

Survey of calcium oxide as a heterogenous catalyst for biodiesel production from restaurant waste frying oil

Nadali Alavi¹ , Akbar Eslami¹ , Monire Majlessi Nasr² , Najme Masihi^{*3} 

1- Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- MSc, Environmental Health Engineering, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract

Background and Aims: Today, biodiesel is being produced and consumed worldwide as one of the main sources for replacing fossil fuels. The purpose of this study was to investigate the production of biodiesel from restaurants waste frying-oil using commercial calcium oxide as a heterogeneous catalyst.

Material and Methods: In this experimental study, commercial calcium oxide was activated by calcination at 750 °C for 5 hours in an electric furnace with a temperature rate of 10 °C /min. Operational parameters for the production of biodiesel in the presence of calcium oxide included weight percent of catalyst, molar ratio of methanol to oil, and reaction time, all were investigated at three levels. Also, the study was carried out ethically and there was no bias and confinement on the part of the researcher during the research process.

Results: Optimum conditions for the production of biodiesel in the presence of calcium oxide were obtained as the molar ratio of methanol to oil 12:1, the reaction time of 3 hours and the weight percent of catalyst 2 at 62 °C. Under obtained optimum conditions, the maximum production efficiency of biodiesel from waste frying oil of the restaurant was 95.5±1.22%.

Conclusion: The use of commercial calcium oxide showed a great efficiency in the production of biodiesel from waste frying oil of restaurants. Calcium oxide thus is considered to be a very effective catalyst in biodiesel production.

Keywords: Biofuel, Calcium Oxide, Waste frying oil, Reusability

Please Cite this article as: Alavi N, Eslami A , Majlessi Nasr M, Masihi N. Survey of calcium oxide as a heterogenous catalyst for biodiesel production from restaurant waste frying oil. Journal of Health in the Field. 2019; 7(3):1-11.

***Corresponding Author:** School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Email: najmehmasihi@yahoo.com

DOI: <https://doi.org/10.22037/jhf.v7i3.27804>

Received: 13 November 2019

Accepted: 6 March 2020

بررسی اکسید کلسیم به عنوان کاتالیست هتروژن برای تولید بیودیزل از پسماندهای روغن‌های سرخ کردنی رستوران

نادعلی علوی^۱ ID، اکبر اسلامی^۱ ID، منیره مجلسی نصر^۲ ID، نجمه مسیحی^{۳*} ID

۱- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
 ۲- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
 ۳- کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

زمینه و اهداف: امروزه سوخت بیودیزل به عنوان یکی از منابع اصلی برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی در حال تولید و مصرف در سراسر دنیا می‌باشد. هدف از این مطالعه بررسی تولید بیودیزل از پسماندهای روغن‌های سرخ کردنی رستوران با استفاده از اکسید کلسیم تجاری به عنوان کاتالیست هتروژن می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، اکسید کلسیم تجاری با روش کلسیناسیون در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت در کوره الکتریکی با نرخ دمایی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه فعال گردید. پارامترهای عملیاتی برای تولید بیودیزل در حضور اکسید کلسیم به عنوان کاتالیست هتروژن شامل درصد وزنی کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن و زمان واکنش در سه سطح بررسی گردید. همچنین در کلیه مراحل پژوهش موازین اخلاقی رعایت شد و هیچگونه دخل و تصرفی از جانب محقق در مراحل انجام پژوهش صورت نگرفت.

یافته‌ها: شرایط بهینه برای تولید بیودیزل، نسبت مولی متانول به روغن ۱۲/۱، زمان واکنش ۳ ساعت و درصد وزنی کاتالیست ۲ در دمای ۶۲ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است. تحت شرایط بهینه، حداکثر راندمان تولید بیودیزل از پسماندهای روغن‌های سرخ کردنی رستوران $95/5 \pm 1/22$ درصد به دست آمد.

نتیجه‌گیری: استفاده از اکسید کلسیم تجاری، راندمان بسیار بالایی برای تولید بیودیزل از پسماندهای روغن‌های سرخ کردنی رستوران از خود نشان داده است. اکسید کلسیم می‌تواند به عنوان کاتالیستی بسیار موثر برای تولید بیودیزل مورد استفاده قرار گیرد.

کلیدواژه‌ها: سوخت‌های زیستی، اکسید کلسیم، پسماندهای روغن‌های سرخ کردنی، استفاده مجدد.

*نویسنده مسئول: ایران، تهران، اوین، بلوار دانشجو، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت و ایمنی.

Email: najmehmasihi@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۸/۲۲

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۱۲/۱۶

مقدمه

در حال حاضر بخش اعظم انرژی مصرفی در جهان از سوخت‌های فسیلی مانند نفت، زغال‌سنگ و گاز طبیعی تامین می‌شود. سوخت‌های فسیلی تجدید ناپذیر بوده و در آینده این منابع سوختی به شدت کاهش پیدا خواهند کرد. بر اساس مطالعات صورت گرفته، تخمین زده شده است که تقاضا برای انرژی در جهان بین سال‌های ۲۰۱۰ تا ۲۰۳۰ حدود ۴۰٪ افزایش پیدا خواهد کرد. بنابراین در سال‌های اخیر مطالعه بر روی منابع جایگزین سوخت‌های فسیلی به ویژه منابع تجدیدپذیر اهمیت زیادی پیدا کرده است. در سال ۲۰۱۰ منابع تجدید پذیر در حدود ۱۶/۷٪ از کل مصرف انرژی جهانی بوده است که از این میزان در حدود ۸/۲٪ از منابع تجدیدپذیر مدرن مانند (برق آبی، باد، خورشید، ژئوترمال، سوخت‌های زیستی و بیومس) بوده است [۱،۲]. سوخت‌های زیستی و اشکال تجدیدپذیر انرژی به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی اهمیت زیادی پیدا کرده‌اند. بیودیزل یک سوخت تجدیدپذیر و پاک می‌باشد که به عنوان یکی از گزینه‌های جایگزین سوخت‌های فسیلی مطرح است. از جمله ویژگی‌هایی که باعث شده است، بیودیزل به عنوان یکی از جایگزین‌های اصلی سوخت‌های فسیلی اهمیت بسیاری پیدا کند. نقطه اشتعال و عدد ستان بالا، ویسکوزیته پایین، گرانی و بالا، تجدیدپذیر بودن و سازگاری با محیط زیست به علت انتشار مقدار کمتر مونوکسیدکربن و دی‌اکسیدسولفور می‌باشد [۳،۴]. بیودیزل به عنوان یک سوخت جایگزین سوخت‌های فسیلی که تجدیدپذیر می‌باشد، مخلوطی از استرهای مونو آلکیل زنجیره‌های اسیدهای چرب می‌باشد. بیودیزل به طور عمده از منابع بیولوژیکی که شامل تری گلیسریدها می‌باشند، تولید می‌شود. از جمله منابع تولید بیودیزل روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی، روغن‌های جلبکی، زائدات روغن‌های گیاهی، روغن‌های مصرفی سرخ شده و پخت و پز و دیگر زائدات روغنی می‌باشند [۵،۶]. یکی از موانع اصلی برای تجاری کردن سوخت بیودیزل، هزینه بالای تهیه مواد خام آن می‌باشد که تخمین زده شد که در حدود ۷۰-۸۵٪ از کل هزینه‌های تولید بیودیزل، هزینه مواد خام می‌باشد. استفاده از پسماندهای

