



مروری بر روش‌ها، شرایط، مواد اولیه و تکنولوژی‌های مختلف تولید بیودیزل فرید حقیقت شعار^۱، جواد طریقی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
۲- استادیار گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
*اردبیل، ۵۱۷۵۷۴۷۴۱۶، Tarighi@uma.ac.ir

چکیده:

استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر امروزه به دلیل کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و افزایش آلاینده‌های زیست محیطی دارای اهمیت است. بیودیزل یکی از انواع انرژی‌های تجدیدپذیر است. باید تا سال ۲۰۲۰، ۲۰٪ از سوخت‌های مورد استفاده از منابع تجدیدپذیر باشد، که بیودیزل یکی از مهمترین راهکارها برای تکمیل نمودن این انتخاب‌ها و رسیدن به هدف می‌باشد. بیودیزل به عنوان سوخت زیستی می‌تواند در موتورهای دیزل در ترکیب با دیزل خالص استفاده شود و لذا منجر به بهبود شرایط احتراق و کاهش آلاینده‌های انتشاری گردد. بیودیزل طی روش‌های مختلف و فرآیندهای مختلف از مواد زیستی مختلف تهیه می‌گردد، که این به پتانسیل منطقه مورد نظر و امکان دسترسی به منابع زیستی بستگی دارد. از سویی دیگر تکنولوژی مورد استفاده در تولید بیودیزل نیز دارای اهمیت است. با توجه به اینکه از چه تکنولوژی و مواد زیستی برای تولید بیودیزل استفاده می‌شود، هزینه اقتصادی و بازده تولیدی حاصل می‌گردد. بنابراین در مقابل افزایش درخواست برای تولید بیودیزل، ارائه روش مناسب برای تجاری سازی فرآیند تولید بیودیزل دارای اهمیت است. در این راستا در این پژوهش روش‌های مختلف برای تولید بیودیزل از منابع مختلف بررسی می‌گردد، تا روش مناسب برای دستیابی به فرآیند تولید بیودیزل حاصل گردد. براساس نتایج حاصل از این پژوهش تولید بیودیزل وابسته به شرایط و دسترسی به منابع زیستی اولیه دارد، ولی بطور کلی تولید بیودیزل از منابع غیرخوراکی و به همراه کاتالیزور قلیایی در فرآیند ترانس استریفیکاسیون دارای اهمیت تجاری است؛ به طوری که طی این روش بیودیزل با بازده بالا (حدود ۹۸٪) تولید می‌شود و از لحاظ اقتصادی نیز در مقایسه با روش‌های دیگر ارجحیت دارد.

کلمات کلیدی: تولید بیودیزل، انرژی تجدیدپذیر، سوخت زیستی.

A review of different biodiesel production methods, conditions, raw materials and technologies

Farid Haghghat Shoar¹ and Javad Tarighi^{2*}

- 1- PhD Student in Renewable Energy, Department of Biosystem, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
2- Assistant Professor, Department of Biosystem, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
* P.●.B. 5175747416. Ardabil, Iran Tarighi@uma.ac.ir

Received: 11 April 2020 Accepted: 18 January 2021

Abstract

The use of renewable energy sources is important today due to the reduction of fossil fuel sources and the increase in environmental pollution. Biodiesel is one of the types of renewable energies. By 2020, 20% of the fuel used is from renewable sources, Biodiesel is one of the most important strategies to complete these choices and achieve the goal. Biodiesel as biofuel can be used in diesel engines in combination with pure diesel and thus improves combustion conditions and reduces emissions. Biodiesel is produced from different biomass in different ways and processes, this depends on the potential of the area in question and the availability of bio-resources. On the other hand, the technology used in biodiesel production is also important. Given the technology and biomaterials used to produce biodiesel, economic cost and production efficiency will be achieved. Therefore, in the face of increasing demand for biodiesel production, it is important to provide a suitable way to commercialize the biodiesel production process. In this regard, different methods of biodiesel production from different sources are investigated in this research, in order to find the appropriate method for achieving a biodiesel production process. Based on the results of this study, biodiesel production depends on the conditions and availability of primary biofuels, but in general biodiesel production from non-food sources with alkali catalysts are of commercial importance in the process of trans-esterification; this method produces high-efficiency biodiesel (about 98%) and is economically superior to other methods.

Keywords: Biodiesel production, Renewable energy, Biofuel.

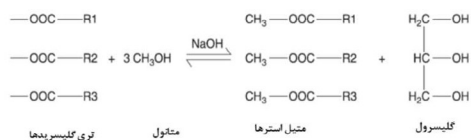


۱. مقدمه:

مواد غذایی خواهد شد به خصوص در شرایطی که این تولید با صنعتی شدن و تولید انبوه همراه باشد. هدف و نوآوری این پژوهش ارائه روش‌های گوناگون جهت تبدیل روغن‌های غیرخوراکی و پسماند به بیودیزل، با روش‌های مرسوم و تکنولوژی‌های جدید است و این پژوهش به مقایسه روش‌های موجود و ارائه روش مناسب برای به کارگیری تولید در مقیاس صنعتی می‌پردازد؛ که این تولید بیودیزل با کیفیت و استاندارد بستگی به تکنولوژی فرایند تولید و خالص‌سازی دارد. کتاب‌ها و مقالات متعددی در زمینه تولید بیودیزل منتشر کرده‌اند [۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸]، اما به روش مناسب برای استفاده کاربردی در صنعت با دیدگاه تمرکز بر روی ماده اولیه مورد استفاده و کاتالیزور مورد استفاده جهت تولید بیودیزل با حداکثر بازده و با مقبولیت اقتصادی بالا بررسی و ارائه نشده است، لذا در این پژوهش در راستای انتخاب ماده اولیه مناسب و روش تولید بیودیزل در مقیاس تجاری و با هزینه کمتر بررسی صورت گرفته است و تکنولوژی مناسبی برای بکارگیری تولید بیودیزل در صنعت ارائه شده است.

۱/۱. فرآیند تولید بیودیزل و مشخصات ترکیبات آن:

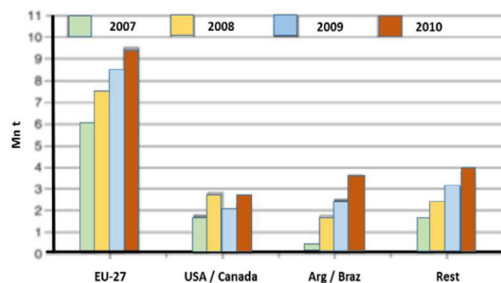
بیودیزل ترکیبی از الکیل استرهای اسیدچرب (FAAE) است، (اساسا متیل استر)، که با روش ترانس استریفیکاسیون از روغن‌ها (شکل ۲) تولید می‌شود.



شکل ۲. واکنش ترانس استریفیکاسیون

براساس تئوری یک مول تری گلیسرید با سه مول الکل واکنش می‌دهد و تولید سه مول استر و یک مول گلیسرول می‌کند. متانول بیشترین الکی است که استفاده می‌شود چون هزینه پایین دارد اما الکل‌های دیگر نیز می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند که برای مثال می‌توان به اتانول، ایزوپروپانول و بوتانول اشاره کرد. اگرچه استفاده از الکل‌های اخیر می‌تواند سبب بهبود خصوصیات سوخت گردد، اما آن‌ها نمی‌توانند در مقیاس صنعتی به جهت هزینه بالا و ایجاد مشکلاتی در فرایند مورد استفاده قرار گیرند. بیودیزل می‌تواند از مواد خام متعدد شامل روغن‌های خوراکی (سویا، دانه‌های روغنی شلغم، پالم، روغن آفتاب گردان، هسته پالم، نارگیل)؛ تولید گردد [۱]، اما روغن‌های حیوانی غیرخوراکی (جاتروفا، کاملینا، سبوس برنج، پانگومیا، تلوتیا و...) به دلیل عدم رقابت با مساله مواد غذایی ارجعیت دارند و در کنار آن پس از خالص‌سازی (ماده اولیه صابون، اسیدهای صابونی و عطرها و بوگیرهای متعددی پس از تقطیر) مواد دیگری نیز تولید می‌شود. لذا مواد خام از پرورش گیاهان بدست می‌آید و ۸۵٪ هزینه تولید بیودیزل برای تولید ماده خام است. یک مدل برای تخمین هزینه تولید بیودیزل توسعه یافته است. این مدل قابل تغییر می‌تواند اصلاح شود با برآورد کردن تأثیرات سرمایه و هزینه‌های تولید متغیر حاصل از مواد خام، تغییرات موجود در نوع ماده خام به کار گرفته شده، در مقدار گلیسرول تولیدی و تغییر در فرایند شیمیایی و تکنولوژی [۱۵]. مطابق با مواد خام اولیه و تکنولوژی مورد استفاده، مزیت‌های در بین بیودیزل تولیدی از نسل‌های اول و دوم وجود دارد. بیودیزل در نسل اول به تولید

منابع تجدیدپذیر و بیومس‌ها که شامل مواد اولیه خام هستند، به عنوان منبع انرژی تلقی می‌شوند. روغن‌های گیاهی چربی‌های حیوانی به عنوان منابع تامین انرژی سبز هستند. با توجه به نیاز مصرف چربی‌ها: در غذا تا ۸۰٪، دانه تا ۵٪ و کاربردهای صنعتی تا ۱۵٪ برای مثال: در داروها، سورفکتانت‌ها، گریس‌ها و لذا سهم استفاده بیوسوخت‌ها کم است و هزینه بالایی دارند. در طول سال‌های اخیر تولید بیودیزل از چربی‌های خوراکی به دلیل بالا بودن هزینه اولیه و داشتن رقابت غذایی ممنوع شده است. قدیمًا، پالایش کامل روغن‌های گیاهی و چربی‌ها برای تولید بیودیزل استفاده می‌شد؛ برای مثال در اروپا از دانه‌های روغنی زیر استفاده می‌شد: در آمریکای شمالی و جنوبی از روغن سویا؛ در آسیای جنوبی از روغن پالم استفاده می‌شد. به دلیل اینکه نزدیک ۸۵٪ از کل هزینه تولیدات ناشی از هزینه مواد خام اولیه می‌شد، بررسی و تحقیق بر روی انتخاب مواد جدیدی که رقابتی از لحاظ تامین نداشتند، آغاز یافت. استفاده از روغن‌های گیاهی و چربی حیوانی و دیگر مشتقات آن به عنوان سوخت دیزل نزدیک صد سال است که قدمت دارد. اما مشکل آن‌ها در ایجاد مساله رقابت با مواد غذایی مورد نیاز انسان‌هاست و لذا با توجه به اینکه در زمان گذشته مساله افزایش جمعیت یک مشکل تهدید کننده نبود، لذا این موضوع از اهمیت بالایی برخوردار نبود، اما در عصر حاضر توجه به منابع اولیه غیر خوراکی همچون روغن پسماند دارای اهمیت بالایی است. مخترع موتور دیزل، اودولف دیزل با استفاده از روغن بادام موتور خود را به کار انداخت و او مقرر کرد که روغن‌های گیاهی توان لازم برای موتور را فراهم می‌سازند. [۹ و ۱۰]. هر چند که استفاده از روغن‌های گیاهی قابل استفاده است، اما استفاده از آن‌ها سبب پایین آمدن عملکرد آتمیزه کردن در انژکتور می‌گردد و به طور عمده در سیستم انژکتور ته‌نشین شده و در سیلندرها سبب مشکلات معینی می‌شود. در این راستا کاهش ویسکوزیته، چاچون [۱۱]، ترکیب اسیدهای چرب و گلیسرول استر از روغن پالم را به استرها تبدیل کرد، این کار در حضور اتیل الکل و کاتالیزور اسیدی صورت گرفت. عبارت بیودیزل برای اولین بار در سال ۱۹۸۸، توسط وانگ [۱۲]، استفاده شد و سپس تا سال ۱۹۹۱ ادامه یافت [۱۳]. اولین کارخانه تولید بیودیزل در سال ۱۹۸۷ در سیلوربرگ اتریش، با تلاش تحقیقاتی دانشگاه گریز بوسیله‌ی پروف میتل بچ، احداث شد. از سال ۱۹۹۰ تولید بیودیزل در اروپا به شدت افزایش یافته است، بطوری که این ظرفیت در سال ۲۰۰۹ نزدیک نه میلیون تن در هر سال است (شکل ۱).



