



Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2025.2050392.1985



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

Biodiesel Production via Functionalized LECA-Tungsten Oxide (W_3O_{10} -LECA@OH) catalyst

Ensie Bekhradinassab^{1*}

¹ Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran.

Received: 31 Dec 2024 Accepted: 8 Feb 2025

Abstract

This study investigates the application of W_3O_{10} -LECA@OH (functionalized LECA-tungsten oxide) as a catalyst for biodiesel production. The catalyst was characterized using various techniques including XRD, FESEM, FTIR, TEM, and BET-BJ. The characterization results showed that functionalizing LECA with OH groups increased the active surface area and achieved W_3O_{10} loading. The $W_3O_{10}(0.3)$ -LECA@OH catalyst had a pore volume of $0.0256 \text{ cm}^3/\text{g}$, an average pore diameter of 9.6 nm, and FESEM and TEM analysis showed good dispersion of the W_3O_{10} active phase on the LECA@OH surface. Under the catalyst conditions of 3 wt% catalyst loading, 95 °C temperature, 2 h time, and 20 mol ratio of methanol to oil, this catalyst achieved 91.28% conversion.

Keyword: Biodiesel, Functionalization, LECA, W_3O_{10} -LECA@OH Catalyst.

* en.bkhradinassab@bkatu.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Bekhradinassab, E., "Biodiesel Production via Functionalized LECA-Tungsten Oxide (W_3O_{10} -LECA@OH) catalyst", Journal of Farayandno – Vol. 19 – No. 88, pp. 19-32, In Persian, (2024).



DOI: 10.22034/farayandno.2025.2050392.1985



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست لیکای عامدار - اکسید تنگستن (LECA@OH-W₃O₁₀)

انسیه بخردی نسب^{1*}

¹ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، بهبهان

دریافت: 1403/10/11 پذیرش: 1403/11/20

چکیده

این مطالعه به بررسی کاربرد کاتالیست W₃O₁₀-LECA@OH (لیکای عامدار - اکسید تنگستن) به عنوان کاتالیزور برای تولید بیودیزل می‌پردازد. کاتالیزور با استفاده از تکنیک‌های مختلف از جمله XRD، FESEM، FTIR، TEM و BET-BJH مشخصه‌یابی شد. نتایج مشخصه‌یابی نشان داد عاملدار کردن LECA با گروه‌های OH موجب افزایش سطح فعال و در دسترس برای بارگذاری W₃O₁₀ ایجاد کرده است. کاتالیزور W₃O₁₀(0.3)-LECA@OH دارای حجم منافذ 0/0256 cm³/g، متوسط قطر حفرات 9/6 nm بوده و طبق آنالیز FESEM و TEM از پراکندگی خوب فاز فعال W₃O₁₀ روی سطح LECA@OH برخوردار است. در شرایط فرایندی 3% وزنی کاتالیست، دمای 95 °C، زمان 2 ساعت و نسبت مولی متانول به روغن 20، این کاتالیست 91/28 درصد تبدیل داشت.

کلمات کلیدی: بیودیزل، عاملدار کردن، LECA، کاتالیست W₃O₁₀-LECA@OH.

* en.bkhradinassab@bkatu.ac.ir

1- مقدمه

معرفی بین المللی بیودیزل به عنوان یک راه حل پایدار برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و پرداختن به ماهیت متناهی منابع سوخت فسیلی، بر تلاش‌های تحقیقاتی در حال انجام با هدف پیشرفت صنعت بیودیزل تاکید می‌کند [1]. این تلاش‌ها به دنبال غلبه بر چالش‌های مرتبط با تولید بیودیزل، به ویژه هزینه بالای آن است. یک راه امیدوارکننده برای دستیابی به تولید بیودیزل مقرون به صرفه، استفاده از کاتالیزورهای مقرون به صرفه و قابل بازیافت است [2]. مثلاً یکی از کاتالیزورهای مقرون بصره، کاتالیزور اسیدی مشتق شده از پوست سیر بود که عملکرد خوبی را از نظر فعالیت، پایداری و قابلیت بازیافت نشان داد و آن را به گزینه‌ای مناسب برای تولید بیودیزل مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست تبدیل کرد [3]. یکی دیگر از کاتالیست‌های مقرون بصره اکسید کلسیم مشتق شده از مواد پسماند است [4]. یکی از روش‌های تولید بیودیزل، استریفیکاسیون خوراکی‌های مبتنی بر اسیدهای چرب آزاد است که به کاتالیزورهای اسیدی نیاز دارند [4]. کاتالیزورهای اسیدی متعددی مانند $\text{Mn}(0.4) \text{ doprd TiO}_2$ [1]، ZSM-5 [5] و SAPO [6] و $\text{CaO-ZrO}_2/\text{kaolin}$ [7] در این زمینه استفاده شده‌اند.

سنگدانه‌های خاک رس منبسط شده سبک (LECA) یک ماده منحصر به فرد هستند که با گرم کردن خاک رس طبیعی در دماهای بالا تولید می‌شوند که منجر به گلوله‌های کوچک و سبک می‌شود. این گلوله‌ها دارای ویژگی‌های قابل توجهی از جمله نسبت مقاومت به وزن بالا و دوام عالی هستند که آنها را برای طیف گسترده‌ای از کاربردها مناسب می‌کند [8]. یکی از ویژگی‌های برجسته LECA ساختار متخلخل آن است این خاصیت آن را به ویژه در فرآیندهای شیمیایی مختلف مفید می‌کند، زیرا محیطی پایدار را فراهم می‌کند که از واکنش‌ها پشتیبانی می‌کند. افزایش سطح LECA برهمکنش بین مواد مختلف را افزایش می‌دهد که منجر به بهبود راندمان واکنش و بازده بالاتر می‌شود. قیمت پایین LECA، همراه با مزایای متعدد آن، آن را به عنوان یک انتخاب مقرون به صرفه برای کاربردهای کاتالیزوری قرار می‌دهد [9].

