

Acid-Modified Clinoptilolite Zeolite As An Efficient Catalyst For Green Fuel Production Through Oleic Acid Esterification

Reza khoshbin^{1,2*}, Kobra Pourabdollah³

¹ **Corresponding author.** Department of Chemical, Polymer and Materials Engineering, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra, Qazvin, Iran. Email: R.khoshbin@bzte.ac.ir

² Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran. Email: R.khoshbin@irost.org

³ Department of Chemical and Petroleum Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran. Email: pourabdollah@ccerci.ac.ir

ARTICLE INFO

Article type

Research Article

Article history

Received 2025.06.10

Received in revised form 2025.08.06

Accepted 2025.09.16

Available online 2025.09.25

Keywords

Clinoptilolite zeolite

Biodiesel

Esterification

Oleic acid

ABSTRACT

A series of catalysts based on natural clinoptilolite zeolite were synthesized and characterized for biodiesel production through the esterification reaction of oleic acid. For this purpose, sulfur-containing functional groups were incorporated into the clinoptilolite framework through ion-exchange treatment with sulfuric acid solutions at concentrations of 0.5, 1, and 2 M. The structural properties of the synthesized catalysts were investigated using XRD, FESEM, EDX dot mapping, FTIR, as well as N₂ adsorption-desorption isotherms. XRD patterns and FTIR spectra revealed that the crystallinity of clinoptilolite gradually decreased during sulfuric acid treatment, with a pronounced reduction observed for the sample modified with 2 M acid. N₂ adsorption-desorption isotherms analysis demonstrated that the specific surface area of the sample treated with 1 M sulfuric acid increased by 45% compared to the raw zeolite. Furthermore, EDX dot mapping confirmed the homogeneous distribution of sulfur species across all modified samples. Catalytic performance evaluation in the esterification of oleic acid indicated that the incorporation of sulfur functionalities significantly enhanced catalytic activity, with the highest conversion of 70.6% achieved by the sample treated with 1 M sulfuric acid.

Introduction

Among the various methods employed for biodiesel production, transesterification is the most widely used due to its simplicity and cost-effectiveness [1]. In this process, triglycerides react with an alcohol in the presence of a catalyst to produce fatty acid alkyl esters and glycerol. Various catalysts, including zinc aluminate- and magnesium aluminate-based spinel catalysts, have been developed to facilitate the transesterification reaction [2,3]. However, the presence of free fatty acids (FFAs) in the feedstock adversely affects the performance of alkaline catalysts, leading to soap formation and reduced efficiency. Consequently, acid catalysts have attracted considerable attention for esterification reactions aimed at reducing FFAs prior to transesterification [4]. Among natural zeolites, clinoptilolite is one of the most abundant and stable materials, characterized by a robust microporous structure. To enhance the performance of natural zeolites, their structural and surface properties can be tailored through various modification techniques, such as acid leaching, surfactant treatment, ion exchange with alkaline solutions, hydrothermal processing, and thermal treatment [5,6]. These modification approaches can significantly alter porosity, increase active surface area, and influence surface acidity and electrostatic properties [7].

In this study, biodiesel production was investigated through the esterification of oleic acid using sulfuric acid-modified natural clinoptilolite zeolite. The structural properties of the modified catalysts were characterized by XRD, nitrogen adsorption-desorption isotherms, SEM, and EDX dot mapping.

Experimental

Natural clinoptilolite zeolite obtained from local deposits was used as the catalyst support. Acid modification was carried out by treating the zeolite with sulfuric acid solutions of 0.5, 1, and 2 M concentrations. In a typical procedure, 3 g of zeolite was dispersed in 100 mL of sulfuric acid solution and refluxed at 80 °C for 4 h. The resulting solid was filtered, thoroughly washed with deionized water until neutral pH, dried at 110 °C for 12 h,

Cite This Paper

Khoshbin, Reza., Pourabdollah, Kobra. (2025). Acid-Modified Clinoptilolite Zeolite As An Efficient Catalyst For Green Fuel Production Through Oleic Acid Esterification. *Fuel and Combustion*, 18 (3), 108-125. <http://doi.org/10.22034/jfnc.2026.543874.1437> (In Persian)

ارجاعدهی به این مقاله



and finally calcined at 300 °C for 4 h. The samples were denoted as S-NZ(0.5M), S-NZ(1M), and S-NZ(2M), while the untreated zeolite was labeled NZ.

The crystalline structure of the catalysts was analyzed by XRD using Cu K α radiation. Textural properties, including specific surface area and pore size distribution, were determined by N₂ adsorption–desorption isotherms using the BET method. Surface morphology and elemental composition were examined by FESEM and EDX dot mapping, respectively. Functional groups and framework vibrations were identified by FTIR spectroscopy.

Esterification of oleic acid with methanol was performed in a stainless-steel batch reactor under controlled conditions. The reaction was conducted at 110 °C for 3 h using a methanol-to-oleic acid molar ratio of 12:1 and a catalyst loading of 3 wt%. After the reaction, the catalyst was separated by centrifugation, and the conversion of oleic acid was determined by acid–base titration.

Results and Discussion

Structural and textural properties

XRD patterns of the synthesized catalysts are presented in Figure 1.a. The characteristic diffraction peaks of clinoptilolite were clearly observed in all samples, indicating preservation of the zeolite framework after acid treatment. However, increasing sulfuric acid concentration led to a gradual decrease in peak intensity, reflecting reduced crystallinity due to partial dealumination. The effect was most pronounced for the S-NZ(2M) sample, suggesting excessive framework degradation at high acid concentration. Among the various methods employed for biodiesel production, transesterification is the most widely used due to its simplicity and cost-effectiveness [1]. In this process, triglycerides react with an alcohol in the presence of a catalyst to produce fatty acid alkyl esters and glycerol. Various catalysts, including zinc aluminate- and magnesium aluminate-based spinel catalysts, have been developed to facilitate the transesterification reaction [2,3]. However, the presence of free fatty acids (FFAs) in the feedstock adversely affects the performance of alkaline catalysts, leading to soap formation and reduced efficiency. Consequently, acid catalysts have attracted considerable attention for esterification reactions aimed at reducing FFAs prior to transesterification [4]. Among natural zeolites, clinoptilolite is one of the most abundant and stable materials, characterized by a robust microporous structure. To enhance the performance of natural zeolites, their structural and surface properties can be tailored through various modification techniques, such as acid leaching, surfactant treatment, ion exchange with alkaline solutions, hydrothermal processing, and thermal treatment [5,6]. These modification approaches can significantly alter porosity, increase active surface area, and influence surface acidity and electrostatic properties [7].

In this study, biodiesel production was investigated through the esterification of oleic acid using sulfuric acid–modified natural clinoptilolite zeolite. The structural properties of the modified catalysts were characterized by XRD, nitrogen adsorption–desorption isotherms, SEM, and EDX dot mapping.

Experimental Method

Natural clinoptilolite zeolite obtained from local deposits was used as the catalyst support. Acid modification was carried out by treating the zeolite with sulfuric acid solutions of 0.5, 1, and 2 M concentrations. In a typical procedure, 3 g of zeolite was dispersed in 100 mL of sulfuric acid solution and refluxed at 80 °C for 4 h. The resulting solid was filtered, thoroughly washed with deionized water until neutral pH, dried at 110 °C for 12 h, and finally calcined at 300 °C for 4 h. The samples were denoted as S-NZ(0.5M), S-NZ(1M), and S-NZ(2M), while the untreated zeolite was labeled NZ.

The crystalline structure of the catalysts was analyzed by XRD using Cu K α radiation. Textural properties, including specific surface area and pore size distribution, were determined by N₂ adsorption–desorption isotherms using the BET method. Surface morphology and elemental composition were examined by FESEM and EDX dot mapping, respectively. Functional groups and framework vibrations were identified by FTIR spectroscopy.

Esterification of oleic acid with methanol was performed in a stainless-steel batch reactor under controlled conditions. The reaction was conducted at 110 °C for 3 h using a methanol-to-oleic acid molar ratio of 12:1 and a catalyst loading of 3 wt%. After the reaction, the catalyst was separated by centrifugation, and the conversion of oleic acid was determined by acid–base titration.

Results and Discussion

Structural and textural properties

XRD patterns of the synthesized catalysts are presented in Figure 2.a. The characteristic diffraction peaks of clinoptilolite were clearly observed in all samples, indicating preservation of the zeolite framework after acid treatment. However, increasing sulfuric acid concentration led to a gradual decrease in peak intensity, reflecting reduced crystallinity due to partial dealumination. The effect was most pronounced for the S-NZ(2M) sample, suggesting excessive framework degradation at high acid concentration.

