

سنتز احتراقی کامپوزیت کانی رسی-اسپینل روی آلومینات فعال شده با هتروپلی اسید به عنوان کاتالیست فعال برای تولید بیودیزل

مجید پاسبان^۱، حامد نایب زاده^۲، بهگام رحمانی وحید^۳

چکیده

در این پژوهش، یک کاتالیست اسیدی ناهمگن بر پایه کامپوزیت کانی رسی-اسپینل $ZnAl_2O_4$ تهیه شد. به این منظور از روش روش احتراقی در محلول استفاده شد و سپس با بارگذاری تنگستوفسفریک اسید به عنوان فاز فعال به روش اشباع تلقیحی اصلاح شد. به منظور بررسی ساختار و خواص فیزیکی-شیمیایی کاتالیست، از آنالیزهای XRD ، $FTIR$ ، $FESEM$ و BET استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس تشکیل فاز اسپینلی پایدار را تأیید کرد که اندازه کریستالی از حدود ۵۰ nm برای کانی رسی به حدود ۴۰ nm برای کامپوزیت سنتز شده کاهش یافت. کاهش اندازه ذرات به همراه نوع فرایند سنتز احتراقی که با خروج حجم بالایی از گاز همراه بوده است سبب شده است تا کاتالیست سنتز شده دارای پیکربندی متخلخل و پراکندگی مناسب فاز فعال با اندازه ذرات کمتر از ۴۰ nm را نشان دهد. همچنین اگرچه مساحت سطح کاهش داشته است ولی میانگین اندازه حفرات به عنوان یک عامل کلیدی در استفاده از سطوح داخلی کاتالیست افزایش چشمگیری داشته است. عملکرد کاتالیست در واکنش استری شدن اسید اولئیک با متانول مورد ارزیابی قرار گرفت که بازده ۷۷/۳٪ در شرایط واکنش دمای ۱۲۰ °C، نسبت مولی الکل به اسید ۱:۷، درصد وزنی کاتالیست ۶٪ و زمان واکنش ۴ ساعت بدست آمد. همچنین این کاتالیست توانست برای چهار مرتبه استفاده پی در پی فعالیت خود را حفظ کند که نشان می‌دهد می‌تواند یک کاتالیست مناسب برای کاربردهای صنعتی باشد.

کلمات کلیدی: بیودیزل؛ واکنش استری؛ کاتالیست ناهمگن؛ کانی رسی؛ اسپینل روی آلومینات.

اکوسیستم‌ها شده است. سوزاندن سوخت‌های فسیلی سهم عمده‌ای در انتشار دی‌اکسید کربن (CO_2)، ذرات معلق و آلاینده‌های مضر دیگر دارد که تأثیرات منفی قابل توجهی بر سلامت انسان و تغییرات اقلیمی بر جای می‌گذارد. به طوری که سازمان جهانی بهداشت اعلام کرده آلودگی هوای محیطی، سالانه بیش از ۴/۲ میلیون مرگ را در سراسر جهان موجب می‌شود و ۹۱٪ جمعیت جهان در مناطقی زندگی می‌کنند که کیفیت ناسالم بودن هوای آنها از استانداردهای توصیه‌شده فراتر رفته است [۱-۳].

با توجه به محدود بودن ذخایر سوخت‌های فسیلی، تحقیقات

۱- مقدمه

سوخت‌های فسیلی که کشف و استفاده از آنها موجب پیشرفت‌های چشمگیر در زندگی بشر و رشد اقتصادی شده است، همچنان منبع اصلی تأمین انرژی در جهان محسوب می‌شوند و حدود ۸۰ درصد از مصرف انرژی جهانی را تشکیل می‌دهند. با این حال، وابستگی زیاد به این منابع غیرقابل تجدید، باعث بروز نگرانی‌های زیست‌محیطی جدی مانند گرمایش جهانی، آلودگی هوا، اسیدی شدن اقیانوس‌ها و تخریب

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران؛ ایمیل: pasebanmajid@gmail.com

^۲ نویسنده مسئول: گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران؛ ایمیل: h.nayebzadeh@esfarayen.ac.ir

^۳ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران؛ ایمیل: behgam@esfarayen.ac.ir

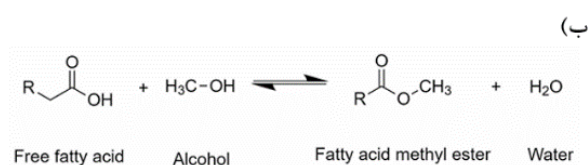
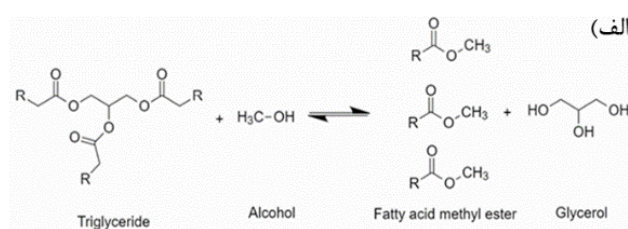
بهره‌وری بیودیزل ایفا می‌کند. کاتالیست‌ها معمولاً به انواع همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند. در تولید تجاری بیودیزل معمولاً از کاتالیست‌های قلیایی همگنی مانند NaOH و KOH استفاده می‌شود. با این حال، این کاتالیست‌های همگن چالش‌هایی مانند حل شدن در بیودیزل، نیاز به خنثی‌سازی، سمی بودن، عدم قابلیت استفاده مجدد، افزایش خوردگی تجهیزات و مصرف انرژی بالا ایجاد می‌کنند که منجر به افزایش هزینه‌های تولید و نگرانی‌های زیست‌محیطی می‌شود [۹]. اخیراً، کاتالیست‌های ناهمگن به دلیل مزایایی مانند جداسازی آسان و قابلیت استفاده مجدد مورد توجه قرار گرفته‌اند، که نیاز به شستشوی بیودیزل را حذف کرده و مصرف آب و تولید فاضلاب را کاهش می‌دهند. آنها همچنین پایداری حرارتی مناسب، عدم سمی بودن و سازگاری زیست‌محیطی را نیز دارا می‌باشند. آنها همچنین در حضور آب در ماده اولیه پایدار باقی می‌مانند و اجازه می‌دهند واکنش‌های تبادل استری و استری شدن به طور همزمان انجام شوند [۱۰-۱۲].

در دهه اخیر، استفاده از خاک‌های معدنی به عنوان کاتالیزور رشد سریعی داشته است. این مواد، آلومینوسیلیکات با ساختارهای لایه‌ای هستند که به دلیل خواص منحصربه‌فردی چون ساختار شبکه‌ای 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 در صنایع پالایشگاهی، پتروشیمیایی و محیط زیستی دارند [۱۳، ۱۴]. از مهمترین انواع خاک‌های رسی که به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیزور و نیز پایه کاتالیزور در صنعت مورد استفاده قرار گرفته‌اند، می‌توان به بنتونیت، کائولن و زئولیت اشاره کرد [۱۵، ۱۶]. دانگ و همکاران [۱۷] واکنش تبادل استری روغن دانه گلایی آفریقایی با میزان اضافی متانول را برای تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست کائولن فعال شده با فسفریک اسید را مورد بررسی قرار دادند. مشاهده شد در دمای $60 \pm 3^\circ\text{C}$ با ۳٪ وزنی کاتالیست با نسبت روغن به متانول ۱۰:۱ می‌توان به بازده ۸۰٪ در مدت ۳ ساعت رسید.

اگرچه قیمت ارزان، فراوانی و در دسترس بودن کانی‌های رسی مزیت بالایی دارد ولی مشکلاتی همچون ناهمگنی ترکیب

گسترده‌ای در سطح جهان برای یافتن راه‌حل‌های پایدار انرژی و توسعه منابع تجدیدپذیر انجام شده است. در میان سوخت‌های تجدیدپذیر، بیودیزل که از روغن‌های گیاهی و زیست‌توده تولید می‌شود، به دلیل خواص سوختی مناسب، کاهش قابل توجه آلاینده‌ها و انتشار کمتر گازهای مضر از جمله SO_x ، NO_x و هیدروکربن‌ها، به عنوان منبع انرژی پاک و جایگزین ایده‌آل شناخته می‌شود. این سوخت علاوه بر تجدیدپذیری، دوستدار محیط زیست و غیر سمی بودن، مزایایی همچون ایمنی بالا، نقطه اشتعال مناسب، روانکاری بهتر و عدد ستان بالا را نیز داراست [۴-۶].

رایج‌ترین روش تولید بیودیزل، واکنش‌های تبادل استری^۴ و استری شدن^۵ تری‌گلیسیریدها و اسیدهای چرب آزاد در حضور یک الکل با زنجیره کوتاه است. علاوه بر این، از کاتالیزورهای اسیدی یا بازی برای این فرآیند استفاده می‌شود [۷]. تبادل استری، که به آن الکل دار کردن نیز گفته می‌شود، یکی از واکنش‌های شیمیایی شناخته شده برای کاهش ویسکوزیته روغن و تولید بیودیزل است. در این روش، مطابق شکل ۱ (الف)، بیودیزل از واکنش روغن و الکل در حضور کاتالیست تولید می‌شود. استری شدن (شکل ۱ (ب))، واکنش یک الکل با اسید چرب (اسید آلی) را که منجر به تولید ترکیبی به نام استر می‌شود، نامند [۸].