شکل ۱. مروری بر بیودیزل تولیدی در جهان [۱۴]

طبق بررسی‌های صورت گرفته ملاحظه می‌شود که افزایش تولید بیودیزل (شکل ۱) با استفاده از منابع خوراکی سبب ایجاد مشکلات متعدد رقابتی با

(FAAE)، با استفاده از روش مرسوم ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور قلیایی می‌پردازد که از تصفیه روغن‌های گیاهی خوراکی و چربی‌های حیوانی بدست می‌آید [۱۶]. بیودیزل در نسل دوم از متیل استر اسیدهای چرب (FAME)، یا دیگر استرها با منابعی که روغن‌های خوراکی دارند و بیشتر در تکنولوژی‌های دیگر بکار می‌روند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این نشان می‌دهد که این منابع در رقابت با تولید مواد غذایی (دانه یا غذا) نیستند و این می‌تواند بر پایداری و اصولی بودن استفاده از نسل دوم بیافزاید. سوخت‌های زیستی که از چربی‌ها، روغن‌ها و لیپیدها بدست می‌آید به سه طریق می‌توانند به کار گرفته شوند: (۱) در تولید حرارت و توان (CHP)، (۲) در موتورهای ساکن دیزلی و (۳) در موتورهای دیزلی سبک؛ که با استفاده از هیدرات‌های موجود در روغن‌ها و چربی‌ها به تولید آلکان‌های خطی، پروپان، CO، CO₂ و آب منجر شود.

۲.۱. رفتار مواد خام پیش از تولید بیودیزل:

بیشتر روغن‌ها و چربی‌ها پس از عصاره‌گیری (عصاره‌گیری تحت فشار، با حلال، ترکیبی از این دو روش اندوخته می‌شوند) برای تولید بیودیزل مناسب نیستند، در دستگاه‌های بزرگ پیوسته، معمولاً از شیوه ترانس استریفیکاسیون قلیایی استفاده می‌شود. تولیدات نامطلوب فاقد ترکیبات تیرسیلیلیگلیسرول اسیدی مانند: اسیدهای چرب فرار (FFAs)، فسفولیپیدها، تولیدات اکسیداسیونی، فلزات، پسماندهای پروتئین و کربوهیدرات، موم، رطوبت و مواد غیر ارگانیک هستند. دو روش برای خالص سازی استفاده می‌شود (خالص سازی فیزیکی و شیمیایی) که به متادولوژی جدایش اسیدهای چرب آزاد (FFA) منسوب است. در این دو خالص سازی (تصفیه)، در مرحله اول طی فرآیندی بدون اضافه کردن ماده‌ای شیمیایی، فسفولیپیدهای هیدراته بوسیله‌ی آب جدا می‌شوند و ترکیبات غیرهیدراته به وسیله‌ی اسید سیتریک یا فسفوریک جدا شده و دور انداخته می‌شوند.

اضافه کردن مواد آزمیمی برای زمانی که میزان ضایعات کمتر است، روش مناسبی است. در فرآیند شیمیایی اسیدهای چرب فرار به کمک خنثی سازی با NaOH، از صابون جدا می‌شوند. در تصفیه فیزیکی، اسیدهای چرب فرار به وسیله‌ی جدا کردن مکانیکی صورت می‌گیرد. تصفیه شیمیایی با استفاده از مقدار زیادی آب و صابون سازی، این اسیدهای چرب را تولید می‌کند و از لحاظ محیط زیستی توصیه نمی‌شود. بعلاوه این روش در مرحله جداسازی لایه‌های صابون، بطور قابل ملاحظه‌ای از مقدار چربی‌ها را کاهش می‌دهد. همیشه ۸۵٪ هزینه تولید بیودیزل مربوط به مواد خام اولیه است، که باید آن را کاهش داد. در مرحله دیگر شست و شوی شیمیایی (جذب سطحی با سیلیکا و مواد رسی فعال) می‌تواند برای رنگ روغن‌ها یا حذف آلاینده‌های (کلسیم، آهن، مس، مقدار ناچیزی صابون و فسفولیپیدها) ضروری باشد.

به تفصیل تصفیه روغن‌های گیاهی و چربی‌ها توسط برین و همکاران [۱۹]، بیان شده است. یک تکنولوژی تصفیه مواد خام که امکان جایگزینی با روش‌های مرسوم را دارد فرآیند Ambersep B19 است که توسط داو توسعه یافته است. پروتئین‌ها و پلی ساکاریدهای تولید شده، در این روش مقادیر ناچیزی از فسفولیپیدها و صابون‌ها جدا می‌شوند. با انجام تصفیه در یک مرحله، زمان نگهداری اسیدهای چرب فرار از استریفیکاسیون مواد خام اولیه با استفاده از روش Ambersep B20 طولانی می‌گردد.

۲. تکنولوژی‌های تولید بیودیزل:

روش‌های بسیار زیادی و الگوهای متعددی برای تولید بیودیزل مطرح شده است یک مرور کلی توسط متیل بیج [۸] و ریچیمدت، متیل بیج [۵] و آمتا و همکاران [۲۰]، صورت گرفته است. کاتالیزورهای اسیدی برای ترانس استریفیکاسیون در صنعت کاربرد ندارند. هرچند به ندرت در ترکیب با ترانس استریفیکاسیون قلیایی و کاتالیست‌های هموزئوس و هتروژنوز استفاده می‌شوند.

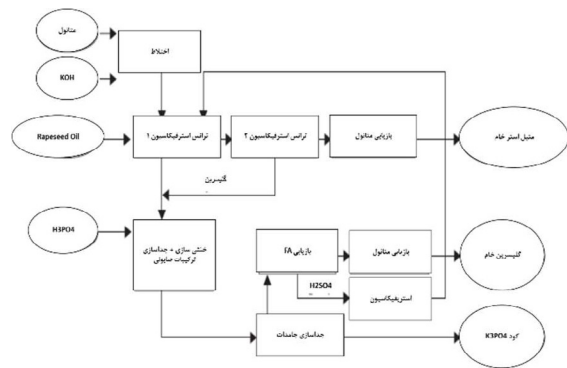
بیودیزل فقط زمانی می‌تواند جنبه تجاری داشته باشد و فروخته شود، که استانداردهای EN14214:2009 (EN) یا ASTM D6751 (USA) را رعایت کند. بعضی از این پارامترها با توجه به وجود مواد خام متعدد، بسیار سخت محاسبه می‌شوند. استفاده از پیش تصفیه کننده‌ها و یا روش‌های خالص سازی نهایی، ضمانت رسیدن به بیودیزل استاندارد را فراهم می‌کند (جدول ۱).

جدول ۱. استاندارد بیودیزل طبق EN14214:2009 (EN)

EN14214			
مواد	واحد	کمترین حد	بیشترین حد
FAME content	%	۹۶.۵	-
Density	Kg/m ²	۸۶۰	۹۰۰
Viscosity	mm ² /s	۳.۵	۵
Flash Point	°C	۱۰۱	-
Sulfur content	mg/kg	-	۱۰
Cetane number	-	۵۱	-
Sulfated ash content	%	-	۰.۰۲
Water content	mg/kg	-	۵۰۰
Total contamination	mg/kg	-	۲۴
Oxidation stability	hours	۶	-
Acid value	mg KOH/g	-	۰.۵۰
Lodine value	g Iodine/100g	-	۱۲۰

بیودیزل قابلیت مخلوط شدن با دیزل را در هر مقداری دارد، برای مثال B5، B20 و غیره. رابطه‌ای برای درصد بیودیزل در دیزل وجود دارد. ترکیب بیودیزل تا ۲۰٪ می‌تواند بدون تغییری در ساختار موتور استفاده شود. ترکیب بیشتر از این مقدار نیازمند اصلاحاتی در ساختار موتور دارد. خواص حلالیت استرها در روی سایش مصالح نیز موثر است. در مقایسه بین بیودیزل و دیزل تفاوت‌هایی به شرح ذیل مشاهده می‌شود [۱۷ و ۱۸]: (۱) عدد ستان بیودیزل برای سویا و دانه‌های روغنی کمی پایین است. عدد ستان استرها مرتبط است با نقطه جوش آن‌ها. عدد ستان برای روغن پالم و روغن‌های حیوانی بسیار بالاتر است. (۲) گرمای حاصل از احتراق بیودیزل ۱۳٪ پایین‌تر از دیزل (DF2) است. هرچند دانسیته برای بیودیزل بالاترست، تفاوت در حجم بین این دو برابر ۸٪ بیان شده است. (۳) ویسکوزیته بیودیزل دو برابر بیش‌تر است. (۴) نقطه ابری شدن بیودیزل (CP) و نقطه (CFPP) بیشتر است. (۵) بیودیزل چون حاوی اکسیژن است، پاک‌تر می‌سوزد. (۶) بیودیزل دارای چربی زیاد است لذا در مقدار سوخت‌های گوگردی نیز صرفه جویی می‌شود. (۷) بیودیزل دارای





شکل ۴. فرآیندهای تولید بیودیزل مطابق با [۲۳ و ۶]