این پژوهش بر مبنای تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست $\text{W}_3\text{O}_{10}\text{-LECA@OH}$ (لیکای عامل‌دار - اکسید تنگستن) می‌باشد. کاتالیست توسعه یافته در این مطالعه، ترکیبی از ماده معدنی متخلخل "لیکا" است که با گروه‌های OH عامل‌دار شده و سپس اکسید تنگستن به‌طور مؤثری بر روی آن بارگذاری شده است. نوآوری اصلی این تحقیق در ایجاد سطح فعال و در دسترس برای بارگذاری مناسب W_3O_{10} از طریق عامل‌دار کردن LECA با گروه‌های OH می‌باشد که باعث افزایش کارایی کاتالیست در فرآیند تولید بیودیزل می‌شود. استفاده از ترکیب مواد معدنی متخلخل و اکسید تنگستن به‌عنوان کاتالیست، مزیت‌هایی مانند پراکندگی خوب فاز فعال و بهبود سطح فعال برای واکنش‌های کاتالیستی به‌ویژه در تولید بیودیزل را به همراه دارد. برای ارزیابی دقیق ساختار و ویژگی‌های این کاتالیست، از تکنیک‌های پیشرفته‌ای همچون XRD، FESEM، FTIR، TEM و BET-BJH بهره‌برداری شده است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهند که کاتالیست $\text{W}_3\text{O}_{10}\text{-LECA@OH}$ با عملکرد عالی، در دماهای نسبتاً پایین و در شرایط بهینه، تبدیل بالای 91% در تولید بیودیزل را ارائه می‌دهد.

¹ Free fatty acids

2- آزمایشات

1-1- مواد استفاده شده برای سنتز کاتالیست و انجام تست‌های فرایندی

برای سنتز کاتالیست از لیکای تهیه شده از شرکت ایران لیکا استفاده شد لیکا ابتدا آسیاب شد و سپس از الک شماره 200 رد شد، مواد رد شده از بعنوان ساپورت استفاده شد. همچنین از هیدروکسید سدیم تهیه شده از شرکت مرک، اتانول تهیه شده از شرکت مرک و $H_3PW_{12}O_{40}$ تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج استفاده شد. برای انجام تست‌های فرایندی از اولئیک اسید تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج، متانول، اتانول و ان-هگزان تهیه شده از شرکت مرک استفاده شد.

2-2- روش سنتز کاتالیست کاتالیست W_3O_{10} -LECA@OH (لیکای عاملدار - اکسید تنگستن)

برای سنتز کاتالیست کاتالیست W_3O_{10} -LECA@OH از LECA (لیکا) بعنوان پایه‌ی کاتالیست، هیدروکسید سدیم بعنوان عاملدار کننده، اتانول بعنوان حلال و $H_3PW_{12}O_{40}$ بعنوان پیش ماده اکسید تنگستن استفاده شد. همانگونه که در شکل 1-الف) نشان داده شده است برای عاملدار کردن لیکا ابتدا محلول 2 مولار هیدروکسید سدیم با حل کردن 8 گرم هیدروکسید سدیم در 100 میلی لیتر آب دو بار تقطیر تهیه شد و سپس لیکا به آن اضافه شد و مخلوط تحت رفلکس در دمای $80^\circ C$ بمدت 8 ساعت قرار گرفت. سپس محلول با استفاده از کاغذ صافی و بوسیله آب دیونیزه شستشو داده شد، شستشو تا جایی ادامه داده شد که محلول رد شده از کاغذ صافی به pH خنثی برسد. سپس ماده جامد در آون معمولی در دمای $110^\circ C$ بمدت 24 ساعت خشک شد. این ماده LECA@OH (لیکای عاملدار) نامید شد. در مرحله بعد، مطابق شکل 1-ب) $H_3PW_{12}O_{40}$ در اتانول ریخته شد و توسط همزن مغناطیسی بمدت یک ساعت همزده شد. سپس LECA@OH بعنوان پایه اضافه شد و بار دیگر مخلوط توسط همزن مغناطیسی بمدت یک ساعت همزده شد. بمنظور تبخیر حلال مخلوط در معرض هوای محیط بمدت 24 ساعت قرار داده شد. سپس مواد جامد باقیمانده در آون معمولی در دمای $110^\circ C$ بمدت 24 ساعت خشک شد. این ماده W_3O_{10} -LECA@OH (لیکای عاملدار - اکسید تنگستن) نامید شد.

