

## تهیه و اصلاح سطح زئولیت ZSM-22 با فلزهای آهن، زیرکونیم و استرانسیم و مطالعه ویژگی کاتالیستی آنها در واکنش تولید زیست‌دیزل

مریم حقیقی<sup>۱\*</sup> و مهرانوش فریدونی<sup>۲</sup>

۱. استادیار مهندسی شیمی، گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد نانوشیمی، گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۰ بازنگری: مهر ۱۴۰۰ پذیرش: مهر ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.689175



20.1001.1.17359937.1400.15.4.11.2

### چکیده

در این پژوهش زئولیت ZSM-22 با روش آب‌گرمایی تهیه شد. رسوب به‌دست‌آمده با محلول آمونیم نیترات بازروانی و اتم هیدروژن در ساختار آن بارگذاری شد. شرایط تهیه زئولیت مانند pH، زمان تهیه و نسبت Si/Al نیز در حین تهیه بهینه‌سازی شد. برای افزایش کارایی و ویژگی کاتالیستی زئولیت موردنظر، Fe، Zr و Sr بر ساختار H-ZSM-22 بارگذاری شدند. همچنین، فعالیت کاتالیست‌های نمونه‌های تهیه‌شده و تاثیر آنها بر روند فرایند استری شدن روغن اولئیک اسید بررسی شد. برای افزایش بازدهی فرایند استری شدن عامل‌هایی مانند دما، زمان واکنش، وزن کاتالیست، نسبت مولی روغن به الکل و pH محیط با استفاده از پتاسیم هیدروکسید، بهینه شدند. نتیجه‌ها نشان داد، بازده تولید اولئیک اسید در شرایط بهینه برابر با ۰/۳ گرم کاتالیست، دمای ۷۰°C، نسبت مولی ۱:۱۰ از روغن به الکل، مدت ۴۸ ساعت و بدون حضور پتاسیم هیدروکسید در حضور کاتالیست Zr-H-ZSM-22 بیشتر از سایر کاتالیست‌های تهیه‌شده و برابر با ۴۸٪ بود.

واژه‌های کلیدی: ZSM-22، استری شدن، زیست‌دیزل، استرانسیم، زیرکونیم

## مقدمه

سوخت‌های فسیلی به‌عنوان یکی از ارزش‌ترین منابع تولید انرژی شناخته شده‌اند، ولی معایبی چون رو به اتمام بودن منابع و تولید آلاینده‌های سمی در اثر احتراق، استفاده از این سوخت‌ها را محدود کرده است. به‌همین دلیل در سال‌های اخیر سوخت‌های زیستی مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند [۱]. زیست‌الکل، زیست‌دیزل و متان زیستی از مهم‌ترین سوخت‌های زیستی هستند که امروزه در جهان تولید می‌شوند [۲]. زیست‌دیزل یکی از گزینه‌های جایگزین سوخت‌های فسیلی است. رایج‌ترین راه برای تولید زیست‌دیزل، تهیه آن‌ها با واکنش استری شدن است که در این واکنش، اسید چرب با یک الکل ساده واکنش داده و مونوآلکیل استر و گلیسرین تولید می‌شود [۳]. به‌طور معمول از روغن‌های گیاهی برای تولید زیست‌دیزل استفاده می‌شود. زیست‌دیزل‌های تولیدشده از روغن‌های گیاهی، ترکیب‌های آروماتیکی ندارند، غیرسمی هستند، پاک می‌سوزند و به موجب نقطه اشتعال بالاتر از دیزل‌های معمول، سوخت‌هایی ایمن هستند [۴ و ۵]. لازم به ذکر است که گران‌روی بالای زیست‌دیزل موجب آسیب‌رساندن به موتور احتراق داخلی می‌شود [۶]. استفاده از روغن‌های پخت و پز، چربی‌های متفاوت حیوانی، روغن‌های گیاهی غیر خوراکی و روغن‌های به‌دست آمده از درختان و ریزاندامگان‌هایی مانند جلبک‌ها موجب کاهش هزینه‌ها می‌شود [۷ تا ۱۴].

پژوهش‌ها نشان می‌دهد، موتور دیزل برای استفاده مستقیم از روغن‌های گیاهی با گران‌روی بالا، فرارایت پایین و حلقه‌های سیرنشده مناسب نیست [۱۵]. این روغن‌ها باید پالایش شوند تا به یک سوخت زیستی قابل استفاده تبدیل شوند. بنابراین، انتخاب یک روش تولید مناسب بسیار بااهمیت است [۱۶]. برای کاهش گران‌روی روغن‌های گیاهی، از روش اختلاط مستقیم روغن با سوخت دیزل و یا تهیه ریزنامیزه از روغن، الکل و ماده سطح‌فعال

استفاده می‌شود که از روش‌های فیزیکی هستند [۱۷]. همچنین، از روش‌هایی مانند تف‌کافت و استفاده از متانول فوق‌بحرانی برای تولید زیست‌دیزل‌ها بهره گرفته شده است [۱۸ تا ۲۰]. یکی از متداول‌ترین روش‌های تولید زیست‌دیزل، فرایند استری شدن است. در این واکنش، الکل مصرفی به‌طور معمول از نوع اول و دوم مونوهیدریدی آلیفاتیکی انتخاب می‌شود که یک تا هشت اتم کربن دارد. متانول، اتانول، پروپانول، بوتانول و آمین الکل از مهم‌ترین الکل‌های مصرفی هستند [۲۱]. استری شدن، واکنش بین مولکول‌های اسیدچرب با الکل ساده مانند متانول در حضور یک کاتالیست است که منجر به تولید متیل‌استر می‌شود [۲۲ و ۲۳]. این فرایند یکی از پر بازده‌ترین روش‌های تولید است که در مقیاس صنعتی و نیم‌صنعتی قابل اجرا است. این واکنش کند است. بنابراین، از حضور یک کاتالیست در محیط واکنش استفاده می‌شود [۲۴]. با گذشت زمان به‌دلیل مسموم شدن نقاط فعال، از فعالیت کاتالیست‌ها و عمر مفید آن‌ها کاسته می‌شود. مسمومیت‌های ایجادشده در نقاط فعال می‌توانند به چند حالت متفاوت مانند ایجاد لایه ضخیم از مواد واکنش‌دهنده در سطح کاتالیست، تغییر آرایش بلوری ساختار و جذب ناخالصی‌ها رخ دهد [۲۵]. به‌طور معمول زیست‌دیزل به‌کمک کاتالیست‌های همگن بازی تولید می‌شود. تری‌گلیسیریدها در حضور کاتالیست‌های همگن بازی در فشار اتمسفری، در دمای بین ۶۰ تا ۷۰ °C، در مدت زمان کوتاه و مقادیر اضافی الکل به‌راحتی به متیل‌استرهای متفاوت تبدیل می‌شوند [۲۶]. به‌طور کلی کاتالیست‌های همگن اسیدی در غلظت‌های زیاد و نسبت مولی بالای الکل به روغن، کارایی بالاتری دارند، ولی به‌طور معمول به‌دلیل سرعت بسیار پایین برای واکنش‌های استری شدن مطلوب نیستند. افزایش دما و فشار می‌تواند فعالیت کاتالیستی را بهبود بخشد، ولی این کار موجب افزایش هزینه تولید می‌شود [۲۷]. در تولید زیست‌دیزل در حضور کاتالیست‌های ناهمگن،

مورد نیاز در آزمایش‌ها نیز از فرآورده‌های شرکت کیمیا اکسیر تهیه شدند. همه مواد با خلوص آزمایشگاهی بودند.

برای تهیه طیف‌های FTIR طیف‌سنج فرسرخ مدل Bruker FTIR model Tensor 27 Spectrometer در گستره  $400$  تا  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  به کار گرفته شد. همچنین، برای ریخت‌شناسی و بررسی ساختار ترکیب‌های تهیه‌شده، میکروسکوپ الکترونی پوشی مدل SEM model EM 3200, kyky و دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Rigaku Ultima IV به کار گرفته شدند. دستگاه سوانگاری گازی مدل Agilent 6890 Series, GC و دستگاه سوانگاری گازی با آشکارساز جرمی مدل System Agilent 6890N Network GC system -5973N Mass selective detector برای تعیین مقدار و نوع ترکیب‌ها به کار گرفته شدند. مقدار تخلخل و سطوح موثر با دستگاه جذب و واجذب مدل BET Belsrop mini II, BEL JAPAN تعیین شدند. برای بررسی مکان‌های اسیدی دستگاه واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی آمونیاک ( $\text{NH}_3$ -) Micromeritics, Chemisorb و برای TPD مدل تشخیص عناصر اصلی تشکیل‌دهنده زئولیت، طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) مدل EM 3200 Kyky به کار گرفته شدند.