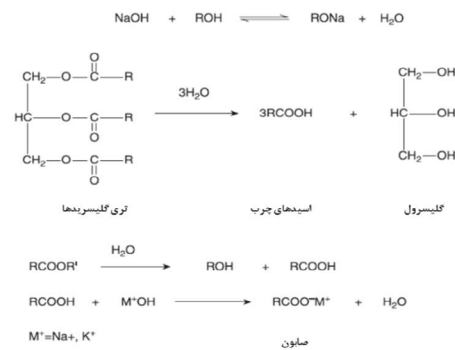
در فرآیند کاتالیزور قلیایی این نکته مهم است که مواد خام اولیه تا حد امکان فاقد آب باشند تا از هیدرولیز پایین اسیدهای چرب فرار پیشگیری کند. FFAS اسیدهای چرب فرار به استرها تبدیل نمی‌شوند اما به صابون تغییر شکل می‌یابند، چیزی که سبب این مشکلات می‌شود، جداسازی لایه‌های گلیسرول و آب شویی است که به شکل امولوسیون اتفاق می‌افتد. بنابراین اسیدهای چرب فرار، عامل بی‌اثری در تشکیل صابون هستند. یک ماده خام اولیه با مقدار اسید چرب فرار بالا، نیاز به مقدار کاتالیزور بالایی دارد. برای مقدار اسیدهای چرب فرار مقدار کاتالیزور کمتر از ۵٪، ترجیح داده می‌شود، زیرا بطور کامل توانایی تبدیل به بیودیزل را دارد. لایه‌های گلیسرولی جدا شده از بیودیزل حاوی متانول، کاتالیزور و صابون هاست [۲۴].

اضافه کردن اسید می‌تواند به جداسازی اسیدهای چرب فرار، تبخیر متانول و جداسازی نمک‌های سدیم و پتاسیم، در مراحل تصفیه کمک کند و سبب تشکیل گلیسرول خام می‌گردد. بیودیزل پس از این روندها خشک می‌شود و طی این کار، متانول اضافی آن نیز به روش تقطیر بازیابی می‌شود و آب باقی مانده در آن نیز حذف می‌شود. بیودیزل می‌تواند به روش ترانس استریفیکاسیون روغن در محل (in situ) تولید شود. در این روش نیازی به عصاره گیری از دانه‌های روغنی نیست. فاز جامد و مایع روغن در ارتباط با ماده خام اولیه است که ترکیب و همزه می‌شود. اشکال این فرآیند در تعیین کردن بیشترین مقدار متانول و بیشترین میزان کاتالیزور مورد استفاده است. به عبارت دیگر ترکیبات صابونی و حلال‌های دیگر نیازمند آب شویی دلنه‌ها هستند تا جدایش روغن را تضمین کنند و واکنش ترانس استریفیکاسیون را کامل تر نمایند [۲۵، ۲۶ و ۲۷]. مواد خام اولیه با مقدار اسید چرب فرار بالا می‌توانند طی عصاره‌گیری از اسیدهای چرب فرار و جداسازی لایه‌های گلیسرول در مراحل مختلف ترانس استریفیکاسیون، به بیودیزل تغییر شکل یابند. در کنار بیودیزل بخشی از متیل استرها نیز تبدیل به صابون می‌شوند. لایه‌های گلیسرول از اسیدهای چرب فرار جدا می‌شود. از فواید بازیابی الکل، فراهم کردن ماده اولیه برای استفاده مجدد، کاهش مواد باقی مانده از ترانس استریفیکاسیون و تشکیل امولوسیون است. از مضرات آن این است که مقدار کمی از اسیدهای چرب فرار به استرها تبدیل می‌شود و همچنین لایه‌های گلیسرولی (که پالایش آن‌ها اقتصادی نیست) دور انداخته می‌شوند (شکل ۵).

یک روش نوین دیگر در ترانس استریفیکاسیون عدم استفاده از کاتالیزور است، که البته در صنعت قابلیت استفاده مطلوبی ندارد. معیار بررسی صحت نتایج آزمایش‌های تولید بیودیزل در هر یک از مراحل روش میانگین مربعات خطا و استفاده از ضریب تبیین بود که به بررسی سطح معنی‌داری پرداخته است.

۱.۲. کاتالیزورهای هموژنیزی در تولید بیودیزل:

امروزه تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیزورهای هموژنیز قلیایی بیشتر قابلیت تجاری دارد. این واکنش با اضافه شدن هسته‌ای از آنیون آکسید به کربونیل صورت می‌گیرد، عملکرد زیر به وسیله‌ی جدا کردن آنیون گلیکروکسید اتفاق می‌افتد. کاتالیست‌های مورد استفاده شامل: سدیم، پتاسیم متوکسید و هیدروکسید هستند [۲۱]. از فواید استفاده از سدیم و پتاسیم متوکسید، این است که تشکیل آب نمی‌دهند و در آن‌ها صابونی شدن اتفاق نمی‌افتد. استفاده از هیدروکسید سبب تشکیل آب در مرحله هیدرولیز در تری گلیسریدها یا الکیل استرها می‌شود، همچنین تشکیل صابون نیز در کنار آن اتفاق می‌افتد (شکل ۳).



شکل ۳. شماتیک واکنش تشکیل صابون

کاتالیزورهای پتاسیم در مقایسه با کاتالیزورهای سدیم در جداسازی سریع (دانسیتته بالای لایه‌های گلیسرول) فازهای مختلف، مساعدتر هستند و تشکیل صابون کمتری دارند. بعلاوه نمک‌های ایجاد شده می‌توانند با استفاده از اسیدها خنثی شوند. در هر صورت ارزش پتاسیم، بیش‌تر است. بعلاوه، با اقتضا به این حقایق که در طول واکنش، گلیسرول جدا می‌شود (گلیسرول ثبات کم‌تری در روغن‌ها و بیودیزل دارد)، آب هم جدا می‌شود، جهت موازنه به سمت تولید و شکل گیری الکیل استر می‌رود. مطالعات سینتیکی فازهای متعدد نشان می‌دهد که تشکیل گلیسرید آهسته است، درحالی‌که مراحل بعدی سرعت بیشتری دارند [۲۲]. در حالت استاندارد ترانس استریفیکاسیون قلیایی در شرایط با نسبت مولی ۶:۱ متانول به روغن، با مقدار کاتالیزور در شرایط ۰.۱-۵.۵ درصد (بستگی به مقدار اسیدچرب فرار مواد خام دارد) و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. زمان‌های واکنش می‌تواند با استفاده از دو مرحله کردن تولید یا پیوسته کردن واکنش تولید و جداسازی گلیسرول، کاهش یابد. الگوی یک واکنش دو مرحله‌ای در شکل ۴ نمایش داده شده است. که از پتاسیم هیدروکسید به عنوان کاتالیزور استفاده شده است.

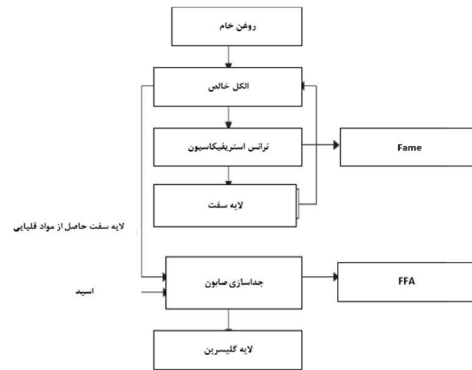


فشار بالا (۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵ بار) نیاز دارد، که می‌تواند بر روی نتایج تولیدات تغییراتی ایجاد کند (فرمالدهیدها و گلیسرول استرها). ۳ مواد خام محتویات لای ۵٪ را تولید می‌کنند، در حلالی که برای ترانس استریفیکاسیون اسیدی این مقدار در کمترین حالت ۱ تا ۵٪ است. ۴) در طول استریفیکاسیون آب تشکیل می‌شود که سبب هیدرولیز تری‌گلیسریدها در مقادیر کم می‌گردد. ۵) بیش‌تر کاتالیزورهای اسیدی (اسید سولفوریک) بسیار خورنده هستند و سبب کدر شدن بیودیزل تولیدی می‌شوند. شرایط اقتصادی بیش‌تر ایجاب می‌کند که برای نسبت مولی در ۱:۲۰ از متانول به روغن، از ۳٪ اسید سولفوریک در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد برای ۴۸ ساعت استفاده شود. یک مقایسه بین کاتالیزور اسیدی و حالت پایه در ترانس استریفیکاسیون اسیدی (با پتاسیم هیدروکسید و اسید سولفوریک) گزارش شده است [۳۷].

۳.۲. ترکیب استریفیکاسیون - ترانس استریفیکاسیون:

یک کاتالیزور اسیدی یا بازی در تولید اکیل استرهای تجمع یافته با استانداردهای بیودیزل EU و US موثر نیست، اگر روغن‌های خام، چربی‌ها و روغن‌های پسماند مورد استفاده باشند. بنابراین یک فرآیند ترکیبی با دو کاتالیزور اسید و قلیا در مرحله دوم واکنش نیاز است که تیمار اسیدی مواد صابونی و اسیدهای چرب فرار را به استرها تبدیل کنند [۳۱ و ۲۱]. در حالی که کاتالیزورهای قلیایی اسیل گلیسریدها را به استرها تبدیل کنند. یک فرآیند دوتایی در شکل (۷) توسط کاناک و جیرین [۱۵]، در سال ۲۰۰۳ توسعه یافته است. از یک راکتور ناپیوسته برای تولید بیودیزل از روغن خام سویا، گریس زرد (۹٪ اسید چرب فرار)، گریس قهوه‌ای (۴۰٪ اسید چرب فرار) استفاده شد. بیشترین اسید چرب مواد خام در ترانس استریفیکاسیون با متانول و پتاسیم هیدروکسید بدست آمد.

نرخ واکنش وابسته به تجمع متانول و افزایش آن است در صورتی که تجمع اسید سولفوریک‌های مورد استفاده بیشتر شود. در نرخ متانول به روغن ۴۰:۱ استفاده می‌شود برای مواد خام با مقدار اسید چرب فرار بالا در مقابل نرخ ۶:۱ برای کاتالیزورهای قلیایی استفاده می‌شود. جایگزینی متانول با اتانول، استریفیکاسیون اسیدها را سرعت می‌دهد. فرآیندهای مشابهی برای استفاده از ترکیب متانول به اتانول، توسط ایساریاکول و همکاران [۳۹]، توسعه یافته است. رفتار اسید چرب به محتوای روغن که شامل اسید استرها و مونو یا دی استرهای از اتیلن گلیسرول و گلیسرول است، در واکنش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور قلیایی بستگی دارد.