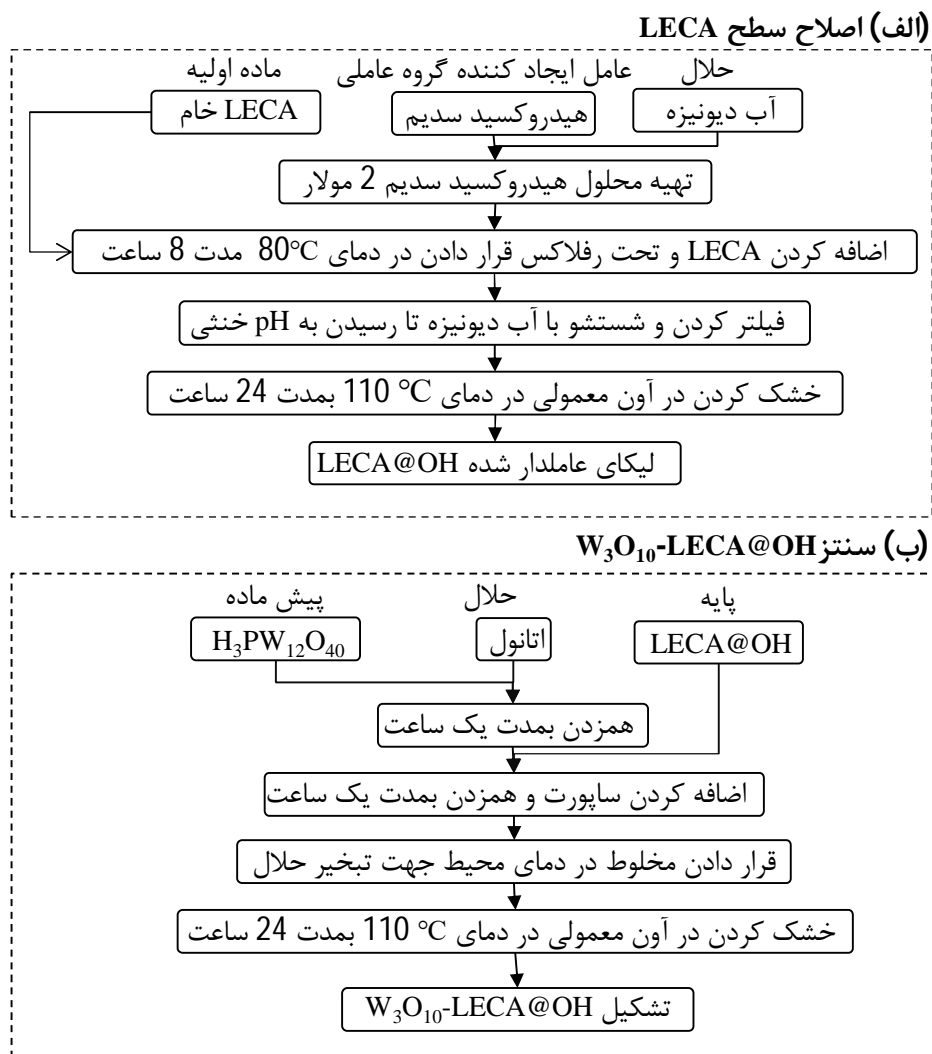
2-3- روش انجام آزمایش تولید بیودیزل

یک اتوکلاو 50 میلی لیتری برای فرآیند تولید بیودیزل، که شامل ترکیب روغن اسید اولئیک، متانول و کاتالیزور شد. واکنش در اتوکلاو با استفاده از یک هیتر استیرر که مجهز به مکانیسم تنظیم دما بود انجام شد. بارگذاری کاتالیست 3 درصد وزنی، با نسبت مولی متانول به روغن در 20:1 استفاده شد. واکنش در دمای $95^\circ C$ انجام شد. پس از گذشت 1 ساعت، فرآیند متوقف و راکتور سرد شد. سپس مخلوط حاصل به بخش‌های کاتالیزور و مایع مجزا شد. بخش کاتالیزور با استفاده از محلول 40 میلی لیتری متشکل از 50 درصد حجمی/حجمی 1-هگزانول و متانول استخراج شد. کاتالیزور از طریق کاغذ صافی بازایی شد. سپس کاتالیزور شسته شده و در آون در دمای $110^\circ C$ به مدت یک روز خشک شد تا دوباره قابل استفاده باشد. بخش مایع نیز، به مدت 0/5 ساعت تا دمای $60^\circ C$ حرارت داده شد تا متانول تبخیر شود. پس از این، 3 میلی لیتر آب دو بار تقطیر به مخلوط اضافه شد و سپس به مدت 10 دقیقه به هم زده شد. این مخلوط به مدت 10 دقیقه با سرعت 4000 دور در دقیقه سانتریفیوژ شد و کل فرآیند یک بار دیگر تکرار شد. این منجر به تشکیل دو فاز مجزا شد: فاز بالایی حاوی بیودیزل و اسید اولئیک واکنش نداده همراه با مقداری متانول باقیمانده بود، در حالی که فاز پایینی شامل آب و متانول باقی مانده بود. برای جداسازی فاز بالایی، از سرنگ

استفاده شد و مجدداً در دمای $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ گرم شد تا متانول تبخیر شود. بازده بیودیزل از طریق روش تیتراسیون با استفاده از KOH یک مولار برای ارزیابی تبدیل اسیدهای چرب آزاد (FFAs) تعیین شد. مقادیر اسیدی مواد اولیه و بیودیزل تولید شده بر اساس استانداردهای EN 14104، همانطور که در معادلات 1 و 2 به تفصیل شرح داده شده است، ارزیابی شد. Ac_2 به عدد اسید نهایی روغن اشاره دارد، در حالی که Ac_1 عدد اسید اولیه آن را نشان می دهد.

$$\text{Acid value, mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}} = \frac{(56.1056 \text{ gKOH/mole}) \times 0.1 (\text{moleKOH/L}) \times V_{\text{KOH}}}{\text{g}_{\text{oil}}} \quad (1)$$

$$\text{Conversion, x\%} = \frac{Ac_2 - Ac_1}{Ac_1} \times 100 \quad (2)$$



شکل 1- روش سنتز (الف) - لیکای عاملدار LECA@OH و (ب) - W_3O_{10} -LECA@OH

2-4- دستگاه‌ها و روش‌های بکار رفته برای تعیین مشخصات کاتالیست

آنالیز XRD، با استفاده از تابش اشعه ایکس با $\text{Cu K}\alpha$ ، برای بررسی درجه تبلور، شفافیت، و تنظیمات فاز در محدوده دوتای 10-80 درجه استفاده شد. برای تعیین عناصر تشکیل دهنده ماده لیکا، از آنالیز XRF توسط دستگاه طیف

سنجی فلورسانس اشعه ایکس ساخت شرکت فیلیپس هلند استفاده شد. جهت اطلاع از حضور گروه‌های عاملی از آنالیز FTIR توسط دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادن قرمز توسط دستگاه Perkin Elemer آمریکا بهره گرفته شد. تکنیک میکروسکوپ FESEM، با استفاده از ابزار TESCAN BRNO-Mira3 LMU، برای تجزیه و تحلیل مورفولوژی و توپوگرافی نانوکاتالیست پوشش دهنده نقشه (VEGA II) EDX-dot، (TESCAN) برای شناسایی اجزای موجود در سطح کاتالیزور به کار گرفته شد. شناسایی و موقعیت منافذ ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (ابزار FEI، Talos TEM، جمهوری چک) تعیین شد. ابعاد سیستم منافذ، مانند سطح ویژه، توزیع اندازه منافذ، و حجم منافذ نانومواد، با استفاده از ایزوترم‌های جذب و دفع N_2 با رویکردهای Chrome Chem BET 3000 و BET- BJH ارزیابی شدند. تجزیه و تحلیل Micrometrics 2910 TPD- NH_3 برای تعیین مقدار، غلظت و قدرت محل‌های اسیدی مورد استفاده قرار گرفت.

