد‌های حجمی مختلف ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ با سوخت دیزل ترکیب و تأثیر آن در کیفیت آلاینده‌های خروجی حاصل از احتراق در موتور درون‌سوز بررسی شد. این مخلوط‌ها با کدهای اختصاری B5، B10، B15 و B20 آزمایش احتراق شدند. میزان انتشار گازهای خروجی ناشی از احتراق در مدت زمان ۵ دقیقه و دور موتور 3550 دور بر دقیقه برای ۴ نمونه تهیه شد و مقایسه‌ی آن با نمونه‌ی شاهد (سوخت دیزل) در شکل ۸ مشاهده می‌شود. شایان ذکر است که در درصد‌های بالاتر، ویسکوزیته‌ی سوخت مخلوط افزایش می‌یابد و بهسوزی آن کاهش می‌یابد. همچنین درصد‌های بالاتر بیودیزل در سوخت دیزل به دلیل افزایش محتوای اکسیژن سوخت مخلوط باعث کاهش انرژی حرارتی آن می‌شود.

میزان انتشار گازهای نیتروژن اکسیدها به عوامل زیادی مانند: بازدهی حجمی، اکسیژن موجود در سوخت، دمای احتراق، و خاصیت پاشش بستگی دارد. همان‌طور که در شکل ۸ الف مشاهده می‌شود، با افزایش درصد حجمی بیودیزل در نمونه‌ها از ۵٪ به ۲۰٪، میزان نیتروژن اکسیدها از 412ppm تا 418ppm افزایش یافت که ناشی از دمای بالای محفظه‌ی احتراق است. همچنین افزایش میزان انتشار نیتروژن اکسیدها با افزایش درصد بیودیزل در سوخت مخلوط را می‌توان ناشی از افزایش میزان اکسیژن در دسترس برای واکنش با نیتروژن دانست. میزان اکسیژن بیودیزل در مقایسه با سوخت دیزل معمولی بیشتر است، چون بیودیزل سوختی اکسیژن‌دار است و محتوای ۱۰ تا ۱۲ درصد اکسیژن دارد. با افزایش درصد حجمی بیودیزل در نمونه‌ها از ۵٪ به ۲۰٪، میزان هیدروکربن‌های نسوخته ناشی از احتراق از $15/11\text{ppm}$



شکل ۷. بررسی اثر دمای واکنش در درصد تبدیل واکنش ترانس استریفیکاسیون.

پسماند روغن زیتون به متانول و مدت زمان ۴ ساعت در حضور ۳ گرم کاتالیست سدیم هیدروکسید، در دماهای مختلف تکرار شد. نتایج نشان دادند که بیشترین درصد تبدیل در دمای 55°C به دست می‌آید و این دما به عنوان دمای بهینه است. همچنین برای بررسی اثر دما در درصد تبدیل واکنش ترانس استریفیکاسیون در حضور نانوکاتالیست نانوذرات تیتانیا، واکنش با نسبت حجمی ۱ به ۴ برای پسماند روغن زیتون به متانول و زمان واکنش ۴ ساعت در حضور 400 میلی‌گرم از کاتالیزگر در دماهای مختلف تکرار شد. در دمای 55°C ، درصد تبدیل برابر ۷۸٫۶٪ مشاهده شد. با این حال برای بررسی دماهای بالاتر، واکنش تحت فشار 10 اتمسفر در ظرف مخصوص فلزی تحت شرایط بهینه انجام شد. همان‌طور که در شکل ۷ ب مشاهده می‌شود، بیشترین درصد تبدیل در دمای 120°C حاصل شد، ولی با توجه به اختلاف ناچیز در بازده تبدیل در دمای بالاتر از 100°C و با در نظر گرفتن توجیحات فنی و اقتصادی، دمای بهینه‌ی واکنش برابر با 100°C تحت فشار 10 اتمسفر است.

۴.۲.۳. شرایط بهینه‌ی تولید بیودیزل از پسماند روغن زیتون

در پژوهش حاضر، شرایط بهینه‌ی تولید بیودیزل از پسماند روغن زیتون با استفاده از کاتالیست سدیم هیدروکسید به صورت نسبت حجمی پسماند روغن زیتون به متانول برابر ۱ به ۲ با حضور ۲ گرم کاتالیست در مدت زمان ۴ ساعت و دمای واکنش 55°C به دست آمد. درصد بیودیزل جدا شده تحت شرایط ذکر شده برابر ۷۴٫۴٪ بود. همچنین شرایط بهینه‌ی تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست نانوذرات