#### تهیه کاتالیست‌ها

$3/5$  میلی‌لیتر از تترااتیل‌اورتوسیلیکات در  $30$  میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و یک محلول شفاف کلئیدی به دست آمد که محلول A نامیده شد. سپس  $0/175$  گرم از نمک آلومینیم سولفات  $18$  آبه با  $0/39$  گرم پتاسیم هیدروکسید و مقدار  $1$  میلی‌لیتر از الگوی  $\text{N}_2\text{N}$ -دی‌اتیل‌آیلین برای تهیه محلول دوم در  $20$  میلی‌لیتر آب مقطر حل شدند که محلول B نامیده شد. محلول‌های A و B درون یک بالن  $100$  میلی‌لیتری مخلوط و در دمای اتاق به منظور تهیه یک محلول یکنواخت با یک همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت هم‌زده شدند. سپس مخلوط نهایی شفاف شیری رنگ به یک دم‌فشار

مراحل شست‌وشو و خنثی‌سازی حذف و پساب کمتری تولید می‌شود و مهمتر از همه این‌که جداسازی زیست‌دیزل از گلیسرین آسان‌تر است. بازیابی دوباره و استفاده چندباره از کاتالیست‌های ناهمگن، از مهم‌ترین مزایای آن‌ها است [۲۸]. در تهیه زیست‌دیزل در حضور آنزیم‌ها، فرآورده جانبی تولید نمی‌شود. بنابراین، مرحله پرهزینه جداسازی حذف می‌شود. قیمت بالای آنزیم‌ها، انرژی مورد نیاز زیاد، بازیابی پرهزینه گلیسرین، تداخل اسیدهای چرب و همچنین، کند بودن واکنش از جمله محدودیت‌های صنعتی شدن این فرایند است [۲۹ تا ۳۲].

زئولیت‌های متخلخل یکی از پرکاربردترین کاتالیست‌ها هستند [۳۳]. ZSM-22 یکی از انواع زئولیت‌هایی است که با داشتن ساختار حفره‌ای می‌تواند به عنوان کاتالیست انتخابی در واکنش تولید زیست‌دیزل به کار رود. این زئولیت در گروه خانواده TON قرار دارد. این ساختارها کانال‌های حلقه‌ای ده‌عضوی دارند و به طور معمول به صورت سوزنی و بلوری هستند [۳۴]. به طور کلی ترکیب‌هایی با کانال‌ها و حفره‌های مزومتخلخل از نظر ویژگی کاتالیستی و نقش جاذب مولکولی، نسبت به ساختارهای میکرومتخلخل فعال‌تر هستند [۳۵]. ویژگی اسیدی و ساختار بسیار متخلخل زئولیت ZSM-22 موجب کاربرد فراوان آن در جداسازی، تبادل یونی و واکنش‌های کاتالیستی است [۱۷]. این زئولیت واحدهای ساختاری و سلولی پنتاسیل دارد [۳۵ تا ۳۷].

#### بخش تجربی

##### مواد و دستگاه‌ها

محلول تترااتیل‌اورتوسیلیکات، قالب آلی  $\text{N}_2\text{N}$ -دی‌اتیل‌آیلین، نمک‌های پتاسیم هیدروکسید، آلومینیم سولفات  $18$  آبه، استرانسیم نیترات، زیرکونیم (IV) کلرید و آهن (III) نیترات از شرکت مرک، اولئیک اسید و متانول

با آب مقطر یون زدوده، برای رسیدن به pH خنثی و شستن مقدار اضافی نمک فلز بارگذاری نشده، چندین بار شسته شد. تهیه زیست‌دیزل و بهینه‌سازی عامل‌های موثر بر واکنش برای تهیه زیست‌دیزل از فرایند استری‌شدن استفاده شد. نسبت روغن به الکل برابر با ۱:۱۰ انتخاب شد. مقدار ۳ میلی‌لیتر اولئیک اسید با ۴ میلی‌لیتر متانول درون یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری با یکدیگر مخلوط و در یک حمام روغن در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شدند. در پایان، نمونه به‌دست‌آمده برای جداسازی متیل‌استر تشکیل شده (زیست‌دیزل) با گریزانه با سرعت ۲۵۵۰ دور بر دقیقه جدا شد و تحت تجزیه سوانگاری گازی قرار گرفت. در ادامه، آزمایش‌ها در حضور کاتالیست‌های متفاوت و مقدارهای متفاوت عامل‌های واکنش مانند دما، مدت واکنش، نسبت مولی الکل به روغن، مقدار کاتالیست و بررسی حضور یا عدم‌حضور پتاسیم هیدروکسید، تکرار و شرایط بهینه واکنش تعیین شد. بنابراین، تهیه زیست‌دیزل در شرایط بهینه معادل ۱۱٪ وزنی از کاتالیست، نسبت مولی روغن به الکل ۱:۱۰، عدم‌حضور پتاسیم هیدروکسید، دمای  $70^{\circ}\text{C}$ ، در زمان‌های ۴، ۸، ۱۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت تکرار شد. در این آزمایش فعالیت نانوکاتالیست‌های آهن، زیرکونیم و استرانسیم در پنج زمان متفاوت با یکدیگر مقایسه شدند.

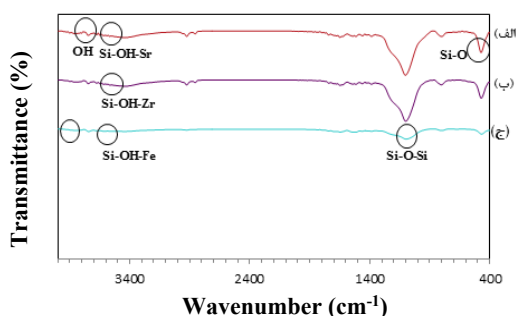
### نتیجه‌ها و بحث

#### مطالعه طیف‌های فروسرخ

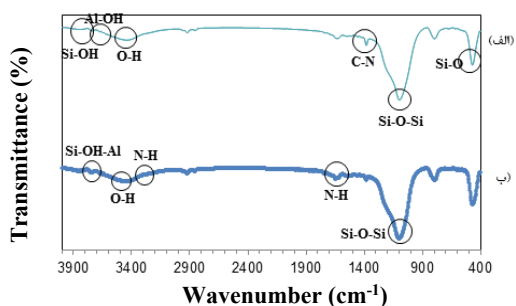
شکل ۱ طیف‌های فروسرخ سه کاتالیست تبادل یونی‌شده با فلزها را نشان می‌دهد. نوارهای اصلی در همه نمونه‌ها دیده می‌شود که نشان‌دهنده حفظ ساختار زئولیت پس از تبادل یونی است. نوار اصلی پدیدار شده در گستره عدد موجی ۱۰۰۰ تا  $1100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن خارجی Si-O-Si و گستره  $790\text{ cm}^{-1}$  تا  $805\text{ cm}^{-1}$  محل نوارهای ارتعاش کششی متقارن خارجی Si-O-Si و

فولادی با پوشش تفلونی منتقل شد. دم‌فشار درون کوره الکتریکی در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  در زمان‌های متفاوت ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت قرار گرفت. pH محلول حدود ۱۲/۲ بود. برپایه مطالعه‌های صورت پذیرفته و نتیجه‌های به‌دست‌آمده مدت ۴۸ ساعت، مناسب‌ترین مدت تهیه زئولیت ZSM-22 انتخاب شد که در بخش بحث و نتیجه‌ها و بحث دلایل آن بیان شده است. مخلوط نهایی برای جداسازی رسوب سفید رنگ زئولیت موردنظر تا زمان رسیدن به pH خنثی، با آب مقطر دوبار تقطیر، شستشو و با سرعت ۲۵۵۰ دور بر دقیقه گریزانه شد. رسوب تولیدشده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک و سپس برای گرمادهی دوباره درون بوته‌چینی به مدت ۶ و ۱۲ ساعت در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  در کوره الکتریکی قرار گرفت. با توجه به مطالعه‌های انجام‌شده و نتیجه‌های به‌دست‌آمده، زمان مناسب کلسینه‌شدن برای زئولیت موردنظر، ۶ ساعت پیشنهاد شد. دلایل انتخاب زمان ۶ ساعت به‌عنوان زمان مناسب کلسینه‌شدن در بخش نتیجه‌ها و بحث ارایه شده است. در این روش تهیه نسبت اولیه Si/Al برابر با ۹۵ انتخاب شد. برای تهیه H-ZSM-22 از محلول ۰/۵ مولار آمونیم نیترات نیز استفاده شد. زئولیت ZSM-22 با ۸۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۵ مولار آمونیم نیترات به مدت ۳ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  بازروانی شد. رسوب به‌دست‌آمده پس از خشک‌شدن در آون با دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ، در کوره‌الکتریکی در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و در مدت ۶ ساعت کلسینه شد. لازم به ذکر است که نسبت Si/Al عامل بسیار مهمی در تهیه کاتالیست‌ها است. بنابراین، این نسبت نیز بهینه شد. بدین منظور زئولیت ZSM-22 با چهار نسبت Si/Al برابر با ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۹۵ تهیه شد. برای بارگذاری نمک فلزها، آزمایش یادشده برای هر سه نمک فلزی با شرایط یکسان تکرار شد با این تفاوت که در محلول B، افزون بر نمک‌های آلومینیم و پتاسیم، نمک‌های فلزهای آهن، زیرکونیم و استرانسیم به مقدار ۰/۲ گرم افزوده شد. پس از ۴۸ ساعت، رسوب موردنظر