شکل ۱- معادله کلی واکنش (الف) تبادل استری و (ب) استری شدن [۸]

کاتالیست‌ها نقش حیاتی در تأثیرگذاری بر کیفیت و

درصد و ساختار، مسائل غیرفعال سازی و بازسازی، حساسیت به ناخالصی‌های خوراک از مشکلات کانی‌های رسی به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیست در صنعت می باشد که از این رو تقویت آنها و تشکیل یک کامپوزیت مناسب را ایجاب می کند. اسپینل‌ها شامل مهم‌ترین دسته از اکسید فلزات می‌باشند که در تولید کاتالیست‌های ناهمگن کاربردهای فراوانی دارند. به طوری که از آن‌ها به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیست در فرآیندهای شیمیایی استفاده می‌شود. ساختارهای اسپینلی به دلیل خواص منحصر به فردی از جمله نقطه ذوب بالا، ضریب انبساط حرارتی، مقاومت شیمیایی، حرارتی و مکانیکی بالا در ساخت کاتالیست‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۸].

فرمول کلی اسپینل‌ها AB_2O_4 است، که در آن یون چهار وجهی (فلز دو ظرفیتی) موقعیت A را و یک یون هشت وجهی (فلز سه ظرفیتی) موقعیت B را اشغال می‌کند. هر واحد بلوری شامل هشت واحد فرمولی $(AB_2O_4)_8$ است [۱۹، ۲۰]. اسپینل‌ها به روش‌های مختلفی مانند هم‌رسوبی، سل‌ژل، هیدروترمال، احتراقی و غیره سنتز می‌شوند. با توجه به خصوصیات محصول مورد نظر از جمله اندازه، شکل، هزینه و میزان تولید می‌توان با انتخاب روش سنتز صحیح به قابلیت‌های محبوب کاتالیست دست یافت [۲۱، ۲۲]. اخیراً استفاده از روش‌های فاز مایع به ویژه احتراقی و هیدروترمال به دلیل ساده و ارزان بودن جهت تولید اکسیدهای فلزی به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۲۳-۲۵]. رحمانی و همکاران [۲۶] بیودیزل را با استفاده از واکنش تبادل استری با حضور نانوکاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ تولید کردند. نتایج نشان داد که بازده ۹۲/۶٪ در شرایط واکنش دمای ۱۱۰ °C، ۳٪ کاتالیست نسبت به خوراک، نسبت الکل به روغن ۱۲ و پس از ۳ ساعت بدست آمد. آن‌ها همچنین تکرارپذیری کاتالیست را مورد بررسی قرار دادند که مشاهده شد بعد از انجام شش مرتبه تکرار به درصد تبدیل ۶۴٪ رسید. آن‌ها نانو کاتالیست مغناطیسی $MgO/MgFe_2O_4$ را برای تولید بیودیزل سنتز کردند که نتایج مطلوبی را بدست آوردند [۲۷].

سنتز یک کامپوزیت مناسب از کانی رسی-اسپینل فلزی می تواند راهکاری جذاب برای کاهش قیمت پایه کاتالیست و در مقابل بهره وری از مزیت‌های اسپینل فلزی باشد. کوثری پور و همکاران [۲۸] بر روی تقویت گل قرمز به عنوان یک بستر شامل

چند کانی رسی که با فریت منیزیم تقویت شد پژوهش کردند که در تولید بیودیزل مورد ارزیابی قرار گرفت و توانست میزان تبدیل اسید اولئیک به بیودیزل را از حدود ۶۳٪ برای گل قرمز به ۸۵٪ افزایش دهد. وانگ و همکاران [۲۹] با استفاده از کائولن فعال شده با $ZnAl_2O_4$ و اسید سولفوریک کامپوزیت بسیار فعالی را سنتز کردند که فعالیت بالای را در واکنش تولید بیودیزل از خود نشان داد. البته تحقیقات در این زمینه بسیار اندک بوده است که نیازمند تحقیق بیشتر در این زمینه را نشان می‌دهد. اسپینل روی آلومینات ($ZnAl_2O_4$) به طور ویژه به دلیل ساختار مکعبی پایدار، مقاومت در برابر کلوخته‌ای شدن و قابلیت حفظ ساختار در دماهای بالا، به عنوان پایه‌ای مناسب برای سیستم‌های کاتالیستی مورد توجه قرار گرفته است [۳۰]. ترکیب ساختار اسپینلی با کانی‌های رسی می‌تواند موجب بهبود پایداری، جلوگیری از تجمع ذرات و افزایش دوام کاتالیست شود. با توجه به مطالعات، روش احتراقی برای سنتز پایه کامپوزیتی می‌تاند روش مناسبی باشد، زیرا این روش توانایی تولید اکسیدهای فلزی با پراکندگی بالا، ساختار متخلخل و اندازه ذرات نانومتری را در زمانی کوتاه و با مصرف انرژی کمتر فراهم می‌آورد. در مقایسه با روش سل-ژل، که علی‌رغم امکان اختلاط مولکولی پیش‌سازها، نیازمند مراحل طولانی خشک کردن و پیرسازی بوده و ممکن است در مرحله خشک کردن ساختار ژل را متراکم نماید، روش احتراقی به دلیل آزادسازی گرمای درون‌زا در واکنش سوخت-اکسیدکننده سریعاً ذرات نانو با سطح ویژه بالا تشکیل می‌دهد و از افت سطح در حین خشک کردن جلوگیری می‌کند. این روش همچنین در مقایسه با هم‌رسوبی امکان کنترل بهتر پراکندگی فازهای فعال و دستیابی به ثبات ساختاری و پراکندگی فلز-پایه بهتری را فراهم می‌سازد و به طور کلی ترکیب مناسبی از پراکندگی، سطح ویژه و پایداری بلندمدت ارائه می‌کند. به همین دلیل، برای دستیابی به مورفولوژی مطلوب و عملکرد کاتالیستی بالا، روش احتراقی نقش مؤثری ایفا می‌کند [۳۱، ۳۲].

نکته مهم دیگر استفاده از فاز فعال مناسب می باشد. اگرچه استفاده از کاتالیست‌های همگن (سود، پتاس، اسیدهای معدنی) به عنوان فاز فعال برای بارگذاری بر روی سطح پایه کاتالیست بسیار مرسوم می باشد، مورفولوژی نامناسب کاتالیزور و لیچینگ

مکان‌های فعال از جمله مشکلات عمده‌ای هستند که عملکرد پایدار آنها را برای تولید بیودیزل محدود می‌کند [۳۳-۳۵]. نایب زاده و همکاران [۳۶] کاتالیست CoAl_2O_4 را به روش احتراقی سنتز کردند و با گروه‌های سولفات مورد تقویت قرار دادند. بیودیزل از واکنش استری دارای بازده ۹۵٫۲٪ در شرایط 105°C ، نسبت الکل به روغن ۹، ۳٪ وزنی کاتالیست و در مدت زمان ۴ ساعت بدست آمد. استفاده مجدد کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد این کاتالیست تا چهار مرتبه استفاده به بازده ۵۰٫۶٪ رسید. آن‌ها علت اصلی افت فعالیت کاتالیست را لیچینگ گروه‌های سولفات از روی سطح کاتالیست بیان داشتند.

هتروپلی اسیدها از اتم‌های O، H، اتم‌های اضافی Mo، V، W و هترواتم‌های Si، P و As تشکیل شده‌اند. اسیدهای هتروپلی از تعداد بالایی از نقاط اسید قوی برخوردارند و از نظر حرارتی پایدار هستند. ولی مساحت سطح پایین و قطبیت بالا در هتروپلی اسیدها کاربرد آن‌ها را در تولید بیودیزل محدود می‌کند. با این حال، هتروپلی اسیدها که بر روی پایه‌های مزوپوروس قرار دارند، با افزایش مساحت سطح قابل دستیابی، فعالیت کاتالیستی خود را بهبود می‌بخشند [۳۷، ۳۸]. الکس اولیویرا و همکاران [۳۹] دو مدل بنتونیت با هتروپلی فسفومولبیدیک اسید ترکیب و برای تبادل استری روغن پسماند پالم با اتانول و متانول مورد بررسی قرار دادند. بیودیزل تحت شرایط دمایی 160°C ، ۵٪ وزنی کاتالیست، نسبت روغن به الکل ۳۰:۱ و مدت زمان ۲ ساعت تولید شد. میزان تبدیل روغن با اتانول ۸۸/۳٪ و با متانول ۹۴/۴٪ بدست آمد.

با وجود مطالعات انجام‌شده در مورد استفاده از مواد طبیعی و اکسیدهای فلزی اسپینل به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن برای تولید بیودیزل، هنوز توسعه کاتالیست‌هایی که همزمان مزیت‌های اقتصادی، پایداری ساختاری و فعالیت اسیدی بالا را ارائه دهند، چالش جدی [۴۰، ۴۱]. همچنین هتروپلی اسیدها نظیر تنگستوفسفریک اسید با اسیدیته برونسند قوی به عنوان فاز فعال موثر در واکنش‌های استری شناخته می‌شود، اما کاربرد مستقیم آن‌ها به دلیل سطح ویژه پایین و تمایل به لیچینگ در فاز مایع محدود است و بارگذاری آن‌ها بر پایه‌های جامد مناسب هنوز نیازمند توسعه است [۴۲]. در نتیجه، توسعه یک کامپوزیت

سه‌جزئی که به طور هم‌زمان از مزایای کانی رسی، ساختار پایدار اسپینلی و اسیدیته قوی هتروپلی‌اسید بهره‌مند باشد، به‌ویژه برای تولید بیودیزل، لزوم تحقیقات در این زمینه را نشان می‌دهد.