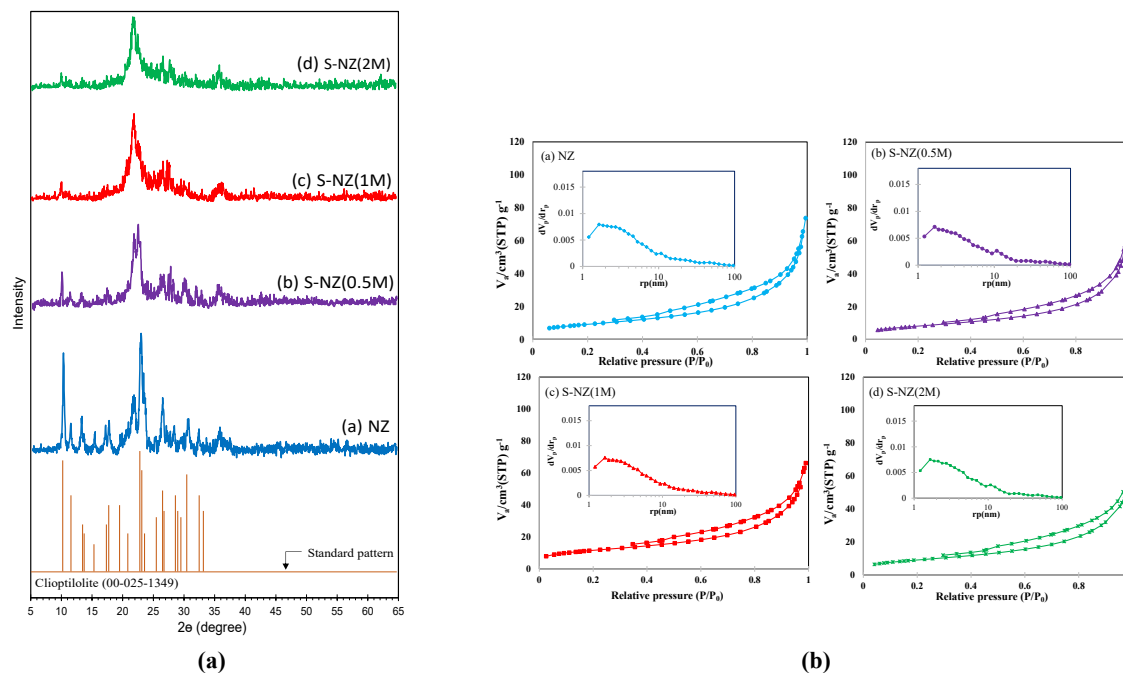


Figure 1-(a) XRD pattern of prepared catalysts with acid-treatment method, (b) N₂ adsorption-desorption isotherm of prepared catalysts with acid-treatment method

The N₂ adsorption–desorption isotherms shown in Figure 2.b correspond to type IV isotherms with H3 hysteresis loops, indicating the coexistence of micro- and mesoporous structures. Acid treatment up to 1 M resulted in a significant increase in specific surface area, attributed to the removal of extra-framework species and partial dealumination, which enhanced pore accessibility. In contrast, further acid treatment at 2 M caused a reduction in surface area and pore volume, likely due to framework collapse and pore blockage by amorphous debris.

FESEM images revealed morphological changes consistent with acid leaching, while EDX dot mapping confirmed the uniform distribution of sulfur species on the surface of treated samples. FTIR analysis further supported the structural modifications, showing a gradual decrease in bands associated with Si–O–Al vibrations as acid concentration increased.

Catalytic performance

The esterification performance of the synthesized catalysts was evaluated under identical reaction conditions. The untreated clinoptilolite exhibited moderate activity, yielding an oleic acid conversion of about 47%, due to the presence of inherent weak to medium acidic sites. Acid treatment significantly enhanced catalytic activity, with oleic acid conversion increasing to approximately 59% for the 0.5 M treated sample. The highest conversion (70.6%) was achieved over the catalyst treated with 1 M sulfuric acid, which can be attributed to the optimal balance between preserved crystalline structure, increased surface area, and enhanced acidity. Further increase in acid concentration to 2 M resulted in a slight decrease in conversion (~65%), likely due to partial framework degradation and reduced accessibility of active sites. The optimal catalyst demonstrated good reusability, retaining

more than 88% of its initial activity after five consecutive reaction cycles, indicating satisfactory structural stability under esterification conditions.

Conclusions

Natural clinoptilolite zeolite was successfully modified through sulfuric acid treatment to produce an efficient solid acid catalyst for biodiesel production via oleic acid esterification. Controlled acid treatment at 1 M sulfuric acid resulted in an optimal balance between structural preservation and surface enhancement, leading to the highest catalytic activity and good reusability. Excessive acid treatment, however, caused partial framework degradation and reduced performance. Owing to its low cost, simple preparation method, and satisfactory catalytic efficiency, acid-modified clinoptilolite represents a promising candidate for sustainable and economically viable biodiesel production.

References

- [1] I. Ambat, V. Srivastava, and M. Sillanpää, "Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 90, pp. 356-369, 2018.
- [2] R. Khoshbin, M. Naeimi, F. M. Alikhani, M. S. Hosseini Hashemi, and H. Moradi, "Novel approach for synthesis of highly active nanostructured MgO/ZnAl₂O₄ catalyst via gel-combustion method used in biofuel production from sunflower oil: Effect of mixed fuel," *Advanced Powder Technology*, vol. 34, no. 11, p. 104226, 2023. doi:10.1016/j.apt.2023.104226.
- [3] B. R. Vahid and M. Haghghi, "Biodiesel production from sunflower oil over MgO/MgAl₂O₄ nanocatalyst: effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance," *Energy Conversion and Management*, vol. 134, pp. 290-300, 2017.
- [4] B. Ebadinezhad and M. Haghghi, "Sono-solvothermal decoration of pore size controlled SAPO-34 by nano-ceria for green fuel production via esterification reaction," *Chemical Engineering Journal*, vol. 402, p. 125146, 2020.
- [5] L. Yosefi, M. Haghghi, S. Allahyari, and S. Ashkriz, "The beneficial use of HCl-activated natural zeolite in ultrasound assisted synthesis of Cu/c clinoptilolite–CeO₂ nanocatalyst used for catalytic oxidation of diluted toluene in air at low temperature," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 90, no. 4, pp. 765-774, 2015.
- [6] L. Yosefi, M. Haghghi, S. Allahyari, and S. Ashkriz, "Effect of ultrasound irradiation and Ni-loading on properties and performance of CeO₂-doped Ni/c clinoptilolite nanocatalyst used in polluted air treatment," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 95, pp. 26-37, 2015.
- [7] F. Rahmani, M. Haghghi, and M. Amini, "The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/c clinoptilolite nanocatalyst used in CO₂-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 31, pp. 142-155, 2015.

Author Contributions

All authors contributed equally to the conceptualization of the article and writing of the original and subsequent drafts.

Data Availability Statement

Not applicable

Conflict of Interest

The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

اصلاح سطح زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به کمک عوامل اسیدی و ارزیابی عملکرد آن در فرایند تولید سوخت سبز از طریق واکنش استریفیکاسیون

رضا خوش‌بین^{۱*}، کبرا پورعبدالله^۲

۱- نویسنده مسئول: دانشیار، مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، پلیمر و مواد، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، قزوین، ایران، r.khoshbin@bzte.ac.ir

۲- دانشیار، مهندسی شیمی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران، r.khoshbin@irost.org

۳- دانشیار، مهندسی شیمی، پژوهشکده مهندسی شیمی و نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران، pourabdollah@ccerci.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>نوع مقاله مقاله پژوهشی</p> <p>تاریخچه مقاله تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۲۰ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۵/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۵ تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۷/۰۲</p> <p>کلیدواژه‌ها: زئولیت کلینوپتیلولیت بیودیزل استریفیکاسیون اولئیک اسید</p>	<p>یک سری کاتالیست بر پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به منظور تولید بیودیزل از مسیر واکنش استریفیکاسیون اولئیک اسید سنتز و مشخصه یابی شد. برای این منظور، گروه‌های عاملی گوگردی با استفاده از روش تعویض یونی و به‌کارگیری محلول سولفوریک اسید در غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ مولار بر روی زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شدند. مشخصات کاتالیست‌های سنتز شده توسط روش‌های XRD، FESEM، EDX dot mapping، FTIR و نیز همدمای جذب و دفع سطحی نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی ساختار بلوری و نیز طیف FTIR کاتالیست‌ها نشان داد که با افزودن سولفوریک اسید به تدریج از شدت بلورینگی زئولیت کلینوپتیلولیت کاسته شده و کاهش بلورینگی در نمونه فراوری شده با غلظت ۲ مولار سولفوریک اسید محسوس است. در مقایسه با زئولیت کلینوپتیلولیت خام، میزان مساحت سطح زئولیت در نمونه فراوری شده با غلظت ۱ مولار سولفوریک اسید، ۴۵ درصد افزایش یافته است. نتایج EDX dot mapping، حضور یکنواخت عنصر گوگرد در تمامی نمونه‌های فراوری شده را تایید نمود. بررسی عملکرد کاتالیستی در واکنش استریفیکاسیون نشان داد که بارگذاری گروه‌های عاملی گوگردی نقش مثبتی در ارتقاء فعالیت کاتالیستی ایفا می‌کند؛ به طوری که بیشترین بازده تبدیل اسید اولئیک در نمونه فراوری شده با غلظت ۱ مولار اسید سولفوریک و به میزان ۷۰/۶٪ حاصل شد.</p>