تا ۱۲/۸۱ ppm کاهش یافت که با توجه به اینکه بیودیزل نسبت به سوخت دیزل از زنجیره‌های هیدروکربنی کمتری تشکیل شده است، قابل انتظار است. از سوی دیگر، افزایش محتوای اکسیژن در بیودیزل و احتراق کامل‌تر آن نسبت به سوخت دیزل معمولی می‌تواند توجیه‌کننده‌ی کاهش میزان انتشار هیدروکربن‌های نسوخته در ترکیبات حاوی بیودیزل نسبت به سوخت دیزل خالص باشد. این هیدروکربن‌های نسوخته، علاوه بر آلاینده‌گی در کاهش بازده موتور نیز نقش دارند.^[۲۱]

با افزایش درصد حجمی بیودیزل در نمونه‌ها از ۵٪ به ۲۰٪، میزان انتشار گاز کربن مونوکسید از ۲۹٪ تا ۲۷٪ کاهش یافت. با توجه به اینکه بیودیزل سوختی اکسیژن‌دار است و با افزایش نسبت آن در نمونه، فرایند احتراق کامل‌تر انجام می‌شود، کاهش میزان گاز کربن مونوکسید کاملاً توجیه‌پذیر است.^[۲۱] همچنین با افزایش درصد بیودیزل در نمونه‌ها از ۵٪ تا ۲۰٪، میزان انتشار گازهای اکسیژن و کربن دی‌اکسید، به ترتیب از ۳۶۷٪ تا ۳۵۵٪ و از ۱۱۱۳٪ تا ۱۱۰۸٪ کاهش یافت. شکل ۹، میزان اختلاف گازهای خروجی ناشی از احتراق ترکیب بیودیزل B۲۰ با سوخت دیزل خالص را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، میزان انتشار هیدروکربن‌ها ناشی از احتراق نمونه‌ی B۲۰ در مقایسه با سوخت دیزل خالص، ۲۸/۹٪ کاهش را نشان می‌دهد و میزان انتشار گاز آلاینده‌ی خطرناک مونوکسیدکربن نیز در احتراق نمونه‌ی B۲۰ نسبت به سوخت دیزل خالص، کاهش ۲۰/۶٪ را نشان می‌دهد. نمونه‌ی B۲۰، بیشترین اثر در کاهش میزان انتشار هیدروکربن‌ها و کربن مونوکسید نسبت به سوخت دیزل را دارد.

۴. نتیجه‌گیری

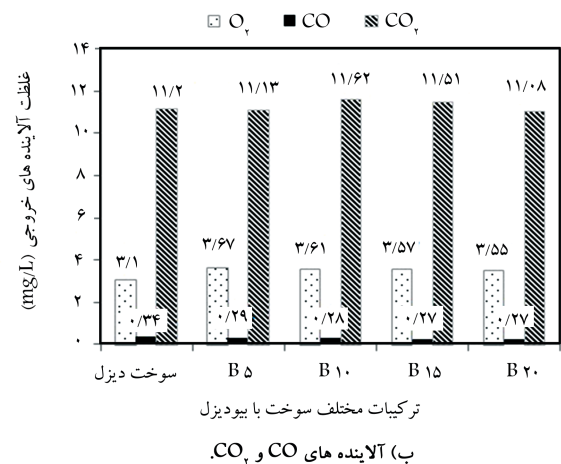
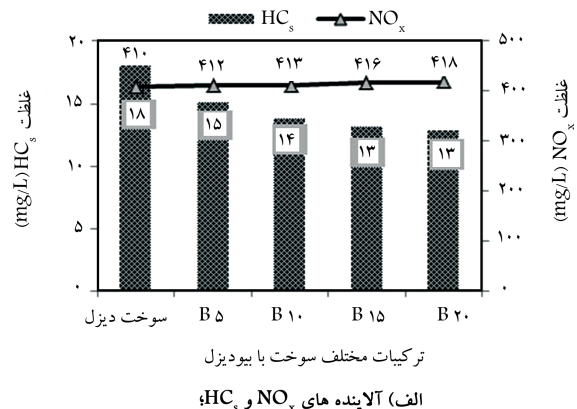
مسئله‌ی تولید سوخت‌های جایگزین و پاک با ویژگی دوستداری محیط‌زیست، مسئله‌ی با دامنه‌ی بسیار گسترده برای پژوهش و مطالعه بوده و در جهان امروز به چالشی پراهمیت تبدیل شده است. امروزه از واکنش ترانس استریفیکاسیون به‌عنوان روش اصلی تولید بیودیزل در بیشتر کشورها استفاده می‌شود. در پژوهش حاضر، سوخت پاک بیودیزل با استفاده از واکنش ترانس استریفیکاسیون پسماند روغن زیتون و متانول به‌عنوان مواد اولیه و نانوذرات تیتانیا به‌عنوان کاتالیست با تبدیل ۹۱/۲٪ و بیودیزل جدا شده با بازده ۸۷/۸٪ تولید شد، که تأییدکننده‌ی نقش مؤثر استفاده از نانوکاتالیست‌ها در بهبود واکنش تولید بیودیزل است. همچنین احتراق نمونه‌ی B۲۰ با کاهش ۲۰/۶٪ در انتشار گاز آلاینده‌ی کربن مونوکسید و کاهش ۲۸/۹٪ در انتشار هیدروکربن‌های نسوخته، نقش بیودیزل تولیدشده در پژوهش حاضر را در کاهش آلاینده‌های خروجی ناشی از احتراق ثابت کرد.