لذا هدف این پژوهش ارائه یک کاتالیست ناهمگن کارآمد، کم‌هزینه و سازگار با محیط زیست برای تولید پایدار بیودیزل است که بتواند از طریق ارتباط بین کانی‌های رسی موجود با روش‌های بازطراحی و بهبود کاتالیست، خصوصیات منحصربفرد و مناسبی را برای تولید یک سوخت پاک ایجاد نماید. در این راستا یک کاتالیست کامپوزیتی نوین مبتنی بر کانی رسی-اسپینل روی آلومینات به روش نوین سنتز احتراقی در محلول سنتز شد. این روش خود می‌تواند هزینه‌های تولید را به طرز چشمگیری کاهش دهد که البته تاکنون برای سنتز کامپوزیت از کانی رسی مورد استفاده قرار نگرفته است. سپس با تنگستوفسفریک اسید به منظور افزایش قدرت اسیدی فعال‌سازی شد که نسبت به اسیدهای معدنی مانند اسید سولفوریک سازگاری مناسب تری با محیط زیست دارد. ویژگی‌های ساختاری، شیمیایی و مورفولوژیکی کاتالیست سنتز شده با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات (BET-BJH) و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، عملکرد کاتالیستی نمونه در واکنش استری شدن اسید اولئیک به عنوان واکنش مدل تولید بیودیزل ارزیابی و پایداری و قابلیت استفاده مجدد آن نیز بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

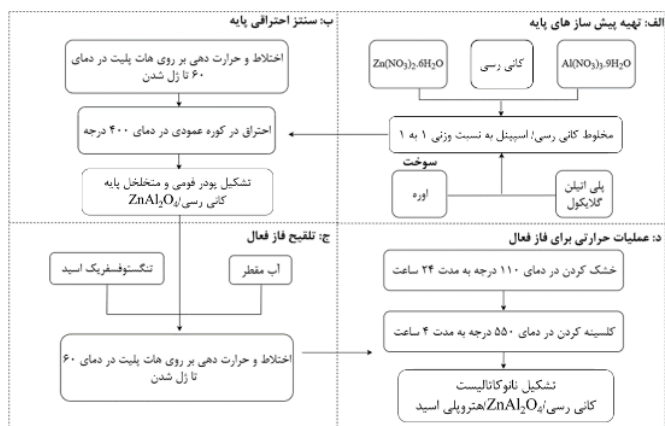
۲-۱- مواد

کانی رسی از معادن استان یزد تهیه شد. سایر مواد مورد نیاز مانند نترات آلومینیوم $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، روی نترات $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، پلی اتیلن گلاکول $(\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1})$ ، اوره $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ ، تنگستوفسفریک اسید $(\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ، متانول (CH_3OH) و اولئیک اسید $(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2)$ از برند مرک آلمان تهیه شد. اتانول نیز از شرکت خراسان طب تهیه گردید.

۲-۲- سنتز کاتالیست

در شکل ۲ مراحل سنتز کامپوزیت کانی رسی-اسپینل $ZnAl_2O_4$ -هتروپلی اسید نشان داده شده است. ابتدا کانی رسی در آب مقطر به مدت ۳ روز قرار داده شد تا ناخالصی های سطحی و درون حفرات آن جدا شود. این مرحله موجب افزایش یکنواختی سطح، بهبود دسترسی حفرات و تسهیل برهم کنش بین فاز رسی و گونه های فلزی در مراحل بعدی سنتز می گردد. بعد از سه روز مخلوط آب و کانی رسی صاف گردید و در آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای $110^\circ C$ قرار گرفت.

برای سنتز پایه کاتالیست کامپوزیت کانی رسی- $ZnAl_2O_4$ به نسبت وزنی ۱ به ۱ به روش احتراقی سنتز شد. این نسبت به گونه ای انتخاب گردید که ضمن حفظ نقش حمایتی و ساختاری کانی رسی، مقدار کافی از فاز اسپینلی فعال برای ایجاد سایت های کاتالیستی در دسترس فراهم شود و از رقیق شدن بیش از حد فاز فعال یا کاهش تخلخل جلوگیری گردد. به این منظور ابتدا مواد اولیه که شامل $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ با نسبت مولی ۱ به ۲ درون ۶۰ ml اتانول حل شدند و سپس به منظور برهم کنش مناسب بین فازها و ایجاد فازهای اسپینل و همپنین ایجاد کامپوزیت مناسب به میزان ۴ درصد وزنی کل مواد اولیه پلی اتیلن گلیکول اضافه شد. پلی اتیلن گلیکول به عنوان یک عامل قالب ساز، با آزاد سازی گاز در حین فرایند احتراق و جلوگیری از تجمع موضعی یون ها، نقش موثری در ایجاد مورفولوژی متخلخل و توزیع یکنواخت ذرات ایفا می کند. به منظور انجام فرایند احتراق از اوره به نسبت ۱/۵ برابر نسبت استوکیومتری استفاده شد. مخلوط تحت حرارت آرام اختلاط پیدا کرد تا ژل شود. بعد از ژل شدن در داخل کوره عمودی با دمای حدود $400^\circ C$ سنتز احتراقی پایه انجام شد [۴۳]. فرایند احتراق بعد از خروج بخارات اولیه با شعله انجام شد و پودر متخلخل فومی شکل ایجاد شد.



شکل ۲- سنتز کانی رسی-اسپینل $ZnAl_2O_4$ -هتروپلی اسید

به منظور سنتز کاتالیست اسیدی، هتروپلی اسید (تنگستوفسفریک اسید) به نسبت ۳۰ درصد وزنی بر روی پایه سنتز شده بارگذاری شد. به این منظور پایه کاتالیست کامپوزیت کانی رسی- $ZnAl_2O_4$ به همراه هتروپلی اسید در ۴۰ ml آب مخلوط شد و بر روی هات پلیت در دمای $60^\circ C$ هم زده شد تا ژل شود. سپس مخلوط ژل شده در آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای $110^\circ C$ خشک شد و در کوره در دمای $550^\circ C$ به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

۲-۳- تعیین مشخصات کاتالیست

برای بررسی عناصر موجود در نمونه های معدنی مورد استفاده، از آنالیز XRF استفاده شد. آنالیز XRF با استفاده از دستگاه Philips PW1410 XRF انجام شد. برای آنالیز نمونه های پودر شده، آنها با پودر اسید بوریک مخلوط شده و با استفاده از دستگاه پرس به صورت دیسک هایی فشرده شدند. ساختار کریستالی و فازهای تشکیل دهنده کاتالیست های سنتز شده با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) مورد ارزیابی قرار گرفت تا امکان تحلیل دقیق عملکرد و کیفیت آن ها فراهم گردد. خواص بلوری کاتالیست سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'Pert Pro (شرکت Panalytical، هلند) مجهز به پرتو $Cu K\alpha$ با طول موج $1.5406 \text{ \AA}$ و در محدوده زاویه 2θ برابر $10-80^\circ$ درجه مورد بررسی قرار گرفت. تعیین گونه های شیمیایی موجود در کاتالیست ها از طریق طیفسنجی مادون قرمز (FTIR) و دستگاه مدل Spectrum Two (شرکت Perkin Elmer، آمریکا) در محدوده عدد موجی $4000 -$

۴۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، با بهره‌گیری از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل MIRA4 (شرکت TESCAN، جمهوری چک)، مورفولوژی سطحی، پراکندگی ذرات و رشد دانه‌ها به‌طور دقیق مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های بافتی شامل مساحت سطح ویژه، حجم کل حفرات و توزیع اندازه حفرات نمونه‌ها به‌وسیله آنالیز جذب-اجذب نیتروژن به روش‌های BET و BJH تعیین شد. این اندازه‌گیری‌ها با استفاده از دستگاه Belsorp Mini II (شرکت Microtrac Bel Corp، ژاپن) انجام گرفت.

۲-۴- بررسی فعالیت و تکرارپذیری کاتالیست

فعالیت کاتالیست سنتز شده برای تولید بیودیزل طی فرایند استری شدن با روغن اولئیک اسید مورد ارزیابی قرار گرفت. واکنش با ۱۵ گرم اولئیک اسید با ۱۵ میلی لیتر متانول (نسبت مولی ۷ به ۱ متانول به اولئیک اسید) و ۰/۹ گرم کاتالیست (۶ درصد وزنی نسبت به اولئیک اسید) در یک راکتور استیل به حجم ۱۰۰ ml در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۴ h انجام شد [۴۴]. پس از پایان واکنش، مخلوط ابتدا سانتریفیوژ و سپس لایه فوقانی که حاوی بیودیزل می‌باشد، تفکیک و به منظور حذف متانول باقی‌مانده، تحت حرارت قرار گرفت. میزان تبدیل اولئیک اسید به استر متیل (بیودیزل) بر اساس کاهش مقدار شاخص اسیدی نمونه نهایی نسبت به شاخص اسیدی اولیه اولئیک اسید، با استفاده از رابطه زیر تعیین گردید [۳۶]:

$$AV = \frac{N \cdot M_w \cdot V}{W} \quad (1)$$

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{AV_{\text{oleic acid}} - AV_{\text{methyl ester}}}{AV_{\text{oleic acid}}} \quad (2)$$