روغن‌های مصرفی به جای روغن‌های مصرف نشده یکی از راه‌حل‌های کاربردی برای کاهش هزینه‌های تولید بیودیزل می‌باشد که این کار در حدود دو سوم هزینه‌های تولید بیودیزل را کاهش می‌دهد [۷،۸]. پسماندهای روغن‌های خوراکی به روغن‌هایی گفته می‌شود که بعد از استفاده برای پخت و پز و سرخ کردن دیگر قابلیت استفاده برای همان منظور را نداشته و عموماً زائد تلقی می‌شوند. در حجم زیاد، این زائدات روغنی بیش‌تر در مراکز تولید و فرآوری محصولات مصرف‌کننده روغن مانند (کارخانه‌های تولید چیپس و خلال سیب زمینی و برخی کارخانه‌های فرآوری خشکبار) و آشپزخانه‌های مراکز تجمع انسانی مانند (رستوران‌ها، هتل‌ها و کترینگ‌ها و اغذیه فروشی) تولید می‌گردند [۹،۱۰]. سالانه مقدار زیادی پسماندهای روغنی در سراسر جهان به خصوص در کشورهای توسعه یافته تولید می‌شوند. سازمان اطلاعات انرژی ایالات متحده، تولید روزانه حدود ۱۰۰ میلیون گالن پسماندهای روغن‌های خوراکی را در آمریکا برآورد کرد که حدود یک‌سوم از کل روغن‌ها و چربی‌های تولیدی در آمریکا می‌باشد. سرانه تولید پسماندهای روغنی در کانادا ۹ پوند در سال می‌باشد. در کشورهای اتحادیه اروپا تولید کلی روغن پسماند خوراکی ۷۰۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ تن در سال می‌باشد. بریتانیا بیش‌تر از ۲۰۰۰۰۰ تن در سال روغن پسماند خوراکی تولید می‌کند. در ایران، میزان تولید پسماندهای روغن‌های خوراکی رستوران‌ها در حدود ۱۹۹۵۰۳۶۳ کیلوگرم در سال برآورد شده است. این حجم تولید روغن‌های ضایعاتی، در صورت بهینه‌سازی فرایند تولید بیودیزل، می‌تواند به همان نسبت به سوخت بیودیزل تبدیل گردد [۱۱-۱۳]. در سال‌های اخیر، استفاده از روغن‌های پسماند خوراکی به عنوان مواد خام برای تولید بیودیزل بسیار رایج شده است. استفاده از پسماندهای روغن‌های خوراکی، می‌تواند مشکلات بهداشتی و زیست‌محیطی ناشی از کاربردهای غیرمجاز و دفع غیراصولی این روغن‌ها را برطرف سازد [۱۴]. تولید بیودیزل از مواد اولیه‌ای که حاوی تری‌گلیسرید می‌باشند از طریق فرایند ترانس استریفیکاسیون که در شکل شماره ۱ نشان داده شد، در حضور کاتالیست انجام می‌شود. از جمله کاتالیست‌هایی که برای تولید بیودیزل استفاده

داده‌اند. این کاتالیست در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد فعال شده است. در شرایطی که درصد وزنی کاتالیست ۵ درصد، نسبت مولی متانول به روغن ۹/۱، دمای واکنش ۶۵ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۳۰ دقیقه بوده است، راندمان ۹۸/۳۱٪ به دست آمده است [۲۱].

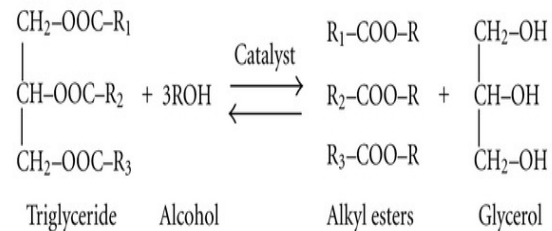
هدف از انجام این مطالعه، بررسی امکان تولید بیودیزل از پسماندهای روغن‌های سرخ کردنی رستوران با استفاده از اکسید کلسیم تجاری به عنوان کاتالیست هتروژن و امکان بازیابی و استفاده مجدد از این ماده به عنوان کاتالیست هتروژن می‌باشد. در این مطالعه پارامترهای مهم در فرایند ترانس استریفیکاسیون، یعنی نسبت مولی متانول به روغن، زمان واکنش و درصد وزنی کاتالیست، بررسی شده و شرایط بهینه برای حداکثر راندمان تولید بیودیزل ارزیابی شده است. با توجه به اینکه یکی از پارامترهای تاثیرگذار در استفاده از کاتالیست‌های هتروژن در مقیاس صنعتی، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از آن می‌باشد، این پارامتر نیز بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

مواد

پسماندهای روغن‌های سرخ کردنی از بوفه یک بیمارستان محلی جمع آوری شده است. اکسید کلسیم تجاری خریداری شده از شرکت مرک به عنوان کاتالیست هتروژن استفاده گردید. متانول ۹۹٪، پتاسیم هیدروکسید، فنول فتالین، الکل ۲-پروپانول از شرکت مرک استفاده شده است. هم‌چنین از متیل هپتادکانوات به عنوان اینترنال استاندارد و از n-هپتان به عنوان حلال دستگاه GC استفاده گردید. دستگاه گازکروماتوگرافی (GC-FID)، PerkinElmer - clarus 580 ساخت کشور ایالت متحده آمریکا با مشخصات منطبق بر استاندارد BS EN 14103 جهت آنالیز بیودیزل تولیدی به کار گرفته شده است. در کلیه مراحل پژوهش، موازین اخلاقی رعایت شد و هیچ‌گونه دخل و تصرفی از جانب محقق در مراحل انجام پژوهش صورت نگرفت.