۵. تقدیر و تشکر

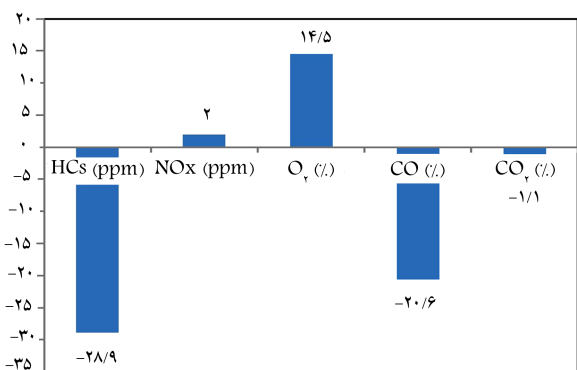
از معاونت پژوهشی دانشگاه خوارزمی به جهت حمایت از این مقاله تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

پانویس‌ها

1. biomass
2. biofuel
3. thermal cracking



شکل ۸. انتشار گازهای خروجی ناشی از احتراق ترکیبات مختلف از بیودیزل با سوخت دیزل.



شکل ۹. میزان اختلاف گازهای خروجی از احتراق نمونه‌ی B۲۰ با سوخت دیزل خالص.

4. blending
5. alcoholysis
6. rapeseed oil
7. sigma-aldrich
8. anatase
9. rutile

10. proton nuclear magnetic resonance
11. DYNOMite exhaust measuring system
12. bis-allylic
13. multiple
14. singlet

منابع (References)

1. Najafi, B. "Modeling of effect of biodiesel cetane number, density and viscosity on ignition delay", *The Journal of Engine Research*, **5**(16), pp. 36-42 (2009).
2. Hashemi-Nejad, A., Hashemi, S.J. and Tabatabaei, S.R. "Biodiesel production from waste cooking oil using trans-esterification method", *The 4th International Conference on Environmental Challenges and Dendrochronology*, Sari, Iran (1393).
3. Zenouzi, A., Ghobadian, B., Tavakoli Hashjin, T., Feyzollahnejad, M. and Bagherpour H. "Effect of the blends of diesel and biodiesel made from waste cooking oil on compression-ignition engine (CI) performance", *Fuel and Combustion Journal*, **1**(1), pp. 53-59 (2008).
4. Zenouzi, A., Ghobadian, B. and Tavakoli Hashjin, T. "Combustion of biodiesel fuels derived from waste oil in six-cylinder perkins engine", *2nd Combustion Conference of Iran*, Mashhad, Iran (2007).
5. Knothe, G. "Biodiesel and renewable diesel: A comparison", *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**(3), pp. 364-373 (2010).
6. Najafi, B. "Experimental investigation of the effect of using biodiesel and biogas on dual fuel diesel engine", *Fuel and Combustion Journal*, **4**(1), pp. 73-85 (2011).
7. Zenouzi, A. and Ghobadian, B. "Comparing the biodiesel production as renewable energy from four edible oil", The 6th National Energy Congress, Tehran, Iran (2007).
8. Gunstone, F.F., Harwood, J.L. and Dijkstra, A.J., *The Lipid Handbook*, 3rd Edition, CRC Press (2007).
9. Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S. and Mingdong, D. "Opportunities and challenges for biodiesel fuel", *Applied Energy*, **88**(4), pp. 1020-1031 (2011).
10. Meher, L.C., Sagar, D.V. and Naik, S.N. "Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10**(3), pp. 248-268 (2006).
11. Balat, M. and Balat, H. "A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel", *Energy Conversion and Management*, **49**(10), pp. 2727-2741 (2008).
12. Freedman, B., Butterfield, R.O. and Pryde, E.H. "Transesterification kinetics of soybean oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **63**(10), pp. 1375-1380 (1986).
13. Nouredini, H. and Zhu, D. "Kinetics of transesterification of soybean oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **74**(11), pp. 1457-1463 (1997).
14. Darnoko, D. and Cheryan, M. "Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **77**(12), pp. 1263-1267 (2000).
15. Komers, K. "Kinetics, Mechanism of the KOH - Catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production", *European Journal of Lipid Science and Technology*, **104**(11), pp. 728-737 (2002).
16. Kusdiana, D. and Saka, S. "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol", *Fuel*, **80**(5), pp. 693-698 (2001).
17. Anderson, L.G. "Effects of biodiesel fuels use on vehicle emissions", *Journal of Sustainable Energy & Environment*, **3**(1), pp. 35-47 (2012).
18. Di Serio, M., Tesse, R., Pengme, L. and Santacesaria, E. "Heterogeneous catalysts for biodiesel production", *Energy Fuels*, **22**(1), pp. 207-217 (2008).
19. Cho, Y.B. and Seo, G. "High activity of acid-treated quail eggshell catalyst in the transesterification of palm oil with methanol", *Bioresource Technology*, **10**(22), pp. 8515-8519 (2010).
20. Guo, F., Peng, Z.G., Dai, J.Y. and Xiu, Z.L. "Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production", *Fuel Processing Technology*, **91**(3), pp. 322-328 (2010).
21. Verma, P. and Sharma, M.P. "Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **62**, pp. 1063-1071 (2016).
22. Piker, A., Tabah, B., Perkas, N. and Gedanken, A. "A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst", *Fuel*, **182**, pp. 34-41 (2016).
23. Dossin, T.F., Reyniers, M.F., Berger, R.J. and Marin, G.B. "Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production", *Applied Catalysis B Environmental*, **67**(1), pp. 136-148 (2006).
24. Leung, D.Y.C. and Guo, Y. "Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production", *Fuel Processing Technology*, **87**(10), pp. 883-890 (2006).
25. Cho, Y.B. and Seo, G. "High activity of acid-treated quail eggshell catalyst in the transesterification of palm oil with methanol", *Bioresource Technology*, **10**(22), pp. 8515-8519 (2010).
26. Guo, F., Peng, Z.-G., Dai, J.-Y. and Xiu, Z.-L. "Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production", *Fuel Processing Technology*, **91**(3), pp. 322-328 (2010).
27. Bagherpour, H. and Ghobadian B. "biodiesel production from waste oil using transesterification", The 5th National Congress of Agricultural Engineering and Mechanization, Mashhad, Iran (2008).
28. Helmi, M., Fereiduni, L. and Tahvildari, K. "Preparation of biodiesel from waste vegetable oil in the presence of a heterogeneous catalyst based on Zeolite", *The International Conference on New Research in Chemistry and Chemical Engineering*, Tehran, Iran (2015).
29. Hashemi-Nejad, A., Hashemi, S.J. and Tabatabaei, S.R. "Investigation of the characteristics of biodiesel produced from waste cooking oil", *The 2ed National and Professional Conference of Iran Environmental Research*, Hamedan, Iran (2014).

