

Application and Comparison of Synthetic Zeolite (ZSM-5) and Natural Zeolite (Mordenite) Catalysts in Biodiesel Production from Neem seed-derived oil by Electrochemical Method

Majid Saidi^{1*}, Shadi Karimi²

¹ **Corresponding author**, School of Chemistry, Faculty of Science, University of Tehran, Tehran, Iran, majid.saidi@ut.ac.ir

² School of Chemistry, Faculty of Science, University of Tehran, Tehran, Iran, shadikarimi.research@gmail.com

ARTICLE INFO

Article type

Research Article

Article history

Received 2025.08.15

Received in revised form 2025.09.16

Accepted 2025.10.02

Available online 2025.10.13

Keywords

Biodiesel

Electrochemistry

Neem seed

Zeolite ZSM-5

Mordenite

ABSTRACT

In this study, the performance of two catalysts, synthetic zeolite ZSM-5 and natural sulfated mordenite zeolite, was compared in the biodiesel production process from synthetic neem seed oil. This process was investigated using the esterification method through electrochemical methods. Synthetic zeolite ZSM-5 catalyst was used as a standard and unmodified sample, while natural mordenite zeolite was modified by the sulfation process to improve catalytic properties and increase reaction efficiency. The effect of various operating parameters on the reaction efficiency was investigated and it is found that sulfated mordenite catalyst with hydrophobic properties significantly increases the conversion efficiency. The results show that both catalysts have good recovery and reuse capabilities and the physicochemical properties of the biodiesel produced are in accordance with ASTM standards. This study is considered an effective step in the use of modified natural catalysts in sustainable biodiesel production and presents the advantages and limitations of both types of catalysts under similar conditions.

Experimental Study

In this study, the performance of two catalysts, ZSM-5 zeolite and sulfated mordenite, for the production of biodiesel from neem oil using an electrochemical method has been investigated. The structure and performance of the catalysts have been characterized by various methods such as FT-IR, XRD, EDX, BET and NH₃-TPD, and the quality of the final product has been evaluated based on ASTM standards. The aim of this research is to develop an economical and efficient process for biodiesel production that benefits from the advantages of electrochemical method and heterogeneous catalysts and moves towards renewable energies.

Most of the materials used in the experiment, including oleic acid, palmitic acid, stearic acid, methanol (99%), tetrahydrofuran (THF), sodium chloride, sulfuric acid (98%), potassium hydroxide, normal hexane and solid phenolphthalein were purchased from Merck, Germany. Zeolite ZSM-5 was purchased from Sigma-Aldrich, USA. Mordenite was purchased from Zeolite International Company in Semnan and neem seeds were purchased from Bandar Abbas.

All experiments were performed in a glass jacketed reactor. The electrodes used for this study were two graphite electrodes of the same type and size (1 cm × cm²) and with an internal distance of 1 cm.

In this study, chromatographic analysis (GC) was used to qualitatively and quantitatively measure biodiesel production. The model of the device used was 7890A and the capillary columns used in the Rtx-5 MS and HP-5 device. Also, quantitative FT-IR analysis was used to identify the biodiesel produced, with the FT/IR-Bruker/tensor 27 device model.

Also, in this study, analyses were used to identify the properties of the catalyst. To identify the crystalline phase of the catalyst, functional groups, specific surface area, acidity, morphology and elemental analysis, XRD (with Philips Xpert X-ray diffractometer device model), FT-IR (with FT-IR/ Bruker/tensor 27 device model), BET (with Microtrac BEL Corp device model), NH₃-TPD (with Chemisorption Analyzer, NanoSORD (made by Sensiran Co., Iran)), EDX-Mapping (with FESEM device model, ZEISS, Germany, Sigma VP), were used, respectively.

To investigate the extracted fatty acids, GC analysis with mass detector was used. Through GC-MS analysis, it was determined that the most abundant fatty acids in the extracted oil are oleic acid, palmitic acid, and stearic acid. Their respective amounts are reported in Table 1. Eicosanoic acid is another fatty acid present in the extracted oil, which was less than 0.1%.

Cite This Paper

Saidi, Majid., Karimi, Shadi. (2025). Application and Comparison of Synthetic Zeolite (ZSM-5) and Natural Zeolite (Mordenite) Catalysts in Biodiesel Production from Neem seed-derived oil by Electrochemical Method. Fuel and Combustion, 18 (3), 18-41. <http://doi.org/10.22034/jfnc.2026.541423-1436> (In Persian)

ارجاع دهی به این مقاله



In this study, the production of biodiesel from FFAs present in synthetic neem oil was investigated and compared by electrochemical method in the presence of two types of zeolite catalysts including Nano-zeolite ZSM-5 and Nano-sulfated mordenite.

The reaction mixture consisted of synthetic neem oil (initial feed), methanol, THF (as co-solvent), sodium chloride (as electrolyte), distilled water and catalyst. All reactions were carried out at ambient temperature. Each of the parameters including molar ratio of methanol to oil at three levels of 10, 20 and 30, voltage applied to the system at levels of 10, 25 and 40 V, reaction time in the range of 1, 2 and 3 hours and catalyst amount of 2, 4 and 6 wt% were tested and finally their optimal amount was obtained and reported. Also, the molar ratio of THF/Oil (cosolvent to oil) was 10:1, the amount of NaCl to oil was 1% by weight, and the amount of distilled water based on the total weight of the solution was 2% by weight. The water in the electrochemical system is hydrolyzed around the anode and cathode electrodes, producing hydrogen ions (reaction 2) and hydroxide ions, respectively. The hydrogen ion produced can act as an acid catalyst for the reaction, the mechanism of which will be examined in the catalysts section. The hydroxide ion produced by the reaction with methanol produces methoxide ion, which is a very strong nucleophile and can act as a base catalyst. Therefore, by hydrolyzing water and simultaneously producing hydroxide and hydrogen ions in the system, both esterification and transesterification processes are carried out simultaneously, so if the feed contains a high amount of acid, it does not cause a problem in the reaction path. Another advantage of electrochemical reactions is that they can be carried out at ambient temperature, saving high energy consumption and being relatively inexpensive [19]. The mechanism of action of both catalysts included the role of Lewis and Brønsted acidic sites in activating the carbonyl group of FFAs and facilitating nucleophilic attack. However, the sulfated mordenite catalyst, due to the presence of sulfate groups with high electronegativity, stronger acidity, and increased surface hydrophobicity, led to more effective adsorption of FFAs and faster removal of produced water molecules, and showed higher efficiency than ZSM-5 zeolite in converting free fatty acids to fatty acid methyl ester (biodiesel). The results of this study show that the choice of zeolite type and its surface modification have a significant impact on the efficiency and speed of the biodiesel production process in electrochemical systems.

Conclusion

Biodiesel has the potential to replace fossil fuels. In this study, the esterification process of synthetic neem seed oil was investigated using electrochemical method in the presence of zeolite catalysts. Zeolites have high potential for activity in this type of processes due to the presence of Lewis and Brønsted acidic sites inside and on the surface of their structure.

The findings of this study showed that the sulfuric acid-modified mordenite catalyst (0.5 M sulfated mordenite) performed much better than the ZSM-5 zeolite catalyst in the esterification process of neem seed oil. Analysis of the catalyst characterization results, especially the EDX-Mapping test, revealed the reason for this superiority. The silicon to aluminum (Si/Al) ratio is known as a key indicator in improving the efficiency of zeolite catalysts; increasing this ratio increases the hydrophobicity of the catalyst surface and reduces the possibility of reaction reversal or side reactions. The results showed that the Si/Al ratio for ZSM-5 is 2.22 and for 0.5 M sulfated mordenite is 25.07. In addition, the sulfation process causes the attachment of sulfate functional groups to the catalyst surface. Due to their strong electron-withdrawing properties, these groups significantly strengthen Lewis and Brønsted acids, thereby improving the reaction mechanism.

The effect of operating parameters was investigated using the “one-factor-at-time” method, which showed that the optimal conditions were a voltage of 10 V, a reaction time of 1 h, a molar ratio of methanol to oil of 10:1, and a catalyst amount of 6 wt%. Under these conditions, the biodiesel production efficiency was 85% in the presence of sulfated mordenite and 80% in the presence of ZSM-5. These results indicate that the modification of natural mordenite catalyst by sulfation can be an effective solution for improving the efficiency and performance of biodiesel production processes.

References

- [1] A. Ramos, E. Monteiro, and A. Rouboa, "Biomass pre-treatment techniques for the production of biofuels using thermal conversion methods – A review," *Energy Conversion and Management*, vol. 270, p. 116271, 2022. doi: [10.1016/j.enconman.2022.116271](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116271).

- [2] F. Martins, C. Felgueiras, M. Smitkova, and N. Caetano, "Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in European countries," *Energies*, vol. 12, no. 6, p. 964, 2019.
- [3] M. D. B. Watanabe, F. Cherubini, A. Tisserant, and O. Cavalett, "Drop-in and hydrogen-based biofuels for maritime transport: Country-based assessment of climate change impacts in Europe up to 2050," *Energy Conversion and Management*, vol. 273, p. 116403. doi: [10.1016/j.enconman.2022.116403](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116403).
- [4] H. Lin, X. Chen, Y. Chu, J. Fu, and L. Yang, "Dilemma and strategies for production of diesel-like hydrocarbons by deoxygenation of biomass-derived fatty acids," *Green Energy & Environment*, vol. 10, no. 6, pp. 1153-1186, 2024. doi: [10.1016/j.gee.2024.08.005](https://doi.org/10.1016/j.gee.2024.08.005).
- [5] V. K. Mishra and R. Goswami, "A review of production, properties and advantages of biodiesel," *Biofuels*, vol. 9, no. 2, pp. 273-289, 2018.
- [6] M. Zoghi and M. Saidi, "Biodiesel production from waste cooking oil by application of perovskite structure catalyst: Experimental and theoretical evaluation of strontium stannate catalyst activity," *Fuel*, vol. 357, p. 129713. doi: [10.1016/j.fuel.2023.129713](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129713).
- [7] M. Safaripour, M. Saidi, and A. Jahangiri, "Application of samarium doped lanthanum nickel oxide perovskite nanocatalyst for biodiesel production," *Energy Conversion and Management*, vol. 296, p. 117667, 2023. doi: [10.1016/j.enconman.2023.117667](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117667).
- [8] M. Zabeti, W. M. A. W. Daud, and M. K. Aroua, "Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review," *Fuel processing technology*, vol. 90, no. 6, pp. 770-777, 2009.
- [9] E. G. Fawaz, D. A. Salam, L. Pinard, and T. J. Daou, "Study on the catalytic performance of different crystal morphologies of HZSM-5 zeolites for the production of biodiesel: a strategy to increase catalyst effectiveness," *Catalysis Science & Technology*, 10.1039/C9CY01427F vol. 9, no. 19, pp. 5456-5471, 2019. doi: 10.1039/C9CY01427F.
- [10] S. Mohebbi, M. Rostamizadeh, and D. Kahforoushan, "Efficient sulfated high silica ZSM-5 nanocatalyst for esterification of oleic acid with methanol," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 294, p. 109845, 2019. doi: [10.1016/j.micromeso.2019.109845](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109845).
- [11] M. Rostamizadeh, F. Yaripour, and H. Hazrati, "Ni-doped high silica HZSM-5 zeolite (Si/Al= 200) nanocatalyst for the selective production of olefins from methanol," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 132, pp. 1-10, 2018.
- [12] M. Rostamizadeh and F. Yaripour, "Dealumination of high silica H-ZSM-5 as long-lived nanocatalyst for methanol to olefin conversion," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 71, pp. 454-463, 2017.
- [13] A. A. Kiss, A. C. Dimian, and G. Rothenberg, "Solid acid catalysts for biodiesel Production—Towards sustainable energy," *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 348, no. 1-2, pp. 75-81, 2006.
- [14] D. Dastan, M. Pezhmanmehr, N. Askari, S. N. Ebrahimi, and J. Hadian, "Essential oil compositions of the leaves of *Azadirachta indica* A. Juss from Iran," *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, vol. 13, no. 3, pp. 357-361, 2010.
- [15] M. H. Ali, M. Mashud, M. R. Rubel, and R. H. Ahmad, "Biodiesel from Neem oil as an alternative fuel for Diesel engine," *Procedia Engineering*, vol. 56, pp. 625-630, 2013.
- [16] M. A. Asl, K. Tahvildari, and T. Bigdeli, "Eco-friendly synthesis of biodiesel from WCO by using electrolysis technique with graphite electrodes," *Fuel*, vol. 270, p. 117582, 2020.
- [17] M. Helmi, K. Tahvildari, A. Hemmati, and A. Safekordi, "Phosphomolybdic acid/graphene oxide as novel green catalyst using for biodiesel production from waste cooking oil via electrolysis method: Optimization using with response surface methodology (RSM)," *Fuel*, vol. 287, p. 119528, 2021.
- [18] W. P. Wicaksono, S. A. Jati, I. Yanti, and P. K. Jiwanti, "Co-solvent free electrochemical synthesis of biodiesel using graphite electrode and waste concrete heterogeneous catalyst: optimization of biodiesel yield," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 16, no. 1, pp. 179-187, 2021.
- [19] G. Guan and K. Kusakabe, "Synthesis of biodiesel fuel using an electrolysis method," *Chemical Engineering Journal*, vol. 153, no. 1, pp. 159-163. doi: [10.1016/j.ccej.2009.06.005](https://doi.org/10.1016/j.ccej.2009.06.005).
- [20] N. R. Sturt, S. S. Vieira, and F. C. Moura, "Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 1, p. 102866, 2019.
- [21] S. S. Nada, S. I. Hawash, M. A. Zahran, and E. M. Ahmed, "Preparation of Poly (AAc/AAM)/NaOH Hydrogel as a Catalyst for Electrolysis Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 65, no. 13, 2022.
- [22] H. Yang, R. Lu, and L. Wang, "Study of preparation and properties on solid superacid sulfated titania-silica nanomaterials," *Materials Letters*, vol. 57, no. 5-6, pp. 1190-1196, 2003.
- [23] N. Asikin-Mijjan, G. AbdulKareem-Alsultan, S. M. Izham, and Y. Taufiq-Yap, "Biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of chicken fat oil by mesoporous sulfated Ce supported activated carbon," *Biomass and Bioenergy*, vol. 141, p. 105714, 2020.
- [24] M. Helmi, K. Tahvildari, A. Hemmati, P. Aberoomand azar, and A. Safekordi, "Phosphomolybdic acid/graphene oxide as novel green catalyst using for biodiesel production from waste cooking oil via electrolysis method: Optimization using with response surface methodology (RSM)," *Fuel*, vol. 287, p. 119528. doi: [10.1016/j.fuel.2020.119528](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119528).