3- نتایج و بحث

3-1- آنالیز و مشخصه یابی LECA و LECA@OH

3-1-1- آنالیز XRF

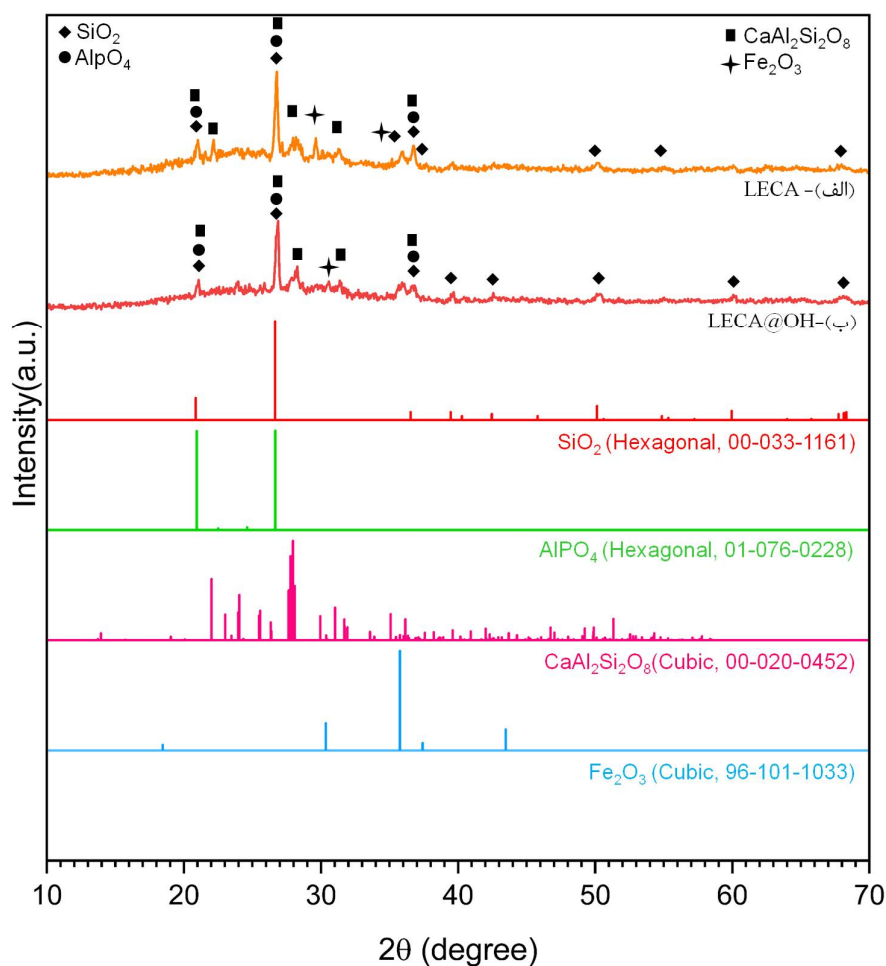
از آنالیز XRF برای بررسی عناصر موجود در لیکا استفاده شد که در جدول 2 ارائه شده است. طبق نتایج این آنالیز این ماده عمدتاً از عناصر سیلیس و آلومینیوم تشکیل شده است. مقدار عناصر آهن، منیزیم، کلسیم نیز قابل ذکر است. نتایج این آنالیز، کمک می‌کند که تحلیل نتایج آنالیز XRD بدرستی انجام شود.

جدول 1- آنالیز XRF ماده LECA

عناصر	درصد (%)
L.O.I	1.31
Na_2O	1.507
MgO	3.503
Al_2O_3	16.003
SiO_2	61.048
P_2O_5	0.194
SO_3	0.468
Cl	0.075
K_2O	3.6
CaO	4.961
TiO_2	0.602
MnO	0.121
Fe_2O_3	6.394
Cu	0.006
Ni	0.01
Zn	0.008
Sr	0.091
Zr	0.013
As	0.005
Ba	0.072
Cr	0.012

3-1-2- آنالیز XRD

الگوهای XRD برای دو ماده LECA و LECA@OH در شکل 2 نشان داده شده است که فازهای آن‌ها را به تصویر می‌کشد. با مقایسه این الگوها با JCPDS مشخص شد که دو نمونه، فازهای زیر را نشان می‌دهند: اکسید سیلیسیوم (SiO₂:00-033-1161)، فسفات آلومینیوم شش‌وجهی (AlPO₄:01-076-0228)، کلسیم آلومینو سیلیکات منوکلینک (CaAl₂Si₂O₈.4H₂O:00-020-0452) و مگنتیت مکعبی (Fe₂O₃:96-101-1033). مقایسه دقیق بین شکل 2 (الف) و (ب) نشان می‌دهد که فرآیند اصلاح منجر به افزایش قابل توجهی در شدت پیک‌ها شده است. این افزایش را می‌توان به حذف مؤثر فازهای آمورف و همچنین افزایش رشد بلور در نتیجه اصلاح LECA توسط KOH نسبت داد. تحلیل XRD خواهد قانع‌کننده‌ای از تغییرات ساختاری که در طول اصلاح این مواد رخ داده است، ارائه می‌دهد و کارایی روش اصلاح با KOH در بهینه‌سازی ترکیب فازی و بلورینگی را مورد تأکید قرار می‌دهد.

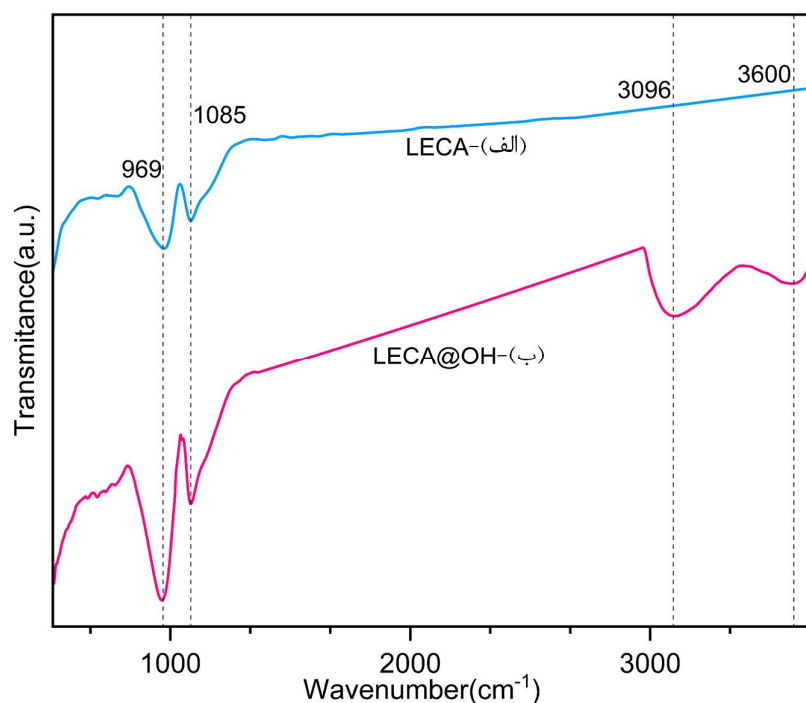


شکل 2- آنالیز XRD نمونه‌های LECA (الف) و LECA@OH (ب)

3-1-3- آنالیز FTIR

به منظور شناخت بهتر ساختار شیمیایی LECA و LECA@OH آنالیز FTIR انجام شد که در شکل 3 نشان داده شده است. نتایج این آنالیز نشان می‌دهد که هر دو ماده در عددهای موجی 969 و 1085 cm⁻¹ پیک نشان داده‌اند که