به صورت دانه‌های مجزا از یکدیگر است. یکنواختی ذره‌ها و باریک‌بودن توزیع اندازه ذره‌ها موجب افزایش فعالیت کاتالیستی و کیفیت زئولیت می‌شود. میانگین قطر ذره‌ها در حدود ۶۰/۸۷ نانومتر است. یون‌های فلزها در محل حفره‌ها قرار می‌گیرند، بنابراین، موجب تغییر جزئی در ریخت‌شناسی می‌شوند. فضای بین ساختارها نیز با یون‌های فلزی پوشیده شده است که این امر منجر به چسبندگی برخی از نقاط می‌شود. قطر و میانگین اندازه ذره‌ها در همه نمونه‌ها در گستره ۳۵ تا ۸۰ نانومتر است.



شکل ۱ طیف‌های فروسرخ کاتالیست‌های H-ZSM-22 تبادل یونی شده با Sr (الف)، Zr (ب) و Fe (ج)

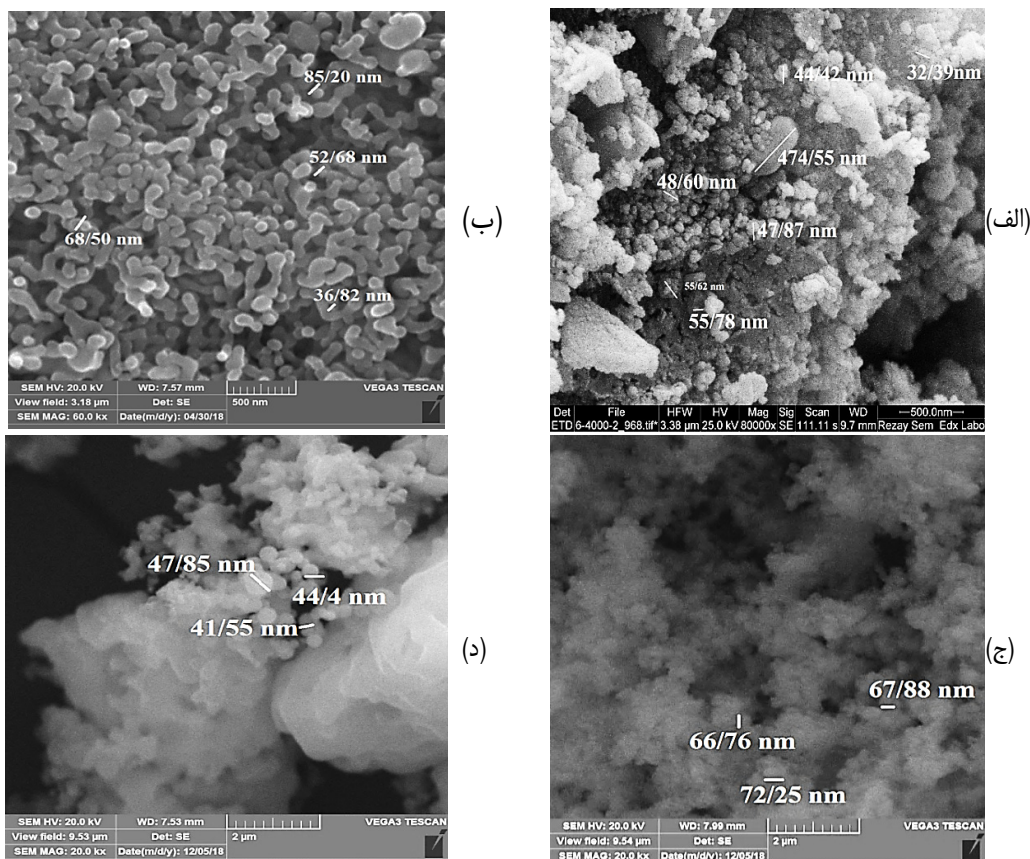


شکل ۲ طیف‌های فروسرخ زئولیت‌های ZSM-22 (الف) و H-ZSM-22 (ب)

همچنین، عدد موجی  $620 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی متقارن داخلی Si-O-Si است. نوارهای دو شاخه در گستره  $3100$  تا  $3500 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی ناشی از پیوندهای N-H است. این نوار مربوط به ساختار قالب آلی است. در طیف فروسرخ کاتالیست Fe-H-ZSM-22 یک نوار در عدد موجی  $3743 \text{ cm}^{-1}$  پدیدار شده است که محل ارتعاش کششی به دست آمده از گروه هیدروکسیل است. در کاتالیست‌های زیرکونیم و استرانسیم مکان اسید برونستد در ناحیه کمتر از  $3500 \text{ cm}^{-1}$  به صورت نوارهای پهن پدیدار شده‌اند که محل ارتعاش‌های Si-OH-Zr و Si-OH-Sr هستند. در گستره  $3650$  تا  $3750 \text{ cm}^{-1}$  در همه زئولیت‌های تهیه شده، یک نوار تیز و قوی پدیدار شده است که محل پیوندهای Al-OH است. در گستره عدد موج  $460$  تا  $470 \text{ cm}^{-1}$  در همه کاتالیست‌ها، ارتعاش کششی تیز و قوی از گروه‌های Si-O دیده می‌شود. همچنین، نوار جذبی در گستره  $3700$  تا  $3800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی آزاد از پیوندهای Si-OH هستند. این ارتعاش در اثر حضور گروه‌های هیدروکسیل آزاد پدیدار می‌شود. نوارهای مربوط به آب جذب شده در ساختار زئولیت در  $1630$  تا  $1650 \text{ cm}^{-1}$  پدیدار شده‌اند. تغییر در محل عددهای موجی پدیدار شده به دلیل تفاوت در کاتیون‌های به کار برده شده در ساختار زئولیت‌ها است. کاتیون‌ها در پیوندهای Si-OH-Al در طیف ساختارهای چهاروجهی جایگزین می‌شوند. شکل ۱ طیف فروسرخ این سه کاتالیست و شکل ۲ طیف فروسرخ پایه زئولیت را نشان می‌دهد.

مطالعه تصاویر میکروسکوپ‌های الکترونی پوششی

شکل ۳ تصویرهای SEM از سطح کاتالیست H-22 ZSM و ساختار کاتالیست‌های بارگذاری شده با یون فلزهای آهن، استرانسیم و زیرکونیم را نشان می‌دهد. همان طوری که در شکل ۳-الف مشاهده می‌شود، زئولیت H-ZSM-22



شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی H-ZSM-22 (الف)، H-ZSM-Zr-22 (ب)، Fe-H-ZSM-22 (ج) و Sr-H-ZSM-22 (د)

مقدار تخلخل در نمونه می‌شود [۳۸ و ۱۷]. همچنین، حجم کل منافذ (میکرو و مزو) با روش جذب نیتروژن برابر با  $0.0889 \text{ cm}^3/\text{g}$  به دست آمد. بر پایه گروه بندی IUPAC نمودار هم‌دما نمونه از نوع IV است. در این نوع جذب، مقدار جذب به تدریج ثابت می‌شود و دیگر جذبی صورت نمی‌گیرد. این نمودارها نشان‌دهنده مواد مزوپور در ساختار کاتالیست است. این گروه از مواد برهم‌کنش‌های قوی دارند [۱۷]. نمودارهای جذب و واجذب در نمونه‌های متفاوت از زئولیت مورد نظر مشابه با زئولیت تهیه شده در پژوهش حاضر است. مقادیر سطح ویژه برای گونه‌های متفاوت در حدود  $\text{m}^2/\text{g}$  ۲۴۰ گزارش شده است [۳۹]. این مقدار تفاوت با حالت نمونه