کاربرد و مقایسه کاتالیست‌های زئولیت سنتزی (ZSM-5) و زئولیت طبیعی (مردنیت) در تولید بیودیزل از روغن دانه چریش به روش الکتروشیمیایی

مجید سعیدی^{۱*}، شادی کریمی^۲

^۱ نویسنده مخاطب، دانشیار، مهندسی شیمی، دانشکده شیمی دانشگاه تهران، تهران، majid.saidi@ut.ac.ir
^۲ کارشناسی ارشد، شیمی کاربردی، دانشکده شیمی دانشگاه تهران، تهران، shadikarimi.research@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>نوع مقاله مقاله پژوهشی</p> <p>تاریخچه مقاله تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۲۴ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۶/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۱۰ تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۷/۲۱</p> <p>کلیدواژه‌ها: بیودیزل الکتروشیمی دانه چریش زئولیت-ZSM-5 مردنیت</p>	<p>در این پژوهش، عملکرد دو کاتالیست زئولیت سنتزی ZSM-5 و زئولیت طبیعی مردنیت سولفات شده در فرآیند تولید بیودیزل از روغن سنتزی دانه چریش مورد مقایسه قرار گرفت. این فرآیند با استفاده از روش استریفیکاسیون و با بهره‌گیری از روش‌های الکتروشیمیایی، بررسی شد. کاتالیست زئولیت سنتزی ZSM-5 به‌عنوان نمونه استاندارد و اصلاح نشده مورد استفاده قرار گرفت، در حالی که زئولیت طبیعی مردنیت به منظور بهبود خواص کاتالیزوری و افزایش بازده واکنش، با فرآیند سولفاتاسیون اصلاح شد. اثر پارامترهای عملیاتی مختلف بر بازده واکنش بررسی شد و مشخص شد که کاتالیست سولفات شده مردنیت با خواص آبگریزی به‌طور قابل توجهی بازده تبدیل را افزایش می‌دهد. نتایج نشان داد که هر دو کاتالیست قابلیت بازیابی و استفاده مجدد مناسبی دارند و خواص فیزیکوشیمیایی بیودیزل تولید شده مطابق با استانداردهای ASTM است. این مطالعه به‌عنوان گامی موثر در استفاده از کاتالیست‌های طبیعی اصلاح شده در تولید پایدار بیودیزل مطرح است و مزایا و محدودیت‌های هر دو نوع کاتالیست را در شرایط مشابه ارائه می‌دهد.</p>

مقدمه

امروزه با افزایش نگرانی‌ها درباره کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و تأثیرات زیست محیطی ناشی از مصرف آن‌ها، توجه جوامع به سمت یافتن سوخت‌های تجدیدپذیر و پایدار معطوف شده است. در حال حاضر، سوخت‌های فسیلی تقریباً ۳۵ درصد از انرژی مصرفی جهان را تشکیل می‌دهند و استفاده بی‌رویه از آن‌ها علاوه بر کاهش ذخایر نفت، موجب افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای و تغییرات اقلیمی می‌شود [۱، ۲]. بیودیزل، سوختی است که از روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی و روغن‌های غیرخوراکی استخراج می‌شود و به‌عنوان جایگزینی پاک و پایدار برای دیزل نفتی شناخته شده است [۳، ۴]. این سوخت دارای مزایایی مانند قابلیت تجزیه، انتشار کمتر آلاینده‌های مضر، عدد ستان بالاتر و خواص روان‌کنندگی بهتر است که آن را گزینه‌ای دوست‌دار محیط زیست و اقتصادی می‌سازد [۵].

تولید بیودیزل عموماً از طریق فرآیندهای استریفیکاسیون و ترانس استریفیکاسیون انجام می‌شود که در آن از کاتالیست‌های همگن قلیایی یا اسیدی استفاده می‌شود. اما این کاتالیست‌ها با مشکلاتی مانند تشکیل صابون، دشواری در جداسازی، خوردگی راکتورها و حساسیت به کیفیت خوراک (خصوصاً میزان اسیدهای چرب آزاد و آب) مواجه هستند. برای رفع این محدودیت‌ها، کاتالیست‌های ناهمگن مورد توجه قرار گرفته‌اند که به دلیل قابلیت بازیابی آسان، امکان استفاده مجدد و کاهش اثرات

Cite This Paper

Saidi, Majid., Karimi, Shadi. (2025). Application and Comparison of Synthetic Zeolite (ZSM-5) and Natural Zeolite (Mordenite) Catalysts in Biodiesel Production from Neem seed-derived oil by Electrochemical Method. Fuel and Combustion, 18 (3), 18-41. <http://doi.org/10.22034/jfnc.2026.541423-1436> (In Persian)

ارجاع‌دهی به این مقاله



زیست‌محیطی، گزینه‌های مناسبی برای این فرآیند هستند. در میان این کاتالیست‌ها، زئولیت‌ها عملکرد قابل توجهی در فرآیند تولید بیودیزل دارند [۶-۸].

زئولیت‌ها گروهی از مواد معدنی کریستالی هستند که ساختار آن‌ها از شبکه‌ای سه بعدی از عنصرهای سیلیسیم، آلومینیوم و اکسیژن تشکیل شده است. این ساختار منحصر به فرد، باعث ایجاد منافذ و کانال‌های منظمی می‌شود که آن‌ها را به کاتالیست‌های بسیار متنوع و پرکاربرد تبدیل می‌کند. این منافذ باعث افزایش سطح فعال کاتالیست و دسترسی بهتر واکنش‌دهنده‌ها به محل‌های فعال می‌شود. علاوه بر این، زئولیت‌ها دارای دو نوع سایت اسیدی اصلی برونستد و لوئیس هستند که به ترتیب نقش تأمین پروتون و جذب الکترون را در واکنش‌ها ایفا می‌کنند [۹، ۱۰]. در فرآیند تولید بیودیزل، وجود سایت‌های اسیدی با چگالی مناسب، نقش مهمی در تسریع واکنش‌های (ترانس) استریفیکاسیون ایفا می‌کند. خاصیت اسیدی زئولیت‌ها با نسبت سیلیسیم به آلومینیوم (Si/Al) تنظیم و کنترل می‌شود. این قابلیت تنظیم اسیدیت، توانسته است بازده بالایی در تبدیل اسیدهای چرب آزاد به بیودیزل ارائه دهد. این کاتالیست به دلیل خاصیت آب‌گریزی سطح، از جذب آب تولید شده در واکنش جلوگیری کرده و در نتیجه راندمان واکنش را افزایش می‌دهد. خاصیت آب‌گریزی مانع از کاهش فعالیت کاتالیست و جلوگیری از واکنش‌های جانبی ناخواسته مانند صابونی شدن می‌شود. انواع مختلف زئولیت‌ها، مانند ZSM-5 و مردنیت، هر کدام با نسبت‌های مختلف سیلیسیم به آلومینیوم در تولید بیودیزل از خوراک‌های دارای اسید چرب آزاد متفاوت، عملکردهای متفاوتی دارند [۱۰-۱۳].

روغن دانه‌های چریش به عنوان یکی از منابع نسل دوم تولید بیودیزل انتخاب شده است، زیرا این دسته از منابع (نظیر ضایعات کشاورزی و گیاهان غیر خوراکی) به دلیل در دسترس بودن، هزینه‌ی پایین، و عدم رقابت با زنجیره غذایی انسان و دام مورد توجه ویژه قرار دارند. گیاه چریش بومی مناطق گرمسیری است و در جنوب ایران، به ویژه استان هرمزگان به صورت طبیعی رشد کرده و در برخی نواحی نیز کشت می‌شود. این گیاه به دلیل نداشتن کاربرد اقتصادی و خوراکی قابل توجه و دارا بودن درصد روغن بالا در دانه‌ها، گزینه‌ای مناسب برای تولید بیودیزل به شمار می‌رود [۱۴، ۱۵].

فرآیند الکتروشیمیایی نسبت به فرآیندهای حرارتی دارای مزایای متعددی است. در این روش، به دلیل انجام واکنش در دمای محیط و فشار اتمسفریک، نیاز به مصرف انرژی بالا برای گرمایش وجود ندارد که این امر منجر به کاهش هزینه‌های عملیاتی و افزایش پایداری زیست‌محیطی می‌شود. همچنین این فرآیند در مقایسه با روش‌های حرارتی، محدودیتی از نظر نوع خوراک ورودی ندارد؛ به طوری که حتی در حضور مقادیر بالای اسیدهای چرب آزاد (FFAs) یا آب، بازده واکنش کاهش نمی‌یابد. در سامانه الکتروشیمیایی، آب موجود در محیط در اطراف الکترودها تفکیک شده و یون‌های هیدروژن (در آند) و یون‌های هیدروکسید (در کاتد) تولید می‌شوند. یون‌های هیدروژن نقش کاتالیستی اسیدی و یون‌های هیدروکسید در واکنش با متانول، یون متوکسید (کاتالیست بازی) را تشکیل می‌دهند. در نتیجه، هر دو فرآیند استریفیکاسیون و ترانس‌استریفیکاسیون به صورت همزمان انجام می‌گیرند که موجب کاهش زمان واکنش و افزایش بازده کلی می‌شود [۱۶-۱۸].

در این مطالعه، مقایسه عملکرد دو کاتالیست زئولیت ZSM-5 و مردنیت سولفاته شده برای تولید بیودیزل از روغن چریش با استفاده از روش الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار و عملکرد کاتالیست‌ها با روش‌های متنوعی مانند FT-IR، BET، EDX، XRD و NH₃-TPD شناسایی شده و کیفیت محصول نهایی بر اساس استانداردهای ASTM ارزیابی می‌شود. هدف از این تحقیق توسعه فرآیندی اقتصادی و کارآمد برای تولید بیودیزل است که از مزایای روش الکتروشیمیایی و کاتالیست‌های ناهمگن بهره‌مند باشد و به سمت انرژی‌های تجدیدپذیر حرکت کند.

بخش تجربی

- مواد اولیه و تجهیزات

بیشتر مواد مورد استفاده در آزمایش، شامل اولئیک اسید، پالمیتیک اسید، استئاریک اسید، متانول (۹۹٪)، تتراهیدروفوران (THF)، سدیم کلرید، سولفوریک اسید (۹۸٪)، پتاسیم هیدروکسید، نرمال هگزان و فنل فتالین جامد از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. زئولیت ZSM-5 از شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا تهیه شد. مردنیت از شرکت بین‌المللی زئولیت در سمنان و دانه‌های گیاهی چریش هم از شهر بندرعباس، تهیه شدند.

تمامی آزمایش‌ها در یک راکتور جکت‌دار شیشه‌ای انجام شدند. الکترودهای مورد استفاده برای این پژوهش دو الکتروود گرافیتی هم‌جنس و هم اندازه (۱ cm × ۲ cm) و با فاصله داخلی ۱ cm، انتخاب شدند.

در این پژوهش، به منظور سنجش کیفی و کمی تولید بیودیزل از آنالیزهای کروماتوگرافی (GC)^۱، استفاده شد. مدل دستگاه استفاده شده 7890A و ستون‌های موبین بکار رفته در دستگاه HP-5 و Rtx-5 MS بودند. همچنین، از آنالیز کمی FT-IR^۲ به منظور شناسایی بیودیزل تولید شده، با مدل دستگاه FT/IR- Bruker/ tensor 27، استفاده شد.

همچنین در این پژوهش، برای شناسایی خواص کاتالیست، از آنالیزهایی استفاده شد. برای شناسایی فاز کریستالی کاتالیست، گروه‌های عاملی، سطح ویژه، میزان اسیدیته، ریخت شناسی و آنالیز عنصری آن به ترتیب از XRD^۳ (با مدل دستگاه Philips Xpert X-ray diffractometer)، FT-IR (با مدل دستگاه FT-IR/ Bruker/ tensor 27)، BET^۴ (با مدل دستگاه Microtrac BEL)، NH₃-TPD^۵ (با مدل دستگاه Chemisorption Analyzer, NanoSORD (made by Sensiran Co., Iran))، EDX- Mapping^۶ (با مدل دستگاه FESEM شرکت ZEISS آلمان، Sigma VP)، استفاده شد.