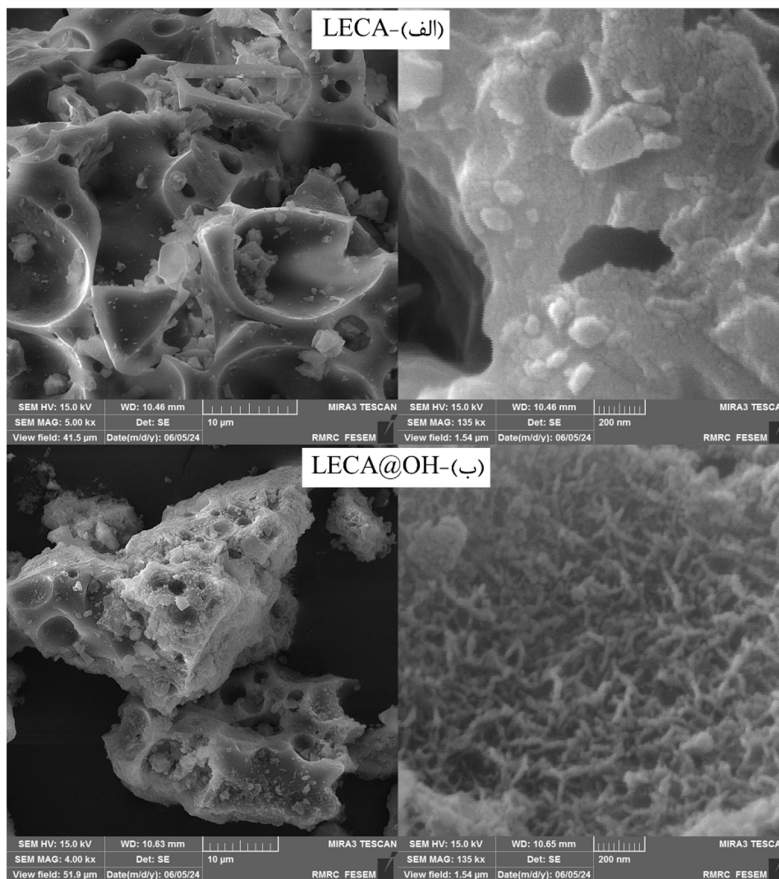
بترتیب نشان دهنده‌ی حضور سیلیکات‌ها و پیوند Si-O-Si می‌باشند، شدت این پیک‌ها در LECA@OH (شکل 3-ب)) افزایش یافته است که نشان می‌دهد مقدار سیلیکات‌ها و اکسید سیلیسیوم در اثر اصلاح با NaOH افزایش یافته است این نتیجه با نتیجه XRD مطابقت دارد زیرا در فرایند اصلاح مقداری از ناخالصی‌ها از بین رفته‌اند. بعلاوه شکل 3-ب) دو پیک جدید در 3096 و 3600 cm^{-1} را نشان می‌دهد که پیک پهن ایجاد شده در 3096 cm^{-1} نشان حضور گروه‌های هیدروکسیل برای روی سطح LECA@OH می‌باشد، و می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح سطح با موفقیت انجام شده است. همچنین پیک ایجاد شده در 3600 cm^{-1} نشان دهنده پیوند Al-O-OH می‌باشد. حضور گروه‌های OH روی سطح کاتالیست باعث می‌شود پیوند قوی‌تری با WO_3 در مراحل سنتز LECA@OH@WO_3 ایجاد شود.



شکل 3- آنالیز FTIR نمونه‌های LECA (الف) و LECA@OH (ب)

4-1-3 آنالیز FESEM

به منظور ارزیابی ساختاری و هندسی LECA و LECA@OH از این دو نمونه آنالیز FESEM گرفته شد. شکل 4 (الف) و (ب) نشان می‌دهد که هر دو ماده ساختاری متخلخل دارند که باعث می‌شود سطح در دسترس کاتالیست بیشتر باشد. مقایسه شکل 4 (الف) و (ب) نشان می‌دهد که اصلاح سطح بخوبی انجام شده است. در نتیجه LECA@OH می‌تواند بخوبی با WO_3 پیوند برقرار کند. همچنین شکل 4 (ب) در مقیاس 200 nm نشان می‌دهد که سطح بصورت رشته رشته در آمده است که بیانگر افزایش سطح در دسترس می‌باشد و انتظار می‌رود LECA@OH به راحتی با WO_3 پیوند برقرار کند.