که AV عدد اسیدی، N نرمالیت (۰/۱ نرمال) محلول پتاس اتانوله، M_w وزن مولکولی پتاس، V حجم محلول پتاس اتانوله بکار برده شده برای تیتراسیون و W وزن نمونه می‌باشد. هر آزمایش به‌صورت تکرار سه‌گانه انجام شده و میانگین نتایج به‌عنوان بازده نهایی در نظر گرفته شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز XRF

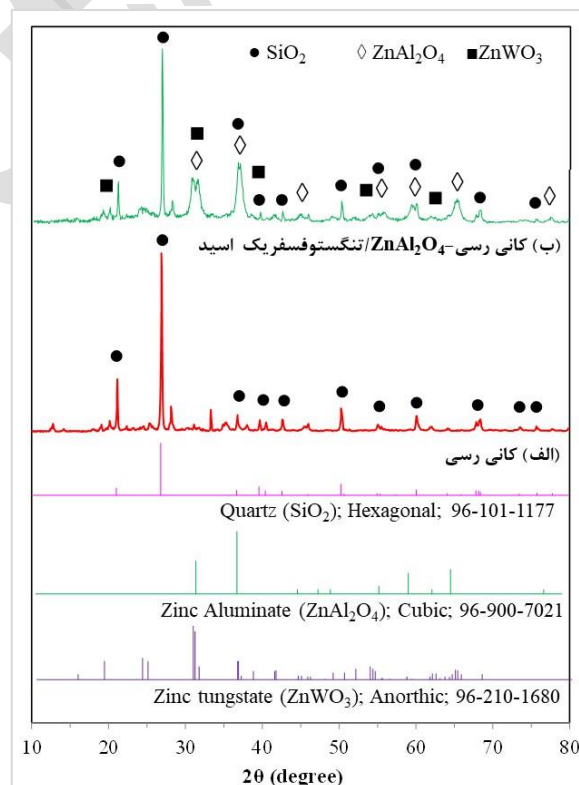
به منظور بررسی ترکیب درصد مواد موجود در کانی رسی آنالیز XRF مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است. سیلیسیم دی‌اکسید (SiO_2) با سهم وزنی ۶۵٪ به‌عنوان جزء اصلی و غالب در ساختار شناسایی شد. پس از آن، آلومینیوم اکسید (Al_2O_3) با مقدار ۱۵/۳۱٪ و اکسید آهن (Fe_2O_3) با ۴/۷۸٪ حضور داشتند. همچنین مقادیر پایین از اکسیدهای قلیایی و قلیایی‌خاکی شناسایی گردید. این نتایج نشان‌دهنده غلبه فازهای سیلیکاتی همراه با آلومینا و مقادیر جزئی از سایر اکسیدها در ترکیب نمونه می‌باشد. حضور درصد بالای سیلیس (SiO_2) و آلومینا (Al_2O_3) موجب فراهم شدن سطح ویژه زیاد، پایداری حرارتی و مکان‌های اسیدی می‌گردد که در واکنش‌های استری‌سازی اسیدهای چرب نقشی کلیدی دارند. حضور مقادیر جزئی از اکسیدهای قلیایی و قلیایی‌خاکی (مانند CaO ، K_2O و MgO)، موجب افزایش خاصیت بازی کانی رسی به عنوان پایه کاتالیست در فرآیند تبادل استری می‌گردد. بدین ترتیب، ترکیب همزمان اکسیدهای اسیدی و بازی در ساختار کانی رسی، یک تعادل شیمیایی مطلوب را فراهم آورده و منجر به افزایش فعالیت، انتخاب‌پذیری و پایداری کاتالیست در فرآیند تولید بیودیزل می‌شود.

جدول ۱- عناصر تشکیل دهنده کانی رسی

عناصر	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	S	باقیمانده
درصد	۶۵/۰۴	۱۵/۳۱	۴/۷۸	۰/۴۹	۱/۳	۲/۷۱	۲/۴۲	۱/۱۳	۰/۴۴	۰/۱۸	۵/۶

۳-۲- آنالیز XRD

شکل ۳ نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس برای کانی رسی و کامپوزیت آن با اسپینل $ZnAl_2O_4$ که به روش احتراقی سنتز شده است، را نشان می دهد. کانی رسی پیک های تیز و مشخص مربوط به SiO_2 شش ضلعی را تأیید می کند. این فاز سیلیسی معمولاً به عنوان یک تکیه گاه ساختاری در چنین کاتالیزورهایی عمل می کند و به افزایش سطح، استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی کمک می کند که همگی برای حفظ یکپارچگی و عملکرد کاتالیزور در طول فرآیند تولید بیودیزل ضروری هستند. پیک های اصلی سیلیس در زوایای 2θ ۳۹/۵ و $50/2$ که مربوط به صفحات کریستالی [۱۰۱]، [۰۱۲] و [۱۱۲] است، قابل مشاهده می باشد [۴۵]. علاوه بر این وجود فازهای کائولینیت (Kaolinite)، آلبیت (Albite)، موسکویت (Muscovite)، ایلیت (Illite)، هماتیت (Hematite) و کلسیت (Calcite) نیز تشخیص داده شد که مطابقت مناسبی با آنالیز XRF دارد.



شکل ۳- نمودار XRD نمونه های (الف) کانی رسی و (ب) کانی رسی-اسپینل $ZnAl_2O_4$ -تنگستوفسفریک اسید

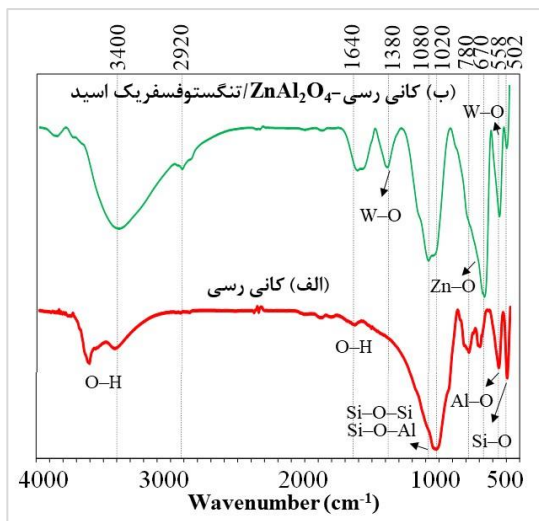
کامپوزیت کردن کانی رسی با روی آلومینات سبب شده است تا ساختار اسپینل مکعبی $ZnAl_2O_4$ که با کارت JCPDS شماره ۹۶-۹۰۰-۷۰۲۱ مطابقت دارد، بطور مشخص مشاهده شود. پیک های اصلی آن در زوایای 2θ ۳۱/۳، ۳۶/۹، ۵۵/۷، ۵۹/۴ و ۶۸/۳ قابل مشاهده است که مربوط به صفحات کریستالی [۰۲۲]، [۱۱۱]، [۲۲۴]، [۱۱۵] و [۰۴۴] است. تشکیل این فاز نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز اسپینل روی آلومینات است که از نظر شیمیایی پایدار و از نظر کاتالیزوری فعال است. حضور فاز اسپینل به عنوان یک جزء کلیدی، به دلیل ساختار بلوری مستحکم، به طور قابل توجهی به استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی و شیمیایی کامپوزیت نهایی کمک می کند. این فاز اسپینل، یک پایه قوی ارائه می دهد که پراکندگی مکان های فعال را تسهیل می کند و دوام کاتالیزور را در شرایط واکنش افزایش می دهد [۴۶].

بارگذاری فاز فعال تنگستوفسفریک اسید سبب ایجاد برهمکنش های سطحی فعالی بین روی و همچنین بقیه عناصر سطحی شده است بصورتی که دو ساختار $ZnWO_3$ و تری اکسید تنگستن (WO_3) با کارت JCPDS شماره ۹۶-۲۱۰-۱۶۸۰ و ۹۶-۱۰۱-۰۶۱۹ شناسایی شده است. این گروه ها به دلیل خواص اسیدی مناسب آنها برای واکنش های استری شدن و تبادل استری در تولید بیودیزل موثر هستند [۴۷].

عدم وجود فازهای ثانویه اکسید روی یا آلومینیوم، ادغام مؤثر گونه های فلزی در شبکه اسپینل را بیشتر تأیید می کند. بلورینگی مناسب و وضوح بالای پیک ها، به خصوص برای $ZnAl_2O_4$ و WO_3 ، بیانگر رشد کریستال های با کیفیت و ساختار منظم در نمونه است. عدم وجود پیک ناخالصی اضافی یا فازهای کریستالی نامطلوبی نشان دهنده خلوص بالای کامپوزیت سنتز شده است.

اندازه کریستالی نمونه ها با استفاده از معادله Scherrer و برای پیک 2θ ۲۶/۹ محاسبه شد که برای کانی رسی اندازه کریستالی ۵۱/۷ nm و برای نمونه تقویت شده با اسپینل $ZnAl_2O_4$ و تنگستوفسفریک اسید برابر ۳۹/۸ nm بدست آمد. کاهش اندازه کریستالی می تواند سبب کاهش در اندازه ذرات، بهبود مساحت سطح و در نتیجه واکنش پذیری مناسب تر گردد.