توزیع روغن استخراج شده از دانه چریش

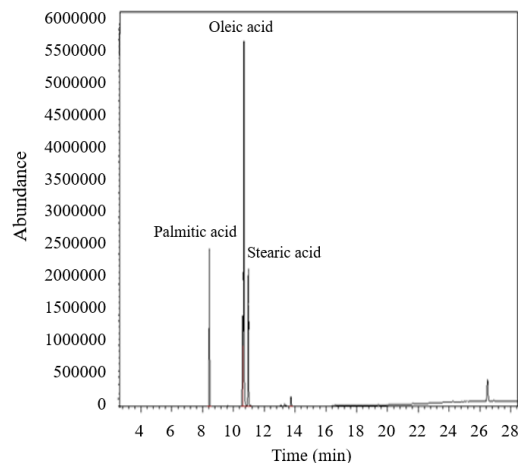
برای بررسی اسیدهای چرب استخراج شده، از آنالیز GC با آشکارساز Mass استفاده شد. از طریق تجزیه و تحلیل آنالیز GC-MS، مشخص شد که بیش‌ترین اسیدهای چرب موجود در روغن استخراج شده، اولئیک اسید، پالمیتیک اسید و استئاریک اسید هستند. مقادیر مربوط به آن‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. ایکوزانویک اسید، یکی دیگر از اسیدهای چرب موجود در روغن استخراج شده است که مقدار آن کمتر از ۰/۱٪ بود. شکل ۱، نتایج آنالیز GC-MS مربوط به پروفایل اسیدهای چرب روغن دانه‌های چریش را نشان می‌دهد.

جدول ۱- اسیدهای چرب موجود در روغن استخراج شده چریش

Table 1- Fatty acids composition of Neem seeds-derived oil.

Fatty acids	Formula	m.w (g/mol)	Percentage (%)
Palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.43	23.14
Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.47	58.62
Stearic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	18.16
Other fatty acids	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.53	0.08

¹ Gas Chromatography² Fourier-transform infrared spectroscopy³ X-Ray Diffraction⁴ Brunauer-Emmett-Teller⁵ NH₃- Temperature Program Desorption⁶ Energy Dispersive X ray -Mapping



شکل ۱- نتایج آنالیز GC-MS مربوط به پروفایل اسیدهای چرب روغن دانه‌های چرب
Figure 1- GC-MS chromatogram for presenting the fatty acid profile of Neem seed oil

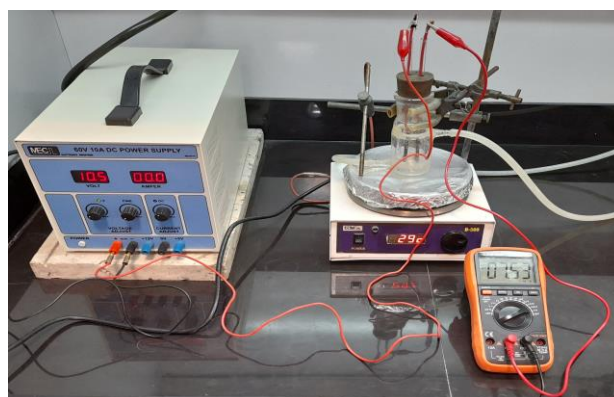
روش سنتز کاتالیست

برای آماده‌سازی کاتالیست مردنیت سولفات‌شده، ابتدا مردنیت طبیعی به منظور حذف کامل رطوبت، به مدت ۲۴ ساعت در دمای 80°C در آون خشک شد. سپس مقدار ۵ گرم از مردنیت خشک‌شده به تدریج به ۵۰ میلی‌لیتر محلول اسید سولفوریک با غلظت‌های مختلف (۰/۵، ۱، ۳ و ۵ مولار) افزوده شد. مخلوط حاصل، به مدت ۳ ساعت در دمای محیط و با سرعت ۱۷۰ دور بر دقیقه توسط دستگاه هموژنایزر مکانیکی هم‌زده شد تا تلقیح یکنواخت انجام گیرد. در ادامه، دمای سیستم به 80°C افزایش داده شد تا فرآیند تلقیح کامل شود و بخش عمده‌ی آب محلول تبخیر شود. سپس نمونه‌ها به آون منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 80°C نگهداری شدند. پس از خشک کردن اولیه، کاتالیست‌ها چندین مرتبه با آب مقطر شسته شدند تا اسید اضافی سطحی حذف و pH محلول شستشو به حالت خنثی برسد. در نهایت، کاتالیست شسته‌شده مجدداً در دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا برای استفاده در واکنش استریفیکاسیون آماده شود.

سامانه تولید بیودیزل از اسیدهای چرب به روش الکتروشیمیایی

سامانه و تجهیزات آزمایشگاهی

شکل ۲، ستاپ آزمایشگاهی مورد استفاده برای واکنش‌های الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. واکنش در یک سل الکتروشیمیایی بسته با الکتروده‌های گرافیتی انجام شد و هم‌زدن یکنواخت محلول با مگنت استیرر صورت گرفت. جریان لازم توسط منبع تغذیه DC قابل تنظیم تأمین شد و میزان آن با مولتی‌متر دیجیتال کنترل شد. واکنش در دمای محیط و تحت شرایط ایمن انجام شد. پس از پایان واکنش، محلول تحت فرآیند جداسازی و شستشو قرار گرفت تا فاز بیودیزل از فاز آبی جدا شده و محصول خالص برای آنالیزهای بعدی آماده شود.



شکل ۲- نمای آزمایشگاهی فرآیند الکتروشیمیایی

Figure 2- Experimental Setup of electrochemical process

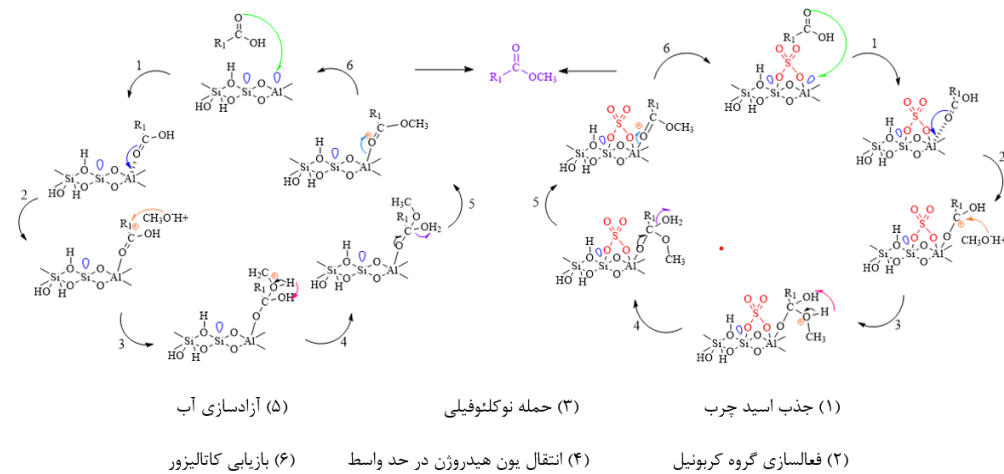
شرایط واکنش و اجرای آزمایش

در این پژوهش، تولید بیودیزل از FFAs موجود در روغن سنتزی چریش به روش الکتروشیمیایی و در حضور دو نوع کاتالیست زئولیتی شامل نانو زئولیت ZSM-5 و نانو مردنیت سولفاته شده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت مخلوط واکنش شامل روغن سنتزی چریش (خوراک اولیه)، متانول، THF (به عنوان هم‌حلال)، سدیم کلرید (به عنوان الکترولیت)، آب مقطر و کاتالیزور بود. تمامی واکنش‌ها در دمای محیط انجام شدند. هر کدام از پارامترها شامل نسبت مولی متانول به روغن در سه سطح ۱۰، ۲۰ و ۳۰، مقدار ولتاژ اعمال شده به سامانه در سطوح ۱۰، ۲۵ و ۴۰ ولت، زمان واکنش در محدوده ۱، ۲ و ۳ ساعت و مقدار کاتالیزور ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی، مورد آزمون قرار گرفتند و نهایتاً مقدار بهینه آن‌ها به دست آمد و گزارش شد. همچنین، نسبت مولی THF/Oil (هم‌حلال به روغن) ۱:۱۰، مقدار NaCl نسبت به روغن ۱٪ وزنی و مقدار آب مقطر براساس وزن کل محلول ۲٪ وزنی بررسی شدند. آب موجود در سامانه الکتروشیمی حول الکتروود آند و کاتد هیدرولیز می‌شود و به ترتیب یون‌های هیدروژن (واکنش ۲) و هیدروکسید (واکنش ۳) تولید می‌کند. یون هیدروژن تولید شده می‌تواند نقش کاتالیست اسیدی را برای واکنش داشته باشد که مکانیزم آن در قسمت کاتالیست‌ها بررسی خواهد شد. یون هیدروکسید تولید شده در اثر واکنش با متانول، یون متوکسید تولید می‌کند (واکنش ۴) که یک نوکلئوفیل بسیار قوی است و می‌تواند به عنوان کاتالیست بازی عمل کند. بنابراین با هیدرولیز آب و تولید همزمان یون‌های هیدروکسید و هیدروژن در سامانه، هر دو فرآیند استریفیکاسیون و ترانس‌استریفیکاسیون با هم و همزمان انجام می‌شوند پس اگر خوراک، حاوی مقدار بالایی اسید باشد مشکلی در مسیر انجام واکنش ایجاد نمی‌کند. از دیگر فواید واکنش‌های الکتروشیمی، می‌تواند این باشد که با انجام شدن در دمای محیط از مصرف بالای انرژی صرفه‌جویی شده و نسبتاً ارزان است [۱۹]. مکانیسم عملکرد هر دو کاتالیست شامل نقش سایت‌های اسیدی لوئیس و برونستد در فعال‌سازی گروه کربونیل FFAs و تسهیل حمله نوکلئوفیل بود. با این حال، کاتالیست مردنیت سولفاته‌شده به دلیل حضور گروه‌های سولفات با قدرت الکترون‌گاتیوی بالا، خاصیت اسیدی قوی‌تر، و افزایش آب‌گریزی سطح، منجر به جذب مؤثرتر FFAs و دفع سریع‌تر مولکول‌های آب تولیدی شده و کارایی بالاتری نسبت به زئولیت ZSM-5 در تبدیل اسیدهای چرب آزاد به متیل استر اسیدهای چرب (بیودیزل) از خود نشان داد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که انتخاب نوع زئولیت و اصلاح سطح آن تأثیر بسزایی بر بازده و سرعت فرآیند تولید بیودیزل در سامانه‌های الکتروشیمیایی دارد.



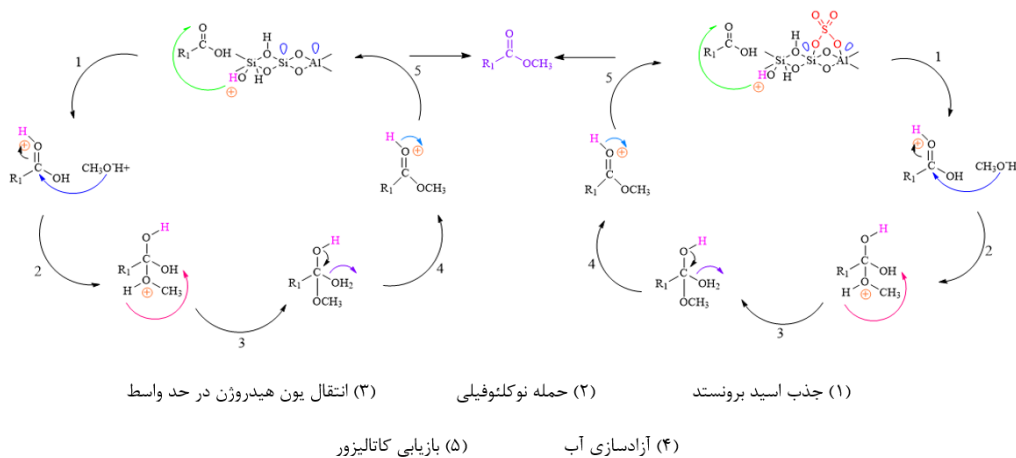
شکل ۳ و شکل ۴، به ترتیب مکانیزم تولید بیودیزل را بر حسب عملکرد اسیدیته لوئیس و اسیدیته برونستد زئولیت ZSM-5 و مردنیت سولفاته شده را نشان می‌دهند. با توجه به شکل ۳، اوربیتال‌های خالی آلومینیوم و سیلیسیوم که نقش اسید لوئیس را دارند، الکترون‌های اتم اکسیژن مربوط به گروه کربونیل اسیدهای چرب را جذب می‌کنند و موجب باز شدن پیوند دوگانه گروه کربونیل می‌شوند. سپس، در این شرایط که گروه کربونیل که به صورت جزئی بار مثبت پیدا کرده و مستعد حمله الکترون است، توسط جزء منفی مولکول متانول (متوکسی CH_3O^-)، مورد حمله قرار می‌گیرد. بعد از آزاد شدن مولکول آب از این حد واسط تشکیل شده، گروه متیل استر اسید چرب، از ساختار زئولیت جدا می‌شود و کاتالیست زئولیت به حالت اولیه خود برمی‌گردد و این چرخه را دوباره ادامه می‌دهد. مکانیزم عملکرد دو کاتالیست زئولیت ZSM-5 و مردنیت سولفاته شده بسیار به یکدیگر شباهت دارند با این تفاوت که با اضافه شدن گروه‌های سولفات به ساختار مردنیت، به عنوان گروه‌های الکترون کشنده قوی، اوربیتال‌های خالی آلومینیوم و سیلیسیوم را بیشتر مستعد حمله الکترون قرار می‌دهد و در پیشرفت واکنش نقش قابل توجهی دارند. همچنین در شکل ۴ نیز، مشاهده می‌شود که اتم‌های هیدروژن موجود در گروه‌های هیدروکسیل و یا هیدروژن‌های متصل به سطح ساختار زئولیت، به عنوان اسید برونستد از ساختار زئولیت جدا می‌شوند و جذب اتم اکسیژن گروه کربونیل می‌شوند. در این حالت، پیوند دوگانه گروه کربونیل باز شده و اتم کربن بار مثبت پیدا می‌کند و مستعد حمله الکترون می‌شود. مولکول

متانول از سمت بار منفی خود به کربن گروه کربونیل حمله می‌کند و تشکیل یک حدواسط می‌دهد. پس از آزاد شدن مولکول آب از این حدواسط و همچنین آزاد شدن اسید برونستد، مولکول متیل استر اسید چرب تولید می‌شود. اسید برونستد آزاد شده نیز دوباره جذب مولکول اسید چرب دیگری می‌شود. با سولفات کردن مردنیت تعداد پروتون‌های سطح ساختار کاتالیست افزایش پیدا می‌کند و علاوه بر این، حضور گروه‌های سولفات روی ساختار ژئولیت، به دلیل خصلت الکترون کشنده‌ای قوی خود، پروتون‌های سطح مردنیت را به اسید برونستد قوی‌تری تبدیل می‌کند [۱۰، ۲۰].