مقدمه

انرژی یکی از مهم‌ترین منابعی است که انسان برای ادامه‌ی زندگی روی زمین به آن نیاز دارد. در دهه گذشته تقاضای زیادی برای انرژی وجود داشته که از طریق منابع فراوان پتروشیمی تامین می‌شود. در چند دهه اخیر به دلیل کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و نیز افزایش میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای، توجه جامعه جهانی به سمت توسعه سوخت‌های پاک و سبز، به عنوان جایگزین سوخت‌های دیزلی معطوف شده است. از میان سوخت‌هایی که به عنوان سوخت جایگزین گازوئیل معرفی شده‌اند، بیودیزل توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۱]. بیودیزل یک سوخت فاقد گوگرد بوده و با ویژگی‌های قابل توجهی نظیر تجدیدپذیری و زیست تخریب‌پذیری جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی است. ساختار شیمیایی بیودیزل شامل مونوآلکیل استرهای اسیدهای چرب زنجیره‌بلند است که از واکنش ترانس استریفیکاسیون یا استریفیکاسیون تولید می‌شود. این ساختار منجر به خواصی نظیر زیست تخریب‌پذیری بالا، غیرسمی بودن، نقطه اشتعال زیاد، روانکاری مطلوب و نبود گوگرد در ترکیب سوخت می‌شود [۲]. از منظر احتراقی، عدد ستان بالا یکی از ویژگی‌های کلیدی بیودیزل است. عدد ستان بالا منجر

Cite This Paper

Khoshbin, Reza., Pourabdollah, Kobra. (2025). Acid-Modified Clinoptilolite Zeolite As An Efficient Catalyst For Green Fuel Production Through Oleic Acid Esterification. Fuel and Combustion, 18 (3), 108-125. <http://doi.org/10.22034/jfnc.2026.543874.1437> (In Persian)

ارجاع‌دهی به این مقاله



به احتراق کامل تر، کاهش صدای موتور، کاهش تولید آلاینده‌ها و افزایش راندمان حرارتی می‌شود. ویژگی‌های دمایی بیودیزل، شامل نقطه ابری (Cloud Point) و نقطه ریزش (Pour Point) به درصد اسیدهای چرب اشباع و ساختار مولکولی استرها وابسته‌اند. یکی از دیگر ویژگی‌های مهم، ویسکوزیته سینماتیکی است که نقش تعیین‌کننده‌ای در کیفیت پاشش سوخت و فرآیند احتراق دارد [۲]. تمامی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیودیزل از قبیل ویسکوزیته، چگالی، نقطه اشتعال، عدد ستان، نقطه ابری و ریزش، همگی در محدوده استانداردهای ASTM D6751 و EN 14214 قرار دارند. این موضوع بیانگر آن است که بیودیزل تولیدشده نه تنها قابلیت استفاده مستقیم در موتورهای دیزلی را دارد، بلکه از لحاظ کیفیت، پایداری، عملکرد احتراقی و سازگاری زیست‌محیطی نیز گزینه‌ای مناسب و قابل اتکا محسوب می‌شود [۲، ۳]. از میان روش‌های بکار گرفته شده برای تولید بیودیزل، روش ترانس استریفیکاسیون به دلیل سادگی و مقرون به صرفه بودن، بیشترین کاربرد را به خود اختصاص داده است. به دلیل نزدیک بودن مشخصات استرهای اسید چرب به دیزل، از واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن‌های گیاهی برای تولید بیودیزل استفاده می‌شود. در این روش بیودیزل از واکنش روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی با الکل در حضور کاتالیست تولید می‌شود [۴]. در روش ترانس استریفیکاسیون، تری‌گلسیریدها در حضور یک کاتالیست با الکل واکنش می‌دهند و در نهایت مخلوطی از استرهای اسید چرب و گلیسرول ایجاد می‌شود. کاتالیست‌های مختلفی از قبیل کاتالیست‌های بر پایه اسپینل روی آلومینات و نیز منیزیم آلومینات برای تسهیل انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون سنتز شده است [۵، ۶]. وجود اسیدهای چرب آزاد در خوراک مورد استفاده در فرایند ترانس استریفیکاسیون موجب اختلال در عملکرد کاتالیست‌های قلیایی می‌شود. لذا بهره‌گیری از کاتالیست‌های اسیدی به منظور انجام واکنش استری شدن و حذف اسیدهای چرب آزاد موجود در خوراک پیش از انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون، مورد توجه محققان قرار گرفته است [۷]. استفاده از کاتالیست‌های همگن به دلیل مشکلات جداسازی کاتالیست پس از انجام واکنش، با محدودیت‌های عملیاتی متعددی مواجه است. لذا رویکرد کنونی در تولید بیودیزل، استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن است. کاتالیست‌های بر پایه عامل‌های سولفاتی، از رایج‌ترین کاتالیست‌های ناهمگن مورد استفاده در واکنش استریفیکاسیون است [۸-۱۱].

زئولیت‌ها به دلیل انتخاب‌پذیری شکلی و ویژگی اسیدی در واکنش استری شدن نسبتاً فعال هستند. با این حال، با افزایش اندازه منافذ و تغییر نسبت Si/Al، می‌توان خواص کاتالیست را بهبود بخشید. علاوه بر این، زئولیت‌ها می‌توانند با یون‌های فلزی مختلفی (مانند Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+}) که عمدتاً دارای خاصیت قلیایی هستند، ترکیب شوند. واکنش استری شدن بسیار کند است و چندین روز طول می‌کشد تا در شرایط معمولی به تعادل برسد. لکن، کاتالیست‌های نانوساختار می‌توانند سرعت واکنش را به طور مؤثر افزایش دهند. استفاده از زئولیت‌های طبیعی با ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی مطلوب مانند جذب انتخابی، ماهیت غیر سمی، دسترسی بالا و هزینه پایین در محدوده وسیعی از کاربردهای کاتالیستی، تصفیه پساب، جداسازی گازها و نیز صنایع کشاورزی افزایش چشمگیری داشته است. در میان زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولیت با فرمول ساده شده $(\text{Na,K})_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ یکی از فراوان‌ترین زئولیت‌ها بوده و دارای ساختاری میکرومتخلخل پایدار است. ساختار این ماده دارای دو کانال ۸ عضوی با ابعاد $(4/6 \times 3/6 \text{ \AA})$ و $(4/7 \times 2/8 \text{ \AA})$ و یک کانال ۱۰ عضوی با ابعاد $(1/3 \times 5/7 \text{ \AA})$ از حلقه‌های چهار وجهی است. به منظور استفاده بهینه از زئولیت‌های طبیعی، می‌توان ویژگی‌های ساختاری آنها را با انجام عملیات اصلاحی مانند استخراج اسیدی، استفاده از مواد فعال سطحی، تبادل یونی با محلول‌های قلیایی، استفاده از روش‌های آبی-حرارتی و عملیات حرارتی، بهبود بخشید [۱۲، ۱۳]. این فراوری‌ها موجب تغییر میزان تخلخل، افزایش سطح فعال، تغییر pH محیط و اثر بر یون‌ها و میدان الکتریکی می‌شود [۱۴]. آرمبروستر و همکارانش در سال ۲۰۰۱ نشان دادند که فراوری زئولیت با اسید، منجر به اصلاح

ساختارهای سیلیکاته با استفاده از تشکیل یک لایه غیر کریستالی Si و آزاد شدن Al می‌شود. میزان اسیدیته محلول، مدت زمان و دمای فرآیند، ساختار بلوری اولیه و ترکیب اجزا زئولیت می‌تواند تأثیر بسیار زیادی در خواص زئولیت‌های فرآوری شده داشته باشد. در این راستا، می‌توان با اصلاح اسیدی زئولیت کلینوپتیلولیت و ایجاد ساختارهای نانومتری، از این ماده در بسیاری از کاربردها مانند پایه‌های کاتالیستی بهره جست [۱۲، ۱۵]. این پژوهش با هدف تولید بیودیزل از طریق واکنش استریفیکاسیون اولئیک اسید صورت گرفته است. در همین راستا زئولیت طبیعی توسط سولفوریک اسید اصلاح شده و خواص ساختاری آن به کمک آنالیزهای XRD، هم‌دماهای جذب و دفع نیتروژن، SEM و EDX dot mapping مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در واکنش استریفیکاسیون اولئیک اسید مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

مواد اولیه مورد استفاده به جهت تولید نانوکاتالیست به روش اسید شویی شامل زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت (معادن سمنان)، سولفوریک اسید (Dr. Mojallali) و آب دیونیزه شده است. برای واکنش استریفیکاسیون از متانول (Merck) و نیز اولئیک اسید (Merck) استفاده شده است.

روش سنتز

فرآیند سنتز کاتالیست‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. ابتدا محلول با غلظت معین سولفوریک اسید تهیه شده است. سپس زئولیت کلینوپتیلولیت با نسبت ۳ گرم زئولیت در ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسید افزوده شد و در دمای ۸۰°C به مدت ۴ ساعت در شرایط رفلاکس مخلوط شده است. پس از فیلتراسیون و شستشو، خشک کردن در دمای ۱۱۰°C به مدت ۱۲ ساعت صورت گرفت. در نهایت نمونه‌ها در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. نمونه‌های سنتز شده بر اساس غلظت‌های اسید ۰/۵، ۱ و ۲ مولار سولفوریک اسید، به ترتیب به صورت S-NZ(0.5M)، S-NZ(1M) و S-NZ(2M) نام گذاری شد. همچنین نمونه خام زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به NZ نام گذاری شد.

