

تولید سوخت سبز بیودیزل از روغن آفتاب گردان با استفاده از نانوذرات K_2O تثبیت شده بر روی بنتونیت به روش امواج فراصوت شیمیایی

کاوان قوامی^۱، فرهاد رحمانی^{۲*} و فرانک اخلاقیان^۳

۱- کارشناس ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان، سنندج، kavan_aarko@yahoo.com

۲- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان، سنندج، F.rahmanichiyane@uok.ac.ir

۳- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان، سنندج، fr.akhlaghian@uok.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۱۳ دریافت آخرین اصلاحات: ۱۳۹۹/۰۱/۰۸، پذیرش: ۱۳۹۹/۰۱/۲۵)

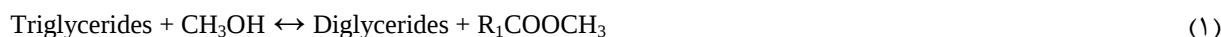
چکیده: هدف از این پژوهش تثبیت نانوذرات K_2O بر خاک رس بنتونیت و ارزیابی و مقایسه عملکرد آن با نانوذرات K_2O خالص برای بررسی نقش پایه معدنی در تولید سوخت سبز بیودیزل است. بدین منظور، نانوکاتالیزور هتروژنی $K_2O/Bentonite$ با بارگذاری ۳۰٪ وزنی هیدروکسید پتاسیم بر پایه بنتونیت با استفاده از روش امواج فراصوت شیمیایی تهیه و در واکنش تبادل استری روغن آفتاب گردان استفاده شد و نتیجه آن با کاتالیزور هموژن KOH و نانوذرات K_2O خالص به ترتیب برای ارزیابی عملکرد و بررسی اثر تثبیت مقایسه شد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیزور کامپوزیتی تهیه شده با استفاده از آزمون های $FTIR$ ، BET ، EDX ، $FESEM$ ، XRD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون های خصوصیت سنجی حاکی از تهیه موفقیت آمیز نمونه $K_2O/Bentonite$ و خواص سطحی و ساختاری مناسب این نمونه به منظور به کارگیری در فرایند تبادل استری روغن است. آزمون XRD تشکیل فاز کریستالی K_2O در نمونه تهیه شده را تایید کرد. تصاویر $FESEM$ پوشیده شدن سطح بنتونیت از وجود نانوذرات کوچک K_2O با توزیع اندازه و پراکندگی یکنواخت را نشان داد. نتایج آزمون EDX مؤید حضور تمامی عناصر مورد استفاده و عدم وجود هر گونه ناخالصی در ساختار کاتالیزور بود. آزمون BET نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده دارای سطح ویژه مناسبی است. نتایج عملکرد راکتوری نمونه ها در شرایط نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۲، مقدار کاتالیزور ۳ wt.٪، دمای واکنش $65^{\circ}C$ و زمان انجام واکنش ۳ h بیانگر کارایی قابل قبول نانوکامپوزیت تهیه شده با بازده تولید ۹۵/۱۷٪ در مقایسه با نمونه های K_2O خالص و KOH به ترتیب با بازده های تولید ۸۰/۵۷٪ و ۷۶/۶۲٪ بود. کارایی بهتر را می توان به خواص سطحی و ساختاری بهبود یافته در نتیجه تثبیت ذرات فعال با به کارگیری انرژی فراصوت چون حفرات بزرگ، سطح ویژه نسبتاً بالا، شکل ظاهری یکنواخت، توزیع همگن ذرات پتاسیم، برهمکنش قوی ذرات پتاسیم با لایه های بنتونیت و نیز تشکیل گروه های $Al-O-H$ نسبت داد. همچنین، ویژگی های بیودیزل تولید شده، مانند چگالی، گرانروی، نقطه ابری شدن، نقطه ریزش، عدد اسیدی و عدد ستان اندازه گیری، با استانداردها مقایسه شدند.

کلیدواژگان: $K_2O/Bentonite$ ، روش امواج فراصوت شیمیایی، روغن آفتاب گردان، بیودیزل

مقدمه

در دهه های اخیر، سوخت های فسیلی به منبع اصلی انرژی تبدیل شده اند و بیش از ۸۰٪ از مصرف انرژی ابتدایی را تأمین می کنند [۱]، اما رشد سریع جمعیت و پیشرفت صنعت باعث افزایش مصرف انرژی شده است. بنابراین، منابع سوخت های فسیلی روز به روز کاهش و قیمت نفت افزایش می یابد. از این رو، تولید سوخت پاک و تجدیدپذیر باعث ایجاد انگیزه در محققان شده است [۲،۳]. در این راستا، سوخت های زیستی مانند بیواتانول و بیودیزل، به دلیل مزایای آن ها، گزینه های مناسبی هستند [۴]. بیودیزل یکی از بهترین جایگزین ها برای سوخت دیزل است که خواص مشابهی با سوخت دیزل دارد و می تواند به طور مستقیم یا با نسبت های مختلف با سوخت مخلوط و استفاده شود [۵،۶].

بیودیزل به عنوان استر مونوالکیل اسیدهای چرب بلندزنجیر مشتق شده از منابع مختلف تجدیدپذیر مانند روغن های گیاهی یا چربی های حیوانی تعریف شده است [۷]. بیودیزل یک سوخت تجدیدپذیر، غیر سمی، عاری از گوگرد و با میزان انتشار آلاینده های گازی کمتر است [۸]. برای تولید بیودیزل روش های مختلفی، چون میکروامولسیون، پیرولیز و تبادل استری، وجود دارد [۹]. متداول ترین روش تولید بیودیزل تبادل استری تری گلیسیریدها با الکل (معمولاً متانول) است که توسط یک کاتالیزور انجام می گیرد [۱۰]. این فرایند در سه مرحله به صورت ذیل انجام می شود:



کاتالیزورهایی که معمولاً برای سریع شدن فرایند تبادل استری استفاده می شوند هموژنی، هتروژنی یا آنزیمی اند. کاتالیزورهای هموژن سرعت واکنش را افزایش داده و به دمای کمتری نیاز دارند. متداول ترین کاتالیزورهای هموژن KOH و NaOH هستند [۱۱]. هنگام استفاده از این کاتالیزورها مقدار اسید چرب آزاد (FFA)^۱ موجود در خوراک باید کم (کمتر از ۳ درصد وزنی) باشد. اسید چرب آزاد زیاد منجر به تشکیل صابون و غیرفعال شدن کاتالیزور می شود که فرایند تصفیه و جداسازی بیودیزل را دشوار می کند. همچنین، پس از تولید بیودیزل باید کاتالیزور را از مخلوط واکنش جدا کرد. شست و شوی محصول هزینه تولید را افزایش می دهد. علاوه بر این، کاتالیزورهای هموژن به محتوای آب موجود در مواد اولیه حساس اند و قابلیت استفاده مجدد را ندارند [۱۲، ۱۳]. جست و جوی محققان برای غلبه بر این مشکلات نشان داد که کاتالیزورهای هتروژنی یک جایگزین مناسب برای کاتالیزورهای هموژن است [۱۴]. برخلاف کاتالیزورهای هموژنی، کاتالیزورهای هتروژنی دارای یک فرایند تولید بیودیزل ساده با تصفیه آسان (بدون نیاز به شست و شوی محصول)، خوردگی کم و محصول با کیفیت اند. امکان استفاده مجدد از آنها وجود دارد و ارزان تر نیز هستند [۱۵، ۱۶]. در کاتالیزورهای هتروژنی، از پایه های مختلفی، همچون مواد کربنی [۱۷، ۱۸]، سیلیکایی [۱۹-۲۱] و اکسیدهای فلزی [۲۲-۲۴]، استفاده شده است. هرچند که یکی از موانع بر سر راه استفاده گسترده از این مواد در صنعت را می توان پیچیدگی، زمان بردن و هزینه بالای تهیه آنها عنوان کرد، با در نظر گرفتن این مشکلات و نیز فراوانی و در دسترس بودن مواد رسی، علی رغم ناهمگنی ترکیب درصد و ساختار، نمی توان به راحتی از به کارگیری مواد رسی در صنعت صرف نظر کرد. این مواد، به دلیل خواص منحصربه فردی چون ساختار شبکه ای و منظم، تخلخل بالا، قیمت پایین، فراوانی، مقاومت مکانیکی و پایداری حرارتی مناسب، توانایی تبادل یونی، قابلیت جذب سطحی و نیز سطح ویژه بالا، کاربردهای متنوعی دارند که از مهم ترین آنها می توان به استفاده از آنها به عنوان جاذب و کاربردهای کاتالیزوری در صنایع پالایشگاهی، پتروشیمیایی و محیط زیستی اشاره کرد. در واقع، فراوانی و قیمت پایین، قدرت جذب سطحی بالا، قابلیت تبادل یونی، عدم نیاز به شکل دهی و داشتن خواص کاتالیزوری مبنای کاربردهای صنعتی مواد رسی اند. این مواد به طور گسترده ای، به عنوان کاتالیزور و نیز پایه کاتالیزور، در صنعت مورد استفاده قرار گرفته اند. گونه های مختلفی از مواد رسی، چون بنتونیت، کائولن و زئولیت، در طبیعت وجود دارند که فراوان ترین آنها بنتونیت است. بنتونیت یک ماده طبیعی است که بیشتر از سنگ معدنی خاک رس و خاکستر آتشفشانی تشکیل شده است. علی رغم خواص منحصربه فرد بنتونیت ها، تحقیقات در زمینه به کارگیری این مواد رسی در فرایند تبادل استری روغن بسیار محدود است. در این راستا، سوتاردجو^۲ و همکارانش پتانسیل کاربردی کاتالیزور KOH/bentonite تهیه شده به روش تلقیح را در فرایند تبادل استری روغن پالم، به منظور تولید بیودیزل، مورد ارزیابی قرار دادند. بیشترین بازده تولید بیودیزل به دست آمده تقریباً ۹۰٪ بود که با گذشت زمان افت می کرد [۲۷]. باید به این نکته توجه داشت که یکی از عوامل غیرفعال شدن کاتالیزورهای هتروژنی مورد استفاده در فرایند تولید بیودیزل توزیع نامناسب سایت های فعال سطحی، شست و شو و جداسازی فاز فعال از روی سطح پایه است.

1. Free Fatty Acid

2. Soetaredjo

روش بارگذاری یا نشان دادن فاز فعال بر روی پایه ماهیت، خواص و فراوانی سایت‌های فعال را به واسطه توزیع این ذرات بر روی سطح پایه به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. عمدتاً، از روش تلقیح ساده برای نشان دادن ذرات فاز فعال استفاده شده است. این روش به تولید موادی با توزیع گسترده‌ای از اندازه نانوذرات فعال سطحی با میزان توزیع و پراکندگی پایین منجر می‌شود. تشکیل کلوخه‌ها در نتیجه توزیع نامناسب به گونه‌ای چشمگیر کارایی و فعالیت کاتالیزوری را کاهش می‌دهد، چراکه بسته به اندازه کلوخه بخشی از ذرات فاز فعال قرار گرفته در بخش‌های داخلی و زیرین آن قادر نیستند در واکنش‌های سطحی شرکت کنند و از تعداد سایت‌های فعال کاسته می‌شود. به علاوه، با تشکیل کلوخه‌ها و توزیع نامناسب نانوذرات سطحی، برهمکنش بین این نانوذرات و پایه تضعیف شده و در نتیجه، شست‌وشو و جدا شدن فاز فعال از روی سطح پایه در محیط‌های واکنش مایع اتفاق افتاده و فعالیت افت می‌کند. در راستای حل این مشکل، اخیراً نگاه محققان به روش‌های نوین بارگذاری فاز فعال از جمله روش فراصوت^۱ معطوف گشته است. این روش به گونه‌ای مؤثر از تجمع ذرات فعال بر سطح جلوگیری کرده و بنابراین کاتالیزور از توزیع و پراکندگی بالایی برخوردار خواهد بود. در واقع، روش فراصوت دارای توانایی بالایی در کاهش اندازه ذرات و بهبود توزیع فاز فعال به دلیل اثرات حفره‌زایی صوتی است. این روش، به دلیل بهره‌گیری از امواج ماوراء صوت، می‌تواند همزمان با جلوگیری از تشکیل کلوخه‌ها، محیطی یکنواخت برای هسته‌زایی و رشد ذرات فلزی ایجاد کند. به علاوه، انرژی حاصل از فروپاشی حباب‌ها در نزدیکی سطح در نتیجه پدیده حفره‌زایی صوتی سبب تثبیت جایگاه سایت‌های فعال بر روی سطح پایه و نیز رانده شدن برخی از ذرات فاز فعال به داخل حفرات پایه می‌شود که این امر، علاوه بر اینکه به توزیع و پراکندگی فاز فعال کمک می‌کند، باعث بهبود برهمکنش بین پایه و فاز فعال و در نهایت، پایداری کاتالیزور نیز می‌شود [۲۹، ۲۸]. علاوه بر این موارد، استفاده از روش امواج فراصوت شیمیایی^۲ طی فرایند تلقیح می‌تواند زمان تهیه کاتالیزور را به میزان قابل توجهی کاهش دهد. بنابراین، کاتالیزورهای تولیدی با به کارگیری این روش از زمان آماده‌سازی کمتر، سطح ویژه بیشتر و توزیع بهتری از ذرات فاز فعال با برهمکنش قوی با پایه برخوردار بوده و بنابراین نوید فعالیت و کارایی بسیار مناسب در واکنش‌های تولید بیودیزل را می‌دهند. لذا، هدف از این پژوهش تثبیت نانوذرات K_2O بر روی خاک رس بنتونیت به روش امواج فراصوت شیمیایی و ارزیابی و مقایسه عملکرد آن با نانوذرات K_2O خالص برای بررسی نقش پایه معدنی در تولید سوخت سبز بیودیزل است. بررسی تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که تاکنون تثبیت نانوذرات پتاسیم اکسید، به عنوان کاتالیزور، به روش امواج فراصوت شیمیایی بر روی پایه معدنی بنتونیت در فرایند تولید بیودیزل مورد مطالعه و ارزیابی قرار نگرفته است. از این رو، نانوکاتالیزور هتروژنی $K_2O/Bentonite$ با بارگذاری ۳۰٪ وزنی هیدروکسید پتاسیم بر پایه بنتونیت با استفاده از روش امواج فراصوت شیمیایی تهیه شد و خصوصیات فیزیکی-شیمیایی نانوذرات تثبیت شده با استفاده از آزمون‌های XRD^3 ، $FESEM^4$ ، EDX^5 ، BET^6 و $FTIR^7$ مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، عملکرد آن در فرایند تبادل استری روغن آفتاب گردان، به منظور تولید سوخت سبز بیودیزل، در مقایسه با کاتالیزور هموزن KOH و نانوذرات K_2O خالص مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در تهیه نانوکاتالیزور و فرایند تولید بیودیزل