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

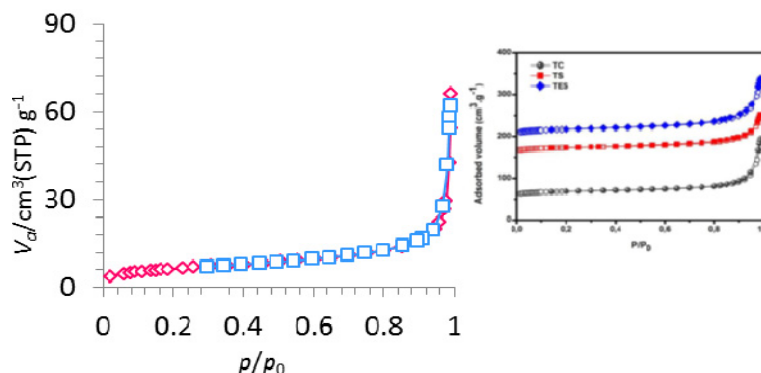
اندازه‌گیری مقدار تخلخل و سطوح مؤثر

شکل ۴ هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای کاتالیست H-ZSM-22 تهیه شده با الگوی  $\text{N}_2$ -دی‌اتیل‌آنیلین در فشارهای متفاوت را نشان می‌دهد. مساحت ویژه نمونه زئولیت H-ZSM-22، برابر با  $223 \text{ m}^2/\text{g}$  تعیین شد که این مقدار در نمونه‌های تجاری در حدود  $232 \text{ m}^2/\text{g}$  است. لازم به ذکر است که مساحت ویژه نمونه متخلخل وابسته به مقدار تخلخل ساختاری آن است. نوع تهیه، اصلاحات متفاوت روی سطح و همچنین، تغییر در نسبت Si/Al از جمله عامل‌هایی هستند که می‌توانند اندازه حفره‌های یک زئولیت را تغییر دهند که موجب تغییر سطح و

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

بارگذاری شده بر اندازه حفره‌ها در ساختار زئولیت و عوامل متفاوت دیگر مربوط است.

تهیه شده در پژوهش، به نسبت سیلیکون به آلومینیم، شرایط تهیه، نوع واکنشگرهای واکنش و مقدار اثرگذاری ترکیب‌های

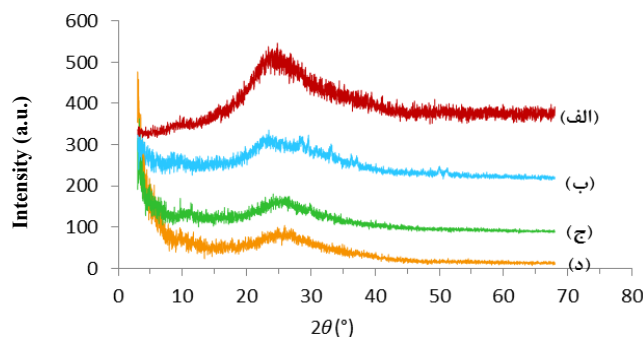


شکل ۴ هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن در فشارهای متفاوت برای H-ZSM-22 و مقایسه آن با نمونه مرجع [۳۹]

کاهش بلورینگی منجر شود. الگوهای پراش پرتو ایکس در گستره  $2\theta$  از ۵ تا  $70^\circ$  تهیه شده‌اند. در زاویه  $25^\circ$  پیک اصلی ساختار زئولیت H-ZSM-22 قابل مشاهده است. این پیک نشان دهنده تشکیل ساختار TON در زئولیت است. الگوی پراش پرتو ایکس H-ZSM-22 با کارت JCPDS شماره ۳۷-۰۳۸۶ همخوانی دارد.

#### بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس از سه نمونه کاتالیست تهیه شده Sr-H-ZSM-22، Zr-H-ZSM-22 و Fe--22 در کنار پایه زئولیت H-ZSM-22، در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. پدیدارشدن پیک‌های تیز به دلیل وجود نسبت بالا از سیلیکون به آلومینیم است که می‌تواند به

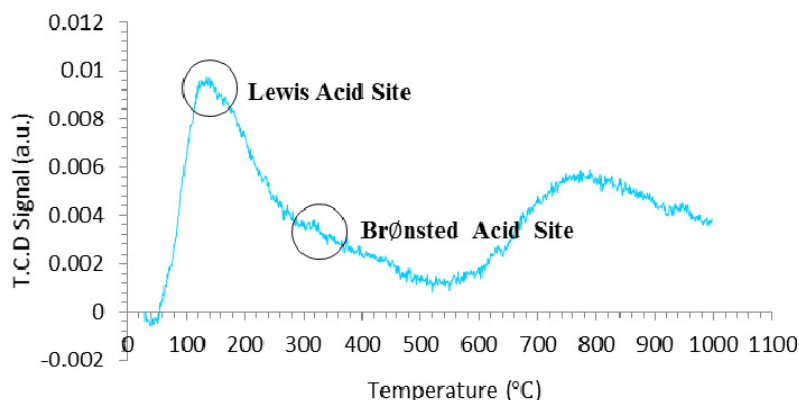


شکل ۵ الگوهای پرتو ایکس کاتالیست‌های ZSM-22 تبادل یونی شده با یون فلزهای Fe (الف)، Zr (ب)، Sr (ج) و H (د) (آند کبالت،  $\lambda K\alpha = 1.78 \text{ \AA}$ ، 40 kV، 40 mA)

واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی با آمونیاک

برای مطالعه مقدار ویژگی اسیدینگی زئولیت از روش واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی با آمونیاک  $\text{NH}_3$ -TPD استفاده شد. شکل ۶ نمودار TPD برای Zr-H-ZSM-22 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص شده در گستره دمایی ۱۰۰ تا ۱۹۰ °C یک قله تیز با نشانک قوی پدیدار شده است که مکان‌های اسید لوئیس را نشان می‌دهد. در این بخش از کاتالیست، فعالیت اسیدی ضعیف و یا به عبارتی ویژگی بازی کاتالیست بالا است. در بازه ۳۰۰ تا ۳۴۰ °C پیک مربوط به

اسید برونستد پدیدار شده که نشان می‌دهد ویژگی اسیدی در این گستره افزایش یافته است. قله پدیدار شده در گستره دمایی ۶۰۰ تا ۸۰۰ °C به دلیل بالا رفتن دما، مربوط به شکست پیوند ترکیب بوده و ارتباطی به مکان‌های اسیدی کاتالیست ندارد. به‌طور کلی وقتی فلزی در ساختار زئولیت وارد می‌شود، مکان اسید برونستد جابه‌جا و ویژگی اسیدینگی کل کم می‌شود. جابه‌جاشدن محل پیک‌ها به دلیل تشکیل پیوند یون فلز در مکان اسید برونستد در پل Si-OH-Al است.



شکل ۶ نمودار  $\text{NH}_3$ -TPD برای کاتالیست Zr-H-ZSM-22

مطالعه‌های صورت گرفته نشان می‌دهد، زمان تهیه زئولیت ZSM-22 به‌طور معمول بین ۲۴ الی ۴۸ ساعت متغیر است [۳۹ تا ۴۵، ۴۷ و ۴۸] و در برخی موارد این زمان به ۷۲ ساعت افزایش یافته است [۴۶]. برپایه نتیجه‌های گزارش شده در مقاله‌ها، نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های کمتر از ۴۸ ساعت به‌طور کامل بی‌شکل است و ساختار زئولیت تشکیل نمی‌شود [۳۸]. در زمان ۴۸ ساعت ساختار TON که نشان‌دهنده تشکیل زئولیت ZSM-22 است، ایجاد می‌شود. با افزایش زمان، مقدار بلورینگی ساختار افزایش می‌یابد و افزایش زمان به بیش از ۶۶ ساعت تاثیری در ساختار زئولیت ندارد [۳۸].

تعیین زمان‌های بهینه تهیه و کلسینه کردن زئولیت ZSM-22

مطالعه‌ها نشان می‌دهد که زمان تهیه بر ساختار و مقدار بلورینگی زئولیت‌ها موثر است. بنابراین، زئولیت در زمان‌های متفاوت تهیه و نمونه‌ها با یکدیگر مقایسه شدند. به‌منظور انتخاب زمان مناسب برای تهیه، مقاله‌های متفاوت مطالعه و بررسی شدند. در منابع متفاوت، زمان‌های متفاوتی برای تهیه و قرارگرفتن نمونه‌ها در کوره ذکر شده است. دماها و زمان‌های پیشنهادی برای تهیه و کلسینه کردن در جدول ۱ ارائه شده است.