می‌شود، کاتالیست‌های هموزنی، هتروژنی و کاتالیست‌های آنزیمی می‌باشند [۱۵].



شکل ۱- فرایند ترانس استریفیکاسیون
Figure 1- Transesterification process

کاتالیست‌های هموزنی نسبت به اسیدهای چرب آزاد حساس هستند و منجر به تولید کف می‌شوند. همچنین کاتالیست‌های آنزیمی، واکنش‌پذیری کمی دارند و هنگامی که از الکل به عنوان گیرنده آلکیل استفاده می‌شود، غیرفعال می‌گردند. بنابراین استفاده از کاتالیست‌های هتروژنی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۶]. در بین تمام کاتالیزورهای ناهمگن، کاتالیزور اکسید کلسیم (CaO) با توجه به مزایای آن توجه زیادی را به خود جلب کرده است؛ از جمله مزایای آن شرایط تعادلی واکنشی، غیرسمی بودن، خاصیت قلیایی بالا، مقرون به صرفه بودن، تاثیر کم‌تر بر محیط زیست، راندمان بالای تولید بیودیزل و حلالیت کم در بیودیزل می‌باشند. از جمله کاتالیست‌های هتروژنی اکسیدهای فلزی قلیایی خاکی، زئولیت‌های پایه، ارتوسیلیکات لیتیم، خاکستر پوسته برنج و هیدروکسیدهای کلسینه شده می‌باشند [۱۷-۱۹]. Tang و همکاران در سال ۲۰۱۳، مطالعه‌ای با عنوان تولید بیودیزل از روغن گیاهی با استفاده از اکسید کلسیم اصلاح شده به عنوان کاتالیست پایه انجام داده‌اند. حداکثر راندمان ۹۹/۵٪ در حضور این ماده به عنوان کاتالیست، در شرایطی به دست آمده است که نسبت مولی متانول به روغن ۱۵/۱، زمان واکنش ۳ ساعت، دمای واکنش ۶۵ درجه سانتی‌گراد و درصد وزنی کاتالیست ۵ بوده است. اکسید کلسیم در این مطالعه در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت، فعال گردیده بود [۲۰]. Li و همکاران، مطالعه‌ای تحت عنوان کاربرد اکسید کلسیم با استرانسیم به عنوان کاتالیست هتروژن ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل را در سال ۲۰۱۶ انجام

آماده سازی روغن

ابتدا به منظور حذف ناخالصی‌ها و زائدات غذایی از روغن، نمونه توسط کاغذ صافی واتمن، فیلتر شده است. در مرحله بعد جهت حذف آب و رطوبت از پسماندهای روغن، نمونه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت نیم‌ساعت پیش‌گرمایش شده است. اسیدیته روغن توسط روش تیتراسیون اندازه‌گیری شده است. حد مجاز عدد اسیدی روغن باید زیر 1 mg KOH/g باشد تا بتوان از آن به صورت مستقیم به عنوان خوراک اولیه برای تولید بیودیزل استفاده کرد. درصد آب و رطوبت نمونه‌ها توسط روش کارل-فیشر محاسبه شد. پروفیل اسید چرب روغن مورد استفاده توسط دستگاه گازکروماتوگرافی-جرمی ارزیابی و در جدول شماره ۱ آورده شد.

جدول ۱- ویژگی‌های روغن سرخ کردنی دورریز به عنوان خوراک اولیه

برای تولید بیودیزل

Table 1- Properties of waste frying oil as primary feedstock for biodiesel production

ویژگی	واحد	نتایج
میربستیک اسید(C ₁₄)	درصد وزنی (%)	۰/۳۴
پالمیتیک اسید(C ₁₆)	درصد وزنی (%)	۱۷/۱۰
پالمیتولئیک اسید(C _{16:1})	درصد وزنی (%)	۰/۱۵
استئاریک اسید(C _{16:1})	درصد وزنی (%)	۳/۶۲
اولئیک اسید(C _{18:0})	درصد وزنی (%)	۲۹/۶۶
لینولئیک اسید(C _{18:1})	درصد وزنی (%)	۳۶/۶۸
لینولئیک اسید(C _{18:2})	درصد وزنی (%)	۱۲/۴۵
اسیدیته روغن	میلی‌گرم هیدروکسیدپتلسیم بر گرم	۰/۳۹
درصد آب و رطوبت	درصد وزنی (%)	۰/۰۱

آماده سازی کاتالیست

در این مطالعه از اکسید کلسیم تجاری به عنوان کاتالیست هتروژن استفاده گردید. به منظور فعال‌سازی این ماده از فرایند کلسیناسیون استفاده گردید تا کربنات کلسیم و آهک هیدراته موجود در این ماده به اکسید کلسیم تبدیل گردند. برای کلسیناسیون این ماده ابتدا ماده توسط هاون پودر گردید و سپس اکسید کلسیم مورد

استفاده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت کلسینه شد.

تولید بیودیزل و روش آنالیز آن

فرایند ترانس استریفیکاسیون در یک ظرف سه دهانه ۵۰۰ میلی‌لیتری مجهز به هیتر، همزن مغناطیسی و کندانسور انجام شده است. ابتدا پسماند روغن سرخ کردنی فیلتر شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت گرم شده است. در ادامه ۱۰۰ گرم روغن سرخ کردنی تصفیه شده درون فلاسک ریخته شده است تا گرم شود، سپس مخلوط متانول و کاتالیست در نسبت‌های تعیین شده به ظرف واکنش اضافه شدند و ظرف واکنش در دمای ۶۲ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت با دورهمزن ۸۰۰ rpm هم زده شد. بعد از اتمام زمان واکنش، به منظور متوقف شدن واکنش، ظرف واکنش به سرعت در آب سرد قرار داده شد. بعد از کامل شدن واکنش ترانس استریفیکاسیون، محتوای ظرف واکنش به درون دکانتور منتقل شد تا ۲۴ ساعت ته‌نشین شود. بعد از ته‌نشینی دو فاز تشکیل شده است که فاز بالایی، واکنش شامل متیل‌استر یا بیودیزل تولیدی می‌باشد و فاز پایینی شامل گلیسرول بوده است. با توجه به بالاتر بودن دانسیته گلیسرول نسبت به متیل‌استر از روش ته‌نشینی استفاده گردید. بعد از این که دو فاز کاملاً تشکیل شد، متیل‌استر و گلیسرول از هم جدا شدند و متیل‌استر خالص سازی شد. به منظور خالص‌سازی متیل‌استر تولیدی باید متانول و ذرات باقی مانده کاتالیست از آن حذف شوند. متیل‌استر به مدت یک ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا متانول از آن جدا شود. به منظور حذف ناخالصی‌ها و ذرات کاتالیست، متیل‌استر در ۴۰۰۰ rpm به مدت ۳ دقیقه سانتریفیوژ شده است. برای تعیین محتوای متیل‌استر، اسیدهای چرب موجود در بیودیزل تولیدی و نیز درصد تبدیل روغن به بیودیزل از استاندارد BS EN 14103 استفاده گردید. دستگاه گازکروماتوگرافی مورد استفاده در این پژوهش ساخت شرکت Perkin Elmer با مدل Clarus 580 بود که مجهز به دتکتور FID و ستون بیودیزل شرکت Varian با مدل CP 9080 به طول ۳۰ متر، قطر داخلی

