



## Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2082068.2035



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

## Sustainable Biodiesel Production via Functionalized Kaolin Catalysis: Performance and Mechanistic Insights

Mohammad Amin Dashad<sup>1</sup>, Ensie Bekhradinassab<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran.

Received: 26 Dec 2025 Accepted: 13 Feb 2026

### Abstract

This study investigates the catalytic performance of raw kaolin and alkaline-modified kaolin (m-kaolin) as low-cost solid acid catalysts for biodiesel production via the esterification. The modification process, involving alkaline leaching with 2M NaOH, resulted in a delaminated and mesoporous structure with enhanced surface area (6.8 m<sup>2</sup>/g) and high acid density (521.1 μmol NH<sub>3</sub>/g). Under optimized conditions (100 °C, 3 wt.% catalyst, 20:1 methanol-to-oil ratio, and 3 hours), the conversion efficiency increased from 81.97% for raw kaolin to 88.34% for m-kaolin. Kinetic studies confirmed that both catalysts follow pseudo-first-order kinetics, with the apparent rate constant ( $K_{app}$ ) increasing from 0.097 h<sup>-1</sup> (raw kaolin) to 0.127 h<sup>-1</sup> (m-kaolin). A reaction mechanism following the Eley-Rideal model was proposed, emphasizing the role of the enhanced acidic sites and mesoporous framework. These results underscore the potential of modified kaolin as a highly efficient catalyst that bridges the gap between natural minerals and engineered catalysts.

**Keyword:** Alkaline-modified kaolin, Oleic Acid, Esterification, Heterogeneous Catalyst, Reaction Mechanism.

\* en.bkhradinassab@bkatu.ac.ir

### Please Cite This Article Using:

Dashad, M.A., Bekhradinassab, E., "Sustainable Biodiesel Production via Functionalized Kaolin Catalysis: Performance and Mechanistic Insights", Journal of Farayandno – Vol. 20 – No. 92, pp. 5-16, In Persian, (2026).



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2082068.2035



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

## تولید پایدار بیودیزل از طریق کاتالیست کائولین اصلاح شده: عملکرد و مکانیسم

محمد امین داشاد<sup>1</sup>، انسیه بخردی نسب<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، بهبهان

<sup>2</sup> استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، بهبهان

دریافت: 1404/10/05 پذیرش: 1404/11/24

### چکیده

این مطالعه به ارزیابی عملکرد کاتالیزوری کائولین خام و کائولین اصلاح شده (m-kaolin) در تولید بیودیزل از طریق واکنش استریفیکاسیون می‌پردازد. فرآیند اصلاح با استفاده از NaOH دو مولار انجام شد که منجر به ایجاد ساختاری لایه‌ای و مزومتخلخل با سطح ویژه ( $6/8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) و چگالی سایت‌های اسیدی ( $521/1 \mu\text{mol}/\text{g}$ ) گردید. در شرایط بهینه واکنش (دمای  $100^\circ\text{C}$ ، 3 درصد وزنی کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن 20:1 و زمان 3 ساعت)، بازده تبدیل از 81/97% برای کائولین خام به 88/34% برای m-kaolin افزایش یافت. هر دو کاتالیست از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول تبعیت کردند. ثابت سرعت ظاهری واکنش ( $K_{app}$ ) از  $0/097 \text{ h}^{-1}$  برای کائولین خام به  $0/127 \text{ h}^{-1}$  برای نمونه‌ی اصلاح شده ارتقاء یافت. مکانیسم پیشنهادی برای واکنش مدل الی-ریدل بود که در آن، نقش سایت‌های اسیدی و ساختار مزومتخلخل کاتالیزور مورد تأکید قرار گرفت.