شکل ۳- مکانیزم عملکرد اسیددیده لوئیس در دو کاتالیست ژئولیت ZSM-5 (شکل سمت چپ) و مردنیت سولفات شده (شکل سمت راست)

Figure 3- Proposed mechanism of Lewis acid site activity in the two zeolite ZSM-5 catalyst (left) and sulfated mordenite catalyst (right).

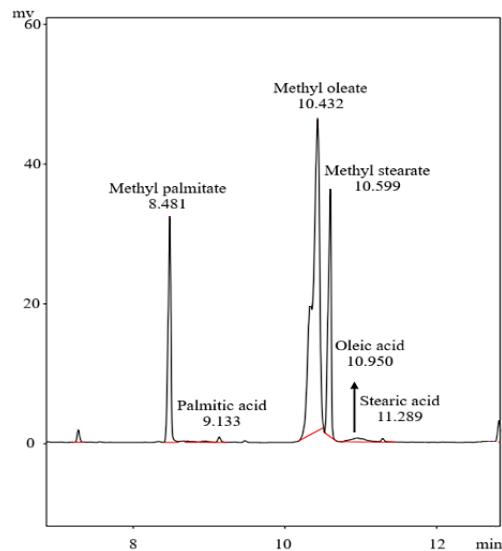


شکل ۴- مکانیزم عملکرد اسیددیده برونستد در دو کاتالیست ژئولیت ZSM-5 (شکل سمت چپ) و مردنیت سولفات شده (شکل سمت راست)

Figure 4- Proposed mechanism of Bronsted acid site activity in the two zeolite ZSM-5 catalyst (left) and sulfated mordenite catalyst (right).

آنالیز شناسایی بیودیزل

در این مطالعه، به منظور شناسایی و میزان بیودیزل تولید شده از آنالیزهای کیفی و کمی FT-IR و تیتراسیون استفاده شد. تیتراسیون فاز محصول، طبق استاندارد ISO1242:1999، بررسی شد. در روش تیتراسیون با محاسبه میزان اسیددیده اولیه و نهایی، بازده فرآیند (میزان بیودیزل تولید شده) به دست می‌آید. میزان اسیددیده نهایی طبق معادله (۱) محاسبه می‌شود.



شکل ۶- آنالیز GC-FID بیودیزل تولید شده

Figure 6- GC-FID analysis for produced biodiesel.

جدول ۲- ترکیب بندی و مقدار محصولات

Table 2- composition and value of products.

Common name	Formula	Retention time (min)	Approximately value (%)
Methyl palmitate	$C_{17}H_{34}O_2$	8.481	15.61
Palmitic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	9.133	3.29
Methyl oleate	$C_{19}H_{36}O_2$	10.432	54.19
Methyl stearate	$C_{19}H_{38}O_2$	10.599	16.23
Oleic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	10.950	7.37
Stearic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	11.289	3.31

خصوصیات فیزیکوشیمیایی بیودیزل

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی^۱ سوخت، یکی از پارامترهای ضروری برای توضیح اثرات افزودن بیودیزل بر عملکرد، احتراق و خواص انتشار موتورهای دیزل است. بنابراین، برای تأیید کیفیت بالای بیودیزل تولیدی و مطابقت آن با نیازهای صنعت، انجام آزمایش‌های مکرر روی سوخت، ضروری است [۱۷]. برخی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی بیودیزل تولید شده، در جدول ۳، گزارش شده است. ویسکوزیته، در واقع اندازه‌گیری توانایی یک ماده برای جریان پیدا کردن است و سوختی که بیش از حد چسبناک باشد، ممکن است در عملکرد موتور مشکلاتی ایجاد کند. بنابراین، ویسکوزیته می‌تواند یکی از ویژگی‌های اساسی هر سوخت باشد [۲۱]. یکی دیگر از ویژگی‌های سوخت، نقطه اشتعال آن است. نقطه اشتعال دمایی است که در آن سوخت به مخلوطی تبدیل می‌شود که در معرض شعله یا جرقه مشتعل می‌شود. نقطه ریزش سوخت نیز، دمایی است که در آن با سرد شدن تدریجی محیط، سوخت سیالیت خود را از دست داده و جریان آن متوقف می‌شود. نقطه ابری شدن، دمایی بالاتر از نقطه ریزش است که در این دما، با کاهش تدریجی دمای محیط اطراف سوخت، اولین کریستال‌های مومی شکل در سوخت تشکیل می‌شوند [۲۱].

¹ Physicochemical properties

جدول ۳- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیودیزل تولید شده

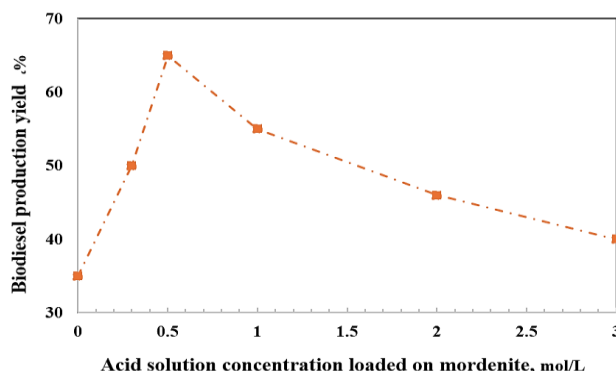
Table 3- The physicochemical characteristics of the biodiesel produced in the process

Analysis	Method	Limits	Measured value (biodiesel produced in the presence of zeolite ZSM-5 catalyst)	Measured value (biodiesel produced in the presence of Mordenite-0.5 M Sulfated catalyst)
Kinematic viscosity at 40 °C (mm ² /s)	ASTM D445 – 11a	1.9 - 6.0	4.186	4.153
Cloud point (°C)	ASTM D5771-17	-	-3	-2
Pour point (°C)	ASTM D5950-14	-	-10	-8
Density (g/cm ³)	ISO 5072	0.86-0.90	0.877	0.870
Flash point (°C)	ASTM D93 – 13	130 min	168	165

نتایج و بحث

بررسی اثر غلظت محلول سولفوریک اسید بارگذاری شده روی پایه کاتالیستی مردنیت بر بازده فرآیند تولید بیودیزل

در این مطالعه، به منظور بررسی و یافتن بهینه‌ترین غلظت سولفاتاسیون روی پایه کاتالیست، چندین کاتالیست با غلظت‌های مختلف سنتز شدند. پایه مردنیت با غلظت‌های ۱، ۲ و ۳ مولار از سولفوریک اسید، سولفات شده. سپس هر کدام از کاتالیست‌ها در شرایط عملیاتی ۴٪ وزنی کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن ۲۰، ولتاژ ۲۵ V/cm و زمان ۲ ساعت، مورد آزمایش قرار گرفتند. شکل ۷، اثر غلظت سولفاتاسیون پایه کاتالیست روی بازده واکنش را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، بازده فرآیند با افزایش میزان سولفات شده شدن پایه کاتالیست از غلظت ۱ تا ۳ مولار، کاهش یافته و از مقدار ۵۵٪ به ۴۰٪ می‌رسد. به منظور اطمینان از بالاترین بازده به دست آمده از فرآیند، پایه کاتالیست در دو نقطه دیگر (۰/۳ و ۰/۵ مولار) نیز سولفات شده و تحت همین شرایط عملیاتی، مورد آزمایش قرار گرفت. براساس شکل، راندمان فرآیند زمانی کاهش می‌یابد که غلظت محلول سولفوریک اسید، کمتر و بالاتر از ۰/۵ مولار باشد و در این غلظت، بازده فرآیند به بیشترین مقدار خود (۶۵٪) در این شرایط عملیاتی می‌رسد. همانطور که دیده می‌شود با عملیات سولفاتاسیون پایه مردنیت، بازده فرآیند تا زمانی که غلظت اسید به ۰/۵ مولار می‌رسد، افزایش می‌یابد. علت این افزایش بازده از ۳۵٪ به ۶۵٪، این است که افزوده شدن محرک‌های فلزی^۱ (گروه‌های سولفات) به پایه کاتالیزور، تمایل جذب اسیدهای چرب به سطح کاتالیست را بهبود می‌بخشد و بنابراین غلظت اسیدهای چرب در نزدیکی محل‌های فعال کاتالیست، افزایش می‌یابد. بنابراین غلظت بالای اسیدهای چرب در نزدیکی سطح کاتالیزور، موج برهمکنش یونی بین سطح مردنیت و گروه کربوکسیلیک اسید موجود در اسیدهای چرب شده و در نتیجه سرعت تبدیل اسیدهای چرب آزاد را بالا می‌برد [۱۰]. دلیل کاهش بازده فرآیند پس از نقطه ۰/۵ مولار، احتمالاً این است که تعداد سایت‌های فعال برهمکنش یافته بین H₂SO₄ و مردنیت (پایه کاتالیست)، کم است. از طرفی دیگر، احتمالاً افزایش غلظت سولفوریک اسید منجر به تجمع و کلوخه شدن سایت‌های اسیدی روی هم در سطح و حفرات کاتالیست شده و دسترسی اسیدهای چرب را به سطح فعال کاتالیست محدود می‌کند [۲۲]. بنابراین پایه مردنیت با غلظت ۰/۵ مولار سولفات شده، بهترین عملکرد را داشته و به عنوان کاتالیست بهینه، انتخاب شد.



شکل ۷- اثر غلظت سولفات شده روی پایه کاتالیست شدن بیودیزل تولید شده

Figure 7 - The efficiency of biodiesel produced as a function of Acid solution concentration loaded on mordenite

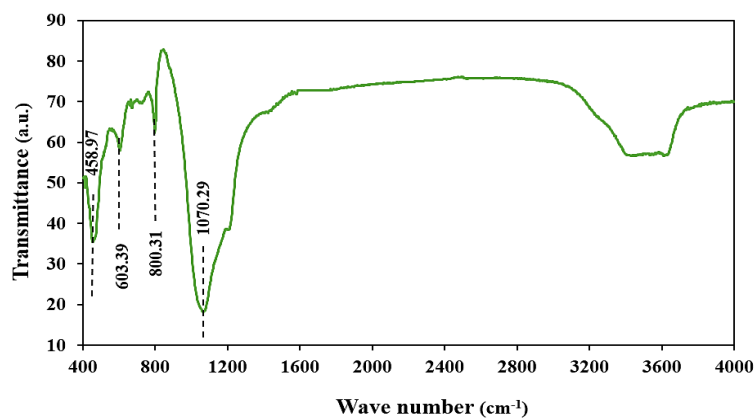
¹ Metal promoters

تحلیل مشخصات کاتالیست

آنالیز FT-IR

شکل ۸-الف، طیف‌سنجی FT-IR کاتالیست زئولیت ZSM-5 را نشان می‌دهد. بر اساس مشاهدات، در طول موج 1070 cm^{-1} یک پیک قوی دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی متقارن داخلی گروه Si-O-Si یا Si-O-Al است. علاوه بر این، پیک‌های مشاهده‌شده در طول موج‌های 458 cm^{-1} ، 603 cm^{-1} و 800 cm^{-1} به ترتیب مربوط به چهاروجهی‌های داخلی SiO_4 و AlO_4 ، ارتعاشات پیوندی خارجی حلقه دوگانه، و ارتعاش کششی متقارن گروه سیلیکات هستند. در نهایت، پیک پهنی که در ناحیه طول موج $3600\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود، به گروه‌های هیدروکسیل Si(OH)Al تعلق دارد.

شکل ۸-ب، نیز آنالیز FT-IR را برای دو کاتالیزور مردنیت و مردنیت سولفاته شده به منظور شناسایی گروه‌های عاملی، در بازه طول موج $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. با توجه به شکل، طول موج‌های مربوط به گروه‌های عاملی برای کاتالیزور مردنیت، به این صورت است: $460/34 \text{ cm}^{-1}$ (چهار وجهی‌های AlO_4 و SiO_4)، $800/313 \text{ cm}^{-1}$ (کشش متقارن در پیوندهای خارجی) و $1070/29 \text{ cm}^{-1}$ (کشش متقارن در پیوندهای داخلی). همچنین، طول موج‌های مربوط به گروه‌های عاملی برای کاتالیزور مردنیت سولفاته شده $0/5$ مولار، به این صورت، مرتب شده‌اند: $453/13 \text{ cm}^{-1}$ (چهار وجهی‌های AlO_4 و SiO_4)، $800/313 \text{ cm}^{-1}$ (کشش متقارن در پیوندهای خارجی)، $1093/44 \text{ cm}^{-1}$ (ارتعاش کششی S=O و S-O)، همچنین، برای هر دو آنالیز، در محدوده طول موج $3500\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ وجود گروه‌های هیدروکسیل (OH) سطحی را نشان می‌دهند و بطور دقیق‌تر ساختار هیدروکسیل مربوطه به این صورت است: 3615 cm^{-1} (Si-OH-Al)، 3675 cm^{-1} (Al-OH) و 3742 cm^{-1} (Si-OH).



شکل ۸-الف - آنالیز FT-IR برای کاتالیزور زئولیت ZSM-5

Figure 8-a- FT-IR spectroscopy of zeolite ZSM-5 catalyst.