در این پژوهش، از روغن آفتاب گردان مایع محصول شرکت لادن استفاده شد که از فروشگاه شهر سنج خریداری شد. عدد اسیدی و صابونی روغن با استفاده از روش استاندارد تیتراسیون تعیین شد. وزن مولکولی روغن از مقادیر اسیدی و صابونی

1. Ultrasound method
2. Sonochemical method
3. X-Ray Diffraction
4. Field Emission Scanning Electron Microscopy
5. Energy Dispersive X-Ray
6. Brunauer-Emmett-Teller
7. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

به دست آمد. خصوصیات فیزیکی-شیمیایی روغن آفتاب گردان در جدول ۱ خلاصه شده است. مواد اولیه مورد استفاده برای تولید بیودیزل عبارتند از: متانول (CH_3OH) با خلوص ۹۹/۹٪ تهیه شده از شرکت مرک آلمان به عنوان ماده واکنش دهنده، هیدروکسید پتاسیم (KOH) و بنتونیت ($\text{Al}_2\text{H}_2\text{O}_{12}\text{Si}_4$) خریداری شده از شرکت Dae-Jung کره جنوبی که برای تهیه کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۱- خواص فیزیکی-شیمیایی روغن آفتاب گردان

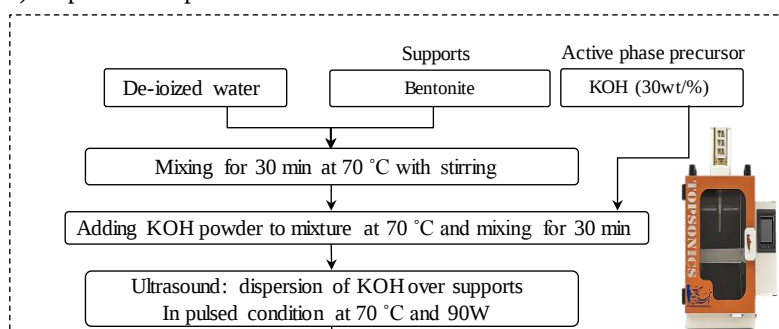
Table 1- Physicochemical properties of sunflower oil

Property	Unit	ASTM Standard	Sunflower Oil
Molecular Weight	g/gmol		728.615
Acid value	mg KOH/g	D 664	0.426
saponification value	mg KOH/g	D 5558	231.413
Density	g/cm ³	D 1298	0.886

روش تهیه نانوکاتالیزور

مراحل آماده سازی نانوکاتالیزور $\text{K}_2\text{O}/\text{Bentonite}$ به روش امواج فراصوت شیمیایی در شکل ۱ ارائه شده است. همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، ۲/۱g پودر بنتونیت در دمای 70°C به ظرف حاوی ۱۰۰mL آب مقطر اضافه و به مدت ۳۰min هم زده شد. سپس، ۰/۹g هیدروکسید پتاسیم به مخلوط اضافه شد. مخلوط مورد نظر در دمای 70°C با فرکانس ۲۰kHz توسط التراسونیک پروبی UP 400A تحت امواج فراصوتی قرار گرفت. دستگاه التراسونیک با ضریب ضریان^۱ (روشن: خاموش) ۱:۳ دقیقه و توان ورودی ۹۰W تا تبخیر کامل آب مقطر و تشکیل رسوب تحت حرارت 70°C قرار گرفت. مخلوط نهایی به مدت ۱۲h در محیط هوا و در دمای 100°C خشک شد. در نهایت، پودر کاتالیزور به دست آمده در دمای 550°C به مدت ۴h تکلیس شد.

a) Preparation of precursor solution



b) Post treatment

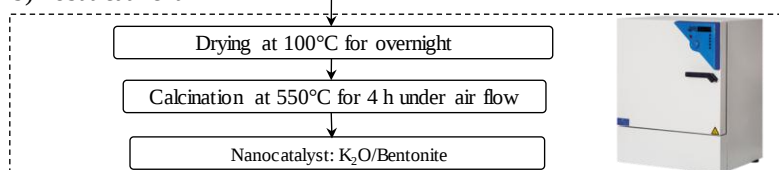


Figure 1- Preparation steps of $\text{K}_2\text{O}/\text{Bentonite}$ Nanocatalyst via sonochemically method

شکل ۱- مراحل تهیه نانوکاتالیزور $\text{K}_2\text{O}/\text{Bentonite}$ به روش امواج فراصوت شیمیایی

فرایند تبادل استری روغن آفتاب گردان

عملکرد کاتالیزور اصلاح شده $\text{K}_2\text{O}/\text{Bentonite}$ در تولید بیودیزل از طریق فرایند تبادل استری روغن آفتاب گردان با متانول تحت شرایط اختلاط در یک بالن ۳ دهانه ۵۰۰ mL قرار گرفته در حمام روغن و مجهز به کندانسور و دماسنج مورد ارزیابی

1. Pulse

قرار گرفت (شکل ۲). این آزمایش، همچنین، با استفاده از کاتالیزور هموژن KOH و هتروژن K_2O خالص برای مقایسه کارایی آن‌ها با کاتالیزور اصلاح‌شده تکرار شد. ۲۰g روغن آفتاب‌گردان را داخل راکتور ریخته و تا دمای $65^{\circ}C$ گرم شد. سپس، کاتالیزور و متانول اضافه شد. مخلوط به مدت ۳h هم زده شد. پس از آن، واکنش متوقف شد و مخلوط حاصل پس از فیلتراسیون و سانتریفیوژ کردن، به منظور جداسازی دو فاز متیل استر (بیودیزل) و گلیسرول، به یک قیف جداکننده منتقل شد. لایه پایینی (گلیسرول) تخلیه و لایه بالایی (بیودیزل) جمع‌آوری شد. در صورت استفاده از کاتالیزور هموژن (KOH)، تصفیه بیشتر بیودیزل توسط آب دوبار تقطیر^۱ لازم است. در نهایت، از سیلیکاژل برای جذب آب باقی‌مانده در بیودیزل استفاده شد. شایان ذکر است که شرایط انتخابی برای واکنش مورد نظر با توجه به شرایط عملیاتی متداول این واکنش اعمال شده است. سرانجام، محصول بیودیزل توسط کروماتوگرافی گازی واکاوی شد.

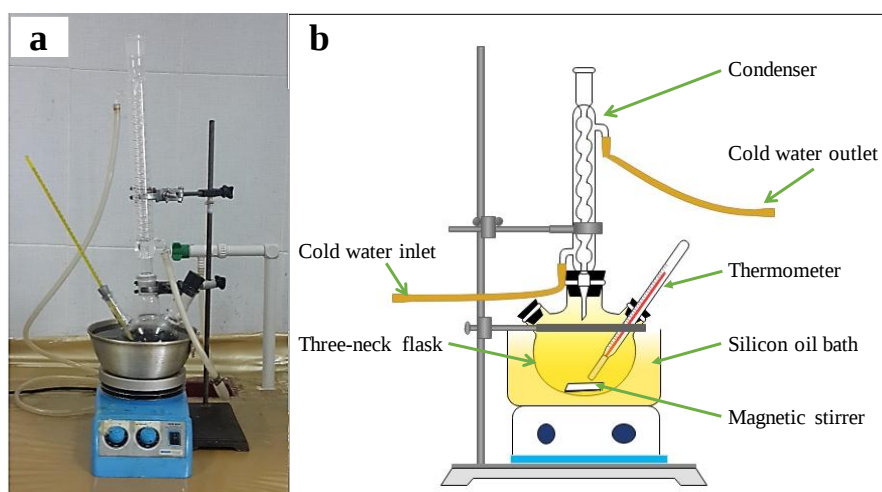


Figure 2- (a) Picture and (b) schematic of the experimental setup used to evaluate the performance of the prepared nanocatalyst in the transesterification process