**کلمات کلیدی:** کائولین اصلاح شده قلیایی، اسید اولئیک، استریفیکاسیون، کاتالیست ناهمگن، مکانیسم واکنش

\* en.bkhradinassab@bkatu.ac.ir

## 1- مقدمه

استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن در سنتز بیودیزل، مزایای قابل توجهی از جمله بازیابی و قابلیت استفاده مجدد کارآمد و همچنین مشخصه‌های سبتر را ارائه می‌دهد و از محدودیت‌های سیستم‌های کاتالیستی همگن فراتر می‌رود [1]. تمایل تحقیقاتی رو به رشدی برای استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن به عنوان جایگزین کاتالیست‌های همگن وجود دارد [2]. کائولین، یک ماده معدنی غیرفلزی طبیعی است که عمدتاً از کانی‌های رسی گروه کائولینیت تشکیل شده و عمدتاً با ساختار لایه‌ای سیلیکاتی کائولینیت  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$  شناخته می‌شود [3, 4]. در پژوهشی، عملکرد کاتالیستی نانوساختارهای هیبریدی  $CaO-ZrO_2$  تثبیت شده بر روی کائولین عامل‌دار شده اسیدی برای سنتز تک‌ظرفی بیودیزل از روغن پسماند پخت‌وپز از طریق واکنش‌های هم‌زمان استری‌سازی-ترانس‌استری‌سازی مورد ارزیابی قرار گرفت [5]. در پژوهش دیگری، تولید بیودیزل از ترانس‌استری‌سازی روغن‌های نباتی در متانول اضافی با استفاده از کاتالیست تهیه شده از خاک کائولین کم‌هزینه انجام شد. این کاتالیست ناهمگن مؤثر، ابتدا از طریق دهیدروکسیلاسیون کائولین طبیعی در دمای 800 درجه سانتی‌گراد به مدت 10 ساعت و سپس فعال‌سازی هیدروترمالی با NaOH در دمای 90 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت و در نهایت تکلیس مجدد در دمای 500 درجه سانتی‌گراد به مدت 6 ساعت تهیه شد. بازده تبدیل روغن سویا و روغن نخل به بیودیزل بر روی کاتالیست‌های تهیه شده، در شرایط بهینه به ترتیب به  $3/0 \pm 97$  درصد و  $3/7 \pm 95/4$  درصد رسید [6]. ژئولیت Y با نسبت Si/Al برابر 1:3، با استفاده از کائولین عراقی تهیه و به عنوان کاتالیست در واکنش استری‌سازی اسید اولئیک آزمایش شد. شرایط بهینه واکنش در دمای 70 درجه سانتی‌گراد، بار کاتالیست 5 درصد وزنی و نسبت مولی اتانول به اسید اولئیک 1:6 مشاهده شد. میزان تبدیل اسید اولئیک با استفاده از ژئولیت تهیه شده از کائولین پس از 60 دقیقه 85% بود، در حالی که این مقدار برای نمونه تجاری ژئولیت HY، 76% بود. این یافته‌ها نشان داد که ژئولیت Y با نسبت Si/Al پایین، کاتالیست مناسبی برای استری‌سازی است که در تضاد با دیدگاه رایج در مورد نامناسب بودن ژئولیت‌ها به طور کلی برای چنین کاربردهایی است [7]. در ادامه پتانسیل اثبات شده کائولین به عنوان بستر کاتالیستی، پیشرفت‌های اخیر بر تنظیم ویژگی‌های آن برای بهبود عملکرد متمرکز شده است. یک نمونه بارز، توسعه یک کاتالیست ناهمگن نوین و مقرون‌به‌صرفه از طریق آغشته‌سازی کائولین با کربنات پتاسیم ( $K_2CO_3$ ) است. این روش مکان‌های بازی بسیار فعالی ایجاد کرد که در آن بارگذاری بهینه 20 درصد وزنی  $K_2CO_3$ ، کاتالیستی به‌دست داد که بازده بیودیزل  $1/2 \pm 95/3$  درصد از روغن آفتاب‌گردان را در شرایط ملایم (65 درجه سانتی‌گراد، 4 ساعت) محقق می‌کند و قابلیت استفاده مجدد عالی را در طول پنج چرخه با حداقل کاهش فعالیت نشان می‌دهد [8]. در حالی که مطالعات پیشین عمدتاً بر کارایی کائولین خام یا بسترهای سنتز شده شیمیایی بسیار پیچیده متمرکز بوده‌اند، تأثیر لایه‌برداری قلیایی کنترل شده بر فعالیت کاتالیستی ذاتی کائولین، هنوز به‌طور کامل بررسی نشده است. این مطالعه با هدف پر کردن این شکاف، با مقایسه عملکرد کائولین خام با یک نسخه اصلاح شده (m-kaolin) از طریق یک فرآیند شستشوی قلیایی ساده شده تهیه شده است، انجام می‌شود. هدف اصلی، ارزیابی چگونگی تأثیر لایه‌زدایی ساختاری و افزایش تخلخل مزو بر واکنش استری‌سازی اسید اولئیک است. با تجزیه و تحلیل سیستماتیک سینتیک و مکانیسم‌های واکنش هر دو ماده، این پژوهش درک جامعی از چگونگی تأثیر اصلاحات کم‌هزینه در افزایش قابل توجه سرعت کاتالیستی و بازده تبدیل کانی‌های رسی طبیعی برای تولید پایدار بیودیزل ارائه می‌دهد.

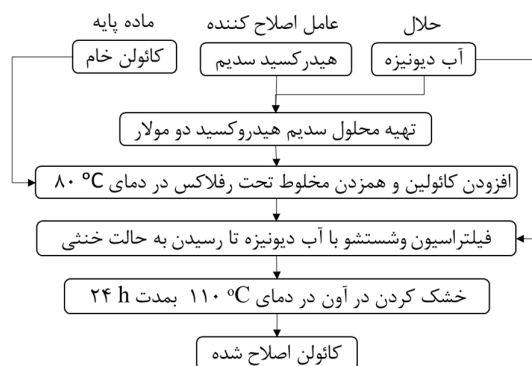
## 2- آزمایش‌ها

### 2-1- مواد استفاده شده برای سنتز کاتالیست و انجام تست‌های فرایندی

کائولین خام (اندازه ذرات  $> 5$  میکرومتر) از معدن زونوز (ایران) به دست آمد. سدیم هیدروکسید (جرم مولکولی  $40 \text{ g/mole}$ ، خلوص (EMSURE®) از سیگما آلدریج خریداری شد. اسید اولئیک با عدد اسیدی  $217 \text{ mg KOH/g}$  از سیگما-آلدریج تهیه گردید. متانول (چگالی  $= 791 \text{ kg/m}^3$ ، جرم مولکولی  $= 32/4 \text{ g/mole}$  و خلوص  $99/8$  درصد) نیز از سیگما-آلدریج تأمین شد.