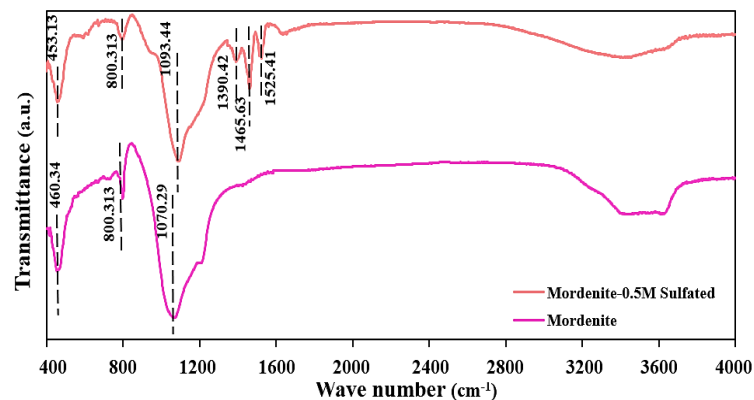
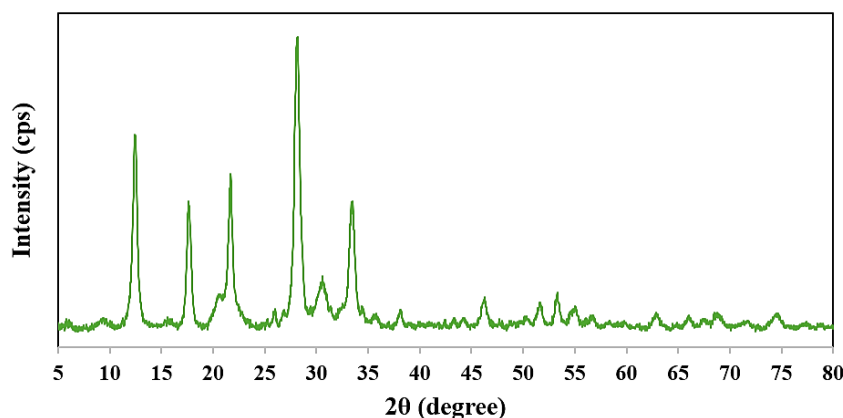
شکل ۸-ب - آنالیز FT-IR برای کاتالیزور مردنیت و مردنیت سولفاته شده $0/5$ مولار

Figure 8-b- FT-IR spectroscopy of Mordenite and Mordenite-0.5 M Sulfated catalysts.

آنالیز XRD

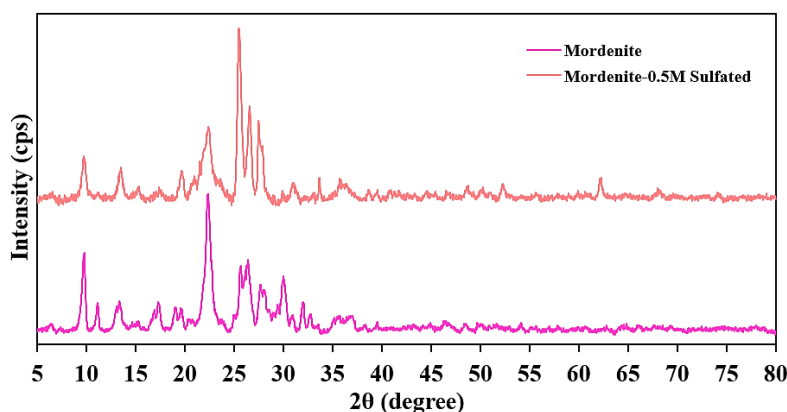
به منظور بررسی نوع فاز و تبلور کاتالیست از الگوی پراش اشعه X (XRD) بهره گرفته شد. الگوی XRD کاتالیست زئولیت ZSM-5، در محدوده زاویه‌ای $2\theta = 5-80^\circ$ ، در شکل ۹-الف بررسی شد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پیک‌هایی با شدت بالا در زاویه کمتر از $2\theta = 35^\circ$ وجود دارد که حاکی از بلورینگی زئولیت بوده و همین‌طور در زاویه بالاتر از $2\theta = 35^\circ$ به بعد هیچ پیکی و در نتیجه بلورینگی دیده نشده که مربوط به بخش آمورف، یکنواخت و بی‌شکل زئولیت است. مقادیر ضرایب hkl مربوط به زاویه‌های $12/454^\circ$ ، $17/648^\circ$ ، $21/658^\circ$ ، $28/074^\circ$ ، $30/817^\circ$ و $33/355^\circ$ به ترتیب ۱۰۱، ۲۰۰، ۱۲۱، ۳۰۱، ۲۲۲ و ۳۱۲ می‌باشند. پیک‌های موجود در الگوی XRD شکل ۹-الف، ساختار و فاز کریستالی کاتالیست زئولیت ZSM-5 را به خوبی تأیید می‌کنند (Ref.Code: 01-071-0962).

شکل ۹-ب، آنالیز XRD مربوط به دو کاتالیست مردنیت و مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار را نشان می‌دهد. الگوی XRD مربوط به کاتالیزور مردنیت، پیک‌هایی را در زاویه‌های (2θ) مختلف نشان می‌دهد که ساختار مردنیت $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2) \text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24}, 7\text{H}_2\text{O}$ را تأیید می‌کند (Ref.Code: 00-029-1257). ضرایب hkl پیک‌های این الگو، ۲۰۰، ۱۱۱، ۴۰۰، ۱۵۰، ۳۵۰، ۳۱۲ و ۲۶۱ هستند که به ترتیب مربوط به زاویه‌های $9/72^\circ$ ، $13/48^\circ$ ، $19/66^\circ$ ، $22/42^\circ$ ، $26/16^\circ$ ، $28/18^\circ$ و $30/16^\circ$ هستند. همچنین، پیک‌های موجود در الگوی XRD کاتالیزور مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار، وجود ساختارهای مردنیت $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2) \text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24}, 7\text{H}_2\text{O}$ و آلومینیوم سولفات $(\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3)$ ، را تأیید می‌کند (به ترتیب، مطابق با Ref.Code: 00-029-1257 و Ref.Code: 01-075-2325). ضرایب hkl به همراه زاویه‌های مربوطه در پیک‌های این الگو، به این صورت می‌باشند: ۱۰۱ در $13/64^\circ$ ، ۰۱۲ در $15/48^\circ$ ، ۱۱۰ در $22/5^\circ$ ، ۳-۱۱ در $25/58^\circ$ ، ۲۰۲ در $27/48^\circ$ ، ۱۰۷ در $31/32^\circ$ و ۱۱-۶ در $33/72^\circ$.



شکل ۹-الف - آنالیز XRD برای کاتالیزور زئولیت ZSM-5

Figure 9-a- XRD analysis of zeolite ZSM-5 catalyst.



شکل ۹-ب - آنالیز XRD برای کاتالیزور مردنیت و مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار

Figure 9-b- XRD pattern of Mordenite and Mordenite-0.5 M Sulfated catalysts.

آنالیز BET

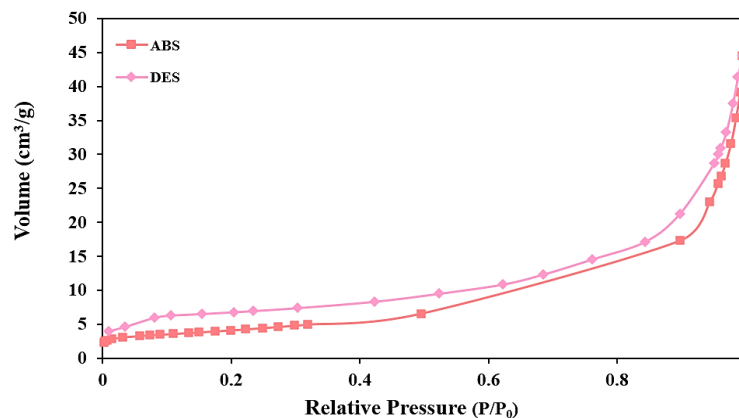
به منظور بررسی خصوصیات فیزیکی کاتالیست مانند اندازه گیری سطح ویژه، حجم و قطر حفرات، از آنالیز BET استفاده شد. شکل ۱۰-۱ الف، منحنی ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن برحسب فشار نسبی برای کاتالیست زئولیت ZSM-5، را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود، منحنی ایزوترم جذب و واجذب نوع چهارم را نشان می‌دهد که مربوط به ترکیب‌های متخلخل با تخلخل‌های مزوحفره است. با توجه به شکل، در فشارهای نسبی پایین، ابتدا میکروحفره‌ها از گاز نیتروژن پر می‌شوند، سپس با افزایش مقدار فشار، مزوحفره‌ها شروع به پر شدن می‌کنند و جذب چندلایه شروع می‌شوند. بنابراین، با افزایش فشار، منحنی جذب گاز نیتروژن (ABS) ^۱ و با کاهش فشار، منحنی دفع گاز نیتروژن (DES) ^۲، دیده می‌شود. مشخصات به دست آمده از سطح کاتالیست، با استفاده از آنالیز BET و BJH، در جدول ۳، گزارش شده است.

شکل های ۱۰-ب و ۱۰-پ، به ترتیب آنالیز BET دو کاتالیزور مردنیت و مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار را نشان می‌دهند. همان‌طور که دیده می‌شود، نمودارهای این دو کاتالیزور ترکیبی از ایزوترم‌های لانگمویر نوع ۱ و ۴ را نمایش می‌دهند، که با آرایش‌های ریز متخلخل و مزوحفره مطابقت دارد. همچنین، دیده می‌شود که ایزوترم BET مربوط به کاتالیزور مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار شباهت چشمگیری را نسبت به ایزوترم BET متعلق به کاتالیزور مردنیت، دارد که حاکی از عدم وجود هرگونه فروپاشی قابل توجه در ساختار میکرومتخلخل، در طول فرآیند سولفاتاسیون است. جدول ۳، مشخصات سطح این دو کاتالیزور را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، اضافه شدن گروه سولفات به ساختار پایه کاتالیستی مردنیت، سطح ویژه و حجم کلی منافذ را کاهش می‌دهد، زیرا طی فرآیند سولفاتاسیون، گروه‌های سولفات می‌توانند به سطح کاتالیزور متصل شوند و یا با نفوذ به ساختار کاتالیست تا حدی منافذ را مسدود کنند و همچنین باعث می‌شود که میانگین شعاع حفرات، افزایش پیدا کنند.

جدول ۴- مشخصات سطح کاتالیزورها

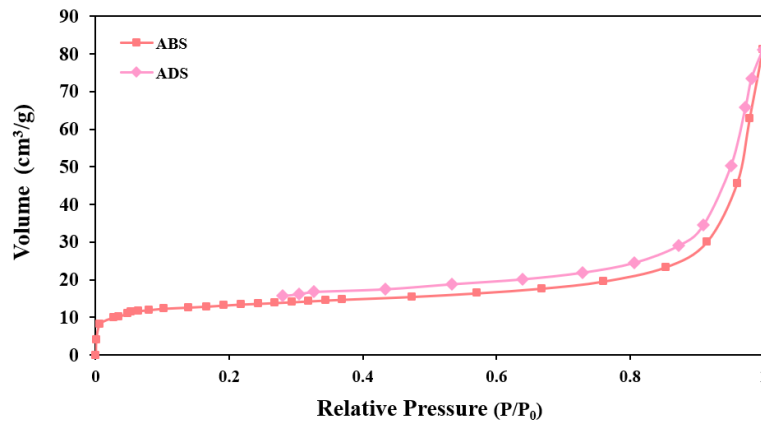
Table 4- Surface characteristics of catalysts

Catalyst type	BET Surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g) (P/P ₀ = 0.9900)	Micropore volume (cm ³ /g)	Average pore radius (BJH) (nm)
Zeolite ZSM-5	362.7903	0.73366	0.000231	5.04389
Mordenite	44.382	0.1125	0.010197	13.010
Mordenite-0.5 M Sulfated	28.350	0.1061	0.006513	14.593



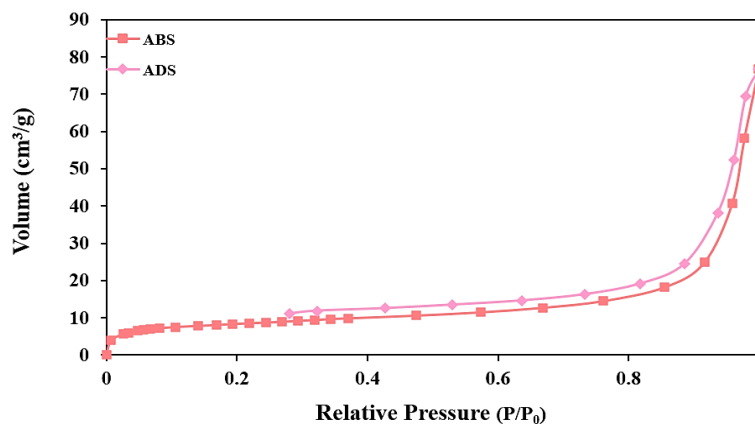
شکل ۱۰-الف- آنالیز BET برای کاتالیزور زئولیت ZSM-5

Figure 10-a- N₂ adsorption-desorption data for zeolite ZSM-5 catalyst.¹ N₂ absorption isotherm² N₂ desorption isotherm



شکل ۱۰-ب- آنالیز BET برای کاتالیزور مردنیت

Figure 10-b- N2 adsorption-desorption isotherm for Mordenite catalyst.



شکل ۱۰-پ- آنالیز BET برای کاتالیزور مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار

Figure 10-c- N2 adsorption-desorption isotherm for Mordenite-0.5 M Sulfated catalyst.