شکل ۲- (الف) تصویر واقعی و (ب) طرحواره سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده برای ارزیابی عملکرد نانوکاتالیزور تهیه‌شده در فرایند ترانس استریفیکاسیون

واکاوی محصول تولیدی

برای به‌دست‌آوردن تبدیل واکنش تبادل استری روغن آفتاب‌گردان، محصول نهایی واکنش توسط یک کروماتوگرافی گازی (Iran, Teif Gostar Faraz) مجهز به آشکارسازهای TCD^۲ و FID^۳ و یک ستون SUPRAWAX-280 (Spain, Technokroma) با طول ۳۰ m، ضخامت $0.25 \mu m$ و قطر داخلی ۰/۲۵ mm واکاوی شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، از محلول متیل هپتا دکانوئیت (Methyl heptadecanoate) با غلظت ۱۰ mg/mL، به‌عنوان استاندارد داخلی، در واکاوی محصول تولیدی استفاده شد. بدین‌منظور، ۲۵۰ mg از نمونه با ۵ mL از محلول استاندارد داخلی مخلوط شد. تزریق نمونه‌ها در حالت اسپلیت (۱/۱۰۰) به مقدار $1 \mu m$ و در حالی که دمای FID و تزریق‌کننده هر دو برابر $260^{\circ}C$ قرار داشت، انجام شد. برای محاسبه مقدار بیودیزل موجود در نمونه‌ها، از استاندارد EN-14103 استفاده شد [۳۰]. درصد محتوای متیل استر در نمونه‌ها با استفاده از معادله (۴) محاسبه شد:

$$\text{Methyl ester content (\%)} = ((\text{Total Area} - \text{Area of Internal Standard}) / \text{Area of Internal Standard}) * (\text{Internal Standard Weight} / \text{Sample Weight}) * 100 \quad (4)$$

1. Deionized water
2. Thermal Conductivity Detector
3. Flame Ionization Detector

Total Area: مجموع سطح تمام پیک‌ها

Internal Reference Weight: وزن ماده استاندارد مخلوط شده

Area of Internal Standard: سطح پیک ماده استاندارد

Sample Weight: وزن نمونه بیودیزل

روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیزور

برای بررسی و تعیین مشخصات نانوکاتالیزور تهیه‌شده، از آزمون‌های طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDX)، اندازه‌گیری سطح مؤثر (BET) و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) استفاده شد. از آزمون XRD برای مطالعه ساختار و فاز کریستالی به کمک یک دستگاه پراش سنچ PHILIPS PW1730 ساخت کشور هلند با تابش پرتوی مس ($\lambda = 54056/1 \text{ \AA}$) در بازه $\theta = 5-90^\circ$ استفاده شد. از دستگاه MIRA3 FEG-SEM, TSCAN ساخت کشور چک برای انجام آزمون FESEM استفاده شد تا شکل ظاهری سطح نمونه بررسی شود. همچنین، از دستگاه VEGA II Detector, TESCAN برای انجام آزمون EDX استفاده شد تا ترکیب سطحی نانوکاتالیزور تهیه‌شده مشخص شود. آزمون BET، که برای تعیین مساحت سطح ویژه نمونه تهیه‌شده استفاده شد، توسط دستگاه PHSCINA PHS-1020 ساخت کشور چین به دست آمد. دستگاه Bruker TENSOR 27 ساخت کشور آلمان برای انجام آزمون FTIR در بازه $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ مورد استفاده قرار گرفت تا به واسطه این آزمون گروه‌های عاملی موجود در ترکیب تشخیص داده شود.

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات نانوکاتالیزور تهیه‌شده

آزمون XRD

الگوی XRD مربوط به نانوکاتالیزور تهیه‌شده در شکل ۳ نشان داده شده است. با نگاهی اجمالی به شکل ۳ می‌توان یافت که نمونه تهیه‌شده از کریستالیتی خوبی برخوردار است و فاز بلوری K_2O در نمونه تهیه‌شده تشکیل شده است.

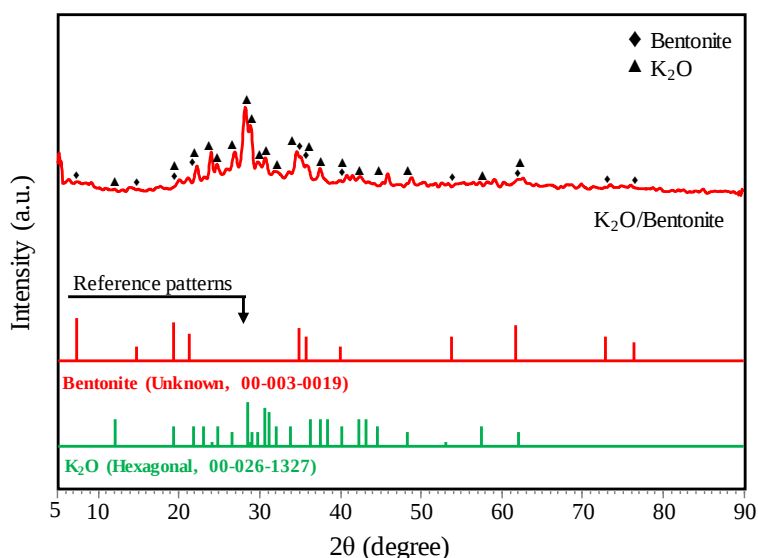


Figure 3- XRD analysis of sonochemically-prepared K_2O /Bentonite nanocatalyst
 شکل ۳- آزمون XRD نانوکاتالیزور K_2O /Bentonite تهیه‌شده به روش امواج فراصوت شیمیایی

با توجه به آزمون نشان داده شده و الگوی استاندارد ^۱JCPDS (Hexagonal, 00-026-1327) مربوط به K_2O با پیک‌هایی در $2\theta = 19.2^\circ$ و 28.9° ، 30.1° ، 34° ، 36.3° ، 40° ، 42.9° ، 48.7° ، 57.9° در با موفقیت تشکیل شده است. همچنین، برای نانوکاتالیزور تهیه‌شده، داشتن پیک‌های کوچک در $2\theta = 19.2^\circ$ و 20° ، که مربوط به الگوی استاندارد بنتونیت با JCPDS (unknown, 00-003-0019) است، نشان می‌دهد که توزیع مناسب اتفاق افتاده است. با توجه به شدت ضعیف پیک‌های مربوط به بنتونیت، به نظر می‌رسد سطح بنتونیت توسط K_2O پوشانده شده است که در تجزیه و تحلیل FESEM اثبات خواهد شد. این مشاهده با توجه به پدیده حفره‌زایی و توانایی امواج فراصوت در توزیع بهتر ذرات بر روی سطح قابل پیش‌بینی بود.

آزمون FESEM

تصاویر FESEM نانوکاتالیزور $K_2O/Bentonite$ در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که به‌وضوح در شکل نمایان است، نمونه تهیه‌شده دارای ریخت‌شناسی کاملاً یکنواخت است. علاوه بر این، سطح نمونه دارای حفرات بزرگی است و با توجه به اینکه اندازه قطر حفرات تأثیر زیادی در فرایند تولید بیودیزل دارد به نظر می‌رسد این نمونه کاتالیزور مناسبی برای فرایند تولید بیودیزل است.