تجاری به عنوان کاتالیست تعداد نمونه‌ها به صورت زیر محاسبه گردید:

=تعداد آزمایشات برای اکسید کلسیم
تعداد بازیابی و استفاده مجدد + تعداد سطوح متغیرها × تعداد متغیرها
=تعداد آزمایشات نهایی برای اکسید کلسیم
۱۲ آزمایش نهایی = ۳ بار بازیابی و استفاده مجدد + ۳ × ۳
در مجموع برای اکسید کلسیم تعداد ۱۲ آزمایش به دست آمد.

یافته‌ها

نتایج آزمایشات انجام شده برای تولید بیودیزل در حضور اکسید کلسیم به عنوان کاتالیست هتروژن

برای بررسی تولید بیودیزل در حضور اکسید کلسیم به عنوان کاتالیست هتروژن سه پارامتر زمان واکنش، نسبت مولی متانول به روغن و درصد وزنی کاتالیست بررسی شد و شرایط بهینه برای تولید بیودیزل و حداکثر راندمان به دست آمده، که آزمایشات شماره یک تا نه مربوط به بررسی اثر پارامترها در سه سطح و آزمایشات شماره ده تا دوازده در رابطه با بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست می‌باشد و در جدول شماره ۲ آورده شد.

جدول ۲- نتایج آزمایشات انجام شده برای تولید بیودیزل

Table 2- Results of performance experiments for biodiesel production

شماره آزمایش	نسبت مولی متانول به روغن	درصدوزنی کاتالیست	زمان واکنش (ساعت)	راندمان محاسبه شده
۱	۱۲/۱	۱	۳	۷۸/۱۷
۲	۱۲/۱	۲	۳	۹۵/۰۱
۳	۱۲/۱	۴	۳	۷۸/۱۸
۴	۱۲/۱	۲	۱	۷۱/۰۹
۵	۱۲/۱	۲	۳	۹۴/۷۸
۶	۱۲/۱	۲	۵	۸۸/۹۷
۷	۹/۱	۳	۳	۸۰/۹۹
۸	۱۲/۱	۳	۳	۹۶/۷۲
۹	۱۵/۱	۳	۳	۸۸/۱۵
۱۰	۱۲/۱	۳	۳	۹۶/۷۲
۱۱	۱۲/۱	۳	۳	۹۴/۱۸
۱۲	۱۲/۱	۳	۳	۸۹/۸۸

۰/۳۲ میلی‌متر و ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ میکرون می‌باشد. محتوای متیل‌استر موجود در نمونه بیودیزل (C) با استفاده از رابطه زیر مطابق استاندارد BS EN 14103 محاسبه شد.

$$C = \frac{\sum A - A_{is}}{A_{is}} \times \frac{M_{is}}{M} \times 100$$

که در آن:

$\sum A$ = مجموع سطح زیر پیک مربوط به اسیدهای چرب C₆ تا C₂₄ $\mu V \cdot sec$

A_{is} = سطح زیر پیک متناظر با ایترنال استاندارد (متیل هپتا دکانوات)، $\mu V \cdot sec$

M_{is} = جرم ایترنال استاندارد استفاده شده (mg)

M = جرم نمونه بیودیزل (mg)

بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست

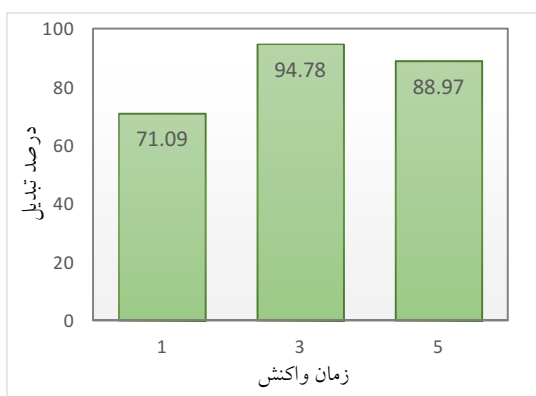
امکان استفاده مجدد از کاتالیست تا چند سیکل مورد بررسی قرار گرفته است. بعد از جداسازی کاتالیست توسط سانتریفیوژ از ران اول در شرایط بهینه مجدداً از کاتالیست استفاده شده است. به منظور حذف ناخالصی‌ها از سطح کاتالیست، ماده موردنظر وارد ظرف واکنش شده است و ۳۰ میلی‌لیتر متانول به آن اضافه شده است تا شسته شود. محتوای واکنش در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت هم زده شد تا متانول آن بخار شود و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد درون آون خشک گردید. سپس کاتالیست بازیابی شده برای سه سیکل در همان شرایط بهینه واکنش مورد استفاده قرار گرفت و راندمان تولید بیودیزل در حضور کاتالیست بازیابی شده برای سه سیکل اندازه‌گیری شده است.