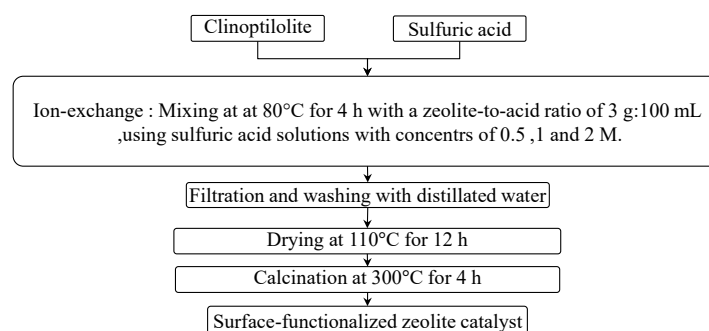


Figure 1- Synthesis procedure of sulfuric acid treatment of clinoptilolite zeolite

شکل ۱- روند فرآوری زئولیت کلینوپتیلولیت با سولفوریک اسید

تعیین مشخصات کاتالیست‌ها

با توجه به اطلاعات طبقه‌بندی شده موجود، به آسانی می‌توان نوع فازها و حتی میزان نسبی بلورینگی را از روی پیک‌های

تفرق تعیین کرد. در مقاله حاضر، آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس کاتالیست‌ها توسط دستگاه XRD ساخت شرکت Bruker مدل D8 ADVANCE در محدوده 2θ بین ۵ تا ۸۰ درجه با استفاده از تشعشع CuKα انجام شده است. شناسایی محصولات تولیدی با مقایسه‌ی نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های حاصل با داده‌های استاندارد JCPDS انجام شده است. مورفولوژی سطح و ساختار نمونه به وسیله آنالیز FESEM و دستگاه HITACH مدل S4160 و میزان توزیع عناصر تشکیل دهنده نمونه‌ها نیز با استفاده از آنالیز EDX.Mapping و توسط دستگاه Scientific Instrument مدل Sirius SD بررسی شده است. آنالیز FTIR توسط دستگاه Perkin Elmer مدل FTIR 65 انجام شد. برای تعیین خواص بافتی نمونه از جمله مساحت سطح و حجم حفرات آنالیز جذب و دفع سطحی نیتروژن با دستگاه Bellsorp انجام شد.

ارزیابی عملکرد کاتالیست در فرایند استریفیکاسیون

برای انجام واکنش تولید بیودیزل از یک اتوکلوا استیل ضد زنگ با یک ظرف تفلون با ظرفیت 100 cm³ استفاده شد. شرایط عملیاتی واکنش ۱۱۰ درجه سلسیوس، زمان واکنش ۳ ساعت، نسبت مولی متانول به روغن ۱:۱۲ و غلظت کاتالیست ۳ درصد وزنی تعیین شد. بعد از اتمام واکنش، مخلوط حاصل توسط سانتریفیوژ جداسازی شد. مشاهده می‌شود که محصول نهایی از سه لایه تشکیل شده است. لایه بالایی بیودیزل و اولئیک اسید و متانول واکنش نداده، لایه میانی آب و لایه پایینی کاتالیست است. پس از جداسازی کاتالیست، به ترکیب محصولات، آب اضافه می‌شود و مجدداً توسط سانتریفیوژ جداسازی صورت می‌گیرد. محلول فوقانی در دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا متانول تبخیر شود. این لایه جهت اندازه‌گیری فعالیت کاتالیست‌ها با روش با تیتراسیون با محلول ۰/۱ مولار KOH مورد استفاده قرار گرفت. در این روش میزان اولئیک اسید در ابتدا (قبل از واکنش و به صورت خالص) و سپس بعد از اتمام واکنش مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرد و میزان تبدیل اولئیک اسید توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$FFA\% = (A_i - A_t) / A_i * 100 \quad (1)$$

در رابطه فوق، عدد اسیدی A_i مربوط به اسید اولئیک در ابتدای واکنش و نیز A_t عدد اسیدی محصول در انتهای واکنش است.

تصویر سامانه آزمایشگاهی تست کاتالیست‌های سنتز شده در واکنش استریفیکاسیون اولئیک اسید در شکل ۲ نشان داده شده است.



Figure 2- Stainless-steel reactor equipped with temperature control for the esterification reaction

شکل ۲- راکتور استیل مجهز به کنترل دما برای انجام واکنش استریفیکاسیون

نتایج و بحث

تعیین مشخصات کاتالیست‌های سنتز شده

آنالیز XRD

آنالیز XRD کاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل ۳-الف) الگوی پراش اشعه X ژئولیت کلینوپتیلولیت اولیه است دو پیک قوی در 10° و 22° و دیگر پیک‌ها در زوایایی با $11/5$ ، $13/5$ ، $17/5$ ، $19/5$ ، $25/5$ ، $28/5$ ، $30/5$ و $32/5$ درجه با شدت کمتر مشاهده می‌شود که انطباق خوبی با داده‌های استاندارد با کد ۰۰۰۲۵۱۳۴۹ دارد و خلوص بلوری ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت مورد استفاده را تایید می‌نماید. شکل ۳-ب-د به ترتیب مربوط به نمونه‌های S-NZ(0.5M)، S-NZ(1M) و S-NZ(2M) است. همانطوری که در این الگوها مشاهده می‌شود، در تمامی نمونه‌های فراوری شده با سولفوریک اسید، ساختار بلوری ژئولیت کلینوپتیلولیت حفظ شده است. لکن با افزایش غلظت اسید، از شدت بلورینگی ژئولیت کاسته می‌شود. این امر را می‌توان به تخریب ساختار ژئولیت ناشی از استخراج آلومینیوم درون ساختار ژئولیت توسط اسید مرتبط دانست.

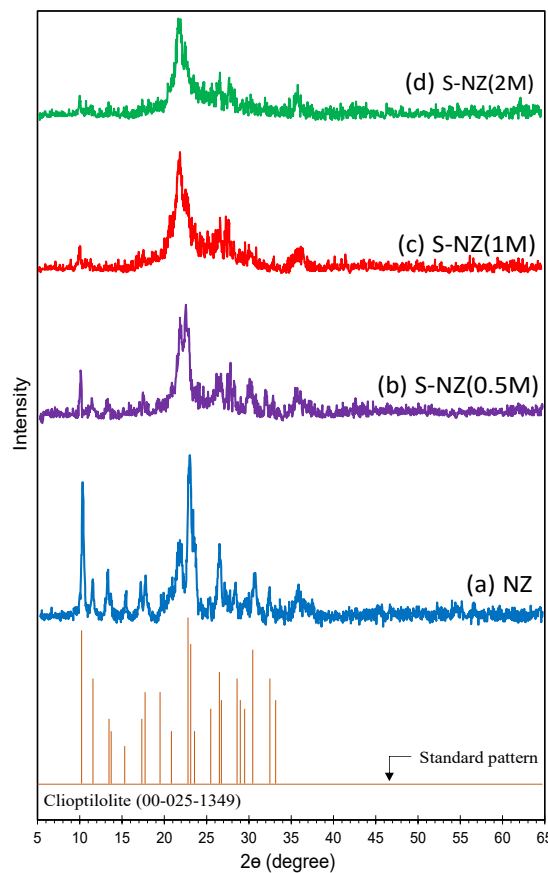


Figure 3- XRD pattern of prepared catalysts with acid-treatment method

شکل ۳- الفگوی XRD کاتالیست‌های سنتز شده به روش فرآورش با اسید

خواص ساختاری از قبیل اندازه بلور و نیز میزان بلورینگی نسبی کاتالیست‌های تولید شده، در جدول ۱ نشان داده شده است. بررسی الگوهای XRD و محاسبات انجام شده با استفاده از معادله شرر نشان داد که اندازه بلورهای ژئولیت کلینوپتیلولیت در اثر افزایش غلظت اسید سولفوریک روندی کاهشی دارد. اندازه بلور نمونه خام برابر $55/2$ نانومتر است که پس از فرآورش با غلظت‌های $0/5$ ، 1 و 2 مولار به ترتیب به $48/1$ ، $45/2$ و $48/1$ نانومتر کاهش می‌یابد. این تغییرات هم‌زمان با افت محسوس بلورینگی نسبی نمونه‌ها نیز مشاهده شد؛ به طوری که درصد بلورینگی از 100% در ژئولیت اولیه به 74% ، 61% و 52% در نمونه‌های فراوری شده با غلظت‌های مذکور کاهش یافت. کاهش هم‌زمان اندازه بلور و بلورینگی بیانگر اثر مستقیم فرآیند اسیدشویی بر چارچوب

آلومینوسیلیکاتی زئولیت است؛ به این معنا که با افزایش غلظت اسید، میزان استخراج آلومینیوم بیشتر شده و نواحی آمورف در ساختار افزایش می‌یابد که نتیجه آن کاهش دامنه‌های منظم بلوری و تضعیف پیک‌های شاخص XRD است. این تحلیل با نتایج سایر آنالیزها شامل کاهش شدت باندهای FTIR مرتبط با پیوندهای Si-O-Al و همچنین افت مساحت سطح و حجم حفرات در نمونه S-NZ(2M) کاملاً سازگار است و نشان می‌دهد که اسیدشویی با غلظت‌های بالا موجب تخریب تدریجی ساختار بلوری و کاهش پایداری شبکه زئولیت می‌شود.

Table 1- Structural properties of prepared catalysts with acid-treatment method

جدول ۱- خواص ساختاری کاتالیست‌های سنتز شده به روش فرآورش با اسید.