### 2-2- روش سنتز کاتالیست کائولن اصلاح شده

اصلاح کائولین خام از طریق فرآیند لایه‌لایه شدن شیمیایی با استفاده از روش شویش قلیایی انجام شد (شکل 1). دلیل انتخاب غلظت دو مولار الگوبرداری از تحقیقات مشابه انجام شده بر روی خاک‌های مشابه دیگر مانند لیکا بود که ساختار آلومینوسیلیکاتی داشتند [1, 9]. در ابتدا، محلول 2 مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) با حل کردن قرص‌های NaOH در آب دیونیزه (DIW) تهیه گردید. سپس کائولین خام به محلول اضافه شد. سوسپانسیون حاصل تحت فرآیند رفلکس در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت 4 ساعت و تحت همزدن مداوم قرار گرفت تا تعامل یکنواخت بین یون‌های هیدروکسیل و فضاهای بین لایه‌ای کائولینیت تضمین شود. پس از انجام تیمار، بخش جامد با فیلتراسیون جدا شده و بارها با آب دیونیزه شستشو داده شد تا pH خنثی حاصل گردد و اطمینان از حذف باز باقیمانده فراهم آید. در نهایت، کائولین تیمار شده (m-kaolin) به مدت 24 ساعت در آن در دمای  $110^\circ\text{C}$  خشک شد.



شکل 1- روش سنتز کائولن اصلاح شده

### 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  $100^\circ\text{C}$  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 بازیابی شد. سپس کاتالیزور شسته شده و در آن در دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت یک روز خشک شد تا دوباره قابل استفاده باشد. بخش مایع نیز، به مدت 0/5 ساعت تا دمای  $60^\circ\text{C}$  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  $60^{\circ}\text{C}$  گرم شد تا متانول تبخیر شود. بازه 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.  $\text{Ac}_2$  به عدد اسید نهایی روغن اشاره دارد، در حالی که  $\text{Ac}_1$  عدد اسید اولیه آن را نشان می دهد.

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

$$\text{Conversion, x\%} = \frac{\text{Ac}_2 - \text{Ac}_1}{\text{Ac}_1} \times 100 \quad (2)$$

#### 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  $2\theta = 10-80^{\circ}\text{C}$  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 مادان 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 EDX-dot برای شناسایی اجزای موجود در سطح کاتالیزور به کار گرفته شد. ابعاد سیستم منافذ، مانند سطح ویژه، توزیع اندازه منافذ، و حجم منافذ نانومواد، با استفاده از ایزوترم‌های جذب و دفع  $\text{N}_2$  با رویکردهای Chrome Chem BET 3000 و BET-BJH ارزیابی شدند. تجزیه و تحلیل Micrometrics 2910 TPD-NH<sub>3</sub> برای تعیین مقدار، غلظت و قدرت محل‌های اسیدی مورد استفاده قرار گرفت.

#### 3- نتایج و بحث

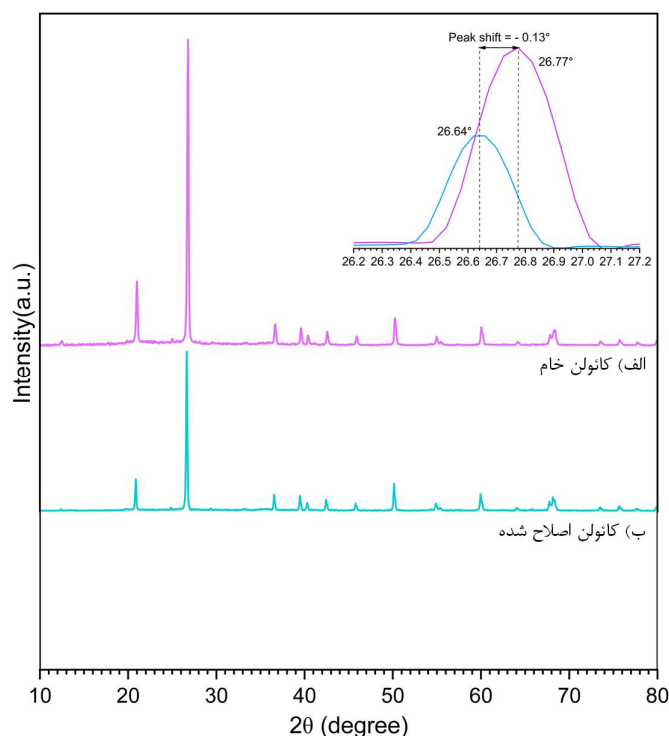
##### 3-1- آنالیز و مشخصه یابی Kaolin و m-Kaolin

###### 3-1-1 آنالیز XRD

فازهای بلوری و یکپارچگی ساختاری نمونه‌ها با استفاده از پراش اشعه ایکس مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل 2). زوایای پراش ثبت شده  $2\theta$  برای کائولین خام عبارت بودند از: 42/53-40/36-39/55-36/64-26/77-20/97-79/82  $^{\circ}\text{C}$  -77/66 -75/62 -73/45 -68/34 -67/73 -64/06 -59/98 -54/93 -50/21 -45/87

این پیک‌ها مشخصه ساختار کانی کائولینیت هستند که شدیدترین پیک در  $26/77^{\circ}\text{C}$  معمولاً با صفحه (1 0 1) کائولینیت یا ناخالصی‌های کوارتز هم‌پوشان مرتبط است تحلیل مقایسه‌ای بین کائولین خام و کائولین تیمار شده (m-kaolin) یک جابجایی سیستماتیک پیک‌ها به سمت زوایای پایین‌تر در کل طیف پراش را نشان می‌دهد. در حالی که تصویر کوچک داخل شکل بر روی بازتاب شدیدترین پیک متمرکز است این جابجایی به سمت پایین برای تمام