روش نمونه‌گیری، حجم نمونه و روش محاسبه آن

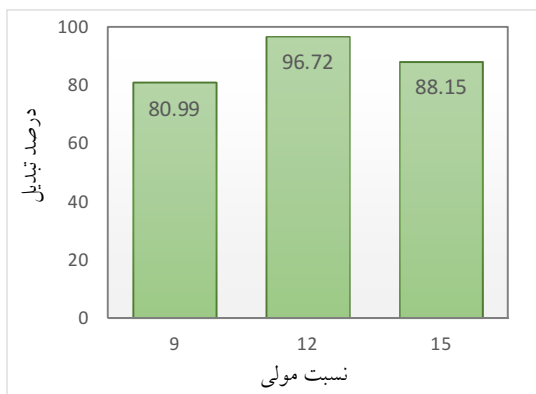
در این تحقیق به منظور برآورد تعداد نمونه از روش بهینه سازی مرحله ای استفاده گردید. پارامترهای مورد مطالعه در این تحقیق شامل زمان واکنش، نسبت مولی متانول به روغن و درصد وزنی کاتالیست می‌باشند. هر سه متغیر در سه سطح مورد بررسی قرار گرفته‌اند و کاتالیست مورد استفاده نیز برای سه سیکل، مورد بازیابی و استفاده مجدد قرار گرفت که برای اکسید کلسیم



شکل ۲- تاثیر درصد وزنی کاتالیست بر راندمان بیودیزل
Figure 2- Effect of weight percent of catalyst on biodiesel efficiency



شکل ۳- تاثیر زمان واکنش بر روی راندمان تولید بیودیزل
Figure 3- Effect of reaction time on biodiesel efficiency



شکل ۴- تاثیر نسبت مولی متانول به روغن بر تولید بیودیزل
Figure 4- Effect of molar ratio of methanol to oil on biodiesel efficiency

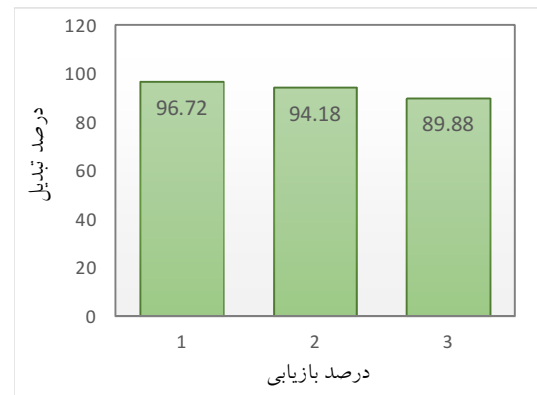
نتایج تاثیر پارامتر درصد وزنی کاتالیست بر راندمان تولید بیودیزل برای بررسی تاثیر درصد وزنی کاتالیست بر روی راندمان تولید بیودیزل، مقدار کاتالیست در سه سطح ۱، ۲ و ۴ درصد بررسی گردید. همان طور که در شکل شماره ۲ مشخص است، راندمان تولید بیودیزل با افزایش درصد وزنی کاتالیست تا ۲ درصد افزایش یافته است و در ادامه با افزایش درصد وزنی کاتالیست از ۲ به ۴ درصد، راندمان کاهش یافته است. پس مقدار بهینه درصد وزنی کاتالیست برای اکسید کلسیم به عنوان کاتالیست برای تولید بیودیزل از پسماندهای روغن‌های سرخ کردنی رستوران ۲ درصد به دست آمده است.

نتایج تاثیر پارامتر زمان واکنش بر راندمان تولید بیودیزل در حضور اکسید کلسیم به عنوان کاتالیست بررسی تاثیر تغییرات پارامتر زمان واکنش در محدوده ۱ تا ۵ ساعت بررسی گردید و نتایج مربوط به این پارامتر در شکل شماره ۳ آمده است. براساس نتایج این نمودار حداکثر راندمان در زمان واکنش ۳ ساعت به دست آمده است.

نتایج تاثیر پارامتر نسبت مولی متانول به روغن بر راندمان تولید بیودیزل در حضور اکسید کلسیم در این مرحله برای بررسی تاثیر نسبت مولی متانول به روغن بر روی راندمان تولید بیودیزل این پارامتر در سه سطح ۹/۱، ۱۲/۱ و ۱۵/۱ ارزیابی گردید و نتایج آن در شکل ۴ ذکر گردید. حداکثر راندمان در نسبت مولی متانول به روغن ۱۲/۱، زمان واکنش ۳ ساعت، درصد وزنی کاتالیست ۲ درصد و در دمای ۶۲ درجه سانتی‌گراد در ۸۰۰ RPM به دست آمد.

نتایج بازیابی و استفاده مجدد از اکسید کلسیم و راندمان بیودیزل تولیدی یکی از پارامترهای بسیار مهم برای کاتالیست‌های هتروژن قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از آن می‌باشد که در این مطالعه درصد بازیابی برای سه سیکل بررسی گردید. همان‌گونه که در شکل ۵ آمده است، بعد از سیکل سوم راندمان به ۸۹/۸۸ درصد کاهش پیدا کرد.

مقدار مشخص دارد. در این مطالعه برای بررسی تاثیر پارامتر درصد وزنی کاتالیست سه نسبت ۱، ۲ و ۴ درصد انتخاب شده است. باتوجه به شکل ۲ با افزایش درصد وزنی کاتالیست از ۱ به ۲ درصد راندمان از ۷۸/۷ درصد به ۹۵/۰۱ افزایش پیدا کرده است و با افزایش درصد کاتالیست از ۲ به ۴ درصد، نه تنها راندمان افزایش پیدا نکرده است بلکه کاهش نیز یافته است. اگر مقدار ناکافی از کاتالیست در دسترس واکنش قرار بگیرد راندمان تولید متیل استر کاهش یافته و تولید مونوگلیسرید و دی گلیسریدهای واسطه زیاد می شود. برای تولید بیودیزل افزایش درصد وزنی کاتالیست تا یک حد مشخص باعث بهبود و بالا رفتن راندمان تولید بیودیزل می شود و بعد از یک مقدار مشخص نه تنها باعث بالارفتن راندمان نمی شود؛ بلکه اثر منفی بر روی راندمان می گذارد. به این علت که وقتی مقدار کاتالیست زیادی در واکنش موجود باشد، کاتالیست وارد واکنش با مابقی اجزای درگیر در واکنش مثل تری گلیسریدها، متانول و حتی گلیسرول شده و باعث امولسیون شدن واکنش و تولید کف و صابون می شود و جداسازی بیودیزل را از گلیسرول مشکل می کند و راندمان تولید کاهش پیدا می کند. همچنین افزایش درصد کاتالیست از یک حد مشخص بالاتر باعث افزایش ویسکوزیته می شود و اختلاط را دچار مشکل می کند؛ در نتیجه راندمان کاهش پیدا می کند [۲۲، ۲۳]. Kasic و همکاران در سال ۲۰۱۲ مطالعه ای تحت عنوان بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی CaO/ZnO به عنوان کاتالیست هتروژن برای تولید بیودیزل انجام داده اند. در این مطالعه نیز حداکثر راندمان تولید بیودیزل در ۲ درصد وزنی کاتالیست به دست آمده است [۲۴]. Balakrishan و همکاران، مطالعه ای تحت عنوان سنتز متیل استر از زائدات روغن های پخت و پز با استفاده از مواد زائد ساختمانی به عنوان کاتالیست پایه جامد در سال ۲۰۱۳ انجام داده اند که در این مطالعه از زائدات کاشی به عنوان کاتالیست استفاده شد. حداکثر راندمان تولید بیودیزل با ۳ درصد وزنی کاتالیست، ۸۸ درصد گزارش شد. در این مطالعه از نسبت مولی متانول به روغن پایین تری و زمان واکنش کوتاه تری نسبت به مطالعه ای حاضر استفاده گردید [۲۵].