Sample	Crystallite size (nm)	Relative crystallinity (%)
NZ	55.2	100
S-NZ(0.5M)	52.4	74
S-NZ(1M)	48.1	61
S-NZ(2M)	45.2	52

آنالیز SEM

مورفولوژی کاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۴ ارائه شده است. در این تصاویر، ذرات زئولیت با نقاط نسبتاً روشن تیغه‌ای مشخص شده است. همان‌طوری که در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود، زئولیت‌های طبیعی اولیه دارای ساختار ورقه‌ای است که به صورت لایه‌ای روی هم انباشته شده است. در اثر اصلاح اسیدی و بارگذاری عامل‌های سولفیدی، مورفولوژی زئولیت کلینوپتیلولیت تغییر می‌کند و ذرات ریزتری در تصاویر SEM قابل رویت هستند. این مساله را می‌توان به اسید شویی و حذف جزئی آلومینیوم از ساختار کلینوپتیلولیت نسبت داد. همان‌طوری که در شکل ۴-ج و شکل ۴-د نشان داده شده است، با افزایش غلظت سولفوریک اسید در فرایند فرآورش زئولیت کلینوپتیلولیت، ذرات زئولیت ساختار ورقه‌ای زئولیت دچار تخریب می‌شود. این مساله برای نمونه تهیه شده با غلظت ۲ مولار سولفوریک اسید کاملاً مشهود است.

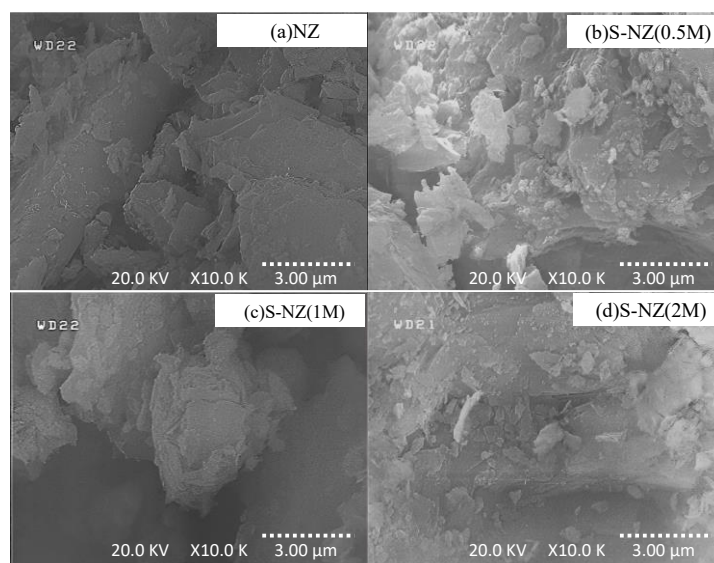


Figure 4- SEM analysis of prepared catalysts with acid-treatment method

شکل ۴- آنالیز SEM کاتالیست‌های سنتز شده به روش فرآورش با اسید

آنالیز EDX dot mapping

به منظور بررسی حضور سولفور در سطح کاتالیستی زئولیت کلینوپتیلولیت، از آنالیز EDX dot mapping استفاده شد و نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. شکل ۵ (الف) مربوط به زئولیت کلینوپتیلولیت اولیه است. همانطوریکه مشاهده می‌شود، ترکیب زئولیت اولیه حاوی آلومینیوم و سیلیسیم بوده و عاری از ناخالصی است. بررسی شکل ۵ (ب-د) نشان دهنده حضور سولفور روی سطح کاتالیست‌های عامل‌دار شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت سولفوریک اسید در فرایند فرآورش زئولیت کلینوپتیلولیت، بر میزان سولفور موجود بر روی سطح کاتالیست‌ها افزوده می‌شود.

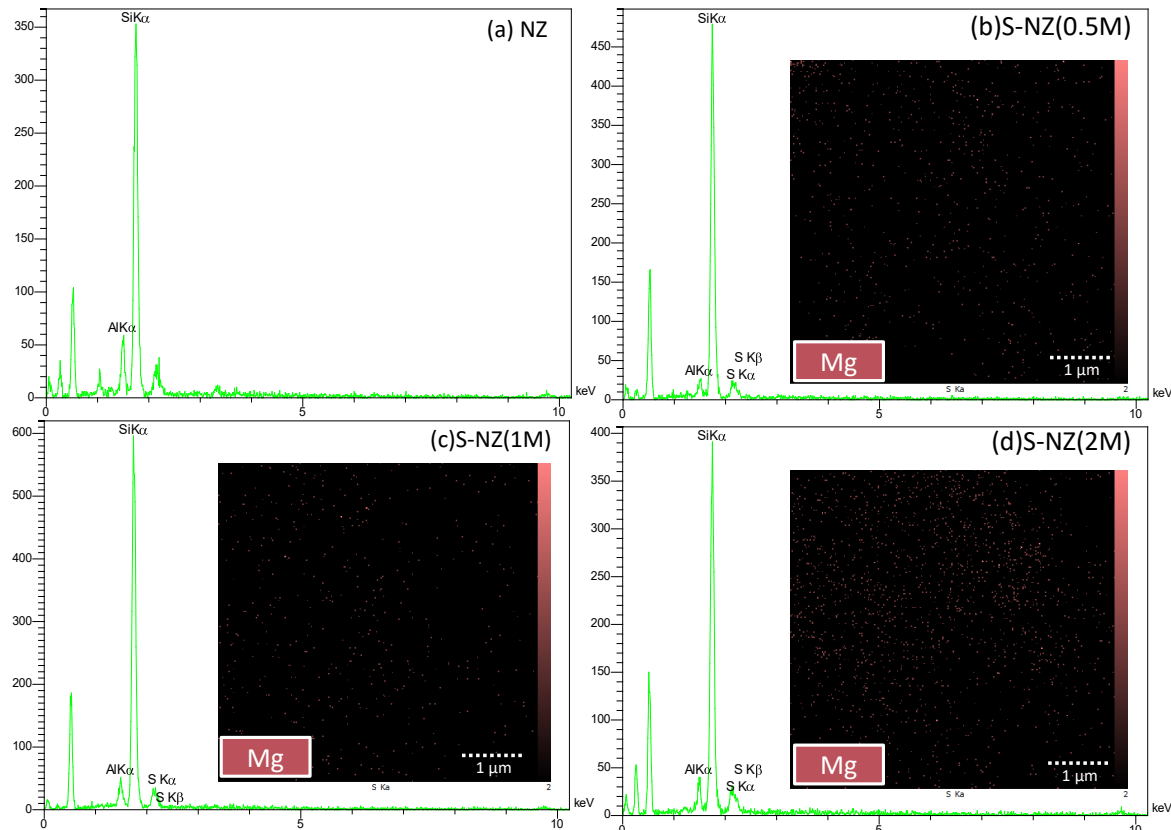


Figure 5- EDX dot mapping analysis of prepared catalysts with acid-treatment method

شکل ۵- آنالیز EDX dot mapping کاتالیست‌های سنتز شده به روش فرآورش با اسید

آنالیز FTIR

شکل ۶ نمایانگر اثر غلظت سولفوریک اسید بر روی طیف FTIR نمونه‌های زئولیت است. طیف FTIR همه نمونه‌ها روندی مشابه دارد. در این شکل باندهای 451 cm^{-1} و 1060 cm^{-1} به ترتیب به کشش نامتقارن و پیوندهای ارتعاشی چهاروجهی مرتبط است. همچنین باندهای 794 cm^{-1} و 610 cm^{-1} به ترتیب نشان دهنده وجود کشش متقارن و ارتعاش جفت حلقه‌ها هستند. حضور این باندها تأیید‌کننده تشکیل فازهای اکسیدی فلزی در ساختار کاتالیست حاضر و برهم‌کنش مناسب بین فاز فعال و پایه است [۱۴، ۱۶]. باند 1090 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی باند Si(Al)-O در ساختار چهار وجهی Si(Al)O_4 درون شبکه زئولیت کلینوپتیلولیت است [۱۴]. با افزایش غلظت سولفوریک اسید در فرایند فرآورش زئولیت کلینوپتیلولیت، از شدت پیک در

طول موج 610 cm^{-1} کاسته می‌شود. این امر بیانگر تخریب برخی از باندهای موجود در زئولیت ناشی از انحلال جزئی آلومینیوم موجود در ساختار زئولیت است. باند پهن و نسبتاً شدیدی در ناحیه $3400\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ در طیف مشاهده می‌شود که به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) سطحی نسبت داده می‌شود