صفحات شناسایی شده یکسان است. این جابجایی نشان می‌دهد که تیمار NaOH صرفاً بر سطح تأثیر نگذاشته، بلکه باعث یک انبساط شبکه‌ای یکنواخت شده است. نفوذ کاتیون‌های  $\text{Na}^+$  و لایه‌های آب پوشی همراه آن‌ها به داخل فواصل بین لایه‌ای، فشاری ایجاد می‌کند که بر پیوندهای هیدروژنی نگه‌دارنده ورق‌های آلومینوسیلیکات غلبه کرده و باعث جدایی صفحات می‌شود. علاوه بر این، کاهش کلی در شدت پیک‌ها و کمی پهن‌شدگی بازتاب‌ها در الگوی کائولین تیمار شده، حاکی از کاهش اندازه حوزه بلوری و یک گذار موفق به سوی ساختاری با درجه لایه‌لایه‌شدگی و جدایش بیشتر است. این تکامل ساختاری، کارآیی فرآیند رفلکس با محلول هیدروکسید سدیم 2 مولار در اصلاح معماری خاک رس برای افزایش واکنش‌پذیری را تأیید می‌کند.



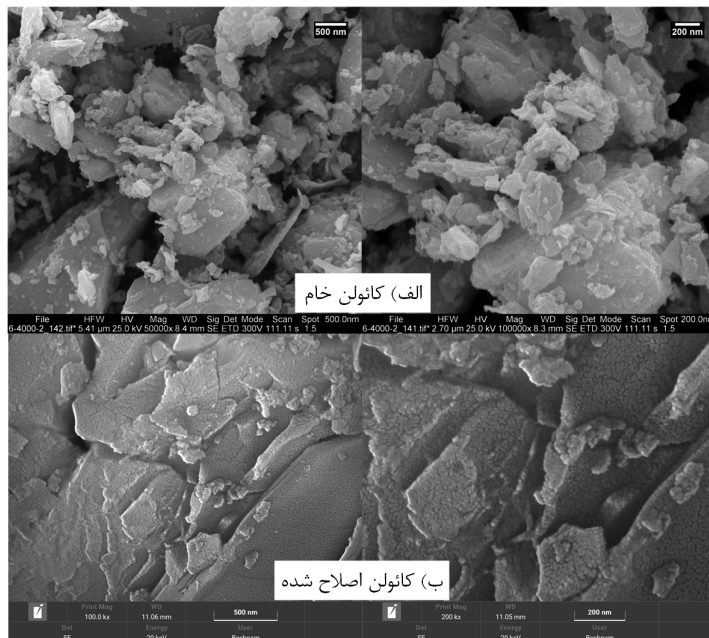
شکل 2- آنالیز XRD نمونه‌های (الف) - کائولن و (ب) - کائولن اصلاح شده

### 3-1-2- آنالیز FESEM

ریخت‌شناسی سطح و تغییرات ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد تحلیل قرار گرفت (شکل 3). تصاویر میکروسکوپ FESEM نشان‌دهنده یک تغییر بنیادی در توپوگرافی کائولین هستند: کائولین خام: تصاویر، ریخت‌شناسی بسیار متراکم و کتابی را نشان می‌دهند که با صفحات شش‌ضلعی ضخیم و به صورت سفت‌وسخت روی هم انباشته شده، مشخص می‌شود. ذرات به صورت کلوخه‌های بزرگ با حداقل سطح در معرض دید بین لایه‌های مجزا ظاهر شده‌اند.

کائولین اصلاح شده (m-kaolin): در مقابل، نمونه‌های m-kaolin درجه قابل توجهی از لایه‌لایه‌شدگی و جدایش صفحات را نشان می‌دهند. توده‌های قبلی ضخیم به نانوصفات نازک‌تر و مجزا با لبه‌های قابل مشاهده بیشتر تبدیل شده‌اند. تیمار قلیایی به طور مؤثری لایه‌ها را از هم باز کرده و منجر به ساختاری متخلخل‌تر و بی‌نظم‌تر شده است.

این تغییر ریخت‌شناسی همسو با یافته‌های XRD است و تأیید می‌کند که فرآیند رفلکس در محلول 2 مولار NaOH به‌طور مؤثری موجب لایه‌لایه شدن ساختار کائولین شده است که این امر برای کاربردهای نیازمند واکنش‌پذیری سطحی بالا بسیار سودمند است.



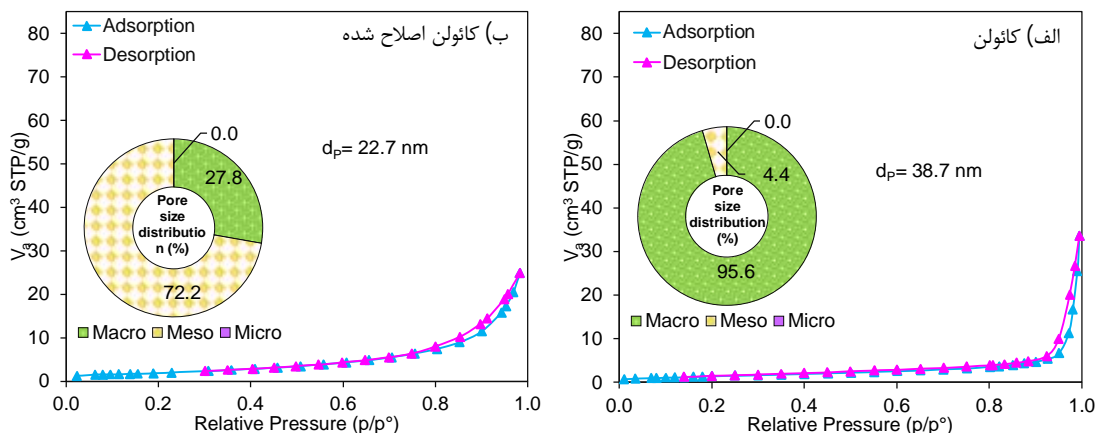
شکل 3- آنالیز FESEM نمونه‌های (الف) - کائولین خام و (ب) - کائولین اصلاح شده