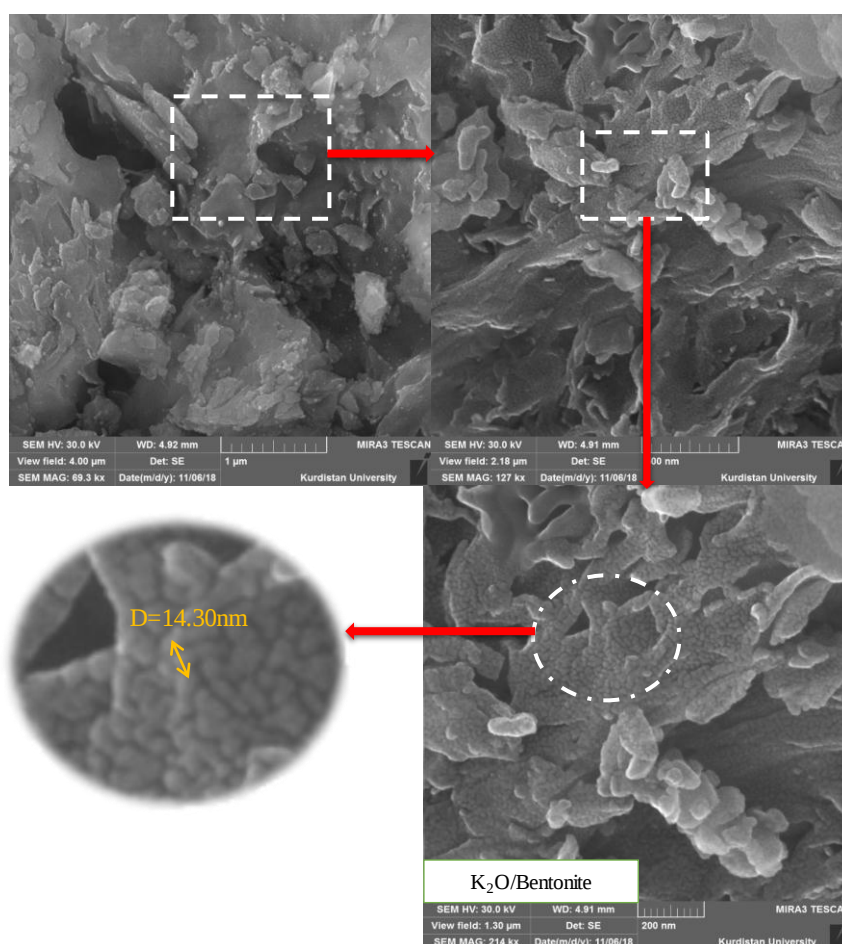


Figure 4- FESEM analysis of sonochemically-prepared $K_2O/Bentonite$ nanocatalyst
 شکل ۴- آزمون FESEM نانوکاتالیزور $K_2O/Bentonite$ تهیه‌شده به‌روش امواج فراصوت شیمیایی

شکل ۴ حضور نانوذرات K_2O روی پایه بنتونیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح بنتونیت با K_2O پوشیده شده است که در تایید آزمون XRD است. کلوخه‌شدن ذرات در نمونه مشاهده نمی‌شود که این نیز می‌تواند باعث بهبود کارکرد کاتالیزور باشد. با توجه به اندازه درشت مولکول‌های تری‌گلیسرید، به‌نظر می‌رسد که کاتالیزور تهیه‌شده دارای شکل ظاهری خوبی برای استفاده در واکنش تبادل استری باشد. نمونه تهیه‌شده به‌روش امواج فراصوت شیمیایی دارای نانوذرات کوچک یکنواختی است. ذرات کوچک تمایل به تشکیل آگلومره‌های قوی دارند. بنابراین، استفاده از امواج فراصوت روشی مناسب برای پراکندگی نانوذرات در محیط‌های آبی است.

آزمون EDX

ماهیت و ترکیب درصد عناصر نمونه $K_2O/Bentonite$ با بارگذاری KOH توسط طیف‌سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDX) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ نتایج آزمون EDX نمونه تهیه‌شده را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست‌آمده وجود عناصر O، K، Si، Al را که اجزای تشکیل‌دهنده نانوکاتالیزور $K_2O/Bentonite$ هستند را بر روی سطح نمونه به‌درستی نشان داد. همچنین، هیچ‌گونه آلودگی کاتالیزور به عناصر دیگر ناشی از پیش‌ماده‌های مورد استفاده در طیف عنصری مشاهده نمی‌شود. نتایج این آزمون در کنار آزمون XRD که بیشتر گواه تشکیل فاز کریستالی K_2O بود مؤید تهیه موفق نمونه مورد نظر است.

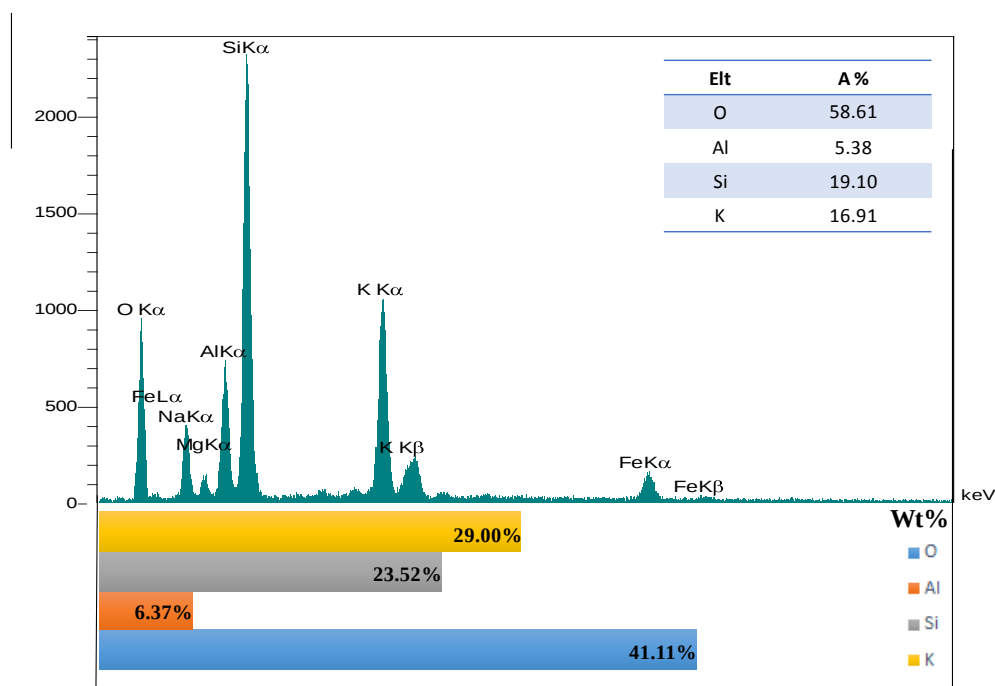


Figure 5- EDX analysis of sonochemically-prepared $K_2O/Bentonite$ nanocatalyst
شکل ۵- آزمون EDX نانوکاتالیزور $K_2O/Bentonite$ تهیه‌شده به‌روش امواج فراصوت شیمیایی