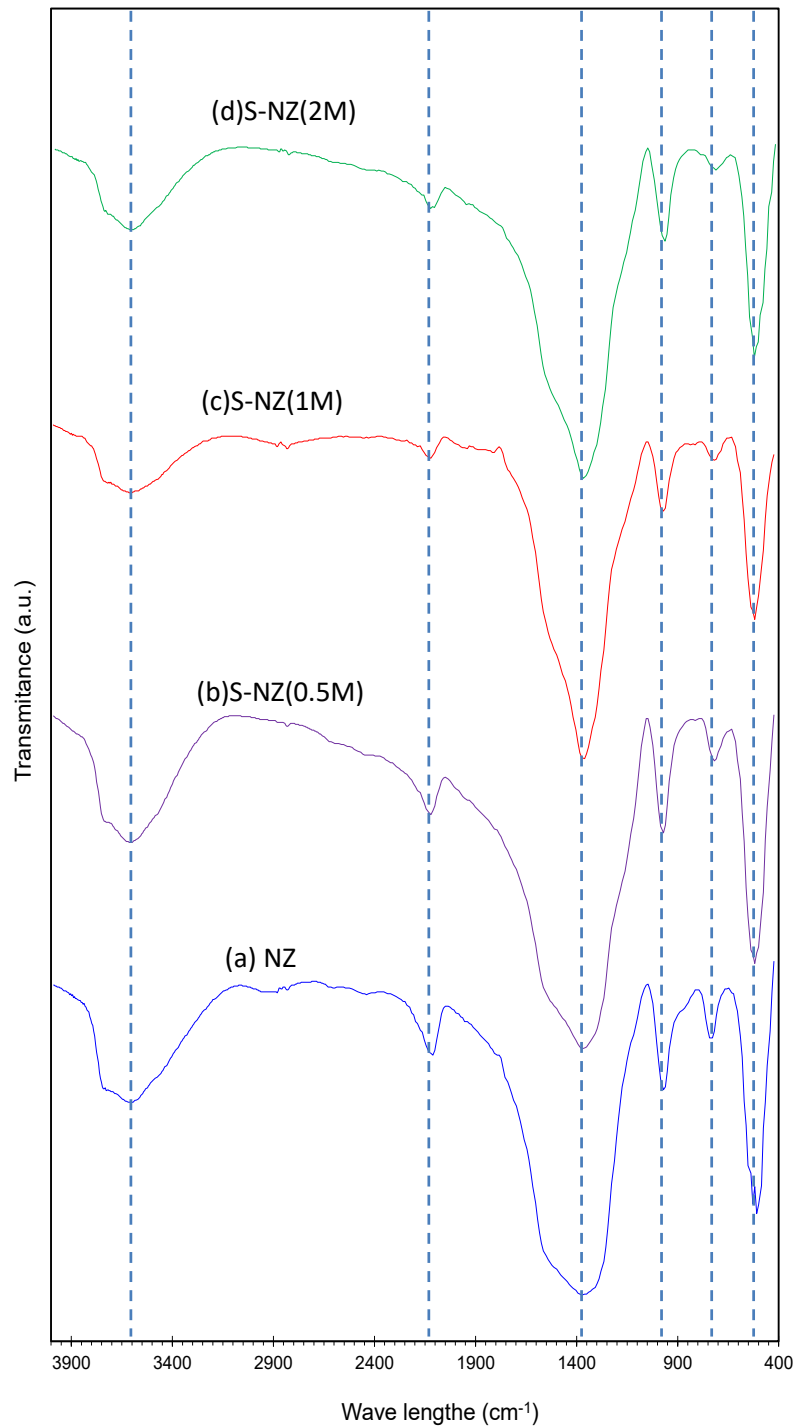


Figure 6- FTIR analysis of prepared catalysts with acid-treatment method

شکل ۶- آنالیز FTIR کاتالیست‌های سنتز شده به روش فرآورش با اسید

آنالیز همدمای جذب و دفع سطحی نیتروژن

برای تعیین حجم، اندازه حفرات و مساحت سطح از آنالیز همدمای جذب و دفع سطحی نیتروژن (BET) استفاده می‌شود. خواص بافتی کاتالیست‌های سنتز شده در جدول ۲ و نیز شکل ۷ نشان داده شده است.

همان‌طوری که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، تفاوت محسوسی در شکل همدماهای زئولیت کلینوپتیلولیت اولیه و نمونه‌های عامل‌دار شده، وجود ندارد. منحنی همدمای جذب و دفع سطحی، از نوع IV و مربوط به جذب تک‌لایه‌ای به همراه پرشدن حفرات مزو است. این امر بیانگر وجود همزمان میکروحفرات و نیز مزوحفرات در ساختار زئولیت است. حضور حلقه‌های هیستریزیس از نوع H3 در کلیه همدماهای بیانگر غالب بودن حفره‌های شکافی و لایه‌ای است. این ویژگی معمولاً در موادی مشاهده می‌شود که دارای ذرات با مورفولوژی صفحه‌ای یا تجمعات ورقه‌ای هستند و منجر به تشکیل مزوحفره‌های باز و نامنظم به جای مزوحفره‌های یکنواخت استوانه‌ای می‌شود.

همان‌طوری که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت سولفوریک اسید در نمونه‌های S-NZ(1M) و S-NZ(0.5M)، میزان مساحت سطح زئولیت کلینوپتیلولیت روند افزایشی داشته و به ترتیب به $33/12 \text{ m}^2/\text{g}$ و $41/18 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌رسد. با افزایش بیشتر غلظت سولفوریک اسید و فرآورش با غلظت ۲ مولار، میزان مساحت سطح کاتالیست کاهش یافته و به $33/13$ رسید. همین روند در خصوص سایر خواص بافتی کاتالیست‌های سنتز شده، قابل مشاهده است. به عنوان مثال، اندازه حفرات کاتالیست‌های سنتز شده NZ، S-NZ(0.5M)، S-NZ(1M) و S-NZ(2M) به ترتیب $12/91$ ، $12/93$ ، $12/98$ و $12/57$ نانومتر است. نکته قابل تأمل در این نمونه‌ها کاهش میزان مساحت سطح و نیز اندازه حفرات در نمونه S-NZ(2M) است. بر اساس تحلیل‌های فوق و نتایج حاصل از XRD و FTIR، کاهش در میزان مساحت و نیز حجم حفرات در نمونه S-NZ(2M) را می‌توان به کاهش میزان بلورینگی زئولیت نسبت داد. فرآیند استخراج آلومینیوم چارچوبی (dealumination) در اثر اسیدشویی، موجب تخریب جزئی ساختار بلوری زئولیت و کاهش بلورینگی می‌شود. در غلظت‌های پایین‌تر (تا ۱ مولار)، این تخریب کنترل شده موجب باز شدن کانال‌های مسدود و تشکیل مزوحفرات شده و در نتیجه سطح ویژه افزایش یافته است. اما در غلظت بالاتر (۲ مولار)، شدت تخریب به حدی بوده که منجر به ایجاد نواحی آمورف، انسداد نسبی حفرات و کاهش نظم ساختار شده و به افت مجدد مساحت سطح انجامیده است. بنابراین، رابطه معکوس میان کاهش بلورینگی و افزایش سطح ویژه، حاصل از تغییرات ساختاری در اثر اسیدشویی، از شاخص‌های مهم موفقیت اصلاح ساختاری زئولیت به شمار می‌رود. در واقع، کاهش بلورینگی نشان‌دهنده تخریب نسبی چارچوب منظم آلومینوسیلیکاتی است. این تخریب، با ایجاد نقایص ساختاری، حذف کاتیون‌های چارچوبی (به‌ویژه Al)، و تشکیل نواحی آمورف، باعث گسترش تخلخل‌های ثانویه می‌شود. نتیجه آن افزایش دسترسی به نواحی درونی زئولیت، تسهیل نفوذ مولکول‌های واکنش‌گر، و افزایش قابل توجه در مساحت سطح مؤثر کاتالیست است. با این حال، در صورت افزایش بیش از حد شدت اسیدشویی (همانند نمونه S-NZ(2M))، تخریب شدید می‌تواند منجر به فروپاشی بخشی از ساختار، انسداد مجدد حفرات توسط گونه‌های خارج‌چارجوبی یا باقی‌مانده‌های رسوبی، و در نهایت کاهش مجدد مساحت سطح شود. این روند نشان می‌دهد که دستیابی به تعادل میان حفظ نسبی ساختار بلوری و افزایش تخلخل، کلید بهینه‌سازی عملکرد بافتی و کاتالیستی زئولیت‌های اسیدشده است.

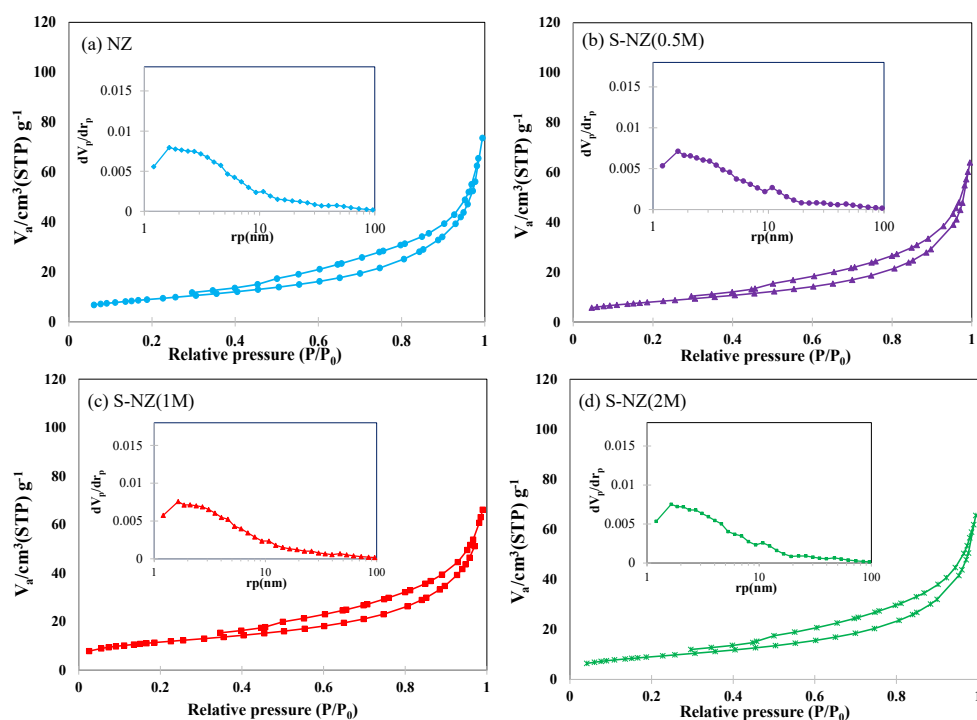


Figure 7- N_2 adsorption-desorption isotherm of prepared catalysts with acid-treatment method