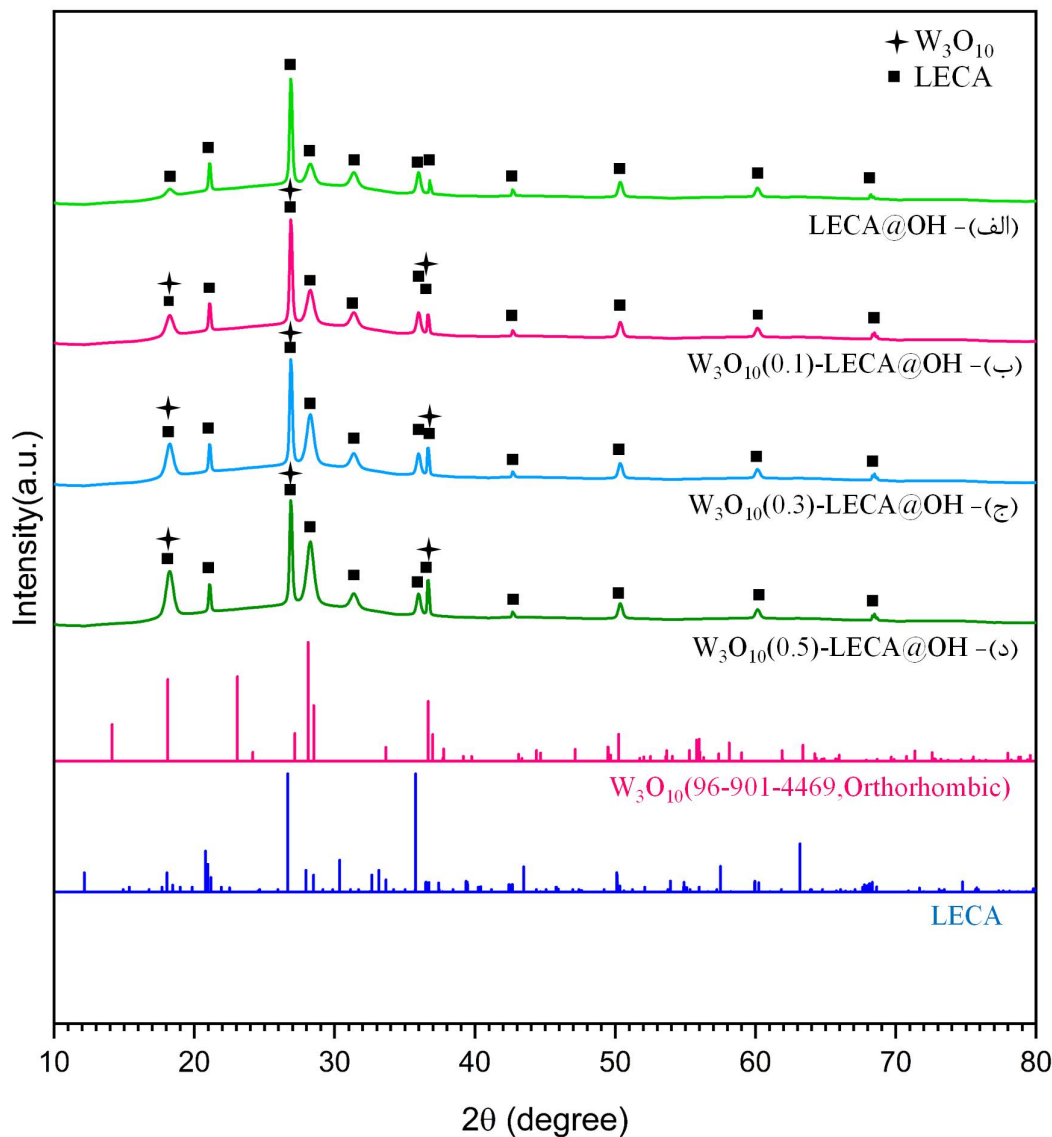


شکل 4- آنالیز FESEM نمونه‌های (الف) LECA و (ب) LECA@OH

3-2- آنالیز و مشخصه‌یابی W_3O_{10} -LECA@OH

3-2-1 آنالیز XRD

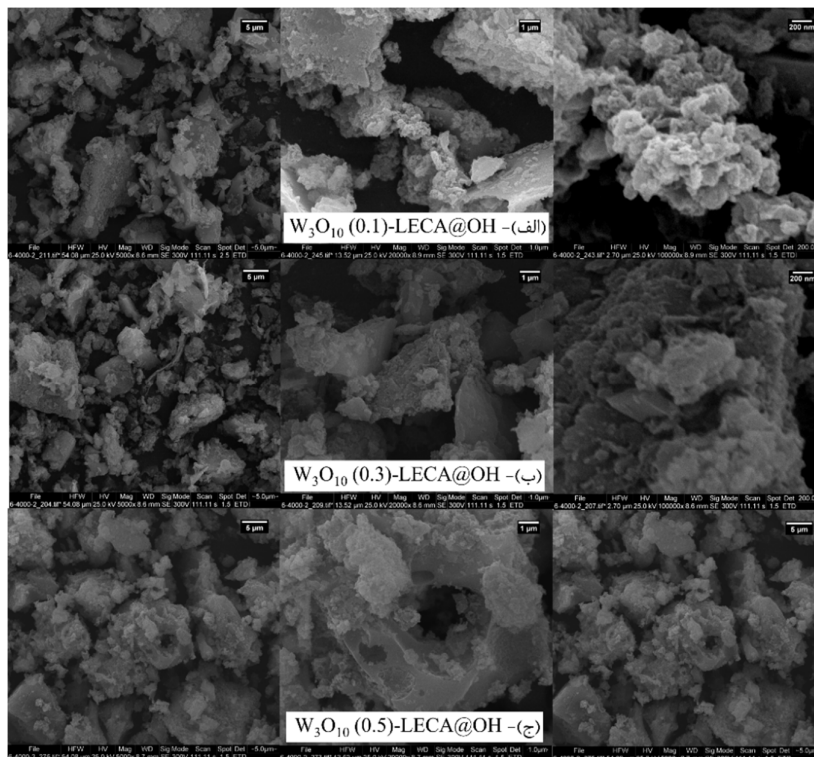
الگوهای XRD برای دو کاتالیست‌های LECA@OH، $W_3O_{10}(0.1)$ -LECA@OH، $W_3O_{10}(0.3)$ -LECA@OH و $W_3O_{10}(0.5)$ -LECA@OH در شکل 5 نشان داده شده است که فازهای آن‌ها را به تصویر می‌کشد. با مقایسه این الگوها با JCPDS مشخص شد که هر چهار نمونه، شامل LECA است. در شکل 5 (ب) تا (د) فاز مربوط به W_3O_{10} با کد مرجع 96-901-4469 مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار W_3O_{10} از شدت پیک‌های مرتبط با LECA کاسته شده است که به این معنی است که سهم W_3O_{10} در کاتالیست افزایش یافته است. حضور W_3O_{10} باعث افزایش قدرت اسیدی کاتالیست و افزایش قدرت اسیدی کاتالیست باعث تولید بیودیزل می‌شود [10]. البته باید توجه داشت که حضور بیش از اندازه W_3O_{10} باعث تجمع و از دست رفتن سایت‌های اسیدی می‌شود.



شکل 5- آنالیز XRD نمونه های (الف) LECA@OH، (ب) $W_3O_{10}(0.1)$ -LECA@OH، (ج) $W_3O_{10}(0.3)$ -LECA@OH و (د) $W_3O_{10}(0.5)$ -LECA@OH

3-2-2- آنالیز FESEM

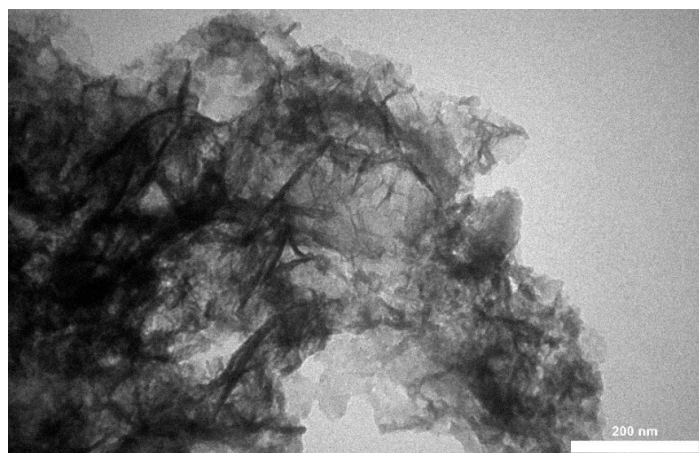
جهت بررسی هندسه سطح، شکل ظاهری و وضعیت حفره ها از کاتالیست های $W_3O_{10}(0.1)$ -LECA@OH، $W_3O_{10}(0.3)$ -LECA@OH و $W_3O_{10}(0.5)$ -LECA@OH آنالیز FESEM گرفته شد که نتایج آن در شکل 6 ارائه شده است. در هر سه کاتالیست سطح خارجی بخوبی با W_3O_{10} پوشش داده شده است. مقایسه شکل 6 (ب) با شکل 6 (الف) و (ج) نشان می دهد که کاتالیست $W_3O_{10}(0.3)$ -LECA@OH به طور یکنواخت تری با W_3O_{10} پوشش داده شده است و همچنین کلوخگی کمتری نسبت به دو کاتالیست دیگر دارد که همین ویژگی ها باعث می شود سطح در دسترس کاتالیست و در نتیجه سایت های اسیدی در دسترس در این کاتالیست بیشتر باشد.