در شرایط یکسان استفاده شدند. نتیجه‌ها نشان داد که درصد تبدیل اولئیک اسید در حضور کاتالیستهای تهیه شده در زمان‌های ۴۸ ساعت، ۷۲ ساعت و ۹۶ ساعت به ترتیب برابر با ۱۶/۶، ۱۶/۵ و ۱۷٪ است (جدول ۲، ردیف‌های ۱ الی ۳).

در پژوهش حاضر، پس از تهیه نمونه در مدت ۴۸ ساعت، الگوی پراش پرتو ایکس آن تهیه شد شکل (۵-د). برای بررسی تاثیر زمان تهیه بر نمونه‌های کاتالیستی تهیه‌شده، سه نمونه از ZSM-22 (تهیه‌شده در زمان‌های ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت) در واکنش ترانس استری شدن اولئیک اسید

جدول ۱ خلاصه‌ای از شرایط تهیه و کلسینه‌شدن زئولیت ZSM-22 در مراجع متفاوت

ردیف	زمان کلسینه‌شدن (h)	دمای کلسینه‌شدن (°C)	زمان قرارگیری نمونه‌ها در کوره (h)	دمای تهیه (°C)	مرجع
۱	۶	۵۵۰	۲۴	۱۷۰	[۴۰]
۲	۱۲	۵۵۰	۴۸	۱۶۰	[۴۱]
۳	۴	۵۵۰	۴۸	۱۶۰	[۴۲]
۴	۵	۸۵۰	۲۴	۱۸۰	[۴۳]
۵	۱۲	۵۵۰	۴۸	۱۶۵	[۴۴]
۶	۱۸	۵۵۰	۳۴	۱۶۰	[۴۵]
۷	۱۵	۵۵۰	۴۸	۱۶۰	[۴۶]
۷	۱۲	۵۵۰	۷۲	۱۶۰	[۴۷]
۹	۸	۵۵۰	۳۶	۱۸۰	[۴۸]
۱۰	۱۵	۵۵۰	۳۶	۱۵۰	[۴۹]

جدول ۲ درصد تبدیل اولئیک اسید در حضور نمونه‌های متفاوت تهیه‌شده ZSM-22

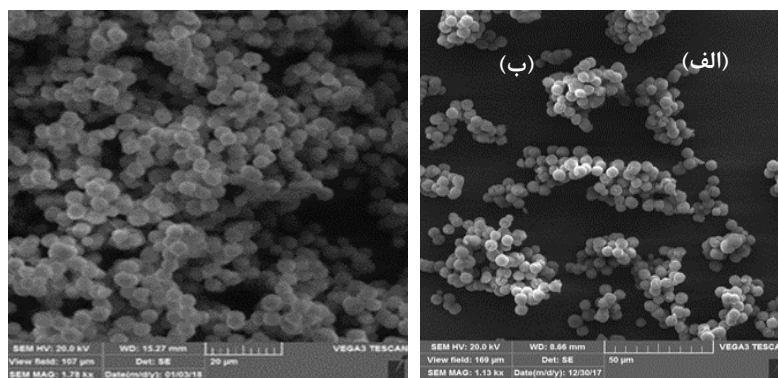
نمونه	زمان کلسینه‌شدن (h)	دمای کلسینه‌شدن (°C)	زمان تهیه (h)	درصد تبدیل اولئیک اسید
۱	۶	۵۰۰	۴۸	۱۶/۱
۲	۶	۵۰۰	۷۲	۱۶/۵
۳	۶	۵۰۰	۹۶	۱۷/۰
۴	۱۲	۵۰۰	۴۸	۱۷/۲

با توجه به مجموعه دلایل ذکرشده، زمان مناسب برای تهیه در این پژوهش ۴۸ ساعت در نظر گرفته شد. برای انتخاب زمان مناسب کلسینه‌کردن نهایی زئولیت‌ها انجام شد. مرحله نهایی تهیه زئولیت‌ها، کلسینه‌کردن نمونه‌ها در دماهای به‌نسبت بالا است، ولی دما و زمان‌های پیشنهادی برای کلسینه‌کردن متفاوت است. زمان

این مقادیر با هم تفاوت معناداری ندارند که تأیید می‌کند افزایش زمان تهیه زئولیت تاثیر قابل توجهی در افزایش درصد تبدیل اولئیک اسید و بازده تولید زیست‌دیزل ندارد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت، افزایش زمان تهیه منجر به افزایش قابل توجه مصرف انرژی و هزینه تمام‌شده کاتالیست می‌شود، بدون آن که تاثیری در بازدهی واکنش داشته باشد. بنابراین،

پیشنهاد شده است، که در مطالعه حاضر دمای  $500^{\circ}\text{C}$  برای کلسینه کردن انتخاب شد. در این پژوهش از دو نمونه که در دماهای ۶ و ۱۲ ساعت کلسینه شده‌اند، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی تهیه شد (شکل ۷). نمونه‌ها از نظر شکل ظاهری با یکدیگر شباهت دارند.

کلسینه کردن برپایه مطالعه‌های صورت‌پذیرفته بین ۴ الی ۱۸ ساعت متغیر است (جدول ۱). مقاله‌های زیادی در این مورد مطالعه و برپایه این مطالعه‌ها، کلسینه کردن در دو زمان پیشنهادی ۶ و ۱۲ ساعت انجام شد. در منابع گوناگون، دمای مرحله کلسینه کردن به‌طور عمده در بازه  $500^{\circ}\text{C}$  تا  $550^{\circ}\text{C}$



شکل ۷ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی پویشی ZSM-22 با زمان کلسینه شدن ۶ ساعت (الف) و ۱۲ ساعت (ب)

ویژگی کاتالیستی نمونه است و تمام اصلاحات صورت پذیرفته بر کاتالیست، در این راستا انجام شده است.

#### تعیین نسبت بهینه Si/Al

نسبت Si/Al یکی از مهم‌ترین عامل‌ها در تهیه زئولیت است که ویژگی اسیدی، آب‌گریزی، پایداری گرمایی و ظرفیت تبادل یونی زئولیت‌ها را تحت‌تاثیر قرار می‌دهد. مقادیر بالای این نسبت منجر به تشکیل ساختارهای آمورف می‌شود، زیرا سیلیکا دارای ساختار سخت و آمورف است. برای رفع این مشکل و تشکیل زئولیت‌هایی با درصد بلورینگی بالا، باید نسبت Si/Al را کاهش داد. اما کاهش این نسبت نیز دارای محدودیت است و همواره منجر به حصول نتیجه مطلوب نمی‌شود. زیرا کاهش نسبت Si/Al، موجب کاهش ویژگی اسیدی و متلاشی شدن کامل ساختار زئولیت در محیط‌هایی با pH کمتر از ۳ می‌شود. ذکر این نکته ضروری است که، مقدار سیلیکون در حین تهیه در اثر

دو نمونه از زئولیت که در زمان‌های ۶ و ۱۲ ساعت کلسینه شده بودند به‌عنوان کاتالیست در فرایند ترانس‌استری شدن انتخاب شدند. سپس مقدار آلکیل استر تولیدشده با دستگاه سوانگاری گازی اندازه‌گیری و درصد تبدیل اولئیک اسید محاسبه شد. مقایسه درصدتبدیل نشان می‌دهد که افزایش زمان کلسینه کردن از ۶ ساعت به ۱۲ ساعت تاثیر معناداری بر درصد تبدیل اولئیک اسید ندارد و تنها موجب افزایش مصرف انرژی به مقدار قابل‌توجهی می‌شود (جدول ۲، ردیف‌های ۱ و ۴). بنابراین، برای جلوگیری از افزایش مصرف انرژی و با توجه به عدم تاثیر بر قدرت کاتالیستی نمونه تهیه‌شده در فرایند ترانس‌استری شدن، زمان ۶ ساعت به‌عنوان زمان مناسب برای کلسینه کردن زئولیت انتخاب شد. لازم به ذکر است که هدف اصلی مطالعه حاضر، تهیه بسترهای کاتالیستی بر پایه زئولیت ZSM-22 و بهبود

شناسایی فرآورده‌های واکنش استری شدن با استفاده از کروماتوگرافی گازی با آشکارساز جرمی

شناسایی فرآورده‌های به‌دست آمده از فرایند استری شدن با سوانگاری گازی با آشکارساز جرمی و برپایه جرم مولکولی مواد، صورت پذیرفته است. بازده تولید متیل استر با معادله ۱ محاسبه شد.

$$(1) \quad 100 \times (m_p/m_0) = \text{درصد بازده تولید}$$

که در آن  $m_p$  جرم فرآورده،  $m_0$  جرم اولیه خوراک است.