شکل ۵- درصد استفاده مجدد از اکسید کلسیم
Figure 5- Reused percent of calcium oxide

بحث

برای تولید بیودیزل از پسماندهای روغن های سرخ کردنی رستوران ها در حضور اکسید کلسیم به عنوان کاتالیست، سه پارامتر زمان واکنش، نسبت مولی متانول به روغن و درصد وزنی کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نسبت مولی متانول به روغن در سه سطح (۹، ۱۲ و ۱۵)، زمان واکنش (۱، ۳ و ۵) ساعت و درصد وزنی کاتالیست (۱، ۲ و ۴) بررسی و تاثیر این پارامترها بر روی راندمان تولید بیودیزل ارزیابی شده است. برای اکسید کلسیم، بالاترین راندمان در شرایطی به دست آمده است که نسبت مولی متانول به روغن ۱۲/۱، زمان واکنش ۳ ساعت و درصد وزنی کاتالیست ۲ بوده است. در این شرایط بهینه، حداکثر راندمان $95/5 \pm 1/22$ درصد به دست آمده است. بازیابی و استفاده مجدد از این کاتالیست نیز برای سه سیکل مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده، نشان می دهد که اکسید کلسیم می تواند به عنوان کاتالیست هتروژنی که قابلیت بازیابی و استفاده مجدد را دارد مورد استفاده قرار بگیرد.

بررسی نتایج پارامتر درصد وزنی کاتالیست بر راندمان بیودیزل

یکی از پارامترهای بسیار تاثیرگذار بر تولید بیودیزل، درصد وزنی کاتالیست می باشد. رنج بسیار متنوعی از درصد وزنی کاتالیست مناسب برای تولید بیودیزل گزارش شده است که هر ماده با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی برای تولید بیودیزل نیاز به یک

بررسی نتایج پارامتر زمان واکنش براندمان تولید بیودیزل

واکنش ترانس استریفیکاسیون یک واکنش تعادلی و برگشت پذیر می باشد؛ بنابراین نیاز به زمان واکنش طولانی دارد. بازه معمول برای زمان واکنش مورد نیاز، فرایند ترانس استریفیکاسیون ۳ تا ۸ ساعت است که بسته به نوع کاتالیست می تواند کمتر یا بیشتر باشد. معمولاً کاتالیست های قلیایی در مقایسه با کاتالیست های اسیدی به زمان واکنش بسیار کمتری نیاز دارند. برای بررسی تاثیر زمان واکنش بر تولید بیودیزل زمان های واکنش ۱، ۳ و ۵ ساعت مورد بررسی قرار گرفته اند. با توجه به شکل ۳ در زمان واکنش ۱ ساعت، راندمان تولید بیودیزل ۷۱/۰۹٪ و با افزایش زمان واکنش از ۱ ساعت به ۳ ساعت، راندمان تولید بیودیزل به ۹۴/۷۸ درصد رسیده است؛ اما با افزایش زمان واکنش از ۳ به ۵ ساعت، راندمان به ۸۸/۹۷ کاهش یافته است. با توجه به برگشت پذیر بودن واکنش ترانس استریفیکاسیون اگر زمان واکنش کوتاه باشد، فرایند ناقص انجام می شود و راندمان تولید کمتری حاصل می شود. زمان واکنش همواره اثر مثبتی بر راندمان تولید بیودیزل دارد؛ به شرطی که واکنش به پایان نرسیده باشد. نقطه پایانی واکنش ها در شرایط مختلف، بسته به نوع و مقدار کاتالیست، دما و مقدار الکل استفاده شده متفاوت است [۲۲، ۲۶]. Vujicic و همکاران در سال ۲۰۱۰، Maneerung و همکاران در سال ۲۰۱۵ و Mahdavi و Monajemi در سال ۲۰۱۴ نیز به نتایج مشابهی با مطالعه‌ی ما دست یافتند [۲۷-۲۹]؛ اما در مطالعه‌ی ما که Kawi و Thitsatarn در سال ۲۰۱۱ بر روی سنتز بیودیزل در حضور اکسید کلسیم و سزیم اکسید به عنوان کاتالیست هتروژن انجام داده اند، حداکثر راندمان تولید بیودیزل در ۲ ساعت زمان واکنش به دست آمده است. علت تفاوت زمان واکنش در مطالعه‌ی ما با این مطالعه، استفاده نسبت مولی متانول به روغن بالاتر نسبت به مطالعه ما است که نسبت مولی متانول به روغن بالا باعث کوتاه شدن زمان واکنش می شود [۳۰].

بررسی نتایج پارامتر نسبت مولی الکل به روغن بر راندمان بیودیزل از جمله پارامترهای بسیار مهم دیگر در واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل نسبت مولی الکل به روغن