شکل 6- آنالیز FESEM نمونه های (الف) $W_3O_{10}(0.1)-LECA@OH-$ ، (ب) $W_3O_{10}(0.3)-LECA@OH-$ و (ج) $W_3O_{10}(0.5)-LECA@OH-$

3-2-3- آنالیز TEM

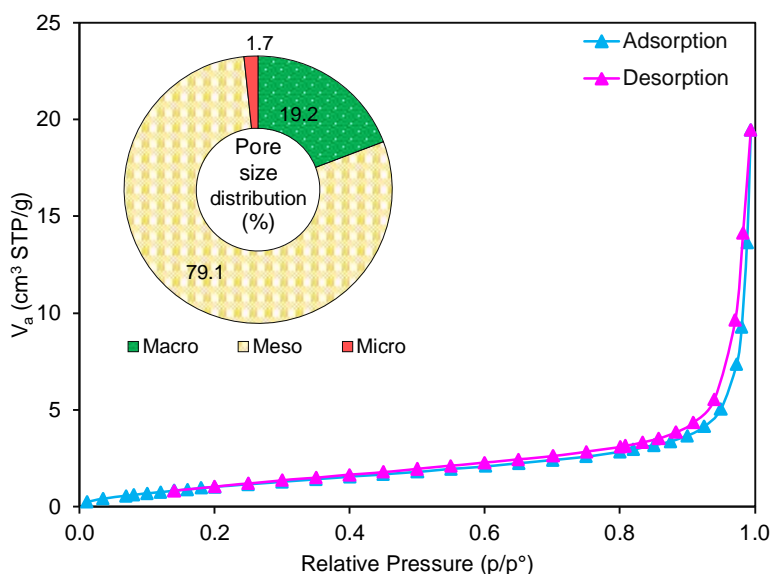
بمنظور بررسی بیشتر سطح، از کاتالیست $(0.3)W_3O_{10}-LECA@OH-$ آنالیز TEM گرفته شد که در شکل 7 ارائه شده است. نقاط تیره تر W_3O_{10} را نشان می دهد. تصویر TEM نشان می دهد که W_3O_{10} با حالت مکان های رشته رشته ای مانند $LECA@OH-$ بخوبی واکنش داده است. قابل ذکر است که $LECA$ در اثر عاملدار شدن بوسیله $NaOH$ بصورت رشته رشته در آمده بود که در شکل 4 نشان داده شد. همچنین W_3O_{10} بطور یکنواختی بر روی $LECA@OH-$ قرار گرفته است، در نتایج تمام سطح آن مکان های فعالی برای انجام واکنش استریفیکاسیون خواهد بود.



شکل 7- آنالیز TEM کاتالیست $(0.3)W_3O_{10}-LECA@OH-$

3-2-4- آنالیز BET-BJH

یکی از مهم‌ترین عوامل موثر بر واکنش تولید بیویزل با استفاده از استریفیکاسیون، سطح و توزیع اندازه منافذ کاتالیزور است. این پارامترها ضروری هستند زیرا دیدگاه‌هایی را در مورد دسترسی مکان‌های اسیدی روی سطح کاتالیزور ارائه می‌دهند که مستقیماً بر عملکرد کاتالیستی آن تأثیر می‌گذارد. لذا از کاتالیست $(0.3)W_3O_{10}-LECA@OH$ آنالیز BET-BJH گرفته شد که نتایج آن در شکل 8 و جدول 2 ارائه شده است. نتایج این آنالیز نشان می‌دهد که مساحت سطح ویژه $4/71 \text{ cm}^2/\text{g}$ بوده و حجم کل حفرات $0/0256 \text{ cm}^3/\text{g}$ می‌باشد که حدود $79/1\%$ آن مزو حفرات و $19/2\%$ آن ماکرو حفرات است. این نتایج نشان می‌دهد که این کاتالیست عمدتاً از مزو و ماکرو حفرات تشکیل شده است. وجود مزو و ماکرو حفرات باعث ورود و خروج آسانتر مولکول‌ها به داخل حفرات می‌شود و در نتیجه سرعت نفوذ و انتقال جرم افزایش می‌یابد. همچنین قطر متوسط حفرات $9/6 \text{ nm}$ بوده که از اندازه‌ی مولکول‌های واکنش دهنده و محصول در واکنش تولید بیودیول بسیار بزرگتر است، در نتیجه دسترسی به سایت‌های اسیدی مستقر در حفرات به راحتی انجام می‌شود.



شکل 8- آنالیز BET-BJH کاتالیست $(0.3)W_3O_{10}-LECA@OH$

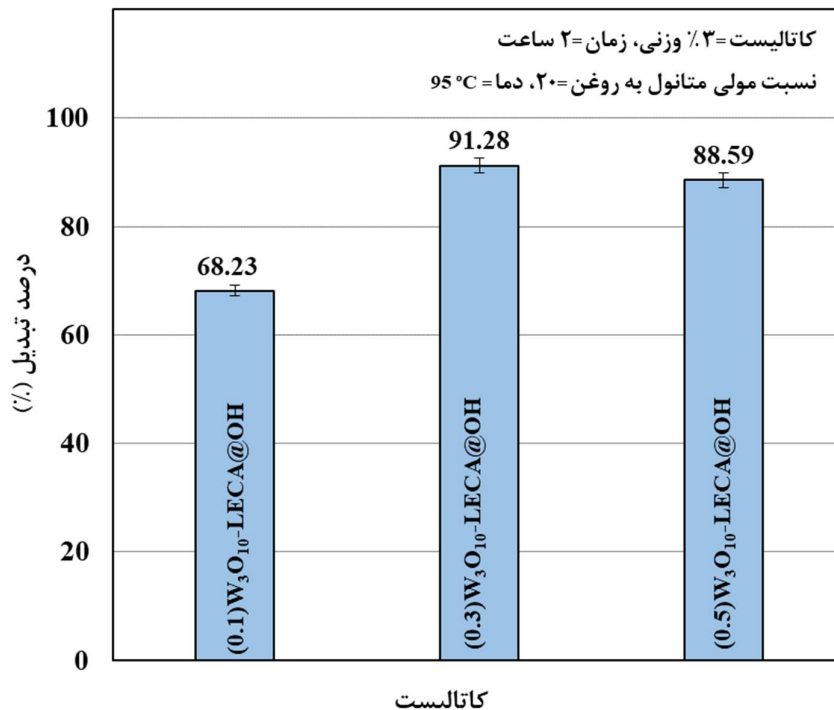
جدول 2- مساحت سطح، حجم و قطر حفرات کاتالیست $W_3O_{10}(0.3)-LECA@OH$