### 3-1-3- آنالیز BET-BJH

تحول بافتی نمونه‌ها با استفاده از ایزوترم‌های جذب- و اجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌ها بر اساس روش BJH مورد بررسی قرار گرفت که نشان‌دهنده تغییر ساختاری قابل توجه پس از تیمار قلیایی بود (شکل 4). هر دو نمونه کائولین خام و تیمار شده (m-kaolin)، ایزوترم نوع IV با حلقه‌های هیستریزس نوع H3 را نشان دادند که مشخصه ساختارهای مزوحفره‌ای متشکل از ذرات صفحه‌ای شکل است.

مساحت سطح ویژه (BET) از  $5/38 \text{ m}^2/\text{g}$  برای کائولین خام به  $6/8 \text{ m}^2/\text{g}$  برای کائولین تیمار شده افزایش یافت که نشان می‌دهد تیمار شیمیایی، سطوح فعال جدیدی را از طریق لایه‌لایه شدن صفحات خاک رس آشکار کرده است. همچنین تغییر چشمگیری در معماری حفره‌ها مشاهده شد؛ کائولین خام عمدتاً دارای ماکرو حفرات ( $95/6$  درصد) با میانگین قطر حفره  $38/7 \text{ nm}$  بود، در حالی که اصلاح کائولین منجر به ایجاد یک چارچوب مزوحفره‌ای شد و سهم مزوحفره‌ها تا  $72/2$  درصد افزایش و قطر متوسط حفرات تا  $22/7 \text{ nm}$  کاهش یافت.

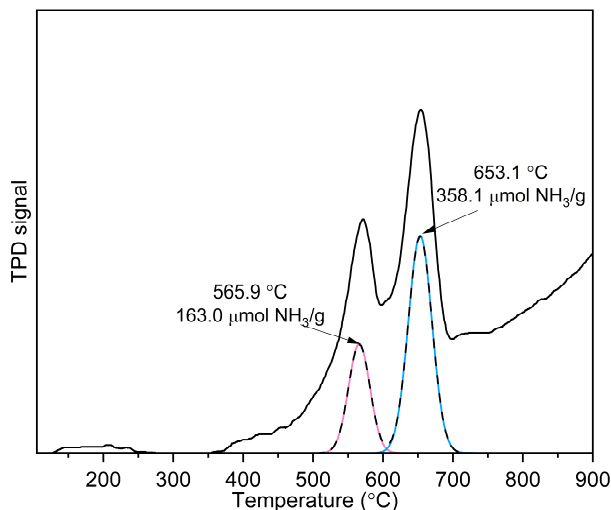
بر اساس داده‌های نمودار t و روش BJH، هر دو نمونه کاملاً بدون حفره‌های ریز (میکرو حفره) باقی ماندند که تأیید می‌کند اصلاح ساختاری منحصراً در مقیاس‌های مزو و ماکرو رخ داده است. ساختار عمدتاً مزوحفره‌ای کائولین تیمار شده، به‌ویژه برای سنتز کاتالیزوری بیودیزل از مواد اولیه حجیم مانند اسید اولئیک، بسیار مطلوب است. با توجه به اینکه اندازه مولکولی اسید اولئیک تقریباً 1 تا 2 نانومتر است، کانال‌های حفره‌ای به‌مراتب بزرگ‌تر از واکنش‌دهنده بوده و به‌طور مؤثری مانع فضایی و محدودیت‌های نفوذ داخلی را حذف می‌کند و در نتیجه انتقال جرم سریع را تسهیل کرده و بازده کاتالیزوری کلی را افزایش می‌دهد.