مقایسه تولید زیست‌دیزل با کاتالیست‌های ZSM-22 و H-ZSM-22

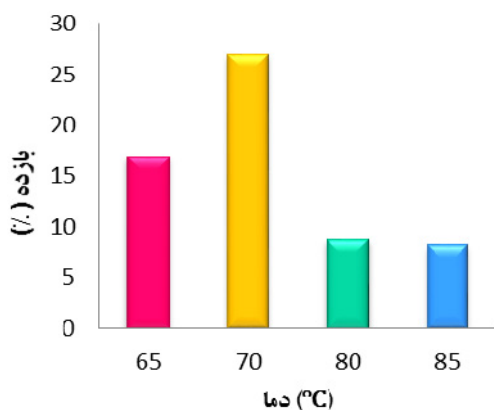
مطالعه‌ها نشان می‌دهد که واکنش استری شدن بدون حضور کاتالیست بسیار کند و درصد تبدیل اولیک اسید پایین است. واکنش دوباره بدون حضور کاتالیست و در شرایط مشابه انجام شد که درصد تبدیل اولیک اسید حدود ۱۰٪ اندازه‌گیری شد. در ادامه، واکنش استری شدن اولیک اسید در مدت ۴۸ ساعت و دمای ۷۰°C و نسبت مولی روغن به الکل برابر با ۱:۱۰ و با ۰/۳ گرم از کاتالیست‌های ZSM-22 و H-ZSM-22 انجام و درصد تبدیل خوراک محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان داد که در اثر نشانیدن پروتون بر زئولیت ZSM-22 درصد تبدیل به مقدار قابل توجهی (حدود ۱۰٪) افزایش یافت و به ۲۶/۱۱٪ رسید (شکل ۸)، ولی با توجه به پایین بودن درصد تبدیل، تاثیر استفاده از یون‌های فلزی بر فعالیت کاتالیستی زئولیت در واکنش استری شدن مطالعه شد.

شستشو کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار نهایی Si/Al با مقدار انتخابی اولیه متفاوت است. برای تعیین نسبت بهینه Si/Al، نمونه‌هایی با چهار نسبت جرمی نظری Si/Al برابر با ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۹۵ تهیه شدند. برپایه نتیجه‌های طیف-سنجی تفکیک انرژی نمونه‌های تهیه شده، نسبت جرمی Si/Al محاسبه و مقادیر آن با نسبت‌های انتخابی اولیه مقایسه شد. در جدول ۳ مقادیر نظری و تجربی نسبت‌های جرمی Si/Al ارایه شده است. شستن نهایی رسوب با آب مقطر، شسته شدن سیلیکون اضافی، خشک کردن با دمای مستقیم و فرایند کلسینه کردن در دماهای بالا از عواملی هستند که می‌توانند موجب تفاوت نسبت‌های تجربی و نظری شود. پتاسیم پدیدار شده مربوط به پتاسیم هیدروکسید به کار برده شده در تهیه زئولیت است.

جدول ۳ نتیجه‌های تجزیه عنصری EDS برای ZSM-22 در چهار نسبت جرمی نظری Si/Al برابر با ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۹۵

نمونه	درصد وزنی عناصر موجود				نسبت جرمی Si/Al	
	O	K	Al	Si	نظری	تجربی
۱	۶۰٫۹۶	۳٫۰۹	۱٫۴۲	۴۹٫۹۵	۹۵	۳۵٫۱۷
۲	۵۹٫۶۱	۲٫۱۷	۱٫۴۱	۳۶٫۸۲	۷۵	۲۶٫۱۱
۳	۶۶٫۲۶	۳٫۰۰	۱٫۳۱	۲۸٫۴۳	۵۰	۲۱٫۷۰
۴	۵۸٫۹۹	۱۴٫۷۷	۱٫۸۴	۲۴٫۴۰	۴۰	۱۳٫۲۶

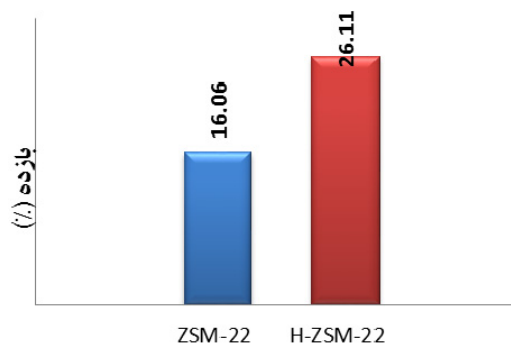
نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در نسبت جرمی اولیه ۹۵ مقدار واقعی نسبت جرمی Si/Al حدود ۳۵ است. با توجه به اینکه برپایه مطالعه‌های صورت پذیرفته، نسبت مناسب Si/Al در گستره ۲۰ تا ۱۲۰ قرار دارد [۴۹ تا ۵۱]. بنابراین، در کار حاضر، نسبت جرمی اولیه Si/Al برابر با ۹۵ در نظر گرفته شد.



شکل ۹ بازده تولید متیل اولئات در دماهای متفاوت (در نسبت مولی ۱:۱۰ با ۰/۱ گرم از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 در ۴۸ ساعت)

برای مطالعه اثر نسبت مولی الکل به روغن، مقدار ۳ میلی‌لیتر اولئیک اسید با ۴ میلی‌لیتر متانول و ۰/۱ گرم از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 با هم مخلوط و در دمای ۶۵ °C به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شدند. این آزمایش در سه نسبت متفاوت از روغن به الکل برابر با ۱:۱۰، ۱:۲۰ و ۱:۳۰ تحت شرایط ذکر شده انجام شد. نتیجه‌های شکل ۱۰ نشان می‌دهد، بیشترین مقدار بازدهی مربوط به نسبت ۱:۱۰ است و هر چقدر مقدار الکل افزایش یابد، بازدهی کم می‌شود.

واکنش استری شدن یک واکنش برگشت پذیر است. با افزایش مقدار یکی از واکنش‌گرها، واکنش برای رسیدن به تعادل به سمت تولید فراورده پیش می‌رود. افزایش متانول در ابتدا موجب کاهش گرانروی مخلوط واکنش و در نهایت افزایش انتقال جرم و تولید بیشتر فراورده می‌شود، ولی باید در نظر داشت افزایش مقدار زیاد متانول نتیجه معکوس بر درصد تبدیل واکنش می‌گذارد. در اثر افزایش مقدار متانول، انحلال گلیسرین و الکل در زیست‌دیزل افزایش می‌یابد و مقدار زیست‌دیزل کاهش می‌یابد. همچنین، در نسبت‌های بالای متانول به روغن، ترکیب متانول اضافی با گروه هیدروکسیل قطبی موجب نامیزه‌سازی زیست‌دیزل به دست آمده در واکنش

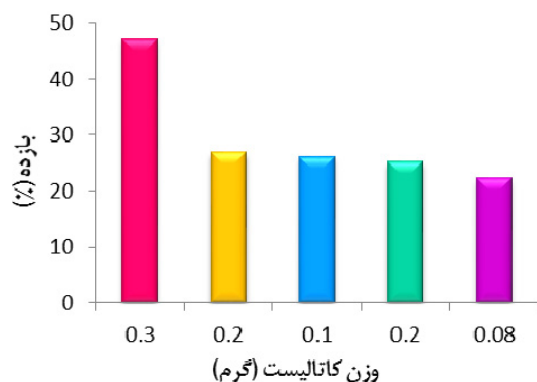


شکل ۸ مقایسه درصد تبدیل اولئیک اسید (با ۰/۳ گرم زئولیت ZSM-22 در دمای ۷۰ °C در مدت ۴۸ ساعت و نسبت مولی ۱:۱۰)

بهینه‌سازی دما، نسبت مولی الکل به روغن، مقدار کاتالیست و زمان در فرایند تولید زیست‌دیزل

بازدهی تولید زیست‌دیزل تابعی از دما، زمان واکنش، نسبت مولی روغن به الکل و همچنین، نسبت وزن کاتالیست به وزن اولئیک اسید (wt%) است. بنابراین، نتیجه‌های بهینه‌سازی برای کاتالیست Fe-H-ZSM-22 بررسی شد. فرایند استری شدن از مراحل متوالی گرماگیر و گرمازا تشکیل شده است که در حالت کلی مجموع واکنش‌های موجود دارای انرژی فعال‌سازی مثبت و گرماگیر است. بنابراین، انتظار می‌رود که افزایش دما منجر به افزایش بازده شود [۵۲]. لازم به ذکر است دماهای خیلی بالاتر از نقطه جوش الکل موجب حذف الکل در ابتدای فرایند از محیط واکنش می‌شود. برای بررسی اثر دما، مقدار ۳ میلی‌لیتر اولئیک اسید با ۴ میلی‌لیتر متانول با حضور ۰/۱ گرم کاتالیست Fe-H-ZSM-22 با هم مخلوط و در دمای ۶۵ °C به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شد. پس از طی زمان مشخص فراورده بالای ظرف با گریزانه جدا و سپس با سوانگاری گازی درصد آن مشخص شد. این آزمایش در دماهای ۷۰، ۸۰ و ۸۵ °C تکرار شد. برپایه نتیجه‌های ارایه شده در شکل ۹، دمای بهینه با توجه به نتیجه‌های سوانگاری گازی، ۷۰ °C است.