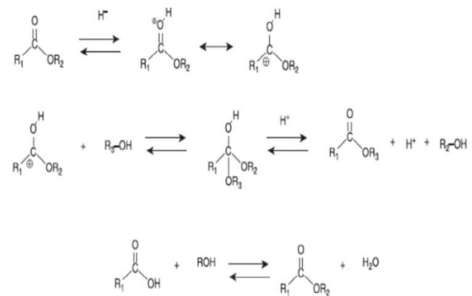


شکل ۵. شماتیک تصفیه الکل

اضافه کردن کمک حلالی مانند تتراهیدروفوران و متیل تی بوتیل اتر می‌تواند به افزایش حلالیت روغن در متانول در فرآیند ترانس استریفیکاسیون سرعت دهد [۲۸ و ۲۹]. دیگر پیشنهادی که در مراحل تولید بیودیزل می‌توان استفاده کرد، به کاربرد امواج ماکروویو [۳۰، ۳۱ و ۳۲] و همچنین بکار بردن امواج اولتراسونیک است [۳۳].

۲.۲. ترانس استریفیکاسیون و استریفیکاسیون اسیدی:

ترانس استریفیکاسیون می‌تواند در حضور کاتالیزورهای اسیدی قوی مانند: اسید سولفوریک، پی تونن سولفوریک، معمولاً برای مواد خام با اسیدهای چرب بالای ۵٪ اجرا شود (شکل ۶).



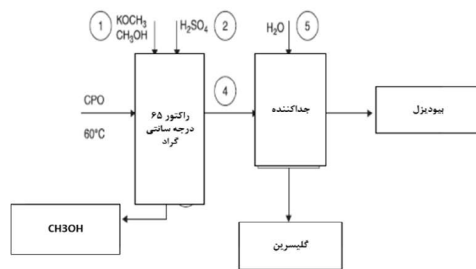
شکل ۶. استریفیکاسیون و ترانس استریفیکاسیون اسیدی

سینتیک واکنش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور اسیدی از روغن سرخ کردنی استفاده شده و روغن‌های پخته شده، توسط ژانگ [۳۴]، مطالعاتی صورت گرفته است. نسبت مولی روغن به متانول و دما فاکتورهای بیشتر معنی‌داری در نرخ تبدیل بودند. استفاده از متانول بیش‌تر، در نرخ روغن: متانول: اسید ۱:۲۴۵:۳۸ در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با نرخ ۱:۷۵:۱۰۹ در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، با استفاده از کاتالیزور کلسیم نرخ تبدیل را تا ۹۹٪ افزایش می‌دهد (این واکنش در ۴ ساعت انجام گرفته بود). هرچند در مقیاس بزرگ، استفاده از متانول زیاد، اقتصادی نیست. این گزارش شده بود توسط پسماند روغن پالم که توسط شرایط ترانس استریفیکاسیون اسیدی انجام گرفته بود [۳۵].

ترانس استریفیکاسیون اسیدی تعدادی مضرات زیر را نیز دارد: ۱) کاتالیزور اسیدی در مقایسه با کاتالیزور قلیایی در طول فرآیند ترانس استریفیکاسیون سرعت کمتری دارد [۳۶]. ۲) به سبب سرعت واکنش پایین، به دام‌های بالا و



بیودیزل با آب شست و شو داده می‌شود تا خالص گردد و سپس تحت دمای ۶۵ درجه سانتی گراد در خلا، خشک می‌گردد.



شکل ۸. نمایش شماتیک از فرایندهای تبدیل روغن پالم به بیودیزل [۴۱]

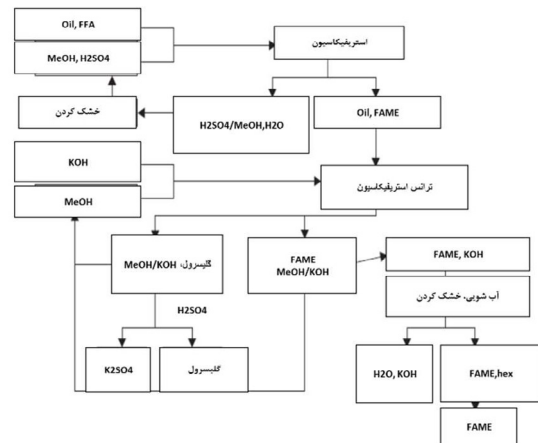
از فواید این فرایند این است که مواد خام در آن مورد پیش تصفیه برای تفکیک فسفولیپیدها، چسب‌ها، نشان‌هایی از کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها نیاز نیست قرار گیرند. در طول استریفیکاسیون و شرایط کاری اسید در ۶۵ درجه سانتی‌گراد، رنگ دلنه‌ها تجزیه می‌شوند و در لایه‌های حاوی آب آشکار می‌گردند. جداسازی گلیسرول و لایه‌های حاوی آب، وقتی که متوسط اسیدیته به صورت امولسیون درنیاید، آسان است. در طول استریفیکاسیون اسیدی اسیل گلیسرول‌های باقی‌مانده به متیل استراسید چرب تبدیل می‌شوند و لذا نرخ تبدیل و تولید بیودیزل افزایش می‌یابد [۴۲].

۳. کاتالیزورهای هتروژنیزی در تولید بیودیزل:

اگرچه کاتالیزورهای هموژنیز تجاری سازی شده‌اند و خیلی موثرند در فرایند تبدیل چربی‌ها به الکیل استرها، ولی تعدادی مضرات نیز دارند. کاتالیزور نمی‌تواند دوباره استفاده شود و لذا بعد از واکنش دور انداخته می‌شود. علاوه کاتالیزور باقی مانده‌ای که تحت چندین مرحله شیت و شو از بیودیزل خام جدا می‌شود، سبب افزایش هزینه‌های تولیدی و پیچیدگی تصفیه گلیسرول می‌شوند. اخیراً روش جدیدی برای تولید بیودیزل استفاده شده که در آن از کاتالیزورهای هتروژنیز برای تولید بیودیزل استفاده شده است [۴۳]. فرایند با استفاده از کاتالیزورهای هتروژنیز سبب ساده سازی و پایین آوردن تصفیه سازی بیودیزل و گلیسرول می‌شود. از فواید کاتالیزورهای هتروژنیز این است که به راحتی قابل اعمال به راکتور را دارند و از آن مهم تر قابلیت بازگردانی و استفاده مجدد را نیز دارند و لذا مسئولیت جداسازی گلیسرول و بیودیزل را آسان تر می‌کنند.

۱.۳. کاتالیزورهای قلیایی هتروژنیز:

کاتالیزورهای قلیایی هتروژنیز زیادی وجود دارد، اما به کرات از ماده قلیا، قلیایی خاکی و مواد نمکی استفاده می‌شود [۲۹]. کاتالیزورهای با پایه هتروژنیزی می‌توانند در رده بندی کاتالیزوری برونستید و لویس جای گیرد [۴۴]. کاتالیزورهای هتروژنیزی بر پایه برونستید، در گروه‌های اصلی آمونوم وجود دارند و تضمین می‌کنند که الکترون‌های سطحی را حملیت کنند و کاتالیست آنیون را در سطح ماده نگهدارند. در مقایسه با کاتالیزورهای هموژنیزی، روش‌های مورد استفاده برای هتروژنیز، نیز تا حدودی مشابه است و بیش‌تر واکنش‌ها در شرایط سخت زیر انجام می‌گیرد: (۱) دماهای بالای ۳۰۰



شکل ۷. تولید سوخت‌های زیستی از روغن‌های بازیافتی سرخ کردنی [۳۸]

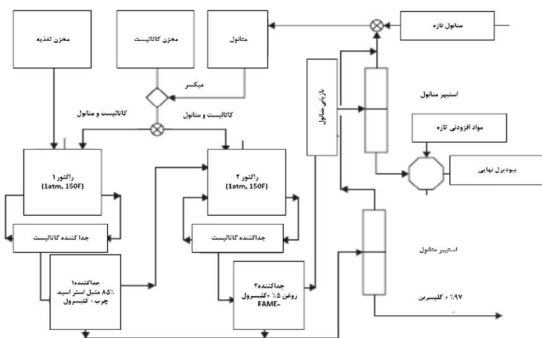
از مزایای این فرایند می‌توان به کوتاهی زمان واکنش به جهت پیوستگی جدایش آب و عدم تشکیل صابون در راکتور می‌توان اشاره کرد. از معایب آن نیز این است که از دو کاتالیزور اسیدی و قلیایی استفاده می‌شود، از طرفی مشکل دیگر در این است که برای خنثی سازی اسیدی که اضافه شده باید کاتالیزور قلیایی اضافه گردد، لذا دارای دو مرحله جداسازی است [۳۶]. مقرر کردند که استفاده از مواد اولیه شامل روغن خام و پسماند می‌تواند در مقایسه با سیر کامل پالایش روغن‌های گیاهی تا ۲۵٪ کاهش دهد [۴۰]. هرچند ژانگ و همکاران [۳۴]، گزارش کرده‌اند که این دیدگاه زیاد صحیح نیست.

فرایند قلیایی نیازمند سرمایه تا حدودی پایین و ثابتی است در صورتی که هزینه زیاد مربوط به مواد خام اولیه است. فرایند اسید- قلیا برای کارخانه هزینه پایینی دارد، هزینه مالیات را به جهت دریافت گواهی نامه سبز کاهش می‌دهد و این سبب کاهش شگفت انگیز در هزینه تولید بیودیزل می‌گردد. بر خلاف خاصیت خوردگی کاتالیزورهای اسیدی، اقتصادی ارزیابی می‌شوند. افزایش بیش از حد اسید، کاتالیزورهای قلیایی را در مقیاس وسیع بی‌اثر می‌کند. هردو واکنش در یک راکتور صورت می‌گیرند و سپس بدون هیچ واسطه‌ای جداسازی لایه‌ها اتفاق می‌افتد (شکل ۸). مراحل واکنش: (۱) خنثی سازی اسید چرب فرار و سپس ترانس استریفیکاسیون قلیایی، (۲) استریفیکاسیون اسیدی، (۳) تبخیر متانول، (۴) جداسازی لایه‌های گلیسرول و (۵) آب شویی بیودیزل.

شرایط واکنش: الف- برای ترانس استریفیکاسیون قلیایی: (۱) کاتالیزور ۰.۶٪ از KOCH₃ (۳۳٪ در متانول) + مقدار محاسبه شده از KOCH₃ برای خنثی سازی اسیدهای چرب فرار. (۲) متانول ۲۰٪، (۳) دما ۶۵ درجه سانتی‌گراد و (۴) زمان واکنش ۹۰ دقیقه. ب- برای استریفیکاسیون اسیدی: (۱) کاتالیزور ۲٪ اسید سولفوریک اسید+ محاسبات مقداری برای خنثی سازی KOCH₃ اضافی و جدایش مواد صابونی، (۲) دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد و (۳) زمان واکنش ۱۸۰ دقیقه. روغن تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود و سپس با ترکیب کاتالیزور قلیایی و متانول ترکیب می‌شود. بدون جداسازی گلیسرول مقدار اسیدسولفوریک محاسبه شده و اضافه می‌شود. پس از سه ساعت، فعالیت متانول متوقف می‌شود و بیودیزل خام به جداکننده گلیسرول منتقل می‌شود.