شکل 4- آنالیز BET-BJH نمونه‌های (الف)- کائولن خام و (ب) - کائولن اصلاح شده

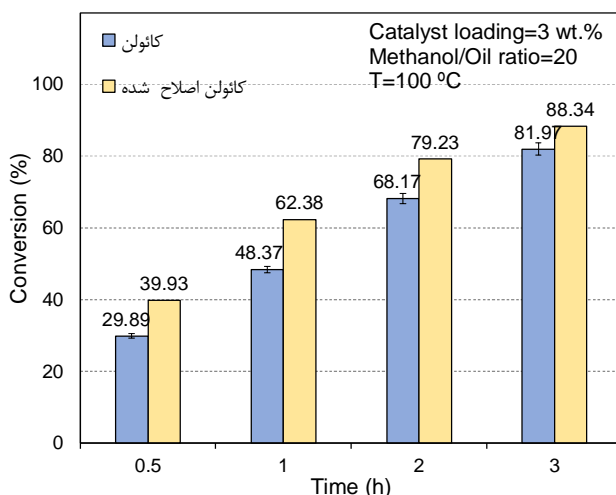
### 3-1-4 آنالیز TPD-NH<sub>3</sub>

اسیدیته سطحی کائولن-اصلاح شده (m-kaolin) با استفاده از روش تجزیه دمایی برنامه‌ریزی شده آمونیاک-NH<sub>3</sub> (TPD) کمی‌سازی شد. پروفیل TPD و همچنین تفکیک (دیکانولوشن) قله‌های واجذب مربوطه در شکل 5 ارائه شده‌اند. واجذب آمونیاک در دماهای نسبتاً بالا رخ می‌دهد که نشان‌دهنده حضور سایت‌های اسیدی قوی است. پروفیل به دو قله مجزا تفکیک شد. قله اول با مرکزیت 565/9 °C و چگالی اسیدی 163 μmol NH<sub>3</sub>/g مربوط به سایت‌های اسیدی قوی است. قله دوم شدیدتر، در 653/1 °C با چگالی اسیدی بالاتر به میزان 358/1 μmol NH<sub>3</sub>/g معرف سایت‌های اسیدی بسیار قوی می‌باشد. اسیدیته کل کائولین اصلاح شده حاصل جمع نواحی زیر این دو قله است که غلظت بالایی از سایت‌های اسیدی را عمدتاً در محدوده قوی نشان می‌دهد. وجود چنین قله‌های واجذب در دماهای بالا حاکی از آن است که تیمار با NaOH و اصلاح ساختاری متعاقب آن، سایت‌های فعال پایدار ایجاد کرده است که برای پیش‌بردن واکنش‌های کاتالیستی دشواری مانند استری‌سازی ضروری هستند. قابل ذکر است که فرآیند اصلاح قلیایی باعث نمایان شدن گروه‌های هیدروکسیل در لبه‌ها و سطوح داخلی صفحات شده که در ترکیب با ساختار آلومینوسیلیکاتی، سایت‌های اسیدی با پایداری حرارتی بالا ایجاد کرده‌اند.


 شکل 5- آنالیز TPD-NH<sub>3</sub> کائولن اصلاح شده

### 3-2- ارزیابی کاتالیست در فرایند تولید بیودیزل

شکل 6 تأثیر زمان واکنش را بر تبدیل کاتالیزوری اسید چرب آزاد به متیل استرهای اسیدهای چرب (FAMES) با استفاده از هر دو کاتالیست کائولین خام و کائولین اصلاح شده نشان می‌دهد. شرایط آزمایشگاهی در حالت بهینه ثابت نگه داشته شد: دمای واکنش  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، نسبت مولی متانول به روغن 20 به 1 و مقدار کاتالیست 3 درصد وزنی. داده‌ها نشان‌دهنده همبستگی مستقیم بین زمان واکنش و بازده تبدیل برای هر دو کاتالیست است. برای کاتالیست کائولین خام، درصدهای تبدیل در زمان‌های 0.5، 1، 2 و 3 ساعت به ترتیب 29/89، 48/37، 68/17 و 81/97 درصد بود. در مقایسه، کاتالیست m-kaolin در تمام بازه‌های زمانی فعالیت کاتالیزوری به‌طور قابل توجهی بالاتری نشان داد و به مقادیر تبدیل 39/93، 62/38، 79/23 و 88/34 درصد در همان دوره‌های زمانی دست یافت. این روند نشان می‌دهد که اصلاح کائولین به‌طور مؤثری عملکرد کاتالیزوری آن را بهبود بخشیده است. این رفتار نشان می‌دهد که کاتالیست اصلاح شده، مکان‌های فعال بیشتر یا دسترسی بهتری برای واکنش‌دهنده‌ها فراهم می‌کند که منجر به نزدیک شدن سریع‌تر به تعادل شیمیایی تحت شرایط مشخص شده می‌شود.



شکل 6- عملکرد کاتالیست‌ها در فرایند تولید بیودیزل

در این پژوهش، رفتار سینتیکی واکنش با استفاده از هر دو کاتالیست کائولین خام و کائولین اصلاح شده مورد ارزیابی قرار گرفت. واکنش در مجموعه‌ای از شرایط ثابت شامل دمای  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، مقدار کاتالیست 3 درصد وزنی و نسبت مولی متانول به روغن 20 به 1 انجام شد. مدل سینتیکی به‌کار گرفته شده در این تحقیق بر پایه مفروضات زیر استوار است: (الف) خوراک مورد استفاده از اسیدهای چرب تشکیل شده و مسیر اصلی واکنش، استری‌سازی است.

(ب) با توجه به مقدار مولی بسیار زیاد الکل، واکنش به‌عنوان یک واکنش برگشت‌ناپذیر درجه یک در نظر گرفته می‌شود.

(پ) برای حذف محدودیت‌های انتقال جرم، از سرعت همزدن بالا استفاده شد که امکان به‌کارگیری یک مدل سینتیکی نیمه-همگن را فراهم می‌کند.

(ت) از آنجا که الکل در مقادیر مولی اضافی وجود دارد، غلظت آن (متانول) در طول واکنش ثابت در نظر گرفته می‌شود.