می باشد. معمولاً از متانول و اتانول به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و هزینه پایین تر استفاده می شود که متانول به علت خصوصیات قطبی بهتر بیشتر کاربرد دارد. اگرچه نسبت استوکیومتریک الکل به روغن ۳/۱ می باشد؛ اما عموماً این مقدار بیشتر در نظر گرفته می شود. تا انحلال و برخورد مولکول های روغن و الکل آسان تر شود و این موضوع به شدت به نوع کاتالیست استفاده شده وابسته است. عموماً در واکنش هایی که از کاتالیست های قلیایی همگن استفاده می شود، نسبت مولی متانول به روغن معادل ۶/۱ می باشد. اگرچه برای کاتالیست های جامد بسته به نوع و فعالیت کاتالیستی ماده مورد نظر، رنج متنوعی از نسبت مولی گزارش شده است. در این مطالعه برای بررسی اثر نسبت مولی متانول به روغن برای تولید بیودیزل در حضور زئولیت به عنوان کاتالیست هتروژن، سه نسبت (۹/۱، ۱۲/۱ و ۱۵/۱) بررسی شده است. با توجه به شکل شماره ۴، در ابتدا در نسبت مولی متانول به روغن ۹/۱، راندمان تولید بیودیزل به ۸۰/۹۹ درصد رسیده و در نسبت مولی متانول به روغن ۱۲/۱ به ۹۶/۷۲ افزایش پیدا کرده است. با بالا بردن نسبت مولی متانول به روغن از ۱۲/۱ به ۱۵/۱، راندمان تولید بیودیزل کاهش پیدا کرده است و از ۹۶/۷۲ به ۸۸/۱۵ درصد رسیده است. افزایش نسبت مولی از ۱۲/۱ به ۱۵/۱، موجب کاهش راندمان تبدیل روغن به بیودیزل می گردد، البته با توجه به آنکه گلیسرین و الکل اضافی در یکدیگر حل می شوند و خالص سازی گلیسرین را مشکل می کند، استفاده از نسبت های مولی زیاد سبب افزایش انرژی مصرفی و بهای تمام شده می گردد. به طور کلی در واکنش ترانس استریفیکاسیون یک مول تری گلیسرید به سه مول الکل نیاز دارد تا به متیل استر تبدیل و واکنش انجام شود؛ اما با توجه به برگشت پذیر بودن واکنش ترانس استریفیکاسیون برای اینکه واکنش به صورت کامل انجام شود، به نسبت مولی بالاتری نیاز می باشد. اما افزایش بیش از حد نسبت مولی متانول به روغن نیز باعث کاهش مقدار راندمان تولید می شود؛ زیرا در اختیار بودن مقدار بیش از حد واکنش دهنده، خود باعث برگشت پذیر شدن واکنش و تولید محصولات جانبی می شود [۳۱، ۳۲]. Uprety و همکاران در سال ۲۰۱۶ و Liu و همکاران در سال ۲۰۰۸ نیز

نتایج مشابهی با مطالعه‌ی ما دست یافتند و نسبت مولی متانول به روغن بهینه برای تولید بیودیزل در حضور اکسید کلسیم را ۱۲/۱ گزارش داده‌اند [۳۳،۳۴].

بررسی نتایج بازیابی و استفاده مجدد از اکسید کلسیم

یکی از پارامترهای مهم که در استفاده از کاتالیست‌های هتروژن باید مورد بررسی قرار بگیرد، بحث بازیابی و استفاده مجدد از آن می‌باشد. به منظور بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست بعد از اینکه محتوای واکنش وارد دکانتور شده و به مدت یک شب ته‌نشینی انجام شده است، سه فاز تشکیل شده است که فاز پایینی حاوی کاتالیست باقی مانده و مقداری گلیسرول و متیل استر بوده است. کاتالیست مورد نظر جدا شده و فیلتر گردید و مجدداً وارد راکتور واکنش شده و با متانول به مدت نیم ساعت شستشو داده شد تا گلیسرول و بقیه مواد چسبیده به آن جدا شود، مجدداً فیلتر شده و در آن خشک گردید و برای آزمایش بعدی مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی بازیابی و استفاده مجدد از اکسید کلسیم شرایط بهینه نسبت مولی متانول به روغن ۱۲/۱، درصد وزنی کاتالیست ۲، زمان واکنش ۳ ساعت و دمای ۶۲ درجه سانتی‌گراد مجدداً اعمال گردید و برای سه سیکل متوالی از اکسید کلسیم در شرایط یکسان استفاده شد و راندمان تولید بیودیزل محاسبه گردید. طبق شکل شماره ۵، در آزمایش اول راندمان تولید بیودیزل ۹۶/۷۲ بوده است و در سیکل دوم به ۹۴/۱۸ درصد رسیده و در سیکل سوم راندمان بازیابی به ۸۹/۸۸ درصد کاهش پیدا کرده است. برطبق نتایج حاصل از بازیابی می‌توان نتیجه گرفت که اکسید کلسیم دارای پایداری بسیار خوبی است و کاهش چندانی در خاصیت کاتالیستی آن رخ نداده است و می‌توان تا چندین سیکل متوالی مجدداً از آن استفاده کرد. علت کاهش راندمان در چرخه‌های دوم و سوم نیز می‌تواند بر اثر چسبیدن ذرات گلیسرول، متانول و متیل استر به سایت‌های فعال کاتالیست بوده باشد و سطح مفید آن را کاهش داده باشند و همچنین به علت اینکه اکسید کلسیم اگر در معرض آب و رطوبت قرار بگیرد در مدت بسیار کوتاهی به طور مجدد به کربنات کلسیم و آهک هیدراته تبدیل می‌شود. یکی از دلایل کاهش خاصیت کاتالیستی این ماده بعد از سیکل سوم نیز می‌تواند

به همین علت باشد [۳۵،۳۶]. Li و همکاران در سال ۲۰۱۵ از سرباره زائادات کاربید به عنوان کاتالیست استفاده کرده‌اند. در این مطالعه حداکثر راندمان تولید بیودیزل ۹۱/۱۳ به دست آمده است و بعد از سه سیکل راندمان به ۸۰ درصد کاهش پیدا کرد [۳۷].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تولید بیودیزل از پسماندهای روغن‌های سرخ کردنی رستوران با استفاده از اکسید کلسیم تجاری به عنوان کاتالیست هتروژن مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای موثر بر فرآیند تولید بیودیزل شامل درصد وزنی کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن و زمان واکنش در سه سطح بررسی گردید. شرایط بهینه برای تولید بیودیزل، نسبت مولی متانول به روغن ۱۲/۱، زمان واکنش ۳ ساعت و درصد وزنی کاتالیست ۲ در دمای ۶۲ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است. تحت شرایط بهینه حداکثر راندمان تولید بیودیزل از پسماندهای روغن‌های سرخ کردنی رستوران $95/5 \pm 1/22$ درصد به دست آمد.

تشکر و قدردانی

این مطالعه حاصل پایان‌نامه کارشناسی ارشد در گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت و ایمنی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی با کد اخلاق IR.SBMU.PHNS.REC.1396.9 می‌باشد. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از دانشکده بهداشت و ایمنی به جهت حمایت مالی و امکانات آزمایشگاهی تشکر و قدردانی نمایند.