۳-۳- آنالیز FTIR



شکل ۴- طیف FTIR نمونه های (الف) کانی رسی و (ب) کانی رسی-اسپینل $ZnAl_2O_4$ -تنگستوفسفریک اسید

۳-۴- آنالیز BET-BJH

خواص بافتی و ساختار متخلخل نمونه های کانی رسی و کامپوزیت $ZnAl_2O_4$ /کانی رسی بارگذاری شده با تنگستوفسفریک اسید به وسیله آنالیزهای جذب-واجذب نیتروژن (BET و BJH) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در جدول ۲- مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات کانی رسی و کامپوزیت آن با روی آلومینات ارائه شده است. کانی رسی خام دارای مساحت سطح ویژه $9/8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ، حجم کل حفرات $0/040 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ و قطر متوسط حفرات $17/7 \text{ nm}$ است که بیانگر یک ساختار مزوحفره ای با تخلخل متوسط می باشد. پس از تشکیل کامپوزیت $ZnAl_2O_4$ بر روی بستر کانی رسی و بارگذاری تنگستوفسفریک اسید، مساحت سطح ویژه و حجم کل حفرات به ترتیب به $4/18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ و $0/031 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ کاهش یافته، در حالی که قطر متوسط حفرات به $29/7 \text{ nm}$ افزایش پیدا کرده است. این تغییرات به اشغال بخشی از حفرات و پوشش سطحی پایه توسط فاز اسپینلی و گونه های اسیدی نسبت داده می شود که منجر به انسداد جزئی حفرات ریز و کاهش سطح در دسترس شده است.

جدول ۲- مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات کانی رسی و کامپوزیت آن با روی آلومینات

برای تشخیص گروه های عاملی موجود در کاتالیست سنتز شده از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد که نتایج در شکل ۴ آورده شده است. در بازه 430 cm^{-1} و 460 cm^{-1} پیک های مشاهده شده مربوط به ارتعاشات خمشی $Al-O$ و $Si-O$ در ساختار تتراهدرال و اکتاهدرال کانی رسی هستند، در حالی که پیک 530 cm^{-1} برهم کنش $Al-O-Si$ بین لایه های کانی را تأیید می کند [۴۸]. همچنین، ارتعاشات ساختاری $Al-O$ در محدوده $600-800 \text{ cm}^{-1}$ و پیوند کششی $Si-O-Si$ در 786 cm^{-1} مشاهده شد که به فاز کوارتز مرتبط با کانی رسی تعلق دارد. باند پهن در بازه $900-1300 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از همپوشانی ارتعاشات $Si-O-Si$ و $Si-O-Al$ است و ساختار شبکه ای تثبیت شده کائولن را تأیید می کند، که پایه ای مناسب برای تثبیت فازهای فعال و افزایش فعالیت کاتالیستی فراهم می آورد [۴۹، ۵۰].

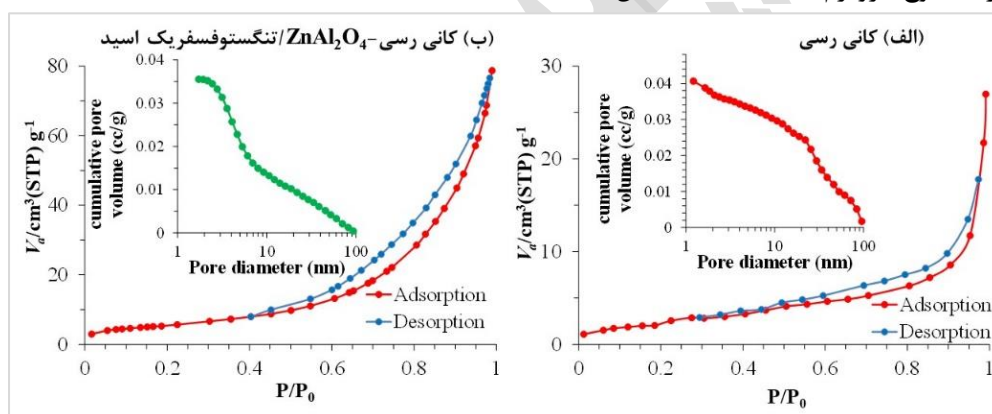
پیک های $500-600 \text{ cm}^{-1}$ مشخصه ارتعاشات فلز-اکسیژن مرتبط با ساختار هتروپولی اسید هستند. این نوارها به ارتعاشات خمشی $W-O-W$ و $P-O-W$ نسبت داده می شوند و نشان دهنده حفظ ساختار اولیه کگنین تنگستوفسفریک اسید پس از بارگذاری بر روی پایه رس-اسپینل می باشند. چنین پایداری ساختاری فاز اسیدی، نقش مهمی در فعالیت کاتالیستی و طول عمر کاتالیست دارد. در بازه $700-800 \text{ cm}^{-1}$ باند های مربوط به ارتعاشات کششی $Al-O$ و $Zn-O$ مشاهده شد که تشکیل فاز اسپینل $ZnAl_2O_4$ را تأیید می کند. این یافته ها با طیف های FTIR گزارش شده قبلی از کاتالیزورهای مبتنی بر آلومینات روی مطابقت خوبی دارند و تشکیل ساختار اسپینل روی سطح کائولن را بیشتر تأیید می کنند [۲۹، ۵۱]. علاوه بر این، باندهای گسترده در 1630 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی و کششی گروه های $O-H$ نسبت داده می شوند که ناشی از مولکول های آب جذب شده و گروه های هیدروکسیل سطحی هستند [۲۴]. این ویژگی های هیدروکسیل برای عملکرد کاتالیزوری مفید هستند زیرا می توانند جذب مولکول های واکنش دهنده را در طول واکنش استری شدن افزایش دهند.

هیستریزیس به $H3/H4$ تغییر یافته است که نشان‌دهنده اصلاح مورفولوژی حفرات و یکنواخت‌تر شدن ساختار متخلخل در اثر تثبیت فاز فعال می‌باشد [۵۳].

تحلیل توزیع اندازه حفرات BJH نشان می‌دهد که در کانی رسی خام، افزایش حجم تجمعی حفرات عمدتاً در قطرهای بالاتر از ۱۰ nm رخ می‌دهد که بیانگر غالب بودن مزوحفرات درشت و فضاهای بین‌لایه‌ای است. در مقابل، نمونه کامپوزیتی افزایش قابل توجهی در حجم حفرات در قطرهای کوچک‌تر نشان داده و با افزایش قطر حفرات، روند افزایش حجم تجمعی ملایم‌تر می‌شود. این رفتار بیانگر بازآرایی ساختاری حفرات و توزیع مناسب فاز اسپینلی و هتروپلی‌اسیدی بر روی سطح پایه است. علیرغم کاهش مساحت سطح ویژه، حفظ ساختار مزوحفره‌ای با قطر متوسط بزرگ‌تر می‌تواند دسترسی‌پذیری سایت‌های فعال را بهبود داده و محدودیت‌های انتقال جرم را در واکنش‌های فاز مایع کاهش دهد [۵۴، ۵۵].

نماد کاتالیست	مساحت سطح	حجم حفرات	اندازه حفرات
	(m ² /g)	(cc/g)	(nm)
کانی رسی	۹/۸	۰/۰۴۰	۱۷/۷
کانی رسی - ZnAl ₂ O ₄ /تنگستوفسفریک اسید	۴/۱۸	۰/۰۳۱	۲۹/۷

نتایج آنالیز هیستریزیس BET-BJH در شکل ۵- نمودار هیستریزیس BET-BJH و مجموع حجم حفرات نمونه‌های (الف) کانی رسی و (ب) کانی رسی-اسپینل ZnAl₂O₄-تنگستوفسفریک اسید نشان داده شده است و بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن برای هر دو نمونه از نوع IV بوده و وجود حلقه هیستریزیس مشخص، ماهیت مزوحفره‌ای ساختارها را تأیید می‌کند [۵۲]. در نمونه کانی رسی خام، حلقه هیستریزیس از نوع H3 است که به ساختارهای لایه‌ای با حفرات شکاف مانند نسبت داده می‌شود. پس از تشکیل کامپوزیت، نوع ایزوترم حفظ شده اما شکل حلقه



شکل ۵- نمودار هیستریزیس BET-BJH و مجموع حجم حفرات نمونه‌های (الف) کانی رسی و (ب) کانی رسی-اسپینل ZnAl₂O₄-تنگستوفسفریک اسید

ساختار لایه‌ای کانی رسی به‌عنوان پایه کاتالیست نسبت داده می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است، ضخامت این صفحات کانی رسی در بازه تقریبی ۱۰-۲۰ nm قرار دارد. این ساختار لایه‌ای نقش مؤثری در فراهم‌کردن بستر مناسب برای تثبیت فاز فعال و توزیع یکنواخت نانوذرات ایفا می‌کند. بر روی این بستر لایه‌ای، نانوذرات متعددی با توزیع نسبتاً یکنواخت مشاهده می‌گردد که به فاز اسپینلی ZnAl₂O₄ و

۵-۳- آنالیز FESEM

آنالیز FESEM نمونه‌ها به منظور تعیین مورفولوژی و بررسی سطح کاتالیست سنتز شده انجام گرفت که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. این کاتالیست ساختاری با مورفولوژی نامنظم و درهم‌تنیده از خود نشان می‌دهد که حضور ذرات صفحه‌ای شکل به‌وضوح قابل تشخیص است؛ این ویژگی به

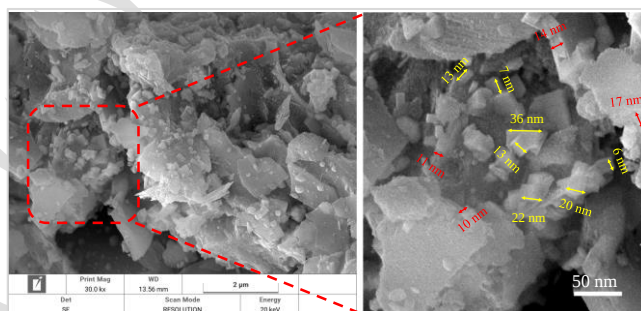
تبدیل ۷۷,۳٪ دست یابد. این مقدار تبدیل، با توجه به عدم انجام فرآیند بهینه‌سازی، بیانگر حضور مؤثر سایت‌های اسیدی فعال و کارایی مناسب ساختار کامپوزیتی در پیشبرد واکنش استری شدن می‌باشد. عملکرد مشاهده شده را می‌توان به هم‌افزایی میان اسیدیته قوی هتروپلی‌اسید، پایداری ساختاری اسپینل $ZnAl_2O_4$ و نقش پشتیبان کانی رسی در افزایش پراکندگی فاز فعال نسبت داد.