معادله سرعت واکنش به صورت زیر بیان می‌شود:

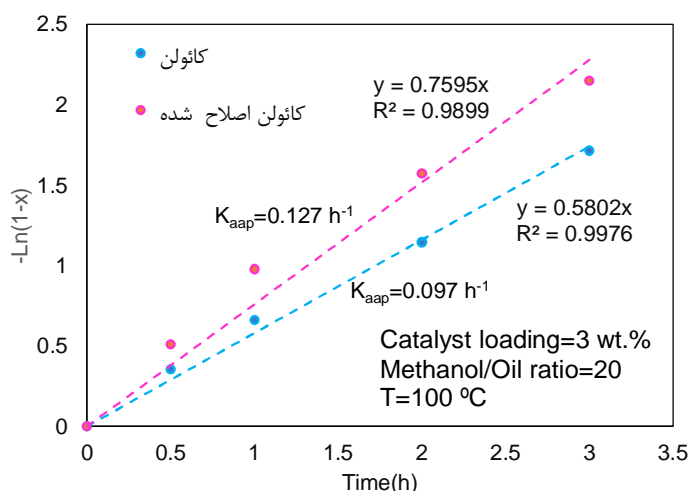
$$-r_{FFA} = K_{app} C_{FFA} C_{Methanol} \quad (3)$$

$$C_{Methanol} > C_{FFA} \rightarrow -r_{FFA} = -\frac{dC_{FFA}}{dt} = K' C_{FFA} \quad (4)$$

$$-\ln \frac{C_{FFA}}{C_{FFA}^0} = -\ln(1 - X) = K' t \quad (5)$$

$$K_{app} = K' / C_{Methanol} \quad (6)$$

با این حال، با فرض ثابت بودن غلظت متانول (معادله 4)، معادله سرعت را می‌توان ساده‌سازی کرد در واقع ثابت سرعت ظاهری و غلظت متانول با هم ادغام شده و  $K'$  ثابت جدید سرعت واکنش می‌شود. نتایج مطالعه سینتیکی در شکل 7 نمایش داده شده‌است. بر اساس برازش خطی داده‌های تجربی، واکنش از سینتیک شبه-درجه اول پیروی می‌کند که با ضریب تعیین خطی بالا ( $R^2 > 0.98$ ) در شکل 7 تأیید می‌شود. مقادیر ثابت سرعت ظاهری  $K_{app}$  از شیب نمودارها ( $K'$ ) مطابق معادله 6 محاسبه گردید. مقادیر محاسبه‌شده برای  $K_{app}$  در دمای  $100^\circ\text{C}$ ، برای کاتالیست کائولین خام  $0/097 \text{ h}^{-1}$  و برای کاتالیست کائولین اصلاح شده  $0/127 \text{ h}^{-1}$  به دست آمد. این افزایش در ثابت سرعت برای کاتالیست کائولین اصلاح شده، کارایی کاتالیستی برتر در تسریع فرآیند استری‌سازی در مقایسه با پیش‌ماده اصلاح‌نشده تأیید می‌کند.

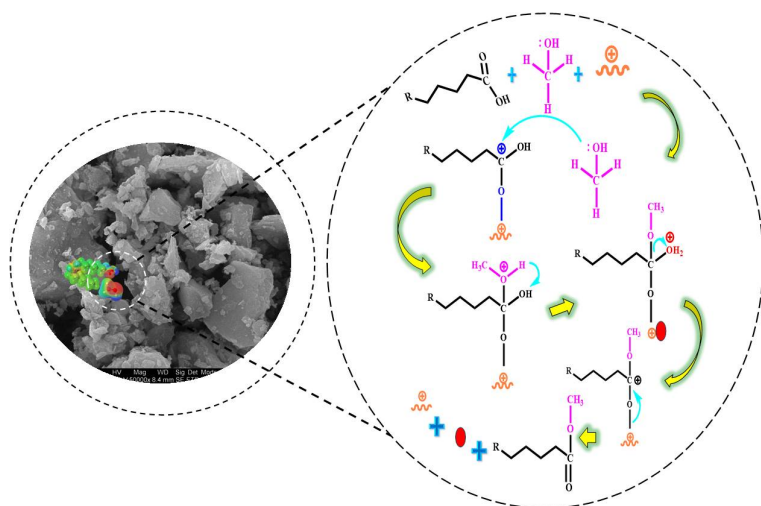


شکل 7- ارزیابی و مقایسه سینتیکی کائولین خام و کائولین اصلاح شده

### 3-3- مکانیسم واکنش تولید بیودیزل بر روی کاتالیست کائولین خام

فرآیند تولید بیودیزل از متانول و اسیدهای چرب آزاد با استفاده از یک کاتالیست ناهمگن، متشکل از هفت مرحله متوالی مطابق شکل 8 است: 1- نفوذ مولکول‌های اسید چرب آزاد و متانول از طریق لایه مایع خارجی اطراف ذره کاتالیست. 2- نفوذ اسید چرب آزاد و متانول به داخل تخلخل‌های کاتالیست. 3- جذب سطحی اسید چرب آزاد و متانول بر روی سایت‌های فعال سطح کاتالیست. 4- واکنش سطحی بین مولکول‌های جذب‌شده اسید چرب آزاد و متانول و تشکیل بیودیزل و آب. 5- واجذب محصولات بیودیزل و آب از سایت‌های فعال. 6- انتشار بیودیزل و آب از داخل تخلخل‌های کاتالیست به سمت خارج 7- انتقال بیودیزل و آب از اطراف ذره کاتالیست و عبور از لایه مایع