زمان ماند و نزدیک شدن به نقطه تعادل، از سرعت افزایش درصد تبدیل کاسته می شود [۲۰]. سرعت فرایندهای استری- شدن کند است. بنابراین، زمان انجام واکنش به نسبت زیاد است. این درحالی است که با به کارگیری واکنشگاه های صنعتی و نیم صنعتی، مدت تهیه می تواند بسیار کاهش یابد. برای بررسی این عامل، مقدار ۳ میلی لیتر اولئیک اسید با ۴ میلی لیتر متانول با مقدار ۰/۱ گرم از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 با هم مخلوط و در دمای °C ۶۵ در پنج زمان متفاوت بازروانی شدند. بیشترین بازدهی و درصد تبدیل با توجه به نتیجه های تجزیه کروماتوگرافی گازی، زمان ۴۸ ساعت است. شکل ۱۲ نمودار درصد تبدیل اولئیک اسید را در زمان های متفاوت را نشان می دهد.

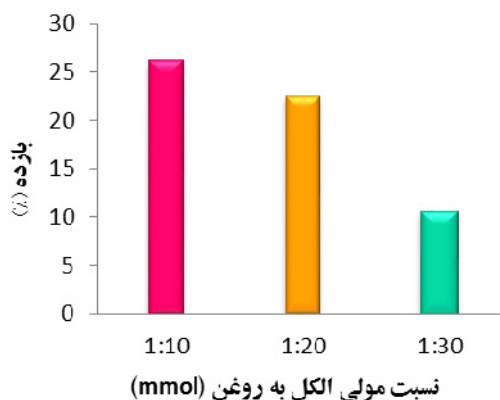


شکل ۱۱ بازده تولید متیل اولئات در مقادیر متفاوت از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 (در دمای °C ۶۵ و نسبت مولی ۱:۱۰ در ۴۸ ساعت)

اثر کاتالیست های تبادل یونی شده با یون فلزها بر بازده تولید زیست دیزل

برای افزایش بازده واکنش، در ساختار زئولیت، برخی از فلزها مانند Fe, Zr, Sr و بارگذاری شدند. پس از بهینه سازی شرایط واکنش، آزمایش ها برای کاتالیست های متفاوت در شرایط بهینه و در زمان های متفاوت ۴، ۸، ۱۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت تکرار شد و فعالیت کاتالیست های متفاوت با یکدیگر

شده و موجب واکنش برگشتی و کاهش تولید زیست دیزل می شود.



شکل ۱۰ بازده تولید متیل اولئات در نسبت های مولی متفاوت الکل به روغن (در دمای °C ۶۵ و با ۰/۱ گرم کاتالیست Fe-H-ZSM-22 در ۴۸ ساعت)

با افزایش مقدار کاتالیست به جرم اولئیک اسید، مقدار متیل استر تولیدی افزایش پیدا می کند. برای بررسی این عامل، مقدار ۳ میلی لیتر اولئیک اسید با ۴ میلی لیتر متانول با مقادیر متفاوت ۰/۰۲، ۰/۰۸، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 با هم مخلوط و در دمای °C ۶۵ به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شدند. پس از گذشت زمان، فراورده بالای ظرف با گریزان جدا و سپس با سوانگاری گازی درصد فراورده مشخص شد. در نسبت های بالاتر از کاتالیست، به دلیل وجود اسیدهای چرب آزاد و تشکیل صابون در حضور کاتالیست قلیایی، گرانروی مخلوط واکنش افزایش می یابد که این امر منجر به کاهش اختلاط موثر می شود و درصد تبدیل را کاهش می دهد [۵۳ و ۵۴]. نتیجه های به دست آمده از سوانگاری گازی نشان می دهد که بیشینه خلوص زیست دیزل با ۰/۳ گرم از کاتالیست به دست می آید. شکل ۱۱ نمودار بازده در مقادیر متفاوت از کاتالیست را نشان می دهد. نتیجه ها نشان می دهد، هرچه زمان واکنش بیشتر باشد، مقدار بازده و درصد تبدیل افزایش می یابد. به علت تعادلی بودن این واکنش، با افزایش

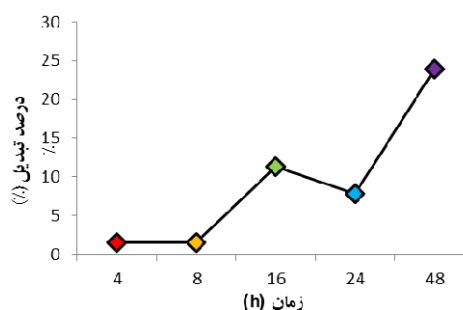
### نتیجه‌گیری

زیست‌دیزل یکی از سوخت‌های به نسبت پاک است که جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی می‌تواند باشد. یکی از روش‌های تولید زیست‌دیزل فرایند استری شدن اسیدهای چرب با متانول و تولید آلکیل استر اسیدهای چرب است. فرایند استری شدن یک واکنش کند و تعادلی است که بدون به‌کارگیری کاتالیست، بازدهی کمی دارد. بنابراین، برای افزایش بازدهی تولید زیست‌دیزل باید از کاتالیست‌های متفاوت استفاده کرد. هدف از پژوهش حاضر، استفاده از زئولیت ZSM-22 به‌عنوان پایه کاتالیستی مناسب برای به‌کارگیری در فرایند استری شدن اولئیک اسید است. روش تهیه زئولیت ZSM-22 مطالعه و بهبود داده شد. مدت تهیه ۴۸ ساعت و مدت لازم برای مرحله کلسین کردن ۶ ساعت انتخاب شد. همچنین، نسبت جرمی اولیه Si/Al برابر با ۹۵ انتخاب شد. به برای بررسی عملکرد زئولیت، واکنش استری شدن اولئیک اسید بدون کاتالیست و در حضور کاتالیست‌های تهیه شده ZSM-22 و H-ZSM-22 انجام شد. درصد تبدیل اولئک اسید در شرایط مشابه به‌ترتیب برابر با ۱۰، ۱۶/۰۶ و ۲۶/۱۱٪ اندازه‌گیری شد. برای افزایش بازدهی زئولیت، آهن، زیرکونیوم و استرانسیم بر پایه زئولیتی تثبیت شدند. عامل‌های واکنش مانند دما، زمان واکنش، مقدار کاتالیست و نسبت مولی روغن به الکل نیز بهینه‌سازی شد. بهترین نتیجه‌ها در دمای ۷۰°C و نسبت مولی روغن به الکل ۱:۱۰ در حضور ۰/۳ گرم (۱۱٪ وزنی) از کاتالیست در مدت ۴۸ ساعت به‌دست‌آمد. ترتیب فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده در واکنش استری شدن اولئیک اسید به‌صورت  $Zr > Fe > Sr$  بود و در حضور Zr-H-ZSM-22 به ۴۸٪ رسید.

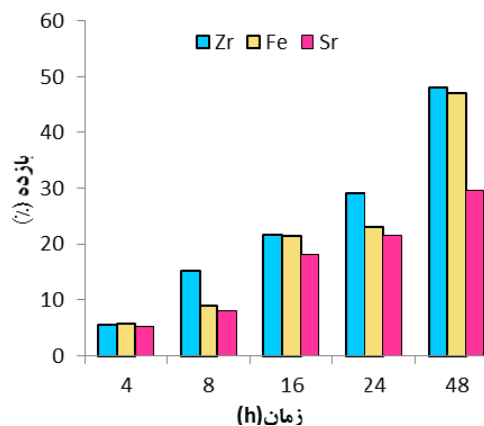
### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بدین‌وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه الزهرا (س) اعلام می‌دارند.

مقایسه شدند. لازم به ذکر است که هر چند زمان بهینه واکنش ۴۸ ساعت بود، ولی برای بررسی روند تغییرهای سرعت واکنش آزمایش در زمان‌های متفاوت انجام شد. شکل ۱۳ بازده تولید زیست‌دیزل برای سه کاتالیست فلزی با مقدار ۱۱٪ وزنی (۰/۳ گرم) در دمای ۷۰°C در پنج بازه زمانی متفاوت را نشان می‌دهد. با توجه به داده‌ها، ترتیب فعالیت کاتالیست‌های تبادل‌یونی شده با برخی از یون فلزها در فرایند استری شدن به صورت  $Zr > Fe > Sr$  است.