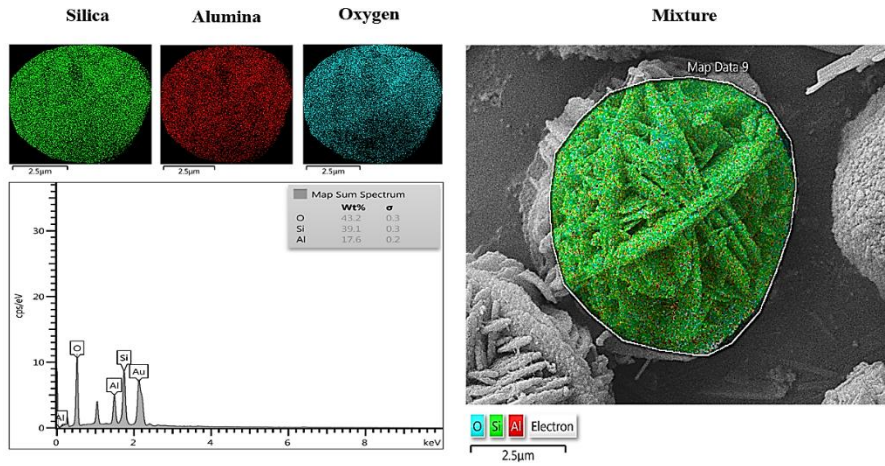
آنالیز EDX-Mapping

شکل ۱۱- الف، آنالیز EDX-Mapping را برای کاتالیزور زئولیت ZSM-5 نشان می‌دهد. ترکیب عناصر در کاتالیزور، با استفاده از این آنالیز بررسی شد. همانطور که در شکل دیده می‌شود، آنالیز عنصری وجود عناصر اکسیژن، سیلیسیم و آلومینیوم را همراه با درصد مقدارشان در کاتالیست، نشان می‌دهد. مقدار Si/Al برای این کاتالیزور ۲/۲۲ به دست آمد.

آنالیز EDX-Mapping دو کاتالیست مردنیت و مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار، به ترتیب در شکل‌های ۱۱-ب و ۱۱-پ، نمایش داده شده است. مردنیت از یک ساختار چهاروجهی سه بعدی متشکل از Si و Al به صورت TO_4 ($T = Si, Al, Fe$) تشکیل شده است که توسط اتم‌های اکسیژن به یکدیگر مرتبط شده‌اند. بار الکتریکی چارچوب مردنیت را می‌توان توسط کاتیون‌هایی با بار مثبت مانند K متعادل کرد. علاوه بر این، باتوجه به شکل ۱۱-پ، که تجزیه و تحلیل EDX-Mapping، کاتالیزور مردنیت سولفاته شده را نشان می‌دهد، واضح است که گوگرد در طی فرآیند سولفاته کردن به بافت پایه‌ی کاتالیست وارد شده است. همچنین، این مورد پیش‌تر در آنالیز XRD با شناسایی گروه‌های سولفات موجود در ساختار و در آنالیز FT-IR با وجود گروه‌های عاملی ارتعاشی پیوندهای خمشی و کششی گوگرد دار، بخوبی تأیید شد. علاوه بر این، تحلیل این آنالیز عنصری نشان می‌دهد که حذف ناخالصی‌هایی مانند یون‌های آهن و پتاسیم از طریق سولفاته کردن انجام می‌شود، که بطور مؤثر مشکل تولید صابون ناشی از وجود ناخالصی‌هایی مانند یون K را برطرف می‌کند. همچنین، طی عملیات سولفاتاسیون، کاتالیزور دچار آلومینیوم‌زدایی (دآلومیناسیون)^۱ می‌شود. همانطور که از شکل ۱۱-پ پیداست، کاتالیزور سولفاته حاوی مقدار کمتری

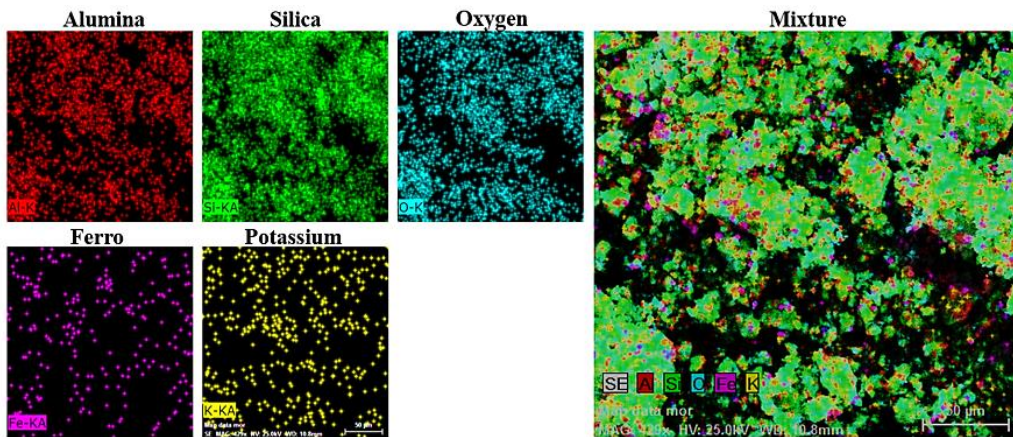
¹ Dealumination

آلومینیوم در مقایسه با کاتالیزور پایه است، بنابراین نسبت Si به Al بالاتری دارد. عملیات سولفاتاسیون نسبت Si/Al را از مقدار ۳/۸۳ موجود در بستر کاتالیست مردنیت به مقدار ۲۵/۰۷ در کاتالیست مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار افزایش داد. این افزایش مقدار نسبت Si/Al موجب آبریزی کاتالیست شده که تاثیر بسزایی در تولید بیودیزل از طریق فرآیندهای استریفیکاسیون دارد.



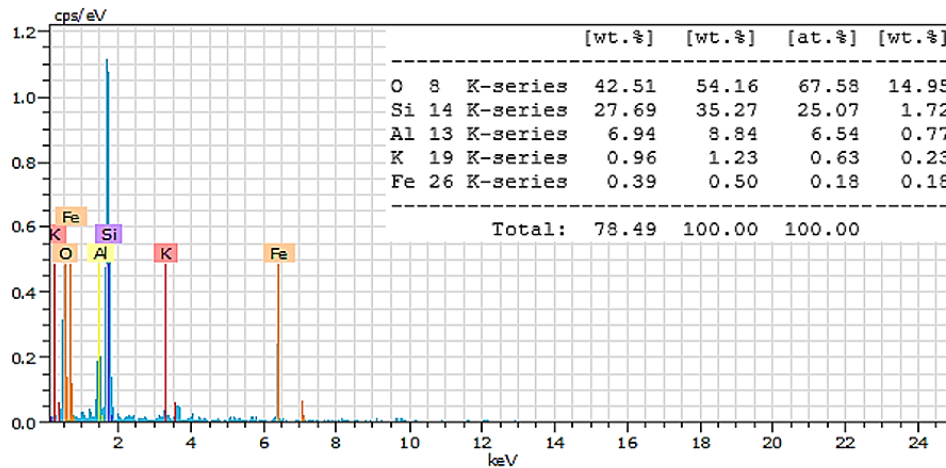
شکل ۱۱-الف- آنالیز EDX-Mapping برای کاتالیزور زئولیت ZSM-5

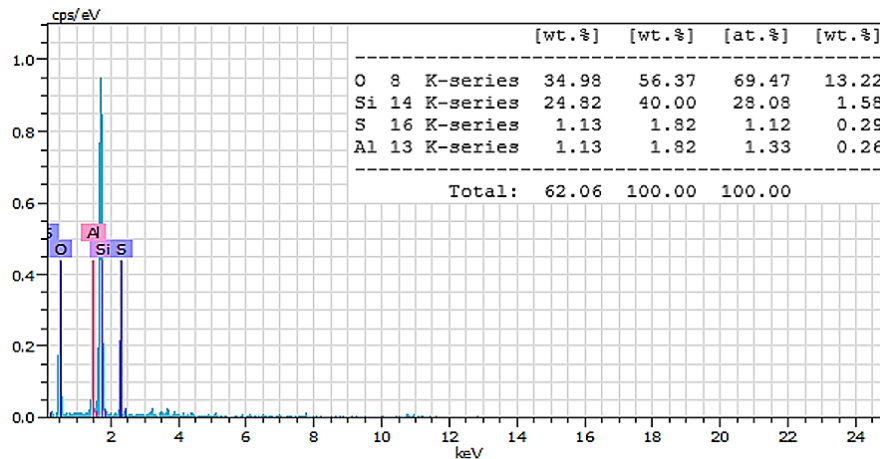
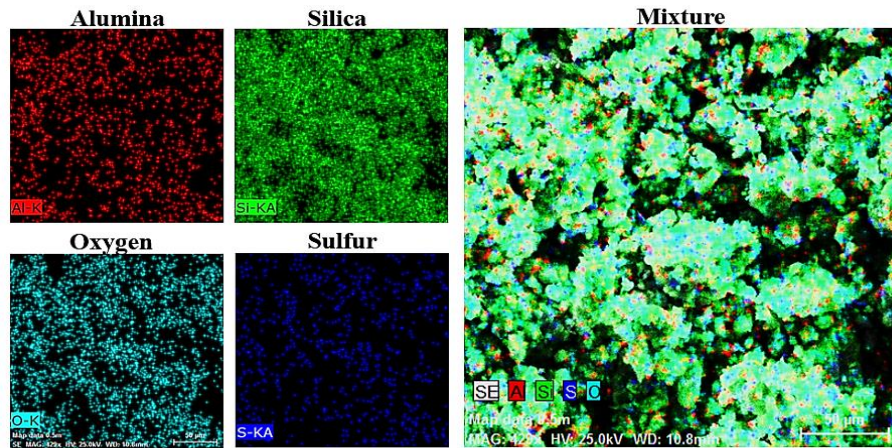
Figure 11-a- EDX profile and EDS image of zeolite ZSM-5 catalyst.



شکل ۱۱-ب- آنالیز EDX-Mapping برای کاتالیزور مردنیت

Figure 11-b- The EDX spectra and the mapping analysis of Mordenite catalyst.





شکل ۱۱-پ- آنالیز EDX-Mapping برای کاتالیزور مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار

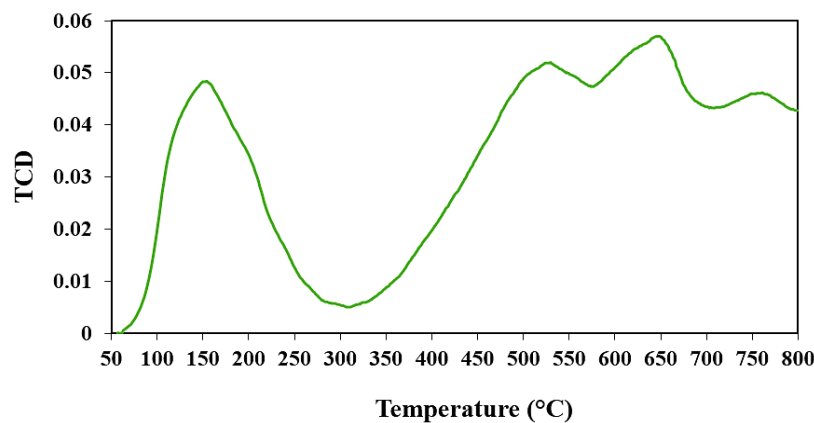
Figure 11-c- The EDX spectra and the mapping analysis of Mordenite-0.5 M Sulfated catalyst.

آنالیز NH₃-TPD

برنامه دمایی با دفع آمونیاک، یک روش رایج برای توصیف دانسیته‌ی سایت‌های اسیدی است. تعیین مقدار و قدرت سایت‌های اسیدی زئولیت‌ها در درک و پیش‌بینی عملکرد کاتالیست بسیار مهم است. فعالیت کاتالیست به عوامل زیادی بستگی دارد اما دانسیته‌ی سایت‌های اسیدی برونستد، می‌تواند به عنوان یکی از مهم‌ترین پارامترها، باشد. شکل ۱۲-الف، الگوی NH₃-TPD کاتالیست زئولیت ZSM-5، را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، در دمای ۳۱۰-۵۷^oC، پیک دفع گاز آمونیاک مشاهده می‌شود که مربوط به حضور سایت‌های اسیدی ضعیف در زئولیت است. همچنین، در دمای ۸۰۰-۳۱۰^oC، نیز پیک دفع آمونیاک دیده می‌شود که مربوط به سایت‌های اسیدی متوسط و قوی در این نوع زئولیت است.