دستگاه‌ها در دما و فشار های مذکور، قابلیت استفاده با بهترین عملکرد را داشته باشد.



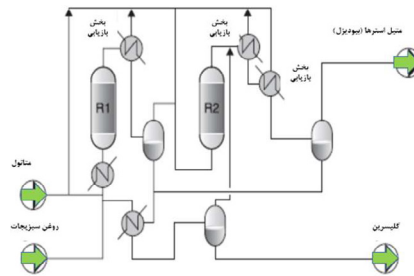
شکل ۱۰. دیاگرام فرآیند کاتالین [۴۷]

راکتور شامل قسمت‌های جداگانه‌ای است که با صفحه‌های شبکه بندی شده است. کاتالیزور در قسمت بالای صفحه ذخیره شده و جریان روغن در وسط آن است. کاتالیزور T300 یک کاتالیزور قطره‌ای است که می‌تواند با سدیم متوکسید مرسوم، به طور مستقیم جایگزین شود. بنابراین نیازی به بستر ثابت ندارد و نیازی نیست کاتالیزور برای مصرف به شکل پودر یا دانه دانه در آورده شود، بلکه می‌تواند به شکل مستقیم با روغن ترکیب شود و مصرف گردد. یک فیلتر جهت نگهداری کاتالیزور در راکتور استفاده شده است، لذا نیازی به آب‌شویی وجود ندارد. جریان فرآیند Catalin در شکل ۱۰ نمایش داده شده است.

۲.۳. کاتالیزورهای اسیدی هتروژنیز:

کاتالیزورهای اسیدی همزمان با استریفیکاسیون FFAs و TAGs انجام می‌گیرند. در این روش این امکان وجود دارد که از روغن‌های بی کیفیت به عنوان ماده اولیه استفاده شود، لذا این روش اقتصادی تر است و فرآیند انجام آن کم هزینه تر است [۴۰]. مکانیزم واکنش استفاده از ترانس استریفیکاسیون کاتالیزورهای اسیدی solid Bronsted، مشابه با فرآیند صورت گرفته برای کلتالیزورهای هموژنیزی است. این مکانیزم هم برای کلتالیزورهای هموژنیز و هم هتروژنیز صادق است [۴۸]. فعالیت‌ها به علت محدودیت‌های انتشار در منافذ زئولیت TAG های بزرگ، بطور قابل توجهی پایین است. در دماهای پایین عملکرد ترانس استریفیکاسیون پایین است و برای بدست آوردن نرخ واکنش بالا لازم است که دما تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یابد. هرچند بیشتر کاتالیزورهای اسید سولفونیک در این دماهای بالا پایدار نیستند و لذا از دماهای پایین ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود. استریفیکاسیون یک واکنش تعادلی است و می‌تواند تقریباً بطور کامل تشکیل استر بدهد، البته زمانی که پس از جداسازی آب خارج شود و متانول به عنوان افزودنی اضافه گردد [۴۹]. در فرایندهای صنعتی برای تبدیل FFAs (اسیدهای چرب فرار) به FAMES (متیل استر اسید چرب)، از کاتالیزور هتروژنیز استفاده می‌شود، که FACT (تکنولوژی تبدیل اسید چرب) به وسیله [۵۰]، شرح داده شده است. در فرایند به طور پیوسته چندین مرحله استریفیکاسیون مشارکت دارند، بطوری که کاتالیزور جامد در بستر ثابت راکتورها در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳.۵ بار با متانول بازیابی شده مداخله می‌کنند. مواد خام با

درجه سانتی‌گراد زمانی که از روش فوق بحرانی استفاده می‌شود، سبب می‌شود نرخ تبدیل تا ۹۰٪ بیشتر گردد. (۲) نسبت مولی متانول به روغن بالا ۱:۴۰-۱۵ (۳) زمان واکنش بالا (به جز در متانول فوق بحرانی یا ماکروپو) (۴) مقدار زیادی از کاتالیزور و (۵) تصفیه کاتالیزور از داخل بیودیزل. فرآیند صنعتی تولید بیودیزل با اعمال کاتالیزورهای هتروژنیزی (شکل ۹) توسط شرکت Axens biodiesel technology، با استفاده از یک دستگاه نوین تحت عنوان Esterfip-HTM در فرانسه صنعتی سازی شد؛ ظرفیت تولید بیودیزل این دستگاه ۱۶۰۰۰ تن در هر سال بود، به دنبال آن سپس یک دستگاه نیز در سال ۲۰۰۷ در سوئد راه اندازی شد.

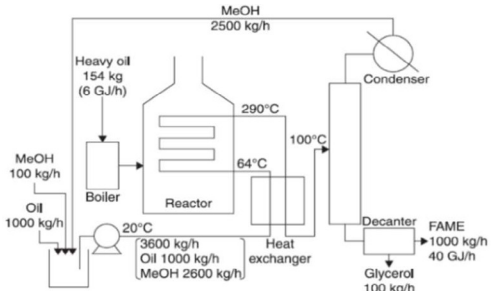


شکل ۹. دستگاه نوین تحت عنوان Esterfip-HTM [۴۵]

کاتالیزورهایی که استفاده می‌شدند عبارت از اکسیدهای Al, Zn بودند که تحت فرآیند ترانس استریفیکاسیون بدون از دست دادن هیچ کاتالیزوری کار می‌کردند. این واکنش در مقایسه با استفاده از کاتالیزورهای هموژنیز، در دما و فشار بالا انجام می‌گرفت و همچنین از متانول بیشتری استفاده می‌کرد. این متانول اضافی با استفاده از تبخیر جدا می‌شد و با متانول جدید به همراه هم در واکنش مورد استفاده مجدد قرار می‌گرفت. تبدیلات در دو مرحله موفقیت آمیز بدست آمد و جداسازی گلیسرول در طول واکنش صورت گرفت تا در مقدار مصرف متانول تعادل ایجاد گردد. بخش کاتالیزور شامل دو راکتور بستر ثابت است. آن قسمت از متانول اضافی که طی فرآیند تقطیر از استرها و گلیسرول حاصل می‌شود، در این راکتورها ذخیره می‌شود. خالص سازی بیودیزل شامل تبخیر متانول تحت شرایط خلا و خارج سازی گلیسرول از آن است [۴۶ و ۲۴]. از فواید این فرآیند می‌توان به تولید بیودیزل با کیفیت بالا، فاقد نمک و گلیسرول، عدم وجود مواد صابونی و فاقد مواد شیمیایی پرخطر اشاره کرد. این فرآیند می‌تواند به عنوان یک تکنولوژی سبز معرفی شود. در مقیاس نیمه صنعتی یک روش نوین برپایه استفاده از کاتالیزورهای هتروژنیز مطرح شد که در آن از Catalin به عنوان نانوذرات استفاده می‌شد. کاتالیزور مذکور از ترکیب organotrialkoxysilanes یا گونه‌های مختلف آلیونیک، هیدروفوبیک یا گروه‌های عاملی هیدروفیلیک که می‌توانستند بدون ظرفیت اثر گذارند، بکار گرفته شده بودند؛ برای مثال جاذب الکترواستاتیک، اثر متقابل هیدروفوبیک و غیره با کاتیون سورفکتانت cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) طی واکنش چگالش با tetraethoxysilane، کلتالیزور پایه‌ای را بدست می‌آورد. کلتالیزور catalin T300 یک کلتالیزور متفاوتی است که بیشتر به شکل جامد است و لازم است جهت به کارگیری آن یک بستر ثلثت و دما و فشار بالا ایجاد گردد. کلتالیزور T300 می‌تواند در



سانتی گراد و فشار ۴۳ مگاپاسکال، FAMES اشباع نشده تا حدی تجزیه شده و مقدارشان کاهش می‌یابد و از سوی دیگر ایزومری شدن واکنش‌ها در محل اتفاق می‌افتد. فقط ۲۰٪ از متیل لینولئیت پس از ۲۰ دقیقه بدست می‌آید و بطور متوسط شماره زنجیره‌های بلندی که تشکیل شده بودند، برابر ۲.۷ بود. هرچند ترانس استریفیکاسیون بر روی خواص نقطه پورپونت، بیودیزل نهایی بدست آمده تاثیر ندارد. اکسیداسیون واکنش با تشکیل هیدروپروکسیدها سبب، کاهش دانسیته و کاهش حرارت احتراقی می‌شود [۵۹]. افزودن N_2 نشان داد که در بهبود پایداری اکسیداسیونی و کاهش مقدار کل گلیسرول در موازنه واکنش ترانس استریفیکاسیون، نقش دارد [۶۰].



شکل ۱۱. جریان انرژی و مواد در حالت بدون کاتالیزوری و توسط راکتورهای در مقیاس بزرگ برپایه روش بخار متانول فوق بحرانی [۵۷]

دیگر پدیده‌ای که مشاهده شده است، تبدیل گلیسرول به مولکول‌های ریز و آب با استفاده از روش تولید بیودیزل فوق بحرانی در ۲۸۰ درجه و نرخ مولی متانول به روغن ۱۵:۲۰ است. آب با تری‌گلیسریدهای به شکل FFAS که طی یک واکنش استریفیکاسیون ساده تشکیل FAMES را داده‌اند، واکنش می‌دهد [۶۱]. از دیگر فرآورده‌های غیرکاتالیزوری، فرآیند کمک حلال BIOX است [۶۲]. بایوکس ترکیبی از استریفیکاسیون FFAS (در واکنش اول) و سپس ترانس استریفیکاسیون گلیسریدها (در واکنش دوم) است که با افزودن کمک حلال تتراهیدروفوران در دو مرحله صورت می‌گیرد [۲۹]، فاز اول فرآیند در فشار اتمسفر و دمای کنترل شده، برای مدت زمان ۱۰ دقیقه است. این واکنش با استفاده از مواد اولیه خام همانند روغن‌های پخت و پز و چربی‌های حیوانی به سرعت اتفاق می‌افتد [۶۳].