آزمون BET

سطح ویژه پایه از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار بر توزیع و غلظت سایت‌های فعال بر روی سطح و درنهایت، کارایی کاتالیزوری است. نتایج حاصل از تعیین سطح ویژه پایه بنتونیت و نانوکامپوزیت تهیه‌شده $K_2O/Bentonite$ در جدول ۲ نشان داده شده است. آزمون BET سطح ویژه نسبتاً بالای $192 \text{ m}^2/\text{g}$ را برای بنتونیت مورد استفاده در تهیه نانوکاتالیزور کامپوزیتی $K_2O/Bentonite$ نشان داد که با توجه به نتایج گزارش‌شده برای این نوع خاک رس قابل انتظار بود [۲۷]. از سوی دیگر، مشاهده می‌شود که سطح ویژه نانوکاتالیزور کامپوزیتی پتاسیم بنیان در مقایسه با پایه مربوطه کمتر است که با در نظر گرفتن

انسداد منافذ و حفرات پایه در نتیجه نشاندن ذرات پتاسیم اکسید بر روی آن، این کاهش سطح قابل توجه می‌شود. شایان ذکر است که این انسداد و گرفتگی در حضور امواج التراسند به مراتب کمتر است. به دلیل تابش امواج فراصوت و پدیده حفره‌زایی، تجمع ذرات از هم پاشیده شده و ذرات ریزتر با پراکندگی یکنواختی بر روی سطح حاصل شده و لذا، ساختار حفرات کمتر دچار انسداد شده و از کاهش بیشتر سطح کاتالیزور تهیه شده جلوگیری به عمل می‌آید.

جدول ۲- مساحت سطح ویژه پایه و نمونه تهیه شده

Table 2- Specific surface area of support and prepared sample

Sample	Preparation method	KOH loading amount (wt.%)	Specific area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
Bentonite	-	-	192	0.31
K ₂ O/Bentonite	Sonochemical	30	67	0.11

آزمون FTIR

آزمون FTIR از نانوکاتالیزور تهیه شده در محدوده فرکانس از 4000 تا 400 cm^{-1} در شکل ۶ نشان داده شده است. در طیف بنتونیت خالص گروه‌های عاملی در 3670 cm^{-1} مربوط به کشش Al(Mg)-O-H ، در 3330 cm^{-1} مربوط به کشش H-O-H ، در 1470 cm^{-1} مربوط به باند H-O-H ، در 1051 cm^{-1} مربوط به کشش Si-O-Si و در 821 cm^{-1} مربوط به کشش Si-O است. آزمون FTIR نشان داد که اضافه کردن KOH بر ساختار شبکه بنتونیت تأثیر می‌گذارد. شدت گروه کششی Al(Mg)-O-H با بارگذاری KOH افزایش یافت. همچنین، تغییر در باند جذب این گروه از 3670 cm^{-1} به طول موج‌های بالاتر نشانگر حضور یک گروه عاملی جدید در نانوکاتالیزور است که مربوط به ترکیب یا گروه Al-O-K است. باند موجود در 3480 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور موج کششی Al-O-K است [۳۱].

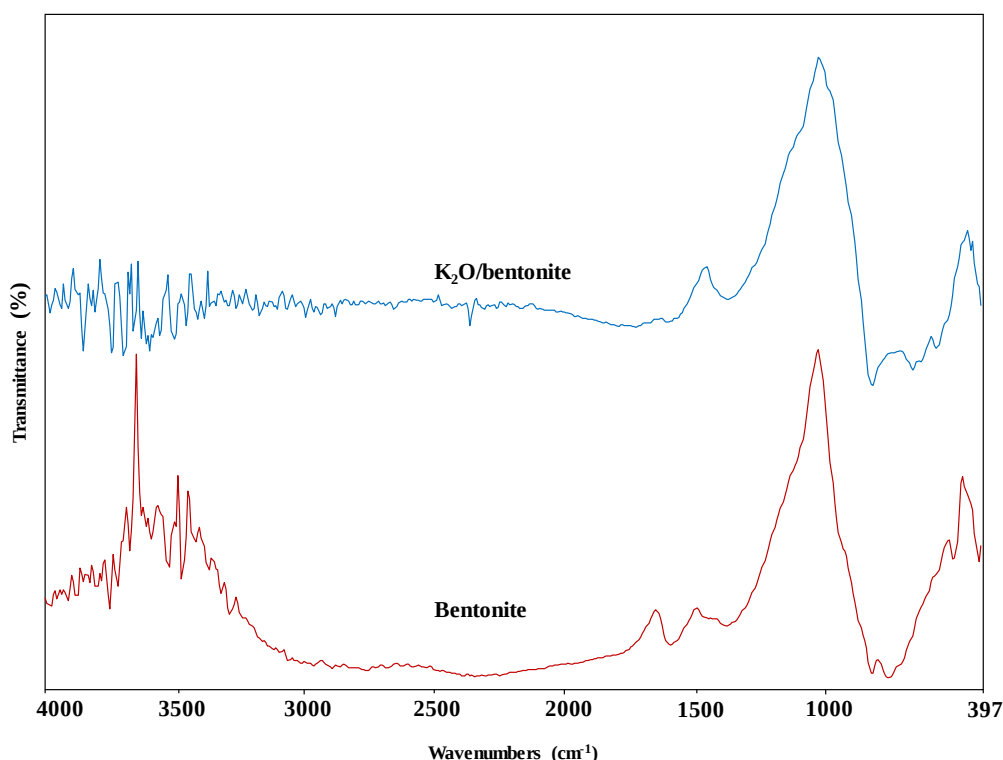


Figure 6- FTIR analysis of sonochemically-prepared K₂O/Bentonite nanocatalyst

شکل ۶- آزمون FTIR نانوکاتالیزور K₂O/Bentonite تهیه شده به روش امواج فراصوت شیمیایی

تأثیر بارگذاری KOH بر بنتونیت

اثر بارگذاری KOH بر روی بنتونیت در فرایند تبادل استری به کمک بازده متیل استر اسیدهای چرب با شرایط عملیاتی نسبت مولی متانول به روغن ۱۲:۱، مقدار کاتالیزور ۳ wt. %، دمای واکنش ۶۵°C و مدت زمان انجام واکنش ۳ h بررسی شد و در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج به وضوح نشان می‌دهد پایه بنتونیت بدون بارگذاری KOH هیچ گونه فعالیت کاتالیزوری ندارد. با افزودن ۳۰ درصد وزنی KOH به بنتونیت بازده بالای ۹۵/۱۷٪ به دست آمد. بازده نانوکاتالیزور هتروژن K₂O/Bentonite از کاتالیزورهای هموژن KOH و K₂O با بازده ۷۶/۶۲٪ و ۸۰/۵۷٪ بیشتر بود. نتایج نشان داد که بارگذاری KOH روی بنتونیت بر میزان تبدیل روغن آفتاب گردان به بیودیزل تأثیر مطلوبی داشته و همچنین جداسازی آن را از محصول آسان تر می‌کند. بارگذاری KOH بر پایه بنتونیت سبب برهمکنش بین KOH و لایه داخلی بنتونیت و در نتیجه تشکیل گروه‌های Al-O-H می‌شود که افزایش فعالیت و سایت‌های بازی بنتونیت را به دنبال دارد. این فاز جدید نسبت به فاز K₂O و KOH فعالیت کاتالیزوری بیشتری دارد. لذا، هیدروکسید پتاسیم بارگذاری شده منجر به افزایش در بازده بیودیزل شد [۳۲].