متوسط قطر حفرات (nm)	حجم کل حفرات (cm^3/g)	مساحت سطح ویژه (m^2/g)
9/6	0/0256	4/71

3-3- ارزیابی کاتالیست در فرایند تولید بیودیول

شکل 9 عملکرد کاتالیزوری همه کاتالیزورهای سنتز شده را در شرایط 3% درصد وزنی کاتالیست، نسبت مول متانول به روغن 20، و دمای واکنش 95°C و زمان 2 ساعت. میزان تبدیل مشاهده شده برای کاتالیزورها به شرح زیر است: $68/23$ درصد برای $W_3O_{10}(0.1)-LECA@OH$ ، $91/28$ درصد برای $W_3O_{10}(0.3)-LECA@OH$ و $88/59$ درصد برای $W_3O_{10}(0.5)-LECA@OH$. این نتایج به خوبی با یافته‌ها و نتایج آنالیزهای BET-BJH، FESEM و TEM همخوانی دارد. زیرا بهترین نتیجه مربوط به $(0.3)W_3O_{10}-LECA@OH$ می‌باشد که W_3O_{10} بطور یکنواخت بر روی

آن پراکنده شده است و همچنین میزان W_3O_{10} در آن نسبت $W_3O_{10}(0.1)-LECA@OH$ بیشتر بوده است در نتیجه سایت‌های اسیدی در دسترس بیشتر بوده است. با افزایش مقدار اکسید تنگستن میزان تبدیل کاهش یافته است زیرا کلوخه شدن رخ داده است.



شکل 9- عملکرد کاتالیست‌ها در فرایند تولید بیودیزل

4- نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که کاتالیست $W_3O_{10}-LECA@OH$ به دلیل ویژگی‌های ساختاری و سطحی مطلوب، عملکرد بسیار خوبی در فرایند تولید بیودیزل دارد. عاملدار کردن LECA با گروه‌های OH و بارگذاری فاز فعال W_3O_{10} موجب افزایش سطح فعال و بهبود پراکندگی فاز فعال شده است. این کاتالیست در شرایط بهینه فرایندی توانست به بازده تبدیل 91/28 درصد دست یابد که نشان‌دهنده پتانسیل بالای آن برای استفاده در صنعت تولید بیودیزل است. با توجه به نتایج به دست آمده، کاتالیست $W_3O_{10}(0.3)-LECA@OH$ می‌تواند به عنوان یک گزینه امیدوارکننده برای تولید بیودیزل با بازده بالا و هزینه‌های پایین‌تر مورد استفاده قرار گیرد.

5- منابع

- [1] E. Bekhradinassab, A. Tavakoli, M. Haghghi, and M. Shabani, "Catalytic biofuel production over 3D macro-structured cheese-like Mn-promoted TiO_2 isotype: Mn-catalyzed microwave-combustion design," *Energy Conversion and Management*, vol. 251, pp. 114916 2022.
- [2] E. Bekhradinassab, M. Haghghi, A. Tavakoli, and M. Shabani, "Mn-Fe catalyzed microwave combustion-plasma hybrid synthesis of 2D chips-like Mn-Fe boosted TiO_2 architecture self-assembled of nano-walled honeycomb-like super-macroporous: Green fuel generation," *Energy Conversion and Management*, vol. 270, pp. 116178, 2022.

- [3] I. E. yaakouby, A. Borji, O. Ettalibi, J. Kouar, Y. Abouliatim, M. Hlaibi, and N. Kamil, "One-pot conversion *Allium sativum* peels into a cost-effective carbon-based heterogeneous acid catalyst for renewable biodiesel production using palm oil refining by-products," *Energy Conversion and Management*, vol. 327, pp. 119551, 2025.
- [4] L. Macheli, M. E. Malefane, and L. L. Jewell, "Waste-derived calcium oxide catalysts in biodiesel production: Exploring various waste sources, deactivation challenges, and improvement strategies ", *Bioresource Technology Reports*, vol. 29, pp. 102021, 2025.
- [5] R. Shokrani, M. Haghighi, and M. Mohammadpour, "Influence of ultrasound irradiation power on surface design of CaO nanoparticles over secondary carbon-templated meso designed ZSM-5 for biofuel production from vegetable oil," *Fuel*, vol. 323, pp. 124387, 2022.
- [6] B. Ebadinezhad, M. Haghighi, and H. Zeinalzadeh, "Carbon-templated meso-design of nanostructured CeAPSO-34 for biodiesel production from free fatty acid and waste oil," *Renewable Energy*, vol. 195, pp. 716-733, 2022.
- [7] I. Ghasemi, M. Haghighi, E. Bekhradinassab, and A. Ebrahimi, "Ultrasound-assisted dispersion of bifunctional CaO-ZrO₂ nanocatalyst over acidified kaolin for production of biodiesel from waste cooking oil," *Renewable Energy*, vol. 225, pp. 120287, 2024.
- [8] S. Sohrabi and F. Akhlaghian, "Light expanded clay aggregate (LECA) as a support for TiO₂, Fe/TiO₂, and Cu/TiO₂ nanocrystalline photocatalysts: a comparative study on the structure, morphology, and activity," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 13, no. 10, pp. 1785-1796, 2016.
- [9] Z. Vesali, M. Zare, and S. Sabbaghi, "Applicability assessment of LECA and α -Fe₂O₃@LECA for removing nitrate from drinking water," *Desalination and Water Treatment*, vol. 316, pp. 408-418, 2023.
- [10] E. Bekhradinassab, M. Haghighi, and M. Shabani, "A review on acidic metal oxide-based materials towards heterogeneous catalytic biodiesel production via esterification process," *Fuel*, vol. 379, pp. 1, 2025.