بعد از بررسی روش‌های مختلف تولید بیودیزل، ملاحظه می‌شود که برخی از این روش‌ها قابلیت صنعتی شدن را ندارند و لذا یا به دلیل هزینه بالا و یا به دلیل مواد اولیه پر هزینه مانند: کاتالیزورها و یا همچنین به دلیل طولانی کردن فرآیند جداسازی و تصفیه بیودیزل از محصولات جانبی این شرایط تولید در مقیاس بالا قابل اجرا نیست، بنابراین در ادامه به توضیح روش صنعتی برای تولید بیودیزل می‌پردازیم که به عنوان یکی از اهداف اصلی پژوهش می‌باشد.

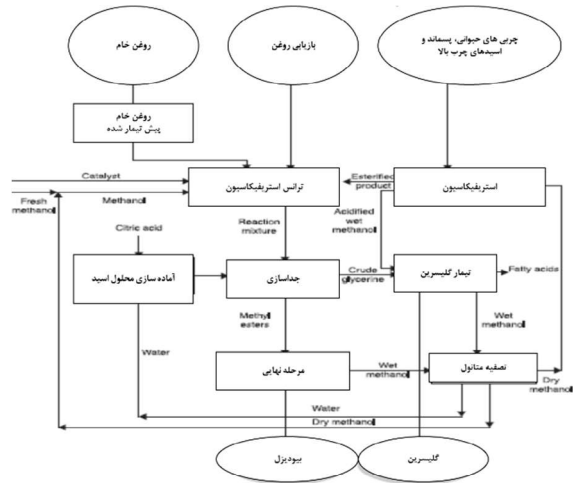
۴. تولید صنعتی بیودیزل و تاثیر تکنولوژی و فرآیند بر روی خصوصیات بیودیزل تولیدی

بیودیزل می‌تواند در اسکیل صنعتی به صورت‌های فرآورده‌های پیوسته و ناپیوسته تولید شود. سوپا (آمریکای لاتین)، تخم شلغم (اروپا) و پالم (جنوب آسیا) به عنوان محصولات روغنی مناسب و با ثبات جهت استفاده در فرآیند هستند [۱]. روغن‌های بازیافتی بهترین منبعی هستند که می‌توانند نرخ بالایی

اسیدیته بالا همانند چربی‌ها، روغن‌های استفاده شده آشپزخانه‌ای، اسید چرب تفکیک شده و بیشتر روغن‌های گیاهی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. استریفیکاسیون FFAS با استفاده از پسماند روغن‌های آشپزخانه‌ای بوسیله [۵۱]، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته بود. بیشترین نرخ تبدیل FFAS ۴۶٪ بدست آمده بود در شرایطی که از شبکه‌های یونی رزین A-15 در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد با ۲٪ کاتالیست استفاده شده بود؛ و در آن با افزایش دما و مقدار کاتالیزور، مقدار نرخ تبدیل از FFAS افزایش داشت.

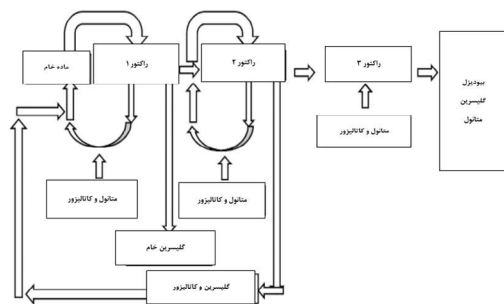
۳.۳. تولید بیودیزل بدون استفاده از کاتالیزور

تولید بیودیزل بدون استفاده از کاتالیزور دارای چندین مزایا در مقایسه با روش مرسوم تبدیل با استفاده از الکلز کاتالیزورهای قلیایی است. در فرآیندهای مرسوم FFAS و آب، با کاهش فعالیت کاتالیزور از هم جدا می‌شوند. بعلاوه رفتارهای واکنش ساده‌تر و اقتصادی می‌شوند و در تولید گلیسرین با خلوص بالا پیش قدم می‌شود. متانول فوق بحرانی برای ترانس استریفیکاسیون مستقیم (بدون کاتالیزور)، مورد استفاده قرار می‌گیرد. اولین آزمایش‌ها به وسیله ساکا و کوسدیانا [۵۲]، سپس به دنبال آن [۵۳]، [۵۴]، مادرس و همکاران [۵۵]، صورت گرفت. در این نوع آزمایشات، واکنش در یک مکانی تحت دمای ۳۵۰ الی ۴۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۴۵-۶۰ مگاپاسکال و برای زمان واکنش ۱۵-۷ دقیقه صورت گرفت و مقدار تبدیل به FAME برابر ۹۸٪ بدست آمد. بیشترین نرخ تبدیل در مقایسه با فرآورده‌های کاتالیزوری، در تشکیل مخلوط متانول / روغن در حالت تک مرحله‌ای با روش بحرانی است به جهت اینکه، دی الکتریک متانول در حالت فوق بحرانی به جای حالت دو فازی مرسوم، ثابت است. از دیگر فواید آن همچنین این است که FFAS را به متیل استرها تبدیل می‌کند بدون اینکه محتویات آب بر روی تبدیل تاثیری گذاشته باشد [۵۶]. نرخ تشکیل استرها برای TAGs بسیار بیشتر است. بدین طریق، متانول فوق بحرانی برای تبدیل روغن‌های پسماند و روغن‌های خام با محتویات FFA بالا، بسیار مناسب است. پارامترهایی که بر تشکیل استر در واکنش تاثیرگذارند شامل: دمای واکنش (نرخ تبدیل در ۳۵۰ درجه سانتی گراد نسبت به ۴۰۰ درجه سانتی گراد بیشتر است)، فشار، نرخ مولی، آب محتویات FFAS. نسبت مولی الکل به روغن به طور نرمال در محدوده ۱: ۴۰-۲۰ است. ترانس استریفیکاسیون متانول فوق بحرانی بدون استفاده از کاتالیزور، در راکتورهای استوانه‌ای از فولاد ضد زنگ (اوتوکلاو) صورت می‌گیرد. پس از هر پیاده سازی، جریان مکشی ترکیبات را به داخل ظرف جاری می‌سازد. تولیدات بدون کاتالیزوری از بیودیزل با استفاده از الکل فوق بحرانی گسترش یافته است. یک تکنولوژی با استفاده از بخار متانول فوق بحرانی بررسی و گزارش شده است. طی این روش، بخار به داخل روغن به جهت تولید FAMES، دمیده می‌شود؛ بخار متانول به وسیله چگاش به وجود می‌آید. این واکنش تحت شرایط با فشار اتمسفر انجام می‌گیرد، لذا طی این روش هزینه کاهش می‌یابد. دمای تعادلی بهینه واکنش توسط اشیکاوا و همکاران [۳۹]، بررسی شده است و نشان داده که هزینه تولید در مقایسه با فرآیند قلیایی مرسوم کمتر است (شکل ۱۱). از معایب بیودیزل تولیدی توسط روش فوق بحرانی از روغن‌ها با یک مجموعه‌ای از اسیدهای چرب فرار اشباع نشده، در وقوع تخریب حرارتی در واکنش‌هاست [۵۸]. در ۳۵۰ درجه



شکل ۱۲. تکنولوژی Desmet Ballestra، برای تولید بیودیزل

کیفیت استانداردها، خصوصیات سوخت و عملکرد بیودیزل تولیدی با ماهیت و کیفیت مواد خام، پیش رفتارها و مقدار کارایی واکنش ترانس استریفیکاسیون، تکنولوژی مورد استفاده و در نهایت مراحل رفتاری مرتبط است. مرورهای متعددی بر روی خصوصیات سوختی جدیدا گزارش شده است [۶۵ و ۶۶]. پیش رفتارها بر روی مواد خام و شرایط واکنش ترانس استریفیکاسیون در چندین پارامتر مانند مقدار استر، اسیدیته، مقدار گلیسیریدها، مقدار گلیسرول، ناخالصی کل، مقدار فلز، خاکستر و فسفرها تاثیرگذار است. وجود آب در مواد اولیه سبب کاهش مقدار استر و غیر فعال شدن کاتالیزور در راکتور می‌گردد. حضور FFAs می‌تواند تشکیل صابون را به سبب ترانس استریفیکاسیون غیر کافی و تفکیک پایین لایه‌های امولسیون، افزایش دهد. کاتالیزورهای ضعیف پس از واکنش به دلیل هیدرولیز و تشکیل صابون خنثی می‌شوند. مقدار استر می‌تواند به وسیله روش‌های زیر افزایش یابد: (۱) خشک کردن مواد خام برای جدا کردن آب، (۲) جداسازی FFAs با خنثی سازی و (۳) با فرآیندهای خالص سازی تکمیلی مانند: تقطیر، فیلتر کردن و جذب سطحی (شکل ۱۳).



شکل ۱۳. واحد ترانس استریفیکاسیون Desmet Ballestra

بدون جداسازی FFAs، شاخص اسیدیته بیودیزل نیز بالا می‌باشد، لذا نیازمند تصفیه کردن و یا استریفیکاسیون اسیدی است. همچنین تجمع مونو، دی و تری گلیسیریدهای برآمده از ترانس استریفیکاسیون ناکارآمد به جهت غیرفعال شدن کاتالیزور در حضور آب یا FFAs، زیاد می‌باشد. از دیگر دلایل آن نیز می‌توان به برگشت واکنش اشاره کرد، بطوری که گلیسرول با متیل استرها