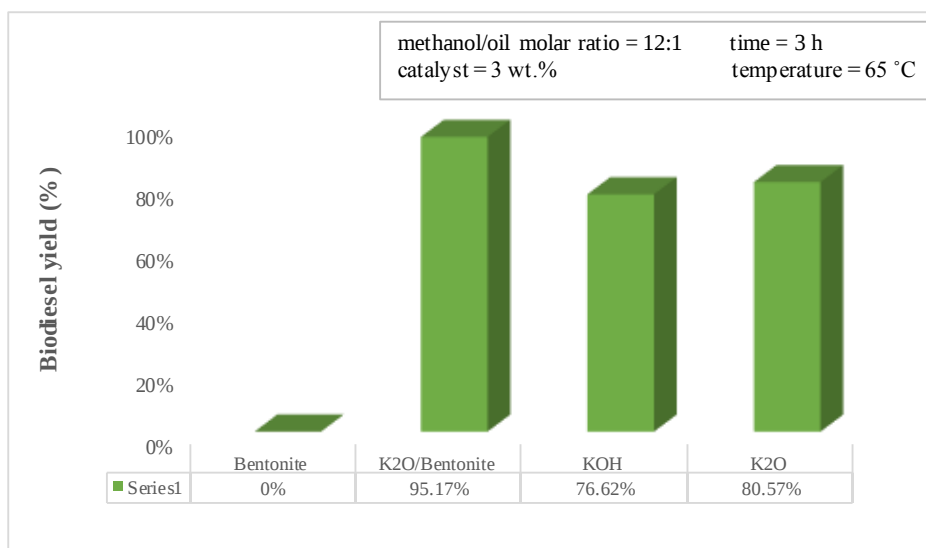


Figure 7- Activity of various samples toward biodiesel production from sunflower oil
 شکل ۷- فعالیت نمونه‌های مختلف در تولید بیودیزل از روغن آفتاب گردان

تعیین مشخصات سوخت بیودیزل تولیدی

با توجه به استاندارد ASTM D6751 مربوط به بیودیزل، فاکتورهای لازم برای شناسایی بیودیزل تولید شده مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است [۳۴، ۳۳]. همان طور که پیداست مشخصات سوخت به دست آمده از روغن آفتاب گردان با مشخصات استاندارد ASTM تطابق خوبی دارد.

جدول ۳- مشخصات بیودیزل تولیدی از روغن آفتاب گردان

Table 3- Properties of biodiesel produced from sunflower oil

Fuel properties	Units	Biodiesel ASTM D6751		Sunflower Oil Biodiesel
		Test Method	Limits	
Density at 25 °C	kg/m ³	ASTM D1298	860-900	861
kinematic viscosity at 40 °C	mm ² /s	ASTM D445	1.9-6	4.85
flash point	°C	ASTM D93	130-180	146
cloud point	°C	ASTM D97	-3 to -12	-3
pour point	°C	ASTM D97	-15 to -16	-8
cetane number		ASTM D613	47 min	52
acid number	mg KOH/g	ASTM D664	0.5 max	0.335

نتیجه گیری

نانوکاتالیزور هتروژنی $K_2O/Bentonite$ با استفاده از روش امواج فراصوت شیمیایی و با بارگذاری ۳۰ درصد وزنی KOH، تهیه و به مدت ۴ h در دمای $550^{\circ}C$ تکلیس شد و با شرایط عملیاتی نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۲، مقدار کاتالیزور ۳ wt. %، دمای $65^{\circ}C$ و مدت زمان واکنش ۳ h در فرایند تبادل استری روغن آفتاب گردان استفاده شد. نانوکاتالیزور $K_2O/Bentonite$ تهیه شده پتانسیل بالایی را برای انجام فرایند تبادل استری از خود نشان داد. بازده تولید بیودیزل توسط $K_2O/Bentonite$ ۹۵/۱۷٪ بود که بالاتر از بازده کاتالیزور هموژنی KOH و نانوکاتالیزور هتروژنی K_2O بود. با توجه به نتایج آزمون های شناسایی کاتالیزور تهیه شده، می توان نتیجه گرفت که تهیه با روش فراصوت نانوذرات ریز با توزیع و شکل ظاهری یکنواختی را در نانوکاتالیزور ایجاد می کند. به علاوه، این روش توانایی ساخت کاتالیزوری با ساختار کریستالی، سطح ویژه و قطر مناسب را برای تولید بیودیزل دارد. از طرفی، با توجه به توانایی انرژی فراصوت قابل پیش بینی است که بارگذاری ذرات فعال بر پایه معدنی بنتونیت به روش امواج فراصوت شیمیایی به برهمکنش قوی بین این ذرات و سطح پایه منجر شده و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور تهیه شده و در نهایت قابلیت صنعتی سازی آن را افزایش می دهد. همچنین، مشخصات سوخت به دست آمده از روغن آفتاب گردان با مشخصات استاندارد ASTM مطابقت داشت.

منابع

1. British Petroleum, "BP statistical review of world energy," June 2009, <https://www.sciencebase.gov/catalog/item/5140ac58e4b089809dbf53a1>, Accessed 10 Jan 2020.
2. P. Giannelos, F. Zannikos, S. Stournas, E. Lois and G. Anastopoulos, "Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties," *Industrial crops and products*, Vol. 16, 2002, pp. 1-9.
3. G. Baskar, A. Gurugulladevi, T. Nishanthini, R. Aiswarya and K. Tamilarasan, "Optimization and kinetics of biodiesel production from Mahua oil using manganese doped zinc oxide nanocatalyst," *Renewable energy*, Vol. 103, 2017, pp. 641-646.
4. R. Chakraborty, S. Chatterjee, P. Mukhopadhyay and S. Barman, "Progresses in waste biomass derived catalyst for production of biodiesel and bioethanol: a review," *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 35, 2016, pp. 546-554.
5. A. Abbaszaadeh, B. Ghobadian, M. R. Omidkhah and G. Najafi, "Current biodiesel production technologies: a comparative review," *Energy Conversion and Management*, Vol. 63, 2012, pp. 138-148.
6. G. Vicente, A. Coteron, M. Martinez and J. Aracil, "Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production," *Industrial crops and products*, Vol. 8, 1998, pp. 29-35.
7. B. Barnwal and M. Sharma, "Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India," *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 9, 2005, pp. 363-378.
8. J. Nisar, R. Razaq, M. Farooq, M. Iqbal, R. A. Khan, M. Sayed and et al., "Enhanced biodiesel production from Jatropha oil using calcined waste animal bones as catalyst," *Renewable Energy*, Vol. 101, 2017, pp. 111-119.
9. M. S. H. Abdelfattah, O. S. M. Abu-Elyazeed and M. A. Abdelazeem, "On biodiesels from castor raw oil using catalytic pyrolysis," *Energy*, Vol. 143, 2018, pp. 950-960.
10. J. M. Dias, M. C. Alvim-Ferraz and M. F. Almeida, "Production of biodiesel from acid waste lard," *Bioresource technology*, Vol. 100, 2009, pp. 6355-6361.
11. W. Roschat, S. Phewphong, J. Khunchalee and P. Moonsin, "Biodiesel production by ethanolysis of palm oil using SrO as a basic heterogeneous catalyst," *Materials Today: Proceedings*, Vol. 5, 2018, pp. 13916-13921.
12. S. Sharma, V. Saxena, A. Baranwal, P. Chandra and L. M. Pandey, "Engineered nanoporous materials mediated heterogeneous catalysts and their implications in biodiesel production," *Materials Science for Energy Technologies*, Vol. 1, 2018, pp. 11-21.
13. N. Al-Jammal, Z. Al-Hamamre and M. Alnaief, "Manufacturing of zeolite based catalyst from zeolite tuft for biodiesel production from waste sunflower oil," *Renewable Energy*, Vol. 93, 2016, pp. 449-459.
14. M. D. Putra, C. Irawan, Y. Ristianingsih and I. F. Nata, "A cleaner process for biodiesel production from waste cooking oil using waste materials as a heterogeneous catalyst and its kinetic study," *Journal of cleaner production*, Vol. 19, 2018, pp. 1249-1258.
15. W. Jindapon, S. Jaiyen and C. Ngamcharussrivichai, "Seashell-derived mixed compounds of Ca, Zn and Al as active and stable catalysts for the transesterification of palm oil with methanol to biodiesel," *Energy conversion and management*, Vol. 122, 2016, pp. 535-543.