شکل ۱۲ درصدتبدیل اولئیک اسید در زمان‌های متفاوت در دمای ۶۵°C با ۰/۱ گرم از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 (نسبت مولی روغن به الکل ۱:۱۰)



شکل ۱۳ بازده تولید زیست‌دیزل با کاتالیست‌های تبادل‌یونی شده با یون فلزهای واسطه در زمان‌های متفاوت (با ۰/۳ گرم کاتالیست در دمای ۷۰°C و نسبت مولی ۱:۱۰)

- [1] Bessa, L.; Robustillo, M.D.; Marques Tadini, C.C.; Pessôa Filho, P.de A.; *Fuel*. 237, 1132–1140, 2019.
- [2] Semwal, S.; Arora, A.K.; Badoni, R. P.; Tuli, D.K.; *Bioresour. Technol.* 102(3), 2151–2161, 2011.
- [3] Kant Bhatia, Sh.; *Fuel* 285, 119-117, 2021.
- [4] Chen, H.; Ding, M.; Li, Y.; Xu, H.; Li, Y.; Wei, Z.; *J. Traffic Transp. Eng.* 7(6), 791–807, 2020.
- [5] Kralova, I.; Sjöblom, J.; *J. Dispers. Sci. Technol.* 31(3), 409–425, 2010.
- [6] Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Serra, T.M.; Barbosa, D.C.; Wolf, C.R.; *Energy and Fuels* 21(6), 3746–3747, 2007.
- [7] Chen, C.; *Energy Reports*. 7, 4022–4034, 2021.
- [8] Kuniyil, M.; *Arab. J. Chem.* 14(3), 102982, 2021.
- [9] Ramadhas, A.S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Fuel* 84, 335–340, 2005.
- [10] Subramaniam, M.; Muthiya, J.; Nadanakumar, V.; Anaimuthu, S.; Sathyamurthy, R.; *Energy Reports* 6, 1382–1392, 2020.
- [11] Li, Y.; Zhang, X.; Sun, L.; *Energy Convers. Manag.* 51(11), 2307–2311, 2010.
- [12] Bitonto, L.; Pastore, C.; *Renew. Energy* 143, 1193-1200, 2019.
- [13] Francisco, M.; Pereira, C.; Paula, A.; Dias, S.; Ramos, M.; *Clean. Eng. Technol.* 1, 1-6, 2020.
- [14] Li, Y.; Zhang, X.; Sun, L.; *Energy Convers. Manag.* 51(11), 2307–2311, 2010.
- [15] Srivastava, A.; Prasad, R.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4(2), 111–133, 2000.
- [16] Knothe, G.; *Transactions of the ASAE* 44(2), 193–200, 2001.
- [17] Beato, P.; Rey, F.; Teresa, M.; Olsbye, U.; *Catalysis Today* 299(1), 120-134, 2018.
- [18] Ito, T.; Sakurai, Y.; Kakuta, Y., Sugano, M.; Hirano, K.; *Fuel Process Technol.* 94(1) ,47–52, 2012.
- [19] Andreo-martínez, P.; Ortiz-martínez, V.M.; García-martínez, N.; *Appl. Energy* 264, 114753, 2020.
- [20] Athar, M.; Zaidi, S.; *Biochem. Pharmacol.* 8(6), 104523, 2020.
- [21] Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A.R.; *Biotechnol. Adv.* 28(4), 500–518, 2010.
- [22] Lin, L.; Cunshan, Z.; Vittayapadung, S.; Xiangqian, S.; Mingdong, D.; *Appl. Energy* 88(4), 1020–1031, 2011.
- [23] Cruz, A. E. B.; Banda, J.A.M.; Mendoza, H.; Ramos-galvan, C.E.; Melo, M.A.M.; Esquivel, D.; *Catalysis Today* 166, 111–115, 2011.
- [24] Thangaraj, B.; Solomon, P.R.; Muniyandi, B.; Ranganathan, S.; Lin, L.; *Clean Energy* 3(1), 2–23, 2019.
- [25] Yadav, M.; Sharma, Y.C.; *J. Clean. Prod.* 199, 593-602, 2018.
- [26] Sahani, S.; Banerjee, S.; Sharma, Y.C.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 86, 42–56, 2018.
- [27] Boey, P.; Pragas, G.; Abd, S.; *Chem. Eng. J.* 168(1), 15–22, 2011.
- [28] Helwani, Z.; Othman, M.R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W.J.N.; *Applied Catalysis A: General* 363, 1–10, 2009.
- [29] Hajar, M.; Vahabzadeh, F.; *Korean J. Chem. Eng.* 33(4), 1220-1231, 2016.
- [30] Ranganathan, S.V.; Narasimhan, S.L.; *Bioresour. Tech.* 99, 3975–3981, 2008.
- [31] Chouhan, A.P.S.; Sarma, A.K.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15(9), 4378–4399, 2011.
- [32] Lozano, P.; Bernal, J.M.; Vaultier, M.; *Fuel* 90(11), 3461–3467, 2011.
- [33] Sun, K.; Lu, J.; Ma, L.; Han, Y.; Fu, Z.; Ding, J.; *Fuel*. 158, 848–854, 2015.
- [34] Jamil, A.K.; Muraza, O.; Al-amer, A.M.; *Particuology* 24, 138–141, 2016.
- [35] Perego, C.; Millini, R.; *Chem. Soc. Rev.* 42(9), 3956-3976, 2013.

- [36] Kokotailo, G.T.; Schlenker, J.L.; Dwyer, F.G.; Valyocsik, E.W.; Zeolites. 5(6), 349–351, 1985.
- [37] Wen, H.; Zhou, Y.; Xie, J.; Long, Z.; Zhang, W.; Wang, J.; RSC Adv. 4(91), 49647–49654, 2014.
- [38] Luo, Y.; Wang, Z.; Jin, S.; Zhang, B.; Sun, H.; Yuan, X.; Yang, W.; CrystEngComm. 18, 5611–5615, 2016.
- [39] Sousa, L.V.; Silva, A.O.S.; Silva, B.J.B.; Teixeira, C.M.; Arcanjo, A.P.; Frety, R.; Pacheco, J.G.A.; Microporous Mesoporous Mater. 254, 192–200, 2017.
- [40] Chen, Z.; J. Catal. 361, 177–185, 2018.
- [41] Liu, S.; Ren, J.; Zhang, H.; Lv, E.; Yang, Y.; Li, Y.; J. Catal. 335, 11–23, 2016.
- [42] Lu, P.; Chen, L.; Zhang, Y.; Yuan, Y.; Xu, L.; Zhang, X.; Microporous Mesoporous Mater. 236, 193–201, 2016.
- [43] Simon, M. W.; Suib, S. L.; Oyoung, C. L.; J. Catal. 147(2), 484–493, 1994.
- [44] Li, T.; Fuel 272, 117717, 2020.
- [45] Verboekend, D.; Chabaneix, M.; Thomas, K.; Gilson, J.; Javier, P., CrystEngComm. 13, 3408–3416, 2011.
- [46] Muraza, M.; Microporous Mesoporous Mater. 206, 136–143, 2015.
- [47] Jamil, A.K.; Muraza, O.; Yoshioka, M.; Al-amer, A.M.; Yamani, Z.H.; Yokoi, T.; Ind. Eng. Chem. Res. 53, 19498–19505, 2014.
- [48] Chen, X.; Wang, P.; Jia, L.; Li, D.; Catal. Sci. Technol. 8, 6407–6419, 2018.
- [49] Wu, X.; Qiu, M.; Chen, X.; Yu, G.; Yu, X.; New J. Chem. 42, 111–117, 2018.
- [50] Munusamy, K.; Das, R.K.; Ghosh, S.; Kumar, S.A.K.; Pai, S.; Newalkar, B.L.; Microporous Mesoporous Mater. 266, 141–148, 2018.
- [51] Parmar, S.; Pant, K.K.; John, M.; Kumar, K.; Pai, S.M.; Newalkar, B.L.; Energy & Fuels 29, 1066–1075, 2015.
- [52] Nouredini, H.; Zhu, D.; J.A.Oil Chemizts, Soc. 74(11), 1457–1463, 1997.
- [53] Encinar, J.M.; Gonzalez, J.F.; Rodryguez-Reinares, A.; Ind. Eng. Chem. Res. 44(15), 5491–5499, 2005.
- [54] Wang, Y.; Ou, Sh.; Liu, P.; Zhang, P. Zh.; Energy Convers. Manag. 48(1), 184–188, 2007.