از تری گلیسیریدها را در زمان کوتاه به استرها تبدیل کنند. تقریباً فقط متانول، به جهت هزینه اولیه کم و آسان بودن فرآیند تولید آن به کار گرفته می‌شود. بیشتر مرسوم است که از کاتالیزورهای NaOH، KOH و NaOCH₃ بین نسبت‌های ۰.۳٪ و ۱٪ بارگذاری و استفاده می‌شود. کارکرد دما بین ۶۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد است و نسبت مولی CH₃OH به روغن برابر ۶ به ۱ است. در فرآیند ناپیوسته، روغن همراه با کاتالیزور و متانول افزوده شده به داخل راکتور شارژ می‌شود. سپس همزنی صورت می‌گیرد تا ترکیبات واکنش یک شکل باشد، سپس برای یک مدت مواد بارگذاری ثابت می‌ماند و سپس سانتریفیوژ یا پمپ لایه‌های گلیسرول را از بیودیزل جدا می‌کند. به دنبال آن متانول نیز از لایه‌های استر و گلیسرول به وسیله تبخیر سریع، بازیابی می‌شود [۶۴]. استرها با اسید رقیق خنثی می‌شوند و تحت فشار خلا یا با آب شسته می‌شوند. گلیسرول خالص سازی شده که از FFAs جدا شده و پالایش گشته است، برای استفاده در دیگر مصارف استفاده می‌شود. در بیشتر مواقع فرآیندهای ناپیوسته در راکتورهای دو مرحله‌ای انجام می‌گیرند. یکی از این تکنولوژی‌ها، تکنولوژی لورجی (Lurgi) است، در این روش بیشتر گلیسرین‌ها در راکتور اول جداسازی می‌شود، و بطوری که با استریفیکاسیون ستون، متانول و گلیسرین اضافی نیز جدا می‌گردد. بیودیزل تولیدی سپس در راکتور دوم، در یک ستون شست و شو و جداسازی گلیسرین و متانول صورت می‌گیرد. بیودیزل تولیدی همچنین می‌تواند طی فرآیند پیوسته با استفاده از سیستم لوله‌دار همانند تکنولوژی تولید Desmet Ballestra، صورت گیرد. این تکنولوژی به وسیله تلفیقی از مواد خام پیش تیمار شده و ترانس استریفیکاسیون، شرح داده شده است. روغن‌های خام و چربی‌ها در ابتدا طبق استانداردها مورد بررسی کیفی قرار می‌گیرند و در صورتی که توسط استاندارد تایید شوند، با فرآیند ترانس استریفیکاسیون آماده می‌شوند. این روش برای پردازش همه‌ی رنج‌های مواد اولیه شامل: بیودیزل از مواد اولیه مرسوم (روغن‌های تخم شلغم، سویا، پالم و آفتابگردان)، همچنین دیگر مواد اولیه با کیفیت پایین (چربی حیوانی، روغن‌های سرخ کردنی استفاده شده، روغن جاتروفا و...) مجاز است. یک نوع دستگاه تولید بیودیزل Desmet Ballestra است، در شکل ۱۲، طرح کلی آن قابل مشاهده است. تکنولوژی Desmet Ballestra، تولید بیودیزل را در سه سری راکتور که تحت شرایط ملایم (دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر) کار می‌کنند، میسر می‌سازد. پیش از انجام مراحل فرآیند، مواد خام پیوسته طی یک حلقه به داخل راکتور ۱، همراه با متانول و کاتالیزور (NaOCH₃) تغذیه می‌شود. متانول در حد اعتدال و وابسته به نیاز استوکیومتری به آن اضافه می‌شود، تا ضمن اینکه درجه ترانس استریفیکاسیون را بالا می‌برد تشکیل صابون را نیز کاهش دهد. در حلقه راکتور ۱، در بخش انتهایی، قسمتی است که گلیسرین به طور پیوسته به داخل آن تغذیه می‌شود. قسمت روشن واکنش به حلقه‌ی راکتور ۲، که به آن متانول و کاتالیزور جدید اضافه می‌شود، سرریز می‌گردد. حلقه‌ی راکتور ۱ و ۲ مشابه است و در شرایط یکسان و یکنواخت به کار گرفته می‌شود. بخش روشنی که به حلقه‌ی دوم راکتور می‌رود، تقریباً همه‌ی آن تبدیل به بیودیزل شده است؛ در انتها این قسمت به سومین راکتور همزن دار (مخزن ایمنی) منتقل می‌شود و تبدیل نهایی در آنجا باقی می‌ماند (شکل ۱۲).



کند. این یکی از اهداف اصلی این تحقیق بود که با بررسی روش‌های مختلف تولید بیودیزل، روش پربازده، اقتصادی و قابل اجرا در مقیاس صنعتی را ارائه نماید که لذا طبق بررسی‌های صورت گرفته در این تحقیق ملاحظه شد که، بیودیزل اساساً در مقیاس صنعتی به وسیله‌ی روش ترانس استریفیکاسیون با کتالیزور هموژنیزی (همگن) باید تولید شود و با استفاده از کتالیزورهای هتروژنیزی، همچنین جداسازی گلیسرول و دیگر فرآیندهای پسا تیماری به آسانی صورت می‌گیرد، لذا این مزیت آن محسوب می‌شود و در مقایسه با دیگر پژوهش‌های صورت گرفته توسط متیل بیج [۸] و ریمچیمدت، متیل بیج [۵] و آمتا و همکاران [۲۰]، که از روش‌ها و الگوهای متعددی در مورد تولید بیودیزل انجام داده‌اند و تولید بیودیزل از پتانسیل پایینی برخوردار است و در مقیاس صنعتی قابلیت استفاده ندارند، ارجعیت دارد. همچنین در مقایسه با تحقیقات ساکا و کوسدایانا [۵۲]، سپس به دنبال آن [۵۳]، [۵۴]، مدارس و همکاران [۵۵]، که تولید بیودیزل را در شرایط بدون کتالیزور در یک شرایط دمایی و فشاری خیلی شدید انجام داده بودند، روش ارائه شده ترانس استریفیکاسیون قلیایی با کمک تکنولوژی Desmet Ballestra، در ارجعیت قرار داشت. تکنولوژی Desmet Ballestra، تولید بیودیزل را در سه سری راکتور که تحت شرایط ملایم (دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر) کار می‌کنند، میسر می‌سازد و می‌شود گفت که یکی از روش‌های صنعتی برای تولید بیودیزل است. هرچند فقط دو دستگاه تا به حال با استفاده از کتالیزورهای هتروژنیز قلیایی کار می‌کنند. روش‌های متعددی در مقیاس آزمایشگاهی اجرا شده است، که تولید بیودیزل با استفاده از روش آنزیمی نیز یکی از آن‌هاست. از فولید این تکنیک، همزمانی تبدیل FFAs و TAGs به FFAE است. هرچند قابلیت استفاده از روش آنزیمی تا به حال در مقیاس صنعتی بررسی نشده است. دیگر اصلاحات متعدد دیگری برای آسان نمودن واکنش و خودداری از اعمال پیش و پسا تیمار، پیشنهاد شده است. فرآیندهایی با استفاده از تکنیک حلال‌ها، ماکروبیو، میکرو راکتورها و دیگر موارد پیشنهاد شده‌اند، اما در مقیاس صنعتی عملی نشده‌اند. متانول مورد استفاده برای ترانس استریفیکاسیون بیودیزل از پتروشیمی تولید می‌شود. در راستای تجدیدپذیر نمودن کامل آن، اتانول می‌تواند استفاده شود. بیواتانول تولیدی از تخمیر، به نظر می‌رسد که روش مناسبی برای تکمیل سبز و تجدیدپذیری سوخت زیستی باشد. تا سال ۲۰۲۰ باید ۲۰٪ از سوخت‌های مورد استفاده از منابع تجدیدپذیر باشد، که بیودیزل یکی از مهمترین پیمان‌ها برای تکمیل نمودن این انتخاب‌ها و رسیدن به هدف می‌باشد.

اسید چرب در مقادیر پایین متانول واکنش دهد. مقادیر فلز، مواد معدنی، خاکستر می‌تواند به جهت جداسازی ناخالصی‌ها طی آبشویی با آب سنگین یا رفتارهای نامناسب مواد خام اولیه، بالا باشد. مقدار فسفر و سولفور در بیودیزل می‌تواند بالا باشد که این می‌تواند به خصوصیات ذاتی مواد خام یا نیاز به بهره ور کردن سیستم بازیافت یا پیش تیمار و نیاز به کنترل کردن باشد. بیودیزل مطابق با استانداردها بستگی به مواد خام مورد استفاده (مخصوصاً برای پارامترهای فیزیکی)، تکنولوژی/ فرآیندها / شرایط واکنشی (مخصوصاً برای پارامترهای فیزیکی) مورد استفاده و پسا تیمارها (که موجب بهبود کیفیت بیودیزل تولیدی می‌شود اما از طرف دیگر هزینه‌ها و فرآیندهای تولید، افزایش می‌یابد) دارد [۶۴].

۵. بحث و نتیجه‌گیری

بیودیزل یک سوخت جایگزین تجدیدپذیر و با ثبات نسبت به سوخت دیزل است. انتظار می‌رود که تا سال ۲۰۱۰، ۵.۷۵٪ باید از سوخت‌های زیستی استفاده شود که بیودیزل در راس آن‌ها قرار دارد. بیودیزل می‌تواند در ترکیب با دیزل استفاده شود، زمانی که حداکثر از ۲۰٪ بیودیزل استفاده شود، نیازی به تغییر در ساختار موتور نیست. در اروپا بیودیزل بیشتر در نرخ‌های ۴ تا ۷٪ ترکیب می‌شود. به عبارت دیگر برای بدست آوردن استانداردهای بیودیزل، تصفیه روغن‌ها و چربی‌ها باید از مواد اولیه مناسب استفاده شود. هرچند این سبب ایجاد رقابت بین مواد غذایی و نیازهای کاربردی می‌شود. بنابراین این عامل توجه به منابع دیگر را افزایش داده است تا بروز این مشکلات را کاهش دهد. بیودیزل می‌تواند از روغن‌ها و چربی‌های استفاده شده یا پسماند و دیگر منابعی که رقابت غذایی بوجود نمی‌آورند، فراهم شود. روغن‌های غیرخوراکی مانند جاتروفا و دیگر دانه‌های روغنی می‌تواند با استفاده از فرآیندهایی به بیودیزل تبدیل شوند. روغن گیاهی به عنوان مواد اولیه، پتانسیل بالایی برای توسعه در آینده نیز دارند. در میان این منابع اولیه، روغن پسماند تولیدی از غذاخوری‌ها و رستوران‌ها نیز از جمله مواد اولیه مهم برای تولید بیودیزل هستند که استفاده از آن‌ها علاوه بر کنترل مسائل زیست محیطی به کاهش هزینه اولیه و عدم ایجاد رقابت بین مواد اولیه در جهت تولید سوخت زیستی و فراهم کردن مواد غذایی می‌کند. لذا انتخاب این ماده توصیه می‌گردد. از سوی دیگر به دلیل کاهش ذخایر سوخت فسیلی و افزایش آلاینده‌های زیست محیطی افزایش تقاضا برای بیودیزل به عنوان سوخت زیستی بالاست و انتخاب روش مناسب برای تولید اقتصادی و پربازده بیودیزل می‌تواند ضمن مدیریت مشکلات مذکور و ایجاد اشتغال‌زایی به افزایش ارز آوری به کشور نیز کمک

۶- مراجع

- [1] Hama S, Hideo N and Kondo A. (2018), "How lipase technology contributes to evolution of biodiesel production using multiple feedstocks," *Current Opinion in Biotechnology*, 50: 57-64.
- [2] Knothe, G and Dunn, R. O. (2001), "Biofuels derived from vegetable oils and fats," in *Oleochemical Manufacture and Applications*, eds. F D Gunstone and R J Hamilton Sheffield Academic Press, UK, 106-63.
- [3] Knothe G, Krahl J and Van Gerpen J (2005), "The Biodiesel Handbook," AOCs Press Champaign, Illinois.
- [4] Demirbas A (2009), "Biofuels: securing the planet's future energy needs," Springer, Greenenergy and technology, 336, 71.
- [5] Mittelbach M (2009), "Process technologies for biodiesel production," in *Biofuels*, eds. W Soetart and E J Vandamme, John Wiley & Sons, UK, 77-93.
- [6] Mittelbach M and Koncar M (1994), "Process of Preparing Fatty Acid Alkyl Esters," *European Patent EP0708813B1*.
- [7] Van Hoed V, Zyaykina N, De Greyt W, Maes J and Verhe R (2008), "Identification and occurrence of steryl glucosides in