References

- 1- Mucino GG, Romero R, Ramírez A, Martínez SL, Baeza-Jiménez R, Natividad R. Biodiesel production from used cooking oil and sea sand as heterogeneous catalyst. *Fuel* 2014; 138:143-48.
- 2- Vicente G, Martinez M, Aracil J. Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology* 2004; 92(3):297-305.
- 3- Zabeti M, Daud WMAW, Aroua MK. Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Applied Catalysis A: General* 2009; 366(1):154-59.
- 4- Liu H, shuang Guo H, jing Wang X, zhong Jiang J, Lin H, Han S, et al. Mixed and ground KBr-impregnated calcined snail shell and kaolin as solid base catalysts for biodiesel production. *Renewable Energy* 2016; 93:648-57.
- 5- Li H, Niu S-l, Lu C-m, Cheng S-q. The stability evaluation of lime mud as transesterification catalyst in resisting CO₂ and H₂O for biodiesel production. *Energy Conversion and Management* 2015; 103: 57-65.
- 6- Marinković DM, Stanković MV, Veličković AV, Avramović JM, Miladinović MR, Stamenković OO, et al. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 56:1387-408.
- 7- Zhang Y, Bao X, Ren G, Cai X, Li J. Analysing the status, obstacles and recommendations for WCOs of restaurants as biodiesel feedstocks in China from supply chain perspectives. *Resources, Conservation and Recycling* 2012; 60:20-37.
- 8- Fu Q, Song C, Kansha Y, Liu Y, Ishizuka M, Tsutsumi A. Energy saving in a biodiesel production process based on self-heat recuperation technology. *Chemical Engineering Journal* 2015; 278:556-62.
- 9- Chhetri AB, Watts KC, Islam MR. Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production. *Energies* 2008; 1(1):3-18.
- 10- Doyle AM, Alismael ZT, Albayati TM, Abbas AS. High purity FAU-type zeolite catalysts from shale rock for biodiesel production. *Fuel* 2017; 199:394-402.
- 11- Ortner ME, Müller W, Schneider I, Bockreis A. Environmental assessment of three different utilization paths of waste cooking oil from households. *Resources, Conservation and Recycling* 2016; 106:59-67.
- 12- Hajjari M, Arjmand M, Tabatabaee M. Potential for the production of clean fueles. *Proceedings of Fourth National Bioenergetics Congress 2013 Oct. 31; Tehran, Iran (In Persian).*
- 13- Ouanji F, Nachid M, Kacimi M, Liotta LF, Puleo F, Ziyad M. Small scale biodiesel synthesis from waste frying oil and crude methanol in Morocco. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2016; 24(9):1178-85.
- 14- Berrios M, Martín M, Chica A, Martín A. Purification of biodiesel from used cooking oils. *Applied Energy* 2011; 88(11):3625-31.
- 15- Bharathiraja B, Chakravarthy M, Kumar RR, Yuvaraj D, Jayamuthunagai J, Kumar RP, et al. Biodiesel production using chemical and biological methods—A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014; 38:368-82.
- 16- Lam MK, Lee KT, Mohamed AR. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*. 2010; 28(4):500-18.
- 17- Xie W, Yang X, Fan M. Novel solid base catalyst for biodiesel production: Mesoporous SBA-15 silica immobilized with 1, 3-dicyclohexyl-2-octylguanidine. *Renewable Energy* 2015; 80:230-37.
- 18- Yi H, Xu G, Cheng H, Wang J, Wan Y, Chen H. An overview of utilization of steel slag. *Procedia Environmental Sciences* 2012; 16:791-801.
- 19- Shan R, Zhao C, Lv P, Yuan H, Yao J. Catalytic applications of calcium rich waste materials for biodiesel: Current state and perspectives. *Energy Conversion and Management* 2016; 127:273-83.
- 20- Tang Y, Xu J, Zhang J, Lu Y. Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts. *Journal of Cleaner Production* 2013; 42:198-203.
- 21- Li H, Niu S, Lu C, Li J. Calcium oxide functionalized with strontium as heterogeneous transesterification catalyst for biodiesel production. *Fuel* 2016; 176:63-71.
- 22- Volli V, Purkait M. Selective preparation of zeolite X and A from flyash and its use as catalyst for biodiesel production. *Journal of Hazardous Materials* 2015; 297:101-11.
- 23- Du L, Ding S, Li Z, Lv E, Lu J, Ding J. Transesterification of castor oil to biodiesel using NaY zeolite-supported La₂O₃ catalysts. *Energy Conversion and Management* 2018; 173:728-34.
- 24- Kesić Ž, Lukić I, Brkić D, Rogan J, Zdujčić M, Liu H, et al. Mechanochemical preparation and characterization of CaO·ZnO used as catalyst for

- biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General* 2012; 427:58-65.
- 25- Balakrishnan K, Olutoye M, Hameed B. Synthesis of methyl esters from waste cooking oil using construction waste material as solid base catalyst. *Bioresource Technology* 2013; 128:788-91.
- 26- Wu H, Zhang J, Wei Q, Zheng J, Zhang J. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. *Fuel Processing Technology* 2013; 109:13-18.
- 27- Vujicic D, Comic D, Zarubica A, Micic R, Boskovic G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel* 2010; 89(8):2054-61.
- 28- Maneerung T, Kawi S, Dai Y, Wang C-H. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Conversion and Management* 2016; 123:487-97.
- 29- Mahdavi V, Monajemi A. Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO–MgO/Al₂O₃ solid base catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014; 45(5):2286-92.
- 30- Thitsartam W, Kawi S. An active and stable CaO–CeO₂ catalyst for transesterification of oil to biodiesel. *Green Chemistry* 2011; 13(12):3423-30.
- 31- Ramos MJ, Casas A, Rodríguez L, Romero R, Perez A. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General* 2008; 346(1-2):79-85.
- 32- Shu Q, Yang B, Yuan H, Qing S, Zhu G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺. *Catalysis Communications* 2007; 8(12):2159-65.
- 33- Liu X, He H, Wang Y, Zhu S, Piao X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* 2008; 87(2):216-21.
- 34- Uprety BK, Chaiwong W, Ewelike C, Rakshit SK. Biodiesel production using heterogeneous catalysts including wood ash and the importance of enhancing byproduct glycerol purity. *Energy Conversion and Management* 2016; 115:191-99.
- 35- Roschat W, Siritanon T, Yoosuk B, Promarak V. Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst. *Energy Conversion and Management* 2016; 108:459-67.
- 36- Syazwani ON, Ibrahim ML, Kanda H, Goto M, Taufiq-Yap Y. Esterification of high free fatty acids in supercritical methanol using sulfated angel wing shells as catalyst. *The Journal of Supercritical Fluids* 2017; 124:1-9.
- 37- Li F-J, Li H-Q, Wang L-G, Cao Y. Waste carbide slag as a solid base catalyst for effective synthesis of biodiesel via transesterification of soybean oil with methanol. *Fuel Processing Technology* 2015; 131:421-29.