خارجی. در این فرآیند، اسیدهای چرب آزاد (FFA) بر روی سایت‌های با بار مثبت کاتالیست جذب می‌شوند که این امر توسط جفت الکترون‌های اتم اکسیژن گروه کربونیل تسهیل می‌گردد. اسیدیته کاتالیست نیز این جذب را تقویت کرده و اتم کربن کربونیل را الکترون‌دوست‌تر می‌کند. این افزایش حساسیت، حمله نوکلئوفیلی توسط اتم اکسیژن متانول را تسهیل نموده و در نهایت سرعت واکنش استری‌سازی را افزایش می‌دهد. مطابق مکانیسم الی-ریدل (شکل 8)، جفت الکترون‌های اکسیژن کربونیل در اسید اولئیک، جذب آن بر روی سایت‌های بار مثبت کاتالیست را امکان‌پذیر می‌سازد. این جذب سطحی، مولکول را برای حمله توسط متانول غنی از الکترون فعال کرده و منجر به تشکیل یک گونه میانی چهاروجهی می‌شود. این گونه میانی متعاقباً توسط یک مولکول آب ناپایدار شده و در نهایت ترکیب استر متیلی تولید می‌گردد. درک شرایط حاکم بر تولید استر متیلی برای طراحی کاتالیست امری حیاتی است. این مطالعه در مورد مکانیسم واکنش، اهمیت بنیادین وجود سایت‌های اسیدی قوی و تخلخل‌های وسیع را برجسته می‌سازد که به طور قابل توجهی سرعت و بازده واکنش استری‌سازی را افزایش می‌دهند.



شکل 8- مکانیسم واکنش تولید بیودیزل توسط کائولن اصلاح شده

#### 4- نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان می‌دهد که اگرچه کائولین خام دارای فعالیت کاتالیزوری ذاتی برای واکنش استریفیکاسیون اسید اولئیک است، اما عملکرد آن را می‌توان از طریق یک اصلاح قلیایی ساده به میزان قابل توجهی بهبود بخشید. تیمار با محلول 2 مولار NaOH به‌طور مؤثری ریخت‌شناسی متراکم و کتابی شکل کائولین خام را به ساختار لایه‌لایه و مزوحفره‌ای m-kaolin تبدیل کرد و بازده تبدیل را از 81/97 درصد به 88/834 درصد افزایش داد. تحلیل سینتیکی نشان داد که این اصلاح منجر به افزایش چشمگیر در ثابت سرعت ظاهری، از  $0/097 \text{ h}^{-1}$  به  $0/127$  شده، در حالی که رابطه شبه مرتبه اول حفظ گردیده است. این بهبود به افزایش دسترسی به مکان‌های اسیدی قوی و کاهش محدودیت‌های انتقال جرم درون حفره‌های مزوی طراحی شده نسبت داده می‌شود. در نتیجه، m-kaolin به عنوان یک کاتالیست بسیار رقابتی و پایدار ظهور می‌کند که تعادلی برتر بین هزینه، تأثیر محیط زیستی و بازده کاتالیزوری ارائه می‌دهد. این کار ثابت می‌کند که تنظیم جزئی معماری کانی‌های طبیعی می‌تواند

کاتالیست‌های با عملکرد بالا برای صنعت سوخت‌های زیستی به‌دست دهد و جایگزینی اقتصادی برای کاتالیست‌های سنتزی گران‌قیمت بدون قربانی کردن بازده تبدیل قابل توجه فراهم آورد.

## 5- منابع

- [1] E. Bekhradinassab and I. Ghasemi, "Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported lightweight expanded clay aggregate (LECA) via solution combustion: An Innovative and Cost-Effective catalyst for biodiesel generation," *Surfaces and Interfaces*, vol. 66, pp. 106582, 2025.
- [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<sub>2</sub> architecture self-assembled of nano-walled honeycomb-like super-macroporous: Green fuel generation," *Energy Conversion and Management*, vol. 270, pp. 116178, 2022.
- [3] X. Wang, Y. Xie, Q. Wang, H. Shang, Z. Hu, J. Ku, and Z. Shen, "Removal and separation of iron and carbon from kaolin: A review," *Powder Technology*, vol. 458, pp. 120939, 2025.
- [4] P.-Y. Chen, M.-L. Lin, and Z. Zheng, "On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China," *Applied Clay Science*, vol. 12, no. 1, pp. 1-25, 1997.
- [5] I. Ghasemi, M. Haghghi, E. Bekhradinassab, and A. Ebrahimi, "Ultrasound-assisted dispersion of bifunctional CaO-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst over acidified kaolin for production of biodiesel from waste cooking oil," *Renewable Energy*, vol. 225, pp. 120287, 2024.
- [6] T. H. Dang, B.-H. Chen, and D.-J. Lee, "Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess methanol," *Bioresource Technology*, vol. 145, pp. 175-181, 2013.
- [7] A. M. Doyle, T. M. Albayati, A. S. Abbas, and Z. T. Alismaeel, "Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin," *Renewable Energy*, vol. 97, pp. 19-23, 2016.
- [8] S. Jalalmanesh, M. Kazemeini, M. H. Rahmani, and M. Zehtab Salmasi, "Biodiesel production from sunflower oil using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> impregnated kaolin novel solid base catalyst," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 98, no. 6, pp. 633-642, 2021.
- [9] E. Bekhradinassab, "Biodiesel Production via Functionalized LECA-Tungsten Oxide (W<sub>3</sub>O<sub>10</sub> - LECA@OH) catalyst," *Farayandno*, vol. 19, no. 88, pp. 19-32, 2025.