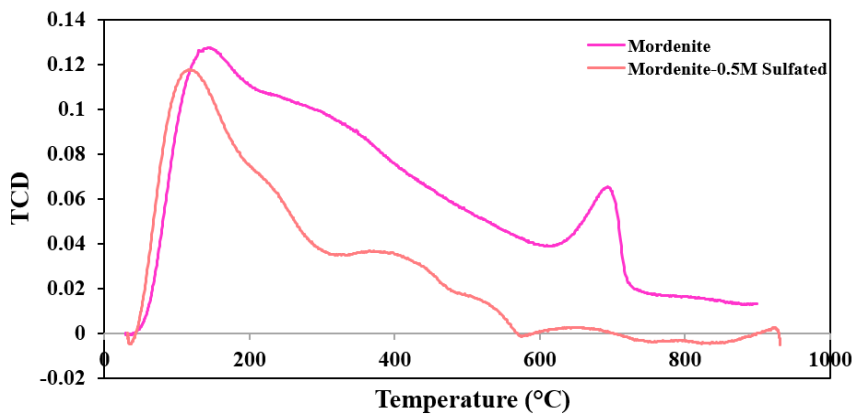
شکل ۱۲-ب، الگوی آنالیز NH₃-TPD را برای دو کاتالیزور پایه و عامل‌دار شده را نشان می‌دهد. باتوجه به مقایسه الگوی آنالیز این دو کاتالیزور، کاتالیزور مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار دو پیک کوچک‌تر (مساحت کمتر) با دمای پایین‌تری را نسبت به الگوی کاتالیزور مردنیت نشان می‌دهد. علاوه بر این، دو پیک خیلی کوچک در دماهای ۶۵۶/۳^oC و ۹۲۳/۷^oC را که متعلق به کاتالیزور مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار است، می‌توان مشاهده کرد که نشان دهنده حداقل مقدار اسیدیته مربوطه است. دمای پیک نشان‌دهنده قدرت اسید است، درحالی‌که مساحت زیر پیک، نشان‌دهنده غلظت محل‌های اسیدی را نشان می‌دهد. عملیات سولفاتاسیون موجب کاهش شدت اسیدیته و دمای پیک‌های محل اسیدی می‌شود. اگرچه این رخداد را می‌توان تا حدی با انسداد ناقص منافذ و در دسترس نبودن برخی از مکان‌های اسیدی داخلی کاتالیزور مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار توجیه کرد که با یافته‌های BET هم همخوانی دارد، اما علت اصلی به عملیات آلومینیوم‌زدایی مربوط می‌شود که در طول فرآیند سولفاتاسیون رخ می‌دهد. درواقع اسیدیته کاتالیزور مردنیت با محتوای آلومینیوم تعیین می‌شود. حذف

آلومینیوم در طی عملیات آلومینیوم‌زدایی منجر به کاهش اسیدیته زئولیت می‌شود [۱۳]. بنابراین کاهش راندمان فرآیند با افزایش غلظت اسید سولفوریک بارگذاری شده بر روی پایه کاتالیزوری مردنیت، با انجام بیشتر عملیات آلومینیوم‌زدایی قابل توجه است، زیرا افزایش غلظت سولفات بارگذاری شده باعث کاهش میزان آلومینیوم باقی مانده در کاتالیزور می‌شود (که این مورد در آنالیز EDX هم تایید شد) و در نتیجه اسیدیته تا حد زیادی کاهش می‌یابد و به دنبال آن، راندمان فرآیند افت می‌کند. اگرچه آلومینیوم‌زدایی طی فرایند سولفاتاسیون اسیدیته کاتالیست را به‌طور کلی کاهش می‌دهد اما نسبت Si به Al را افزایش می‌دهد که یک عامل بسیار مهم برای ایجاد خصلت آبگریزی سطح کاتالیست است و منجر به جلوگیری از واکنش‌های نامطلوب جانبی می‌شود. همچنین همان‌طور که در شکل‌های ۳ و ۴ ملاحظه شد گروه‌های سولفات که الکترون‌کشنده‌های بسیار قوی هستند تأثیر بسزایی در عملکرد کاتالیست‌ها ایجاد می‌کنند. بنابراین، بطور کلی کاتالیست مردنیت سولفاته شده اسیدیته کمتر و عملکرد بهتری نسبت به کاتالیست طبیعی مردنیت دارد.



شکل ۱۲-الف - آنالیز NH₃-TPD برای کاتالیزور زئولیت ZSM-5

Figure 12-a- TPD profile of NH₃ on zeolite ZSM-5 catalyst.



شکل ۱۲-ب - آنالیز NH₃-TPD برای کاتالیزور مردنیت و مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار

Figure 12-b- TPD pattern of NH₃ on Mordenite and Mordenite-0.5 M Sulfated catalysts.

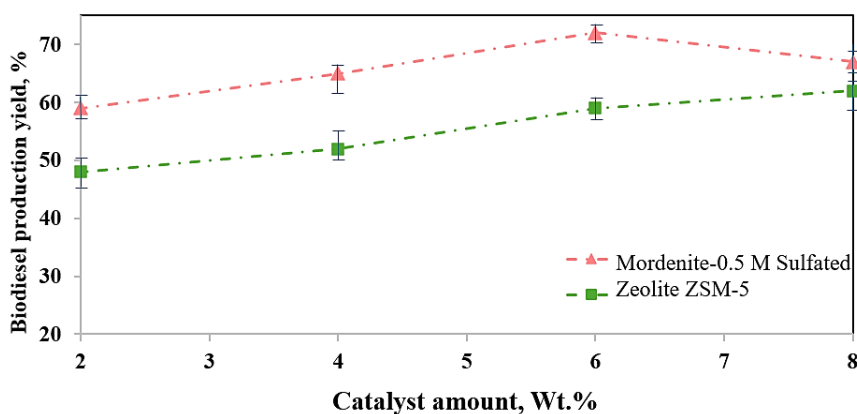
بررسی پارامترهای واکنش

در این پژوهش اثر متغیرها با روش بررسی یه عامل در زمان، مورد سنجش قرار گرفت. بنابراین، اثر پارامترها به طور مستقل و جدا از تأثیر سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مورد بررسی و محدوده آن‌ها به شرح زیر هستند: مقدار کاتالیزور (۲-۶ درصد وزنی)، نسبت مولی متانول به روغن (۱۰:۱-۳۰:۱)، ولتاژ (۱۰-۴۰ ولت) و مدت زمان واکنش (۱-۳ ساعت). همچنین به منظور تشخیص اثر هر یک از پارامترها، لازم شد که چندین تست اضافی در خارج از این محدوده‌ها گرفته شود. بازده تولید بیودیزل در نمودارها بر مبنای میانگین نتایج

چند آزمایش محاسبه شده و انحراف معیار نیز به صورت خطا نما (Error bar) برای هر نقطه داده درج شده است تا دقت و قابلیت تکرارپذیری داده‌ها به روشنی نشان داده شود.

اثر مقدار کاتالیست روی بازده فرآیند

یکی از مهم‌ترین پارامترها در واکنش تولید بیودیزل، کمیت کاتالیزور است. شکل ۱۳ اثر مقدار کاتالیزورهای مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار و زئولیت ZSM-5 را روی بازده تولید بیودیزل نشان می‌دهد. شرایط عملیاتی واکنش همانند شرایط عملیاتی نمودار قبلی (شکل ۷) است. همانطور که در شکل دیده می‌شود، برای کاتالیست مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار، با افزایش مقدار کاتالیست از ۲ تا ۶٪ وزنی بازده بیودیزل افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر مقدار کاتالیست، بازده شروع به کم شدن می‌کند. این کاهش بازده، به دلیل محدودیت شدید انتقال جرم کاتالیزور ناهمگن است. در واقع، محیط واکنش شامل یک سامانه سه فازی، روغن، متانول و کاتالیزور است که در صورت بالا بودن مقدار کاتالیزور، سرعت واکنش کاهش می‌یابد و سبب اختلاط ضعیف بین این سه فاز می‌شود. بنابراین منجر به افزایش ویسکوزیته مخلوط واکنش می‌شود که در نتیجه سبب اختلاط ناکارآمد واکنش‌دهنده‌ها شده و از پیشرفت واکنش جلوگیری می‌کند [۱۰، ۲۳]. بنابراین، ۶٪ وزنی به عنوان مقدار بهینه کاتالیست، انتخاب شد. بررسی اثر کاتالیست زئولیت ZSM-5 در این مقادیر، یک روند صعودی بر بازده بیودیزل تولید شده را نشان می‌دهد اما نسبت به کاتالیست مردنیت اصلاح شده عملکرد ضعیف‌تری داشت.

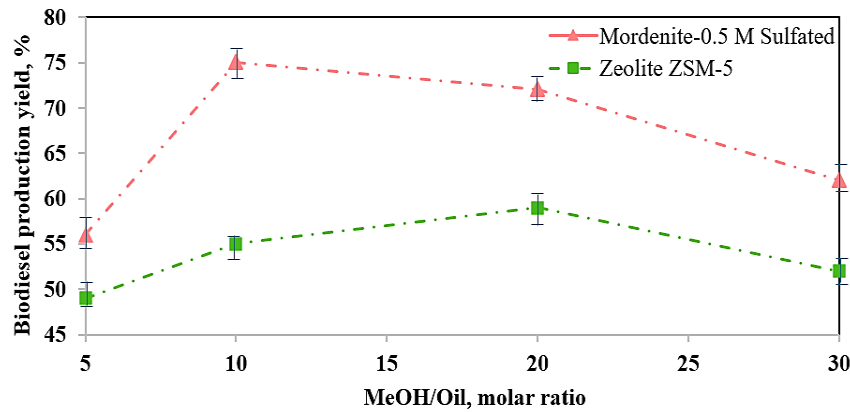


شکل ۱۳- اثر مقدار کاتالیست‌های زئولیت ZSM-5 و مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار روی بازده فرآیند

Figure 13- The efficiency of biodiesel produced as a function of catalyst amount of zeolite ZSM-5 and Mordenite-0.5 M Sulfated.

اثر نسبت مولی متانول به روغن روی بازده فرآیند

شکل ۱۴، اثر نسبت مولی متانول به روغن را روی بازده بیودیزل تولید شده در شرایط عملیاتی ۶٪ وزنی کاتالیست، ولتاژ ۲۵ V/cm و زمان ۲ ساعت، نشان می‌دهد. نسبت مولی متانول به روغن در سه سطح ۱۰:۱، ۲۰:۱ و ۳۰:۱، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از شکل پیداست، راندمان فرآیند در حضور کاتالیزور مردنیت اصلاح شده با افزایش نسبت مولی متانول به روغن از ۱۰:۱ تا ۳۰:۱، کاهش می‌یابد و دلیل این کاهش راندمان این است که با افزایش مقدار بیشتر متانول، محیط واکنش به گونه‌ای رقیق می‌شود که مقدار الکترولیت نسبت به کل محلول واکنش کمتر شده پس هدایت الکتریکی افت می‌کند و در نتیجه بازده ثابت می‌ماند و یا افت می‌کند. بنابراین به منظور یافتن مقدار بهینه متانول لازم بود که بازده فرآیند را در شرایطی با مقدار کمتر متانول به دست آوریم. پس یک تست با همین شرایط عملیاتی در نسبت متانول به روغن ۵:۱، گرفته شد و همین‌طور که دیده می‌شود، در این حالت فرآیند راندمان کمتری نسبت به مقدار ۱۰:۱ متانول دارد بنابراین مقدار متانول در نسبت مولی متانول به روغن ۱۰:۱ با بیشترین میزان بازده (۷۵٪) بهینه شد. روند بازده فرآیند در حضور کاتالیزور زئولیت ZSM-5، ابتدا صعودی و سپس نزولی بود، اما همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد عملکرد کاتالیست مردنیت اصلاح شده به طور قابل ملاحظه‌ای فراتر از کاتالیست زئولیت ZSM-5 هست.

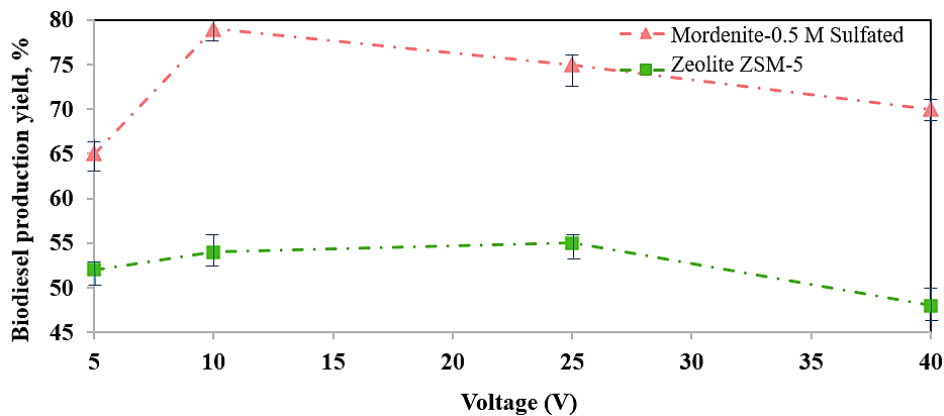


شکل ۱۴- اثر نسبت مولی متانول به روغن روی بازده فرآیند

Figure 14- The efficiency of biodiesel produced as a function of methanol to oil molar ratio.

اثر مقدار ولتاژ روی بازده فرآیند

شکل ۱۵، بررسی اثر پارامتر ولتاژ را در شرایط عملیاتی ۶٪ وزنی کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۰ و زمان ۲ ساعت، نشان می‌دهد. اثر ولتاژ در ۴ سطح ۵، ۱۰، ۲۵ و ۴۰ بررسی شد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود با افزایش مقدار ولتاژ از ۵ تا ۱۰، بازده فرآیند، در حضور کاتالیزور مردنیت اصلاح شده، افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر مقدار ولتاژ بازده شروع به کم شدن می‌کند. دلیل این افزایش و کاهش بازده به تبع با افزایش مقدار ولتاژ، جریان و سپس هدایت مولکولی افزایش پیدا می‌کند و سبب پیشرفت واکنش و افزایش بازده بیودیزل تولید شده می‌شود، اما با افزایش بیشتر ولتاژ جریان به حدی زیاد می‌شود که پیشرفت واکنش خیلی سریع رخ می‌دهد بنابراین واکنش زودتر شروع به برگشت می‌کند که باعث می‌شود بازده بیودیزل تولید شد کم شود. بنابراین ولتاژ در ۱۰ V/cm با بیشترین میزان بازده (۷۹٪) بهینه شد. همچنین نتایج بیانگر آن است که کاتالیست مردنیت اصلاح شده به طور معناداری عملکرد بهتری نسبت به کاتالیست زئولیت ZSM-5 داشته است.