30. Hashemi-Nejad, A., Hashemi, J. and Tabatabaei Kolar, S.R. "The production of biodiesel from waste vegetable oil sunflower", *E-environment and Energy Conference of Iran*, Safashahr, Iran (2014).
31. Akbari fard, F., Arjmand, M. and Arabiyan, D. "The production of renewable and clean fuel biodiesel from waste cooking oil using bentonite as a catalyst", *National Conference on Energy Efficiency in Science and Engineering*, Babol, Iran (2014).
32. Verma, P. and Sharma, M.P. "Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **62**, pp. 1063-1071 (2016).
33. Piker, A., Tabah, B., Perkasi, N. and Gedanken, A. "A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst", *Fuel*, **182**, pp. 34-41 (2016).
34. Polshettiwar, V. and Varma, R.S. "Green chemistry by nano-catalysis?", *Green Chemistry*, **12**(5), pp. 743-754 (2010).
35. Boz, N., Degirmenbasi, N. and Kalyon, D.M. "Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel-Al₂O₃ as catalyst", *Applied Catalysis*, **B89**(3-4), pp. 590-596 (2009).
36. Liu, C., Lv, P. and Yuan Z.H. "The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel", *Renewable Energy*, **35**(7), pp. 1531-1536 (2010).
37. Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H. "Biodiesel fuel production by transesterification of oils", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92**(5), pp. 405-416 (2001).
38. Schuchardt, U., Sercheli, R. and Matheus, R. "Transesterification of vegetable oils: A Review", *Journal of Brazilian Chemical Society*, **9**(1), pp. 199-210 (1998).
39. Gelbard, G., Bres, O., Vargas, R.M., Vielfaure, F. and Schuchardt, U.F. "1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol", *Journal of American Oil Chemistry Society*, **72**(10), pp. 1239-1241 (1995).
40. Ranjbar, M., Tadayon, M.R., Tadayyon, A. and Ebrahimi, R. "Effects of nitrogen and potassium, magnesium and zinc sulfate fertilizers on the yield and some characteristics of biodiesel production in safflower", *Journal of Crop Production and Processing*, **2**(4), pp. 67-76 (2012).
41. Behcet, R. "Performance and emission study of waste anchovy fish biodiesel in a diesel engine", *Fuel Processing Technology*, **92**(6), pp. 1187-1194 (2011).