شکل ۷- آنالیز همدمای جذب و دفع سطحی نیتروژن کاتالیست‌های سنتز شده به روش فرآورش با اسید

Table 2- Textural properties of prepared catalysts with acid-treatment method

جدول ۲- خواص بافتی کاتالیست‌های سنتز شده به روش فرآورش با اسید.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
NZ	28.49	0.092	12.91
S-NZ(0.5M)	33.12	0.107	12.93
S-NZ(1M)	41.18	0.102	12.98
S-NZ(2M)	33.13	0.096	12.57

ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در فرایند استریفیکاسیون

عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در ترانس استریفیکاسیون با نسبت مولار متانول به روغن: ۱۲:۱، دمای واکنش ۱۱۰ درجه سلسیوس، زمان واکنش: ۳ ساعت و غلظت کاتالیست ۳٪ وزنی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می‌شود، میزان تبدیل اولئیک اسید در نمونه زئولیت کلینوپتیلولیت اولیه ۴۷/۱ درصد است که دهنده فعالیت نسبی مناسب این زئولیت در واکنش استریفیکاسیون اولئیک است. این امر را می‌توان به حضور سایت‌های اسیدی ضعیف و متوسط در ساختار زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت نسبت داد. با عامل‌دار نمودن کلینوپتیلولیت با سولفوریک اسید، بر میزان فعالیت کاتالیستی افزوده می‌شود. میزان تبدیل اولئیک اسید در نمونه S-NZ(0.5M)، ۱۱/۷ درصد افزایش یافته و به ۵۸/۸ درصد می‌رسد. با افزایش غلظت سولفوریک اسید در فرایند فرآورش زئولیت کلینوپتیلولیت، بر میزان فعالیت کاتالیست‌ها افزوده می‌شود. به نحوی که میزان تبدیل در نمونه S-NZ(1M) به ۷۰/۶٪ می‌رسد که بیشترین میزان تبدیل در بین نمونه‌های سنتز شده است. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که در صورت افزایش بیشتر غلظت سولفوریک اسید به ۲ مولار، عملکرد کاتالیست افت کرده و به

میزان ۶۴/۷ می‌رسد. همان‌طوری که در شکل ۳ قابل مشاهده است، با افزایش غلظت سولفوریک اسید در نمونه S-NZ(2M) ساختار بلوری زئولیت کلینوپتیلولیت تحت تاثیر قرار گرفته و دچار تخریب نسبی شده است. علاوه بر این، نسبت به نمونه S-NZ(1M)، میزان مساحت سطح و حجم حفرات در نمونه S-NZ(2M)، کاهش یافته است. لذا کاهش میزان فعالیت کاتالیست در صورت فراروش با سولفوریک اسید ۲ مولار را می‌توان به تخریب نسبی ساختار بلوری و بافتی زئولیت در اثر افزایش غلظت سولفوریک اسید مرتبط دانست.

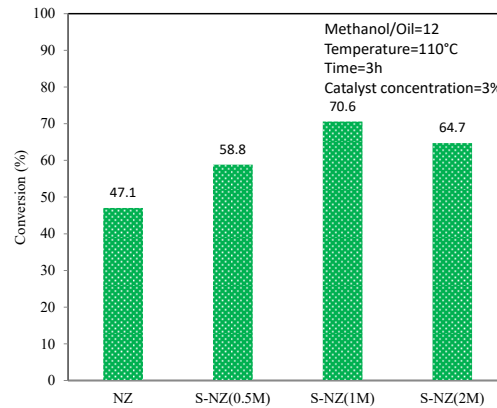


Figure 8- Catalytic activity of prepared catalysts with acid-treatment method in oleic acid esterification reaction

شکل ۸- ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده به روش فراروش با اسید در واکنش استریفیکاسیون اولئیک اسید

شکل ۹ روند تغییرات درصد تبدیل اسید اولئیک را در طی پنج چرخه استفاده متوالی از کاتالیست S-NZ(1M) نشان می‌دهد. در چرخه اول، بالاترین میزان تبدیل با مقدار ۷۰/۶٪ حاصل شده است. با تکرار استفاده از کاتالیست، درصد تبدیل به صورت تدریجی کاهش یافته و در چرخه پنجم به ۶۲/۷٪ رسیده است. این افت حدود ۷/۹٪ در طول پنج چرخه نشان‌دهنده کاهش نسبتاً محدود در فعالیت کاتالیستی است که به خوبی بیانگر پایداری ساختاری مناسب کاتالیست در برابر شرایط واکنش استریفیکاسیون در دمای ۱۱۰ درجه و نسبت متانول/روغن ۱۲:۱ است. دلایل احتمالی این کاهش عملکرد می‌تواند شامل انسداد تدریجی حفرات فعال با بقایای واکنش، از بین رفتن نسبی گروه‌های اسیدی سطحی و یا شسته شدن اجزای فعال سطحی باشد. با این حال، حفظ بیش از ۸۸٪ از فعالیت اولیه در چرخه پنجم نشان‌دهنده قابلیت بازیافت بالای این کاتالیست و مناسب بودن آن برای کاربردهای صنعتی در فرایند تولید بیودیزل است.

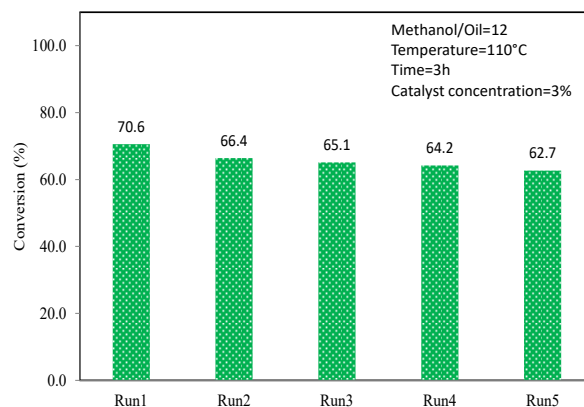


Figure 9- Reusability of S-NZ(1M) catalyst over five consecutive cycles of oleic acid esterification with methanol

شکل ۹- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیست S-NZ(1M) در پنج چرخه متوالی استریفیکاسیون اسید اولئیک با متانول. نتایج حاصل از این پژوهش با داده‌های منتشر شده مقایسه شده است و نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است. بر اساس جدول مقایسه‌ای، عملکرد کاتالیست S-NZ(1M) در واکنش استریفیکاسیون اسید اولئیک با متانول (با تبدیل ۷۰/۶٪ در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و طی ۳ ساعت) نسبت به بسیاری از کاتالیست‌های ناهمگن ساده قابل قبول است، اما از نظر راندمان نهایی نسبت به کاتالیست‌های اسیدی پیشرفته مانند کربن‌های سولفونه، زئولیت‌های اصلاح‌شده یا اسیدهای جامد فعال شده با فلزاتی چون Zr یا HPA (اسیدهای هتروپلی) پایین‌تر قرار دارد. کاتالیست‌هایی نظیر Zr-SO₃H@CMC، متاکائولین اسیدشده، و سیلیکا سولفات، توانسته‌اند در شرایطی ملایم‌تر یا مشابه، تبدیل‌هایی بالاتر از ۹۵٪ را ارائه دهند. این تفاوت‌ها را می‌توان به حضور گروه‌های اسیدی قوی‌تر، ساختار متخلخل‌تر، و سطح فعال بالاتر در کاتالیست‌های مقایسه‌ای نسبت داد. با این حال، مزیت S-NZ(1M) در دسترس‌پذیری ماده اولیه (زئولیت طبیعی)، سادگی فرآیند سنتز، و هزینه پایین‌تر آن است که در صورت بهینه‌سازی بیشتر (مثلاً افزایش شدت اسیدشویی یا تلقیح فلزی) می‌تواند به کاتالیستی با عملکرد رقابتی تبدیل شود.

Table 3- Comparison of the performance of S-NZ(1M) catalyst with other reported catalysts for the esterification of oleic acid with methanol.

جدول ۳- مقایسه عملکرد کاتالیست S-NZ(1M) با سایر کاتالیست‌های گزارش شده در واکنش استریفیکاسیون اسید اولئیک با متانول.