برای بررسی قابلیت استفاده مجدد پس از اتمام فرآیند تولید بیودیزل، کاتالیست‌های حاصله جهت حذف ناخالصی‌های سطحی و باقی‌مانده‌های سنتز، تحت چندین مرحله شستشو با استون قرار گرفتند. در نهایت، کاتالیست‌های شستشو داده شده به مدت یک شبانه‌روز در آون در دمای $110^\circ C$ قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شوند.

نتایج نشان داد که در چرخه دوم استفاده، درصد تبدیل به ۷۴٪/۱ کاهش یافت که بیشترین افت فعالیت در میان چرخه‌ها را نشان می‌دهد. این افت اولیه می‌تواند ناشی از جدا شدن گونه‌های اسیدی با اتصال ضعیف به سطح یا بازآرایی سایت‌های فعال در نخستین چرخه استفاده باشد. با این حال، در چرخه‌های سوم و چهارم، کاهش قابل توجهی در درصد تبدیل مشاهده نشد و فعالیت کاتالیستی تقریباً پایدار باقی ماند. این رفتار نشان‌دهنده تثبیت ساختار کاتالیست پس از چرخه اولیه و برهم‌کنش مناسب فاز فعال با پایه کامپوزیتی است. افت تدریجی عملکرد در استفاده‌های متوالی می‌تواند به مسدود شدن جزئی حفرات، تجمع محصولات واکنش بر سطح و یا لیچینگ محدود فاز فعال نسبت داده شود که منجر به کاهش تعداد سایت‌های اسیدی در دسترس می‌گردد.

گونه‌های اسیدی بارگذاری شده نسبت داده می‌شوند. اندازه ضخامت این نانوذرات در بازه ۴۰-۶ nm توزیع شده است. این نتایج نشان‌دهنده مهار رشد دانه و تشکیل نانوکریستال‌های ریز در طی فرآیند سنتز احتراقی است که به نقش کانی رسی در جلوگیری از تجمع ذرات و کنترل اندازه آن‌ها نسبت داده می‌شود [۵۶].

این ویژگی موجب بهبود تعداد مراکز فعال کاتالیزوری می‌گردد که نقش بسزایی در بهبود عملکرد کاتالیزور در واکنش‌های شیمیایی به‌ویژه در تولید بیودیزل ایفا می‌کند. از سوی دیگر، عدم مشاهده کلوخه شدن یا تجمع شدید نانوذرات در مقیاس نانو بیانگر همگنی فازی و کنترل مؤثر در فرآیند سنتز است. این موضوع همچنین می‌تواند نشان‌دهنده برهم‌کنش قوی بین فاز فعال و پایه رسی باشد که موجب افزایش پایداری مکانیکی و شیمیایی کاتالیزور در حین واکنش می‌شود.



شکل ۶- شکل FESEM نمونه کانی رسی-اسپینل $ZnAl_2O_4$ -تنگستوفسفریک اسید

۳-۶- بررسی فعالیت کاتالیست در واکنش استری

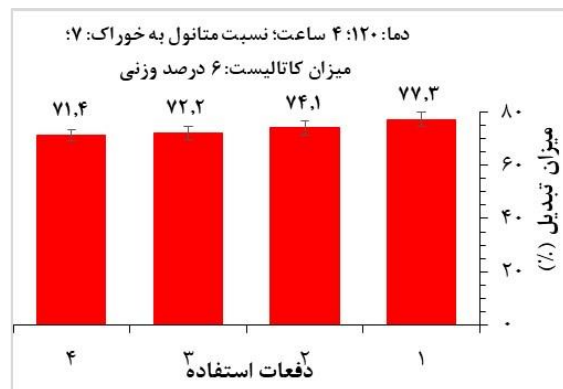
برای ارزیابی عملکرد کاتالیستی کامپوزیت کانی رسی-اسپینل روی آلومینات فعال شده با تنگستوفسفریک اسید که به روش احتراقی سنتز شده است، واکنش استری شدن اسید اولئیک برای تولید بیودیزل مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در دمای $120^\circ C$ ، نسبت مولی متانول به خوراک ۷:۱، مقدار کاتالیست ۶ درصد وزنی نسبت به خوراک و زمان واکنش ۴ ساعت انجام شد. این شرایط به گونه‌ای انتخاب شدند که امکان ارزیابی اولیه فعالیت کاتالیست بدون بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی فراهم شود. نتایج حاصل نشان داد که کاتالیست کامپوزیتی سنتز شده قادر است تحت شرایط مذکور به درصد

ZnAl₂O₄ - تنگستوفسفریک اسید در واکنش تبدیل اسید

اولئیک به بیودیزل

۷-۳- مقایسه نتایج

مقایسه فعالیت کانی رسی-اسپینل ZnAl₂O₄- تنگستوفسفریک اسید در مقایسه با پژوهش های متناظر در



شکل ۷- نمودار فعالیت کاتالیست کانی رسی-اسپینل

مولی متانول ۱۲، میزان ۵ درصد وزنی کاتالیست و زمان ۴ ساعت) نسبت به پژوهش حاضر دست یابند. بررسی نتایج نشان می دهد که کاتالیست کانی رسی-اسپینل ZnAl₂O₄- تنگستوفسفریک اسید توانسته در شرایط متعادل تر فعالیت مناسب و قابلیت استفاده مجدد خوبی را نشان دهد و می تواند کاتالیستی جذاب برای تولید بیودیزل در مقیاس صنعتی و جایگزینی مناسب برای کاتالیست های ناهمگن مشابه بعد از انجام تحقیقات تکمیلی باشد.

جدول ۳ نشان داده شده است. کاتالیست کانی رسی تقویت شده با هتروپلی اسید توانسته فعالیت مناسبی را در دماهای بالا (بیش از ۱۶۰ °C) نشان دهد. ایجاد کامپوزیت با استفاده از کانی رسی و اکسید روی و مس توانسته فعالیت مناسبی را نشان دهد اگرچه نسبت به فاز فعال هتروپلی اسید کمتر بوده است. منیر و همکاران [۵۷] بیان داشتند که میزان تبدیل در دمای ۱۵۰ °C و پس از ۵ ساعت زمان واکنش توانسته میزان تبدیل ۸۳٪ را ایجاد کند. در پژوهشی دیگر فاریاس و همکاران [۵۸] نیز نهایتاً توانستند میزان تبدیل ۸۸٪ را در شرایط عملیاتی شدیدتر (۲۰۰ °C، نسبت

جدول ۳- مقایسه فعالیت کاتالیست های ناهمگن پایه کانی رسی در فرایند تولید بیودیزل

مرجع	دفعات استفاده	بازده (%)	شرایط واکنش				کاتالیست	
			زمان (h)	کاتالیست (wt.%)	متانول (mol%)	دما (°C)	نوع فاز فعال	پایه
[۳۹]	۳	۹۵	۲	۵	۳۰	۱۶۰	هتروپلی اسید	کانی رسی
[۵۹]	۴	۹۹	۵	۵	۸	۱۶۵	هتروپلی اسید	کانی رسی
[۵۷]	۵	۸۳	۵	۳/۵	۱۵	۱۵۰	مس	کانی رسی
[۵۸]	-	۸۸	۴	۵	۱۲	۲۰۰	اکسید روی	کانی رسی
پژوهش حاضر	۴	۷۷/۳	۴	۶	۷	۱۲۰	روی آلومینا-هتروپلی اسید	کانی رسی

قابل بازیافت برای واکنش استری شدن اسیدهای چرب آزاد در تولید بیودیزل بود. نتایج آنالیزهای ساختاری نشان داد که کاتالیست تهیه شده دارای فاز اسپینلی پایدار، مورفولوژی متخلخل و توزیع نسبتاً یکنواخت فاز فعال بوده و اندازه ذرات در بازه نانومتری قرار دارد. این ویژگی ها نقش مهمی در فراهم سازی

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، یک کاتالیست اسیدی ناهمگن بر پایه کامپوزیت کانی رسی-ZnAl₂O₄ به روش احتراقی سنتز و سپس با بارگذاری تنگستوفسفریک اسید به عنوان فاز فعال اصلاح شد. هدف از این مطالعه، توسعه یک کاتالیست پایدار، کم هزینه و