16. A. Martínez, G. E. Mijangos, I. C. Romero-Ibarra, R. Hernández-Altamirano and V. Y. Mena-Cervantes, "In-situ transesterification of *Jatropha curcas* L. seeds using homogeneous and heterogeneous basic catalysts," *Fuel*, Vol. 235, 2019, pp. 277-287.
17. K. Seffati, H. Esmaeili, B. Honarvar and N. Esfandiari, "AC/CuFe₂O₄@ CaO as a novel nanocatalyst to produce biodiesel from chicken fat," *Renewable Energy*, Vol. 147, 2020, pp. 25-34.
18. B. Ali, S. Yusup, A. T. Quitain, M. S. Alnarabiji, R. N. M. Kamil and T. Kida, "Synthesis of novel graphene oxide/bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification reactions," *Energy Conversion and Management*, Vol. 171, 2018, pp. 1801-1812.
19. G. Chen, R. Shan, S. Li and J. Shi, "A biomimetic silicification approach to synthesize CaO-SiO₂ catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel," *Fuel*, Vol. 153, 2015, pp. 48-55.
20. M. Feyzi and E. Shahbazi, "Catalytic performance and characterization of Cs-Ca/SiO₂-TiO₂ nanocatalysts for biodiesel production," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 404, 2015, pp. 131-138.
21. W. Xie, Y. Han and H. Wang, "Magnetic Fe₃O₄/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production," *Renewable energy*, Vol. 125, 2018, pp. 675-681.
22. H. Han and Y. Guan, "Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using K₂O/γ-Al₂O₃ as nano-solid-base catalyst," *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, Vol. 14, 2009, pp. 75-79.
23. V. Mahdavi and A. Monajemi, "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*, Vol. 45, 2014, pp. 2286-2292.
24. Y.-M. Park, J. Y. Lee, S.-H. Chung, I. S. Park, S.-Y. Lee, D.-K. Kim and et al., "Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel," *Bioresource technology*, Vol. 101, 2010, pp. S59-S61.
25. E. Yazdani, N. Gholipour and A. Kamran-pirzaman, "Effect of important parameters on biodiesel production using heterogeneous potassium carbonate/alumina catalyst and rapeseed oil," *Fuel and Combustion*, Vol. 10, No. 2, 2017, pp. 17-27. (In Persian)
26. B. Rahmani and M. Haghighi, "Thermochemical Synthesis of Mg-Al Ceramic Spinel as Support for MgO/MgAl₂O₄ Nanocatalyst Toward Conversion of Vegetable Oil to Green Fuel," *Journal of Petroleum Research*, Vol. 28, 2018, pp. 59-75. (In Persian)
27. F. E. Soetaredjo, A. Ayucitra, S. Ismadji and A. L. Maukar, "KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel," *Applied Clay Science*, Vol. 53, 2011, pp. 341-346.
28. F. Rahmani, M. Haghighi and S. Mahboob, "CO₂-enhanced dehydrogenation of ethane over sonochemically synthesized Cr/clinoptilolite-ZrO₂ nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation and ZrO₂ loading on catalytic activity and stability," *Ultrasonics sonochemistry*, Vol. 33, 2016, pp. 150-163.
29. F. Rahmani, M. Haghighi, Y. Vafaeian and P. Estifae, "Hydrogen production via CO₂ reforming of methane over ZrO₂-Doped Ni/ZSM-5 nanostructured catalyst prepared by ultrasound assisted sequential impregnation method," *Journal of Power Sources*, Vol. 272, 2014, pp. 816-827.
30. C. P. Prados, D. R. Rezende, L. R. Batista, M. I. Alves and N. R. Antoniosi Filho, "Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di-and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel," *Fuel*, Vol. 96, 2012, pp. 476-481.
31. W. Xie and H. Li, "Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 255, 2006, pp. 1-9.
32. K. Noiroj, P. Intarapong, A. Luengnaruemitchai and S. Jai-In, "A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil," *Renewable Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 1145-1150.
33. A. Atabani, A. Silitonga, H. Ong, T. Mahlia, H. Masjuki, I. A. Badruddin and et al., "Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production," *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 18, 2013, pp. 211-245.
34. M. Bhuiya, M. Rasul, M. Khan, N. Ashwath, A. Azad and M. Hazrat, "Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel-Part 2: Properties, performance and emission characteristics," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 55, 2016, pp. 1129-1146.

English Abstract

Production of Green Fuel Biodiesel from Sunflower Oil Using K₂O Nanoparticles Sonochemically Immobilized over Bentonite

Kavan Ghavami¹, Farhad Rahmani^{2*} and Faranak Akhlaghian³

1- Department of Chemical Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran, kavan_aarko@yahoo.com

2- Department of Chemical Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran, F.rahmanichiyane@uok.ac.ir

3- Department of Chemical Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran, fr.akhlaghian@uok.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2020.02.02, Received in revised form: 2020.03.27, Accepted: 2020.04.13)

The aims of this study were to immobilize K₂O nanoparticles over bentonite clay and evaluate and compare its performance with that of bare K₂O nanoparticles in order to study the role of mineral support in the biodiesel production. For this purpose, a heterogeneous K₂O/Bentonite nanocatalyst was sonochemically prepared by loading 30 wt.% potassium hydroxide over bentonite and used in the transesterification reaction of sunflower oil. The obtained result was compared with KOH as a homogeneous catalyst and bare K₂O in order to evaluation of performance and stabilization effect, respectively. The physical and chemical properties of synthesized composite nanocatalyst were investigated using XRD, FESEM, EDX, BET, and FTIR analyzes. The results of the characterization analysis indicate the successful preparation of the synthesized sample and suitable surface and structural properties of this sample for use in the oil transesterification process. XRD analysis confirmed the formation of the crystalline phase of K₂O in the synthesized sample. FESEM images showed that the surface of bentonite has been covered by small K₂O nanoparticles with uniform size distribution and dispersion. The results of EDX analysis confirmed the presence of all the elements used and there was no impurity in the catalyst structure. BET analysis showed that the synthesized nanocomposites had an appropriate specific surface area. The catalytic results of the samples in operating conditions of methanol to oil molar ratio of 12:1, catalyst amount of 3 wt.%, reaction temperature of 65 °C and reaction time of 3 h indicate acceptable efficiency of synthesized nanocomposite with production yield of 95.17% compared with K₂O and KOH samples which had 80.57% and 76.62% production efficiencies, respectively. This better performance can be attributed to improved surface and structural properties of the active particles stabilized by ultrasound energy such as large cavities, relatively high specific surface area, uniform morphology, uniform distribution of potassium particles, and strong interaction of potassium particles with bentonite layers and formation of Al-O-H groups. Also, the biodiesel properties, such as density, viscosity, cloud point, pour point, and cetane number were measured and compared to standards.

Keywords: K₂O/Bentonite, Sonochemistry procedure, Sunflower Oil, Biodiesel.