Catalyst	Conversion (%)	Temperature (°C)	Time (h)	Alcohol:acid molar ratio	Alcohol	Feedstock	Cat:feed (wt%)	Ref.
S-NZ(1M) (1 M H ₂ SO ₄ -treated clinoptilolite)	70.6%	110 °C	3	12:1	MetOH	Oleic acid	3 wt%	This work
20% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂ (heteropoly acid on zirconia)	88%	100 °C	4	6:1	EthOH	Oleic acid (FFA)	10 wt%	[۱۷]
Acid-activated metakaolin (4 M H ₂ SO ₄ -leached, 950 °C)	98.9%	160 °C	4	60:1	MetOH	Oleic acid (FFA)	5 wt%	[۱۸]
Zr-SO ₃ H@CMC carbon (sulfonated carbonaceous catalyst)	~99%	90 °C	2	20:1	MetOH	Oleic acid (FFA)	5 wt%	[۱۹]
Sulfonated activated carbon (from bamboo)	96%	85 °C	3	7:1	MetOH	Oleic acid (FFA)	12 wt%	[۲۰]
S-OMC (sulfonated ordered mesoporous carbon)	96%	160 °C	4	10:1	MetOH	Oleic acid (FFA)	5 wt%	[۲۱]
H-ZSM-5 zeolite (Si/Al = 25; H-MFI)	80%	60 °C (reflux)	1	6:1	MetOH	Soybean oil (FFA ~17% oleic)	5 wt%	[۲۲]
SnCl ₂ ·2H ₂ O (homogeneous Lewis acid)	>90%	~78 °C (reflux)	12	6:1	EthOH	Oleic acid (pure FFA)	~0.6 wt%	[۲۳]
Silica sulfate (H ₂ SO ₄ -treated rice husk ash)	87%	60 °C	4	6:1	MetOH	Oleic acid (FFA)	7.5 wt%	[۲۴]

نتیجه‌گیری

در این پژوهش زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت فراوری شده و گروه‌های عاملی سولفات به بر روی آن بارگذاری شد. برای این منظور، فراورش با سولفوریک اسید در غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ مولار صورت گرفت. مشخصات ساختاری کاتالیست‌های سنتز شده، توسط آنالیزهای XRD، SEM، FTIR، هم‌دماهای جذب و دفع سطحی نیتروژن و نیز EDX dot mapping مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پیک‌های شاخص الگوی استاندارد XRD زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت در تمامی نمونه‌های سنتز شده، قابل مشاهده است. با افزایش غلظت سولفوریک اسید تا ۱ مولار، ساختار بلوری زئولیت کلینوپتیلولیت حفظ شده است و در نمونه فراوری با غلظت ۲ مولار، ساختار بلوری زئولیت دچار تخریب نسبی شد. لکن با افزایش غلظت سولفوریک اسید، ساختار بلوری زئولیت تا حدودی تحت تاثیر قرار می‌گیرد و در غلظت ۲ مولار، کاهش در میزان بلورینگی زئولیت طبیعی قابل مشاهده

است. مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده تحت تأثیر افزودن سولفوریک اسید، تغییر محسوس نداشتند. توزیع عناصر سیلیسیم، آلومینیوم و نیز گوگرد توسط آنالیز EDX dot mapping نشان می‌دهد که با افزودن غلظت سولفوریک اسید، عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده، در واکنش استریفیکاسیون اولئیک اسید مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه فراوری شده با سولفوریک اسید ۱ مولار، بالاترین میزان تبدیل اولئیک اسید را ارائه می‌کند. علت این امر را می‌توان به اثر هم افزایی گروه‌های عاملی سولفاتی و نیز حفظ ساختار بلوری ژئولیت کلینوپتیلولیت نسبت داد.

منابع

- [1] Y. Xue, F. Chen, B. Sun, H. Lin, B. Dai, and S. Han, "Effect of nanocomposite as pour point depressant on the cold flow properties and crystallization behavior of diesel fuel," *Chinese Chemical Letters*, vol. 33, no. 5, pp. 2677-2680, 2022.
- [2] K. Ghavami, F. Akhlaghian, and F. Rahmani, "Potassium compounds-Al₂O₃ catalyst synthesized by using the sol-gel urea combustion method for transesterification of sunflower and waste cooking oils," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 12, no. 4, pp. 1139-1152, 2022.
- [3] A. Godarzi, P. Vaziri, F. Akhlaghian, F. Rahmani, and M. Khaledian, "Innovative magnetic catalyst facilitates biodiesel production via transesterification of sunflower and waste cooking oils," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 45, no. 4, pp. 12277-12294, 2023.
- [4] I. Ambat, V. Srivastava, and M. Sillanpää, "Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 90, pp. 356-369, 2018.
- [5] R. Khoshbin, M. Naeimi, F. M. Alikhani, M. S. Hosseini Hashemi, and H. Moradi, "Novel approach for synthesis of highly active nanostructured MgO/ZnAl₂O₄ catalyst via gel-combustion method used in biofuel production from sunflower oil: Effect of mixed fuel," *Advanced Powder Technology*, vol. 34, no. 11, p. 104226, 2023/11/01/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2023.104226>.
- [6] B. R. Vahid and M. Haghghi, "Biodiesel production from sunflower oil over MgO/MgAl₂O₄ nanocatalyst: effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance," *Energy Conversion and Management*, vol. 134, pp. 290-300, 2017.
- [7] B. Ebadinezhad and M. Haghghi, "Sono-solvothermal decoration of pore size controlled SAPO-34 by nano-ceria for green fuel production via esterification reaction," *Chemical Engineering Journal*, vol. 402, p. 125146, 2020.
- [8] M. C. Nongbe, T. Ekou, L. Ekou, K. B. Yao, E. Le Grogne, and F.-X. Felpin, "Biodiesel production from palm oil using sulfonated graphene catalyst," *Renewable Energy*, vol. 106, pp. 135-141, 2017.
- [9] G. N. Shao, R. Sheikh, A. Hilonga, J. E. Lee, Y.-H. Park, and H. T. Kim, "Biodiesel production by sulfated mesoporous titania-silica catalysts synthesized by the sol-gel process from less expensive precursors," *Chemical engineering journal*, vol. 215, pp. 600-607, 2013.
- [10] Gardy, J., Nourafkan, E., Osatiashtiani, A., Lee, A. F., Wilson, K., Hassanpour, A., & Lai, X., "A core-shell SO₄/Mg-Al-Fe₃O₄ catalyst for biodiesel production," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 259, p. 118093, 2019.
- [11] S. Karimi and M. Saidi, "Application of nano hydrophobic sulfated mordenite as a novel catalyst for biodiesel production from neem seed-derived oil by electrochemical method," *Energy Conversion and Management*, vol. 299, p. 117886, 2024.
- [12] L. Yosefi, M. Haghghi, S. Allahyari, and S. Ashkriz, "The beneficial use of HCl-activated natural zeolite in ultrasound assisted synthesis of Cu/clinoptilolite-CeO₂ nanocatalyst used for catalytic oxidation of diluted toluene in air at low temperature," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 90, no. 4, pp. 765-774, 2015.
- [13] L. Yosefi, M. Haghghi, S. Allahyari, and S. Ashkriz, "Effect of ultrasound irradiation and Ni-loading on properties and performance of CeO₂-doped Ni/clinoptilolite nanocatalyst used in polluted air treatment," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 95, pp. 26-37, 2015.
- [14] F. Rahmani, M. Haghghi, and M. Amini, "The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in CO₂-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 31, pp. 142-155, 2015.
- [15] R. Khoshbin, M. Haghghi, and N. Asgari, "Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO-ZnO-Al₂O₃ and HNO₃-modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 2, pp. 767-777, 2013.
- [16] S. M. Sajjadi, M. Haghghi, and F. Rahmani, "Sol-gel synthesis and catalytic performance of Ni-Co/Al₂O₃-MgO-ZrO₂ nanocatalyst with different ZrO₂-loadings used in CH₄/CO₂ reforming for hydrogen production," *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 304-324, 2014.
- [17] Oliveira, Claudinei F., Luiz M. Dezaneti, Fillipe AC Garcia, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia CL Dias, and Kayne SP Alvim., "Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia," *Applied Catalysis A: General*, vol. 372, no. 2, pp. 153-161, 2010.
- [18] L. A. S. do Nascimento, L. M. Tito, R. S. Angélica, C. E. Da Costa, J. R. Zamian, and G. N. da Rocha Filho, "Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, no. 3-4, pp. 495-503, 2011.
- [19] Y.-T. Wang, Z. Fang, and F. Zhang, "Esterification of oleic acid to biodiesel catalyzed by a highly acidic carbonaceous catalyst," *Catalysis Today*, vol. 319, pp. 172-181, 2019.

- [20] S. Niu, Y. Ning, C. Lu, K. Han, H. Yu, and Y. Zhou, "Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo," *Energy Conversion and Management*, vol. 163, pp. 59-65, 2018.
- [21] Z. Gao, S. Tang, X. Cui, S. Tian, and M. Zhang, "Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid," *Fuel*, vol. 140, pp. 669-676, 2015.
- [22] K.-H. Chung and B.-G. Park, "Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, no. 3, pp. 388-392, 2009.
- [23] A. L. Cardoso, S. C. G. Neves, and M. J. Da Silva, "Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by SnCl₂: a kinetic investigation," *Energies*, vol. 1, no. 2, pp. 79-92, 2008.
- [24] L. Elizabeth, A. R. Maulana, A. D. Febriani, and E. Andrijanto, "Effectiveness of Silica Sulphate Catalyst Based on Rice Husk Ash in The Oleic Acid Esterification Process," *Fluida*, vol. 17, no. 2, pp. 57-64, 2024.