- [28] Boocock D G, Konar S K, Mao V, Lee C and Buligan S. (1998), "Fast formation of high-Purity methyl esters from vegetable oils," *Journal of the American Oil Chemists Society*, 75(9), 1167-72.
- [29] Tiwari V A, Rajesh M and Yadav S. (2018), "Biodiesel production in micro-reactors: A review," *Energy for Sustainable Development*, 43: 143-161.
- [30] Wyatt V T and Haas M J (2009), "Production of fatty acid methyl esters via the in situ transesterification of soybean oil in carbon dioxide-expanded methanol," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 1009-16.
- [31] Ding H, Ye W, Wang Y, Wang X, Li L, Liu D, Gui J, Song C and Ji N. (2017), "Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids," *Energy*, 144: 957-967.
- [32] Breccia A, Esposito B, Fratadocchi G B and Fini A (1999), "Reaction between methanol and commercial seed oils under microwave irradiation," *Journal of Microwave Power Electromagnetic Energy*, 34, 3-8.
- [33] Soragna F (2008), "Alternative routes to process low quality raw materials to produce biodiesel," Presentation at 3rd Annual Biofuel Meeting, October 28-30, Berlin, Germany.
- [34] Zhang Y, Dube M, McLean D and Kates M (2003), "Biodiesel production from waste cooking oil: 2 Economic assessment and sensitivity analyses," *Bioresource Technology*, 90, 229-40.
- [35] Al-Widyan M I and Al-Shyoukh A O (2002), "Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel," *Bioresource Technology*, 85(3): 253-6.
- [36] Canacki M and Van Gerpen J (1999), "Biodiesel production via acid catalysis," *Trans ASAE*, 42(5), 1203-10.
- [37] Nye M, Williamson T, Desphande S, Schrader J, Snively W and Yurkewich T (1983), "Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60, 1598-601.
- [38] Canacki M and Van Gerpen J (2003), "A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks," *Transactions of the ASAE*, 46(4), 945-54.
- [39] Issariyakul T, Kulkarni M G, Dalai A K and Bakhshi N N (2007), "Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system," *Fuel Processing Technology*, 88(5), 429-36.
- [40] Kirubakaran M, Mozhi Selvan A. (2017), "A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82: 390-401.
- [41] Verhe R, Van Hoed V, Echim C, Stevens C, De Greyt W and Kellens M (2008), "Production of biofuel from lipids and alternative resources," in *Biocatalysis and Bioenergy*, eds. C T Hou and S Jei-Fu, Wiley & Sons, UK, 185-94.
- [42] Verhe R, Echim C, Stevens C V, Van Hoed V, De Greyt W and Zyaykina N (2009), "Valorization of alternative lipid resources for bioenergy," *First International Conference on Renewable Resources and Biorefineries*, Ghent, June 10-12.
- [43] Di Serio M, Tesser R, Pengmei L and Santacesaria E (2008), "Heterogeneous catalyst for biodiesel production," *Energy & Fuels*, 22(1), 207-17.
- [44] Lotero E, Goodwin Y G, Bruce D, Suwannakaran K, Liu Y and Lopez D E (2006), "The catalysis of biodiesel synthesis," *Catalysis*, 19, 41-84.
- [45] www.amberlyst.com/biodieselsolutions.htm.
- [46] Bourmay L, Casanave D, Delfort B, Hillion G and Chodorge J A (2005), "New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants," *Catalysis Today*, International Conference on Gas-Fuel. 106(1-4), 190-2.
- [47] Catalin Inc. (2009), "A solid catalyst unlike the rest," *Biodiesel Magazine*, Edition from July.
- [48] Bonelli B, Cozzolino M, Tesser M, Di Serio M, Piumetti M, Garrone E and Santacesaria E (2007), "Study of the surface acidity of TiO₂/SiO₂ catalysts by means of FTIR measurements palm and soy biodiesel," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85, 701-9.
- [8] Mittelbach M and Remschmidt C (2004), *Biodiesel – The Comprehensive Handbook*, Karl Franzens University, Graz, Austria.
- [9] Mladenović N D, Kiss F, Škrbić B, Tomić M, Mičić R and Predojević Z. (2017), "Current state of the biodiesel production and the indigenous feedstock potential in Serbia," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81: 280-291.
- [10] Diesel R (1912), "The diesel oil-engine," *Engineering*, 93, 395-406.
- [11] Chavanne C G (1937), "Procédé de Transformation d'Huiles Vegetales en Vue de Leur Utilisation comme Carburants," *Belgian Patent 422 887*; *Chemical Abstract*, 32, 4313 (1938).
- [12] Vávra A, Hájek M, Skopal F. (2018), "Acceleration and simplification of separation by addition of inorganic acid in biodiesel production," *Journal of Cleaner Production*, 192: 390-395.
- [13] Bailer J. and De Hueber K (1991), "Determination of saponifiable glycerol in biodiesel," *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 340, 186, *Chemical Abstract*, 115, 73906 (1991).
- [14] Milke (2009), *Global Supply, Demand and Price Outlook of Oils & Fats*, 2nd International Congress on Biodiesel, Munich, Germany, 15-17 November.
- [15] Haas M J, McAloon A J, Yee W C and Foglia T A (2006), "A process model to estimate biodiesel production costs," *Bioresource Technology*, 97, 671-678.15
- [16] Gebremariam S N, Marchetti J M. (2018), "Economics of biodiesel production: Review," *Energy Conversion and Management*, 168: 74-84.
- [17] Shu Q, Tang G, Lesmana H, Zou L and Xiong D. (2017), "Preparation, characterization and application of a novel solid Brønsted acid catalyst SO₄²⁻/La³⁺/C for biodiesel production via esterification of oleic acid and methanol," *Renewable Energy*, 119: 253-261.
- [18] Hosseinzadeh Bandbafha H, Tabatabaei M, Aghbashloa M, Khanali M, Demirbas A. (2018), "A comprehensive review on the environmental impacts of diesel/biodiesel additives," *Energy Conversion and Management*, 174: 579-614.
- [19] O'Brien R, Farr W and Wan P (2000), "Introduction to Fats and Oils Technology," *AOCS Press*, Champaign, Illinois, 618.
- [20] Ambata I, Srivastava V and Sillanpää M. (2018), "Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 90: 356-369.
- [21] EeTang Z, Lim S, LingPang Y, ChyuanOng H and TeongLee K. (2018), "Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92: 235-253.
- [22] Mittelbach M and Trathnigg B (1990), "Kinetics of alkaline-catalyzed methanolysis of sunflower," *European Journal of Lipid Science and Technology*, 92(4), 145-8.
- [23] Gutsche B (1997), "Technology of methyl ester production and its application to biofuels," *Fett Lipid*, 99, 418-27.
- [24] Monteiro M R, Kugelmeier C L, SanaiottePinheiro R, OtávioBatalhad M and Silva Césare A. (2018), "Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88: 109-122.
- [25] Haas M J, Scott K M, Foglia T A and Marmer W N (2007), "The general applicability of in situ transesterification for the production of fatty acid esters from a variety of feedstocks," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(10), 963-70.
- [26] Georgogianni K G, Kontominas M G, Pomonis P J, Avlonitis D and Gergis V (2008), "Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel," *Energy Fuels*, 22(3), 2110-15.
- [27] Portnoff M A, Purta D A, Nasta M A, Zhang J and Pourarian F (2006), "Methods for producing biodiesel," *WO/2006/002087*.



- [58] Imakara H, Minami E, Hari S and Saka S (2008), "Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol," *Fuel*, 87, 1-6.
- [59] Demirbas A (2007), "Thermal degradation of fatty acids in biodiesel production by supercritical methanol," *Energy exploration & exploitation*, 25(1), 63-70.
- [60] Imakara H, Xin Y and Saka S (2009), "Effect of CO₂/N₂ addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production," *Fuel*, 88(7), 1329-32.
- [61] Aimareti N, Manuele D L, Mazzieri V M, Vera C R and Yori J C (2009), "Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel," *Energy and fuels*, 23: 1076-80.
- [62] www.axens.net, Esterfip-H™ A Breakthrough in Biodiesel Production.
- [63] Taherkhani M and Sadrameli S M. (2017), "An improvement and optimization study of biodiesel production from linseed via in-situ transesterification using a co-solvent," *Renewable Energy*, 119: 787-794.
- [64] Suarez P, Rubim Y and Alves M (2008), "New catalytic systems for vegetable oil transesterification based on tin compounds," in *Biocatalysis and Bioenergy*, eds. C T Hou and J F, Shaw, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 97-105.
- [65] Erhan S, Dunn R, Knothe G and Moser R (2008), "Fuel properties and performance of biodiesel," in *Biocatalysis and Bioenergy*, eds. C T Hou and J F Shaw, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 1-45.
- [66] Knothe G, Van Gerpen J and Krahl (2005), "Fuel properties," in *The Biodiesel Handbook Edition*, AOCS Press, Champaign, Illinois, 84-162.
- of CO and NH₃ adsorption," *Journal of catalysis*. 246(2), 293-300.
- [49] Ozgul-Yucel S and Turkay S (2002), "Variables affecting the yields of methyl esters derived from in situ esterification of rice bran oil," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79, 611-13.
- [50] Siler-Marinkovic S and Tomasevic A (1998), "Transesterification of sunflower oil in situ," *Fuel*, 77(12), 1389-91.
- [51] Cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resin," *Fuel*, 87, 1789-98.
- [52] Qian J, Wang F, Liu S and Yun Z (2008), "In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal," *Bioresource Technology*, 99(18), 9009-12.
- [53] Demirbas A (2002), "Diesel fuel from vegetable oil via transesterification and soap pyrolysis," *Energy Sources*, 24, 835-41.
- [54] Demirbas A (2003), "Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods," *A survey*," *Energy Conversion Management*, 44(13), 2093-109.
- [55] Madras G, Kolluru C and Kumar R (2004), "Synthesis of biodiesel in supercritical fluids," *Fuel*, 83(14-15), 2029-33.
- [56] Demirbas A (2008), "The importance of bioethanol and biodiesel from biomass," *Energy Sources, Part B*, 3, 177-85.
- [57] Ishikawa T, Yamazaki R, Inamoto S and Sagara Y (2005), "Economic assessment on practical application of non-catalytic alcoholysis for biodiesel fuel production," *Japan Journal of Food Engineering*, 6, 113-20.