- 2025.
- [4] H. A. Allami, H. Nayebyzadeh, and S. Motamedi, "The effect of biodiesel production method on its combustion behavior in an agricultural tractor engine," *Environmental Science and Pollution Research*, 2022/08/19 2022.
- [5] R. Foroutan, M. Foroughi, A. Tutunchi, B. Ramavandi, D. Terrón, and M. Pazos, "Production of biodiesel from waste cooking oil and non-edible M. oleifera oil utilizing a $\text{CaO/CuFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_3$ Perovskite@Na bifunctional heterogeneous nanocatalyst," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 13, p. 117261, 2025/08/01/ 2025.
- [6] V. Birur Jayanna, V. M. Kulkarni, K. K. N. , M. P. G. C. , N. P. H. S. , O. D. Samuel, *et al.*, "Sustainable biodiesel production from *Oenothera lamarckiana* oil using hybrid $\text{CaO@Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{SiO}_2$ magnetic nanocatalyst: RSM-driven optimization," *Results in Engineering*, vol. 25, p. 104359, 2025/03/01/ 2025.
- [7] B. Rahmani Vahid and M. Haghighi, "Biodiesel production from sunflower oil over $\text{MgO/MgAl}_2\text{O}_4$ nanocatalyst: Effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance," *Energy Conversion and Management*, vol. 134, pp. 290-300, 2/15/ 2017.
- [8] Y. Zhang, S. Gao, Z. Zhang, W. Li, T. Yuan, D. Tan, *et al.*, "A comprehensive review on combustion, performance and emission aspects of higher alcohols and its additive effect on the diesel engine," *Fuel*, vol. 335, p. 127011, 2023/03/01/ 2023.
- [9] I. G. Okoduwa, O. Oiwoh, A. N. Amenaghawon, and C. O. Okieimen, "A biobased mixed metal oxide catalyst for biodiesel production from waste cooking oil: reaction conditions modeling, optimization and sensitivity analysis study," *Journal of Engineering Research*, vol. 13, pp. 1344-1357, 2025/06/01/ 2025.
- [10] Y. Xie, J. Zhao, H. Wang, S. Wang, Y. Zhang, and R. Li, "Research progress on biodiesel production utilizing waste oils and biomass-derived catalysts," *Fuel Processing Technology*, vol. 281, p. 108389, 2026/03/01/ 2026.
- [11] R. Chen, B. Xue, F. Zhu, Y. Qiu, H. Wang, Y. Wang, *et al.*, "The application of heterogeneous catalysts in esterification/ transesterification for biodiesel production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 226, p. 116262, 2026/01/01/ 2026.
- [12] H. Nayebyzadeh, H. Ajamein, T. Zakizadeh, and B. Rahmanivahid, "Preparation of mixed spinel catalyst support ($\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$) reinforced by calcium oxide toward in the biodiesel production from vegetable oil," *International Journal of Green Energy*, vol. 21, pp. 745-756, 2023.
- [13] M. Naseem, Rozina, O. Emmanuel, M. Ahmad, Mehreen, A. Khan, *et al.*, "Green synthesis of biodiesel from novel non-edible *Quercus baloot* Griff seed oil catalyzed by iron-modified clay nanocatalyst," *Next Research*, vol. 3, p. 101115, 2026/01/01/ 2026.
- [14] M. Mohadesi, B. Aghel, A. Gouran, and M. H.

سطح ویژه مناسب و دسترسی مؤثر واکنش‌دهنده‌ها به سایت‌های اسیدی ایفا می‌کنند. عملکرد کاتالیستی این ماده در واکنش استری شدن اسید اولئیک با متانول نشان داد که بازده تبدیل قابل قبولی (۷۷٪/۳) حاصل می‌شود. همچنین آزمون پایداری و قابلیت استفاده مجدد بیانگر آن بود که کاتالیست پس از چهار چرخه واکنش همچنان فعالیت مناسبی از خود نشان داده و افت عملکرد آن محدود بوده است، که این امر حاکی از پایداری نسبی فاز اسیدی و برهم‌کنش مناسب آن با پایه کامپوزیتی است. با وجود نتایج به‌دست‌آمده، به‌منظور دستیابی به بازده‌های بالاتر و بهینه‌سازی عملکرد کاتالیست، انجام مطالعات تکمیلی ضروری به نظر می‌رسد که بهینه‌سازی میزان بارگذاری هتروپلی‌اسید و اصلاح سطح پایه به‌منظور افزایش پایداری فاز فعال و کاهش پدیده لیچینگ اشاره کرد تا قابلیت کاربرد صنعتی این کاتالیست مشخص شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت مالی و معنوی دانشگاه صنعتی اسفراین در پیشبرد این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

- [1] W. U. Mulk, M. A. Ismael, A. R. A. Aziz, M. Azman, M. Aider, M. Younas, *et al.*, "Recent progress in biodiesel-fueled ICEs and role of nano-additives in optimizing combustion and emissions with cost analysis- a comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 226, p. 116263, 2026/01/01/ 2026.
- [2] H. A. Allami, M. Tabasizadeh, A. Rohani, H. Nayebyzadeh, A. Farzad, and M. Hoseinpour, "Modeling and optimization of performance and emission parameters of a diesel engine: A comparative evaluation between date seed oil biodiesel produced via three different heating systems," *Energy Conversion and Management*, vol. 283, p. 116909, 2023/05/01/ 2023.
- [3] H. H. Naseef and R. H. Tulaimat, "Transesterification and esterification for biodiesel production: A comprehensive review of catalysts and palm oil feedstocks," *Energy Conversion and Management: X*, vol. 26, p. 100931, 2025/04/01/

- properties in ultrafine MgAl_2O_4 nanoparticles synthesised by a single step combustion method, followed by hybrid microwave sintering," *Infrared Physics & Technology*, vol. 72, pp. 153-159, 2015/09/01/ 2015.
- [26] B. Rahmani and M. Haghighi, "Thermochemical Synthesis of Mg-Al Ceramic Spinel as Support for $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ Nanocatalyst Toward Conversion of Vegetable Oil to Green Fuel," *Journal of Petroleum Research*, vol. 28, pp. 59-75, 2018.
- [27] T. Amani, M. Haghighi, and B. Rahmanivahid, "Microwave-assisted combustion design of magnetic Mg-Fe spinel for MgO -based nanocatalyst used in biodiesel production: Influence of heating-approach and fuel ratio," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 80, pp. 43-52, 2019/12/25/ 2019.
- [28] E. Kosaripour, B. Rahmanivahid, and H. Nayeibzadeh, "Evaluation of red mud and Mg-Fe spinel as catalysts in the conversion of free fatty acids to biodiesel," *Journal Of Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 36, pp. 17-30, 2025.
- [29] A. Wang, J. Wang, C. Lu, M. Xu, J. Lv, and X. Wu, "Esterification for biofuel synthesis over an eco-friendly and efficient kaolinite-supported $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ macroporous solid acid catalyst," *Fuel*, vol. 234, pp. 430-440, 2018/12/15/ 2018.
- [30] A. Ouahbi, Y. Bouhaj, S. Sair, A. El Bouari, and O. Tanane, "Development of a ZnAl_2O_4 -impregnated eggshell-sardin scale catalyst for waste frying oil valorization into biodiesel," *Biomass and Bioenergy*, vol. 211, p. 109257, 2026/08/01/ 2026.
- [31] S. A. Tungatarova, A. M. Manabayeva, A. Z. Abilmagzhanov, T. S. Baizhumanova, and M. K. Malgazhdarova, "Application of Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis in Dry Reforming of Methane," *Molecules*, vol. 30, p. 4575, 2025.
- [32] S. Padayatchee, H. Ibrahim, H. B. Friedrich, E. J. Olivier, and P. Ntola, "Solution Combustion Synthesis for Various Applications: A Review of the Mixed-Fuel Approach," *Fluids*, vol. 10, p. 82, 2025.
- [33] B. Rahmani Vahid, N. Saghatoleslami, H. Nayeibzadeh, and J. Toghiani, "Effect of alumina loading on the properties and activity of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ for biodiesel production: Process optimization via response surface methodology," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 83, pp. 115-123, 2018/02/01/ 2018.
- [34] B. Wang, B. Wang, S. K. Shukla, and R. Wang, "Enabling Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification," *Catalysts*, vol. 13, p. 740, 2023.
- [35] A. K. Endalew, Y. Kiros, and R. Zanzi, "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, pp. 3787-3809, 2011/10/01/ 2011.
- [36] A. H. Azmoon, A. Ahmadpour, N. Saghatoleslami, H. Nayeibzadeh, and A. Heydari, "Investigating the Effect of Cobalt to Aluminum Ratio on the Structure Razmehgir, "Transesterification of waste cooking oil using Clay/ CaO as a solid base catalyst," *Energy*, vol. 242, p. 122536, 2022/03/01/ 2022.
- [15] O. M. Mecelti, D. Grekov, and S. Awad, "A Review on Modified Montmorillonite-Based Catalysts for Biofuel and Recycled Carbon Fuel Production," *Molecules*, vol. 31, p. 339, 2026.
- [16] B. Aghabarari and N. Dorostkar, "Modified bentonite as catalyst for esterification of oleic acid and ethanol," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, pp. 1468-1473, 2014/07/01/ 2014.
- [17] T. H. Dang, B.-H. Chen, and D.-J. Lee, "Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess methanol," *Bioresource Technology*, vol. 145, pp. 175-181, 2013/10/01/ 2013.
- [18] K. M. Al-Qaysi, B. Rahmanivahid, A. Badri, and H. Nayeibzadeh, "Green fuel production using $\text{MO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ($\text{MO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{and BaO}$) as magnetic ceramic nanocatalysts," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 131, pp. 367-375, 2024.
- [۱۹] و. مجاور، ع. احمدپور، ط. روحانی بسطامی، و. محمودی، "سنتز و تعیین مشخصه نانوذرات مغناطیسی مس فریت و کاربرد آنها برای حذف رنگ قرمز واکنش ۱۴۱ از محیط آبی،" *مهندسی متالورژی و مواد*، شماره ۳۲، صفحه ۷۰-۵۸، ۲۰۲۱.
- [20] M. Hashemzahi, V. Pirouzfar, H. Nayeibzadeh, and A. Alihosseini, "Application of response surface methodology to optimize high active Cu-Zn-Al mixed metal oxide fabricated via microwave-assisted solution combustion method," *Advanced Powder Technology*, 2020/01/22/ 2020.
- [21] H. Nayeibzadeh, N. Saghatoleslami, M. Haghighi, and M. Tabasizadeh, "Catalytic Activity of $\text{KOH}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanocomposites in Biodiesel Production: Impact of Preparation Method," *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 28, pp. 18-27, January 01 2019.
- [22] S. Sahebian, S. A. Sajjadi, and Z. Yousefi, "Synthesis and characterization of cobalt ferrite magnetic nanoparticles by chemical co-precipitation method," *Journal Of Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 33, pp. 1-12, 2022.
- [۲۳] ا. کوثری پور، ب. رحمانی وحید، و. ح. نایب زاده، "ارزیابی دو کاتالیست گل قرمز و اسپینل Mg-Fe در تبدیل اسید چرب آزاد به بیودیزل،" *مهندسی متالورژی و مواد*، شماره ۳۶، صفحه ۳۰-۱۷، ۲۰۲۵.
- [24] F. Naderi and H. Nayeibzadeh, "Performance and stability assessment of Mg-Al-Fe nanocatalyst in the transesterification of sunflower oil: Effect of Al/Fe molar ratio," *Industrial Crops and Products*, vol. 141, p. 111814, 2019/12/01/ 2019.
- [25] C. T. Mathew, S. Vidya, J. Koshy, S. Solomon, and J. K. Thomas, "Enhanced infrared transmittance