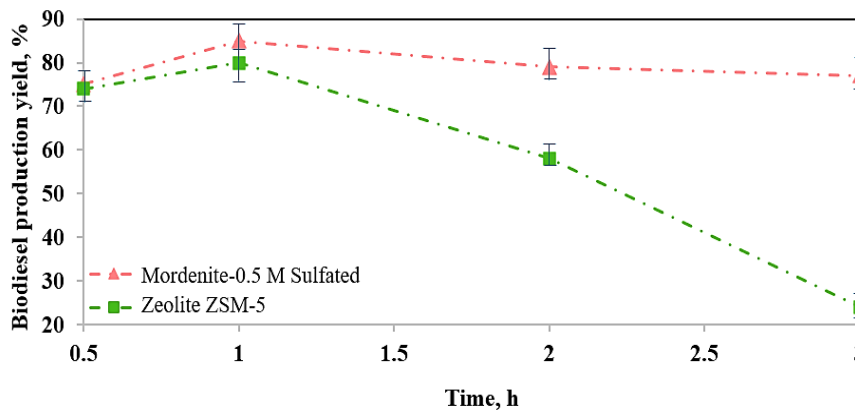


شکل ۱۵- اثر ولتاژ روی بازده فرآیند

Figure 15- The efficiency of biodiesel produced as a function of voltage.

اثر مدت زمان واکنش روی بازده فرآیند

شکل ۱۶، اثر زمان را بر روی بازده فرآیند با شرایط عملیاتی ۶٪ وزنی کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۰ و ولتاژ ۱۰ V/cm، را در چهار سطح ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ ساعت، بررسی می‌کند. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، با افزایش زمان از ۰/۵ تا ۱ ساعت، بازده افزایش اما بعد از آن، کاهش می‌باید و این کاهش بازده به دلیل برگشت واکنش استریفیکاسیون است. در نتیجه شرایط عملیاتی واکنش با بهترین بازده فرآیند، به این صورت تعیین شد: ۶٪ وزنی کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۰، مقدار ولتاژ ۱۰ V/cm و زمان یک ساعت با بازده فرآیندی ۸۵٪.

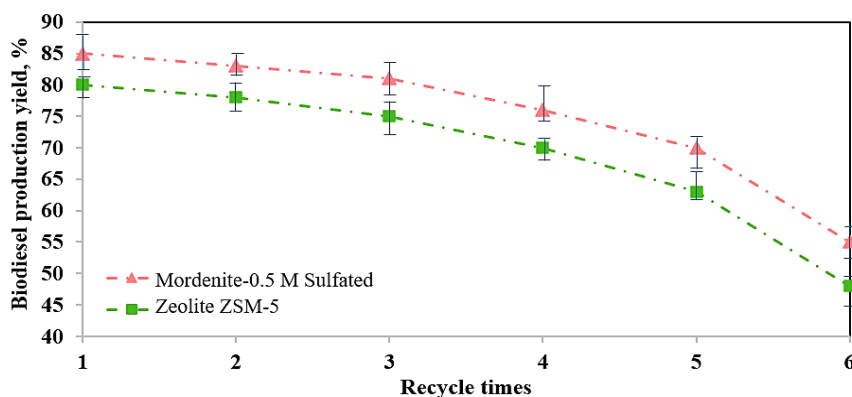


شکل ۱۶- اثر زمان روی بازده فرآیند

Figure 16- The efficiency of biodiesel produced as a function of time.

استفاده مجدد از کاتالیست‌ها

پایداری و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار و زئولیت ZSM-5 در شرایط بهینه فرآیند (ولتاژ ۱۰ V، زمان ۱ ساعت، نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۰ و مقدار کاتالیست ۶ درصد وزنی)، مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. پس از انجام هر آزمایش، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ rpm، به منظور جداسازی کاتالیزور، قرار گرفت در ادامه برای حذف ناخالصی‌ها از کاتالیزور جدا شده، شستشو با حلال‌های آلی و آبی هگزان و متانول صورت گرفت و در نهایت، کاتالیزور مورد شستشو قرار گرفته در آن در دمای ۸۰°C، به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۷ دیده می‌شود، کاهش بازده فرآیند برای هر دو کاتالیزور روند بسیار مشابهی داشت و هر دو کاتالیزور تا پنج چرخه استفاده مجدد عملکرد مناسبی از خود نشان دادند. طی پنج چرخه استفاده متوالی از کاتالیزور مردنیت اصلاح شده و زئولیت ZSM-5، بازده فرآیند به ترتیب فقط ۱۵٪ و ۱۷٪ کاهش پیدا می‌کند، اما نهایتاً در چرخه ششم کاهش چشمگیری در بازده فرآیند دیده می‌شود. اگرچه این کاهش راندمان دلایل متعددی دارد اما اولین دلیل می‌تواند شسته شدن محل‌های فعال اسیدی باشد. همچنین از دلایل دیگر کاهش راندمان فرآیند جذب رطوبت، روغن و سایر ناخالصی‌ها در سطح یا داخل حفره‌های کاتالیزور است که محل‌های فعال کاتالیست را می‌پوشاند و در نتیجه بازده واکنش افت می‌کند [۲۴].



شکل ۱۷- بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور زئولیت ZSM-5 و مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار

Figure 17- Investigation of the Reusability of Zeolite ZSM-5 and Mordenite-0.5 M Sulfated Catalysts

نتیجه‌گیری

بیودیزل می‌تواند پتانسیل جایگزینی سوخت‌های فسیلی را داشته باشد. در این مطالعه فرآیند استریفیکاسیون روغن سنتزی دانه‌ی چریش با استفاده از روش الکتروشیمیایی در حضور کاتالیزورهای زئولیتی بررسی شد. زئولیت‌ها به دلیل دارا بودن سایت‌های اسیدی لوئیس و برونستد در درون و سطح ساختار خود، پتانسیل بالایی برای فعالیت در این نوع فرآیندها دارند.

یافته‌های این پژوهش نشان داد که کاتالیزور مردنیت اصلاح شده با اسید سولفوریک (مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار) عملکردی به مراتب بهتر از کاتالیزور زئولیت ZSM-5 در فرآیند استریفیکاسیون روغن دانه چریش دارد. تحلیل نتایج شناسایی کاتالیست‌ها، به‌ویژه آزمون EDX-Mapping، دلیل این برتری را آشکار ساخت. نسبت سیلیسیوم به آلومینیوم (Si/Al) به‌عنوان یک شاخص کلیدی در بهبود کارایی کاتالیزورهای زئولیتی شناخته می‌شود؛ افزایش این نسبت موجب افزایش آب‌گریزی سطح کاتالیست شده و احتمال برگشت واکنش یا وقوع واکنش‌های جانبی را کاهش می‌دهد. نتایج نشان داد که نسبت Si/Al برای ZSM-5 برابر با ۲/۲۲ و برای مردنیت سولفاته شده ۰/۵ مولار برابر با ۲۵/۰۷ است. علاوه بر این، فرآیند سولفاتاسیون باعث اتصال گروه‌های عاملی سولفات به سطح کاتالیزور می‌شود. این گروه‌ها به‌دلیل خاصیت الکترون‌کشی قوی، اسیدهای لوئیس و برونستد را به‌طور قابل توجهی تقویت کرده و در نتیجه مکانیزم واکنش را بهبود می‌بخشد. بررسی اثر پارامترهای عملیاتی با روش «یک عامل در زمان»^۱ نشان داد که شرایط بهینه شامل ولتاژ ۱۰ ولت، زمان واکنش ۱ ساعت، نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۰، و مقدار کاتالیزور ۶ درصد وزنی است. تحت این شرایط، بازده تولید بیودیزل در حضور مردنیت سولفاته شده ۰/۸۵ و در حضور ZSM-5 معادل ۰/۸۰ به‌دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که اصلاح کاتالیزور طبیعی مردنیت به روش سولفاتاسیون می‌تواند راهکاری مؤثر برای ارتقاء بازده و عملکرد فرآیندهای تولید بیودیزل باشد.

منابع

- [1] A. Ramos, E. Monteiro, and A. Rouboa, "Biomass pre-treatment techniques for the production of biofuels using thermal conversion methods – A review," *Energy Conversion and Management*, vol. 270, p. 116271, 2022. doi: [10.1016/j.enconman.2022.116271](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116271).
- [2] F. Martins, C. Felgueiras, M. Smitkova, and N. Caetano, "Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in European countries," *Energies*, vol. 12, no. 6, p. 964, 2019.
- [3] M. D. B. Watanabe, F. Cherubini, A. Tisserant, and O. Cavalett, "Drop-in and hydrogen-based biofuels for maritime transport: Country-based assessment of climate change impacts in Europe up to 2050," *Energy Conversion and Management*, vol. 273, p. 116403. doi: [10.1016/j.enconman.2022.116403](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116403).
- [4] H. Lin, X. Chen, Y. Chu, J. Fu, and L. Yang, "Dilemma and strategies for production of diesel-like hydrocarbons by deoxygenation of biomass-derived fatty acids," *Green Energy & Environment*, vol. 10, no. 6, pp. 1153-1186, 2024. doi: [10.1016/j.gee.2024.08.005](https://doi.org/10.1016/j.gee.2024.08.005).
- [5] V. K. Mishra and R. Goswami, "A review of production, properties and advantages of biodiesel," *Biofuels*, vol. 9, no. 2, pp. 273-289, 2018.
- [6] M. Zoghi and M. Saidi, "Biodiesel production from waste cooking oil by application of perovskite structure catalyst: Experimental and theoretical evaluation of strontium stannate catalyst activity," *Fuel*, vol. 357, p. 129713. doi: [10.1016/j.fuel.2023.129713](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129713).
- [7] M. Safaripour, M. Saidi, and A. Jahangiri, "Application of samarium doped lanthanum nickel oxide perovskite nanocatalyst for biodiesel production," *Energy Conversion and Management*, vol. 296, p. 117667, 2023. doi: [10.1016/j.enconman.2023.117667](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117667).
- [8] M. Zabeti, W. M. A. W. Daud, and M. K. Aroua, "Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review," *Fuel processing technology*, vol. 90, no. 6, pp. 770-777, 2009.
- [9] E. G. Fawaz, D. A. Salam, L. Pinard, and T. J. Daou, "Study on the catalytic performance of different crystal morphologies of HZSM-5 zeolites for the production of biodiesel: a strategy to increase catalyst effectiveness," *Catalysis Science & Technology*, 10.1039/C9CY01427F vol. 9, no. 19, pp. 5456-5471, 2019. doi: [10.1039/C9CY01427F](https://doi.org/10.1039/C9CY01427F).
- [10] S. Mohebbi, M. Rostamizadeh, and D. Kahfroushan, "Efficient sulfated high silica ZSM-5 nanocatalyst for esterification of oleic acid with methanol," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 294, p. 109845, 2019. doi: [10.1016/j.micromeso.2019.109845](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109845).
- [11] M. Rostamizadeh, F. Yaripour, and H. Hazrati, "Ni-doped high silica HZSM-5 zeolite (Si/Al= 200) nanocatalyst for the selective production of olefins from methanol," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 132, pp. 1-10, 2018.

¹ One factor at a time

- [12] M. Rostamizadeh and F. Yaripour, "Dealumination of high silica H-ZSM-5 as long-lived nanocatalyst for methanol to olefin conversion," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 71, pp. 454-463, 2017.
- [13] A. A. Kiss, A. C. Dimian, and G. Rothenberg, "Solid acid catalysts for biodiesel Production—Towards sustainable energy," *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 348, no. 1-2, pp. 75-81, 2006.
- [14] D. Dastan, M. Pezhmanmehr, N. Askari, S. N. Ebrahimi, and J. Hadian, "Essential oil compositions of the leaves of *Azadirachta indica* A. Juss from Iran," *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, vol. 13, no. 3, pp. 357-361, 2010.
- [15] M. H. Ali, M. Mashud, M. R. Rubel, and R. H. Ahmad, "Biodiesel from Neem oil as an alternative fuel for Diesel engine," *Procedia Engineering*, vol. 56, pp. 625-630, 2013.
- [16] M. A. Asl, K. Tahvildari, and T. Bigdeli, "Eco-friendly synthesis of biodiesel from WCO by using electrolysis technique with graphite electrodes," *Fuel*, vol. 270, p. 117582, 2020.
- [17] M. Helmi, K. Tahvildari, A. Hemmati, and A. Safekordi, "Phosphomolybdic acid/graphene oxide as novel green catalyst using for biodiesel production from waste cooking oil via electrolysis method: Optimization using with response surface methodology (RSM)," *Fuel*, vol. 287, p. 119528, 2021.
- [18] W. P. Wicaksono, S. A. Jati, I. Yanti, and P. K. Jiwanti, "Co-solvent free electrochemical synthesis of biodiesel using graphite electrode and waste concrete heterogeneous catalyst: optimization of biodiesel yield," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 16, no. 1, pp. 179-187, 2021.
- [19] G. Guan and K. Kusakabe, "Synthesis of biodiesel fuel using an electrolysis method," *Chemical Engineering Journal*, vol. 153, no. 1, pp. 159-163. doi: [10.1016/j.cej.2009.06.005](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.005).
- [20] N. R. Sturt, S. S. Vieira, and F. C. Moura, "Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 1, p. 102866, 2019.
- [21] S. S. Nada, S. I. Hawash, M. A. Zahran, and E. M. Ahmed, "Preparation of Poly (AAc/AAM)/NaOH Hydrogel as a Catalyst for Electrolysis Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 65, no. 13, 2022.
- [22] H. Yang, R. Lu, and L. Wang, "Study of preparation and properties on solid superacid sulfated titania-silica nanomaterials," *Materials Letters*, vol. 57, no. 5-6, pp. 1190-1196, 2003.
- [23] N. Asikin-Mijan, G. AbdulKareem-Alsultan, S. M. Izham, and Y. Taufiq-Yap, "Biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of chicken fat oil by mesoporous sulfated Ce supported activated carbon," *Biomass and Bioenergy*, vol. 141, p. 105714, 2020.
- [24] M. Helmi, K. Tahvildari, A. Hemmati, P. Aberoomand azar, and A. Safekordi, "Phosphomolybdic acid/graphene oxide as novel green catalyst using for biodiesel production from waste cooking oil via electrolysis method: Optimization using with response surface methodology (RSM)," *Fuel*, vol. 287, p. 119528. doi: [10.1016/j.fuel.2020.119528](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119528).