- Decision Making approach," *Journal of Cleaner Production*, vol. 365, p. 132818, 2022/09/10/ 2022.
- [47] S. Ganesan, V. Manikandan, M. F. Albeshr, S. Dixit, K. S. Song, and H.-M. Lo, "Utilizing Cs-TPA/Ce-KIT-6 solid-acid catalyst for enhanced biodiesel production from almond and amla oil feedstocks," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 185, pp. 256-266, 2024/05/01/ 2024.
- [۴۸] م. نوری ها، س. شوروژی، س. ملازاده بیدختی، و ع. کیانی رشید، "بررسی روند تبلور ترکیبات آلومیناسیلیکاتی در سیستم-SiO₂-Al₂O₃،" *مهندسی متالورژی و مواد*، شماره ۳۱، صفحه ۱۳۴-۱۲۲، ۲۰۲۰.
- [۴۹] س. حسن زاده تبریزی، "ساخت و مشخصه‌یابی کامپوزیت بر پایه Al₂O₃-Y₂O₃ مهندسی متالورژی و مواد، شماره ۳۵، صفحه ۷۴-۶۵، ۲۰۲۴.
- [50] I. Riaz, O. A. Qamar, F. Jamil, M. Hussain, A. Inayat, L. Rocha-Meneses, *et al.*, "Comparative study of enhanced catalytic properties of clay-derived SiO₂ catalysts for biodiesel production from waste chicken fat," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 40, pp. 2683-2691, 2023/11/01 2023.
- [51] K. N. Ghani, N. Setoudeh, A. Mohassel, R. Hayati, and M. Sajjadnejad, "Synthesis of zinc aluminate (ZnAl₂O₄) by mechanochemical processing with different molar ratios of ZnS: Al," 2020.
- [52] S. Kazemifard, H. Nayeibzadeh, N. Saghatoleslami, and E. Safakish, "Application of magnetic alumina-ferric oxide nanocatalyst supported by KOH for in-situ transesterification of microalgae cultivated in wastewater medium," *Biomass and Bioenergy*, vol. 129, p. 105338, 2019/10/01/ 2019.
- [53] G. Farokhi and M. Saidi, "Catalytic activity of bimetallic spinel magnetic catalysts (NiZnFe₂O₄, CoZnFe₂O₄ and CuZnFe₂O₄) in biodiesel production process from neem oil: Process evaluation and optimization," *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 181, p. 109170, 2022/11/01/ 2022.
- [۵۴] آ. بدری، ح. نایب زاده، و ب. رحمانی وحید، "بررسی تاثیر پیش‌فرآوری گل قرمز به روش آب شویی بر فعالیت آن در تولید سوخت بیودیزل،" *مهندسی متالورژی و مواد*، در حال چاپ، ۲۰۲۶.
- [55] H. Nayeibzadeh, B. Rahmanivahid, and B. Maleki, "Influence of fuel mixture on the performance of K/Ca-Al catalyst synthesized via solution combustion method for Microwave-Assisted biodiesel Production: Optimization study via RSM," *Fuel*, vol. 405, p. 136436, 2026/02/01/ 2026.
- [56] K. Ghavami, F. Akhlaghian, and F. Rahmani, "Potassium compounds-Al₂O₃ catalyst synthesized by using the sol-gel urea combustion method for transesterification of sunflower and waste cooking oils," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 12, and Activity of Spinel CoAl₂O₄ Supported by Sulfate Group in the Esterification Process," *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, vol. 43, pp. 109-123, 2024.
- [37] M. Zendehtdel, E. Jafari, H. Shafiei, and R. Jalajerd, "Utilising magnetite and heteropoly acid to modify silica foam and consider catalytic activity for esterification and transesterification procedure," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1319, p. 139421, 2025/01/05/ 2025.
- [38] J. Alcañiz-Monge, B. E. Bakkali, G. Trautwein, and S. Reinoso, "Zirconia-supported tungstophosphoric heteropolyacid as heterogeneous acid catalyst for biodiesel production," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 224, pp. 194-203, 2018/05/01/ 2018.
- [39] A. d. N. de Oliveira, M. A. Barbosa de Lima, L. H. de Oliveira Pires, M. Rosas da Silva, P. T. Souza da Luz, R. S. Angélica, *et al.*, "Bentonites Modified with Phosphomolybdc Heteropolyacid (HPMo) for Biowaste to Biofuel Production," *Materials*, vol. 12, p. 1431, 2019.
- [40] T. H. Dang, B. H. Chen, and D. J. Lee, "Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess methanol," *Bioresour Technol*, vol. 145, pp. 175-81, Oct 2013.
- [41] Y. Bouhaj, S. Sair, H. Ait Ousaleh, O. Amadine, H. Maati, M. Zahouily, *et al.*, "Design and development of a highly efficient reusable zeolite impregnated ZnAl₂(2)O₄ catalyst for biodiesel production," *Environ Sci Pollut Res Int*, vol. 30, pp. 86773-86789, Aug 2023.
- [42] F. Esmi, V. B. Borugadda, and A. K. Dalai, "Heteropoly acids as supported solid acid catalysts for sustainable biodiesel production using vegetable oils: A review," *Catalysis Today*, vol. 404, pp. 19-34, 2022/11/15/ 2022.
- [43] B. Rahmanivahid, H. Ajamein, T. Zakizadeh, and H. Nayeibzadeh, "Fabrication of super basic Ba_xMg_(1-x)Fe₂O₄ magnetic spinel nanocatalyst toward biodiesel production," *Materials Research Bulletin*, vol. 165, p. 112321, 2023/09/01/ 2023.
- [44] H. Nayeibzadeh, H. Ajamein, T. Zakizadeh, and B. Rahmanivahid, "Preparation of mixed spinel catalyst support (Ca_xMg_{1-x}Al₂O₄) reinforced by calcium oxide toward in the biodiesel production from vegetable oil," *International Journal of Green Energy*, vol. 21, pp. 745-756, 2024/03/15 2024.
- [45] I. Zahid, M. Ayoub, B. B. Abdullah, M. H. Nazir, Zulqarnain, M. A. Kaimkhani, *et al.*, "Activation of Nano Kaolin Clay for Bio-Glycerol Conversion to a Valuable Fuel Additive," *Sustainability*, vol. 13, p. 2631, 2021.
- [46] N. S. Sarvestani, M. H. Abbaspour Fard, M. Tabasizadeh, H. Nayeibzadeh, P. Arora, P. Verma, *et al.*, "Synthesis and evaluation of catalytic activity of NiFe₂O₄ nanoparticles in a diesel engine: An experimental investigation and Multi-Criteria

- pp. 1139-1152, 2022/04/01 2022.
- [57] M. Munir, M. Ahmad, M. Rehan, M. Saeed, S. S. Lam, A. S. Nizami, *et al.*, "Production of high quality biodiesel from novel non-edible *Raphanus raphanistrum* L. seed oil using copper modified montmorillonite clay catalyst," *Environmental Research*, vol. 193, p. 110398, 2021/02/01/ 2021.
- [58] A. F. F. Farias, K. F. Moura, J. K. D. Souza, R. O. Lima, J. D. S. S. Nascimento, A. A. Cutrim, *et al.*, "Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite," *Fuel*, vol. 160, pp. 357-365, 2015/11/15/ 2015.
- [59] K. Y. Nandiwale and V. V. Bokade, "Process Optimization by Response Surface Methodology and Kinetic Modeling for Synthesis of Methyl Oleate Biodiesel over H₃PW₁₂O₄₀ Anchored Montmorillonite K10," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, pp. 18690-18698, 2014/12/10 2014.

نسخه خطی
کتابخانه