

## ترانس استری شدن روغن کلزا برای تولید زیست سوخت در حضور کاتالیزگر Mg-Ca/MCM-41؛ اثر قالب

مهتاب پیروزمند\*، علی رسولی و بهناز نیکزاد کوچنق

گروه شیمی معنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

(تاریخ دریافت: 1399/5/26 تاریخ پذیرش: 1400/2/2)

میان حفره MCM-41 به روش غیر آبگرمایی سنتز و یون‌های منیزیم و کلسیم به دو روش تلقیح مرطوب و روش تبادل یون با قالب روی این بستر میان حفره تثبیت گردیدند. جهت مقایسه، میان حفره‌هایی که فقط دارای منیزیم بودند نیز سنتز شدند. ساختار ترکیب‌های حاصل با پراش اشعه ایکس از پودر و طیف بینی زیرقرمز بررسی گردید. نتایج نشان داد که ساختار میان حفره MCM-41 در نتیجه بارگذاری فلزها حفظ شده است. مقدار کلسیم و منیزیم بارگذاری شده با روش‌های طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس اندازه‌گیری شد. از کاتالیزگرهای سنتز شده در واکنش تولید زیست سوخت از روغن کلزا با متانول استفاده گردید. همچنین اثر قالب موجود در حفره‌ها بر روی کارایی کاتالیزگرها بررسی شد. کاتالیزگر Mg-Ca/MCM-41 حاوی قالب، سنتز شده به روش تبادل یون با قالب، بیشترین کارایی را در ترانس استری شدن روغن کلزا (بهره 88/6 درصد) نشان داد. از آنجا که نیازی به حذف قالب نیست، این کاتالیزگر به صرفه بوده و آلودگی محیط زیست را کاهش می‌دهد.

کلید واژه: ترانس استری شدن، زیست سوخت، روغن کلزا، میان حفره دارای منیزیم-کلسیم

### مقدمه

حذف کرد. اما به دلیل حجیم بودن اغلب مولکول‌های آلی نمی‌توان از بسترهای متداولی نظیر سیلیکا، آلومینا و زئولیت‌ها در این فرایند استفاده نمود. برای دفع این مشکل، در سال‌های اخیر استفاده از بسترهایی با حفره‌های بزرگتر مانند میان حفره‌ها در تهیه زیست-سوخت بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [7]. MCM-41 و SBA-15 از متداول‌ترین میان حفره‌های به‌کار رفته در فرایندهای کاتالیستی هستند و در سال‌های اخیر در فرایند تولید زیست سوخت نیز به‌کار رفته‌اند [8-13]. از آنجا که سنتز این ترکیب‌ها به‌وسیله یک قالب صورت می‌گیرد، برای ایجاد ترکیب حفره‌دار، معمولاً این قالب از ساختار خارج می‌گردد. پس از پژوهش‌های کوباتا در سال 2004 که از میان حفره حاوی قالب آلی، در واکنش نونواگل استفاده نمود [14]، چندین کار پژوهشی در زمینه به‌کارگیری MCM-41 دارای سورفکتانت انجام شد. در واقع سنتیل‌تری متیل‌آمونوم برمید، (CTAB)، که به عنوان قالب برای سنتز میان حفره‌ها به‌کار می‌رود، اکسیژن‌های سطح میان حفره را به صورت  $\text{SiO}^-$  در می‌آورد و باقی‌ماندن آن در حفره‌های میان حفره، خصلت بازی این بسترها را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، میان حفره‌های سیلیسی خالص از نظر الکتریکی خنثی هستند و این امر کاربرد آنها را محدود می‌کند. برای تهیه غربال‌های مولکولی با پتانسیل بالای کاتالیستی، مانند آنچه برای زئولیت‌ها انجام می‌شود، می‌توان ماهیت اسکلت را با وارد کردن هترو اتم‌ها اصلاح کرد. به دو روش می‌توان خصلت بازی را در ساختار میان حفره‌ها وارد نمود: 1- توزیع فلز قلیایی داخل حفره‌ها و 2- عامل‌دار کردن سطح میان حفره با ترکیب‌های دارای آمین‌های انتهایی. چندین پژوهش در سال‌های اخیر بر روی به‌کارگیری دولومیت (کربنات دوتایی منیزیم کلسیم) و اکسید مختلط منیزیم کلسیم در واکنش تهیه زیست-سوخت انجام شده است که نشان می‌دهد ترکیب‌های دارای منیزیم اکسید و کلسیم اکسید در مقایسه با کلسیم اکسید خالص، قدرت بازی بیشتری داشته و اثر هم-افزایی بین منیزیم و کلسیم، ویژگی بازی کاتالیزگر را افزایش می‌دهد [15-17]. با در نظر گرفتن این بررسی‌ها، در این مقاله پژوهشی میان حفره‌های حاوی کلسیم و منیزیم به دو روش تلقیح (که در آن قالب موجود در حفره‌ها حذف می‌شود) و روش تبادل یون با قالب (که قالب حفظ می‌شود)، سنتز و کارایی آن‌ها در واکنش ترانس استری شدن روغن کلزا

نیاز روزافزون جهان به منابع جدید انرژی به‌ویژه در بخش حمل‌ونقل، آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی و پایان‌پذیر بودن آنها از عواملی است که بشر را به تلاش برای دستیابی به سوخت‌های جانشین برای این منابع واداشته است. زیست سوخت که سوخت حاصل از منابع حیوانی و گیاهی قابل تجزیه زیستی است، یکی از گزینه‌های مناسب می‌باشد که استفاده از آن در بسیاری از کشورهای دنیا متداول است و علاوه بر تامین انرژی، باعث کاهش آلودگی‌های زیست محیطی نیز می‌گردد. زیست-سوخت یک سوخت گازوئیلی پاک است که از منابع طبیعی و تجدیدپذیر مانند روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی ساخته می‌شود. در حال حاضر زیست سوخت از طریق ترانس استری شدن روغن‌های گیاهی با یک الکل که بهتر است متانول باشد، در حضور یک کاتالیزگر قلیایی همگن مانند NaOH و KOH تولید می‌شود [1]، زیرا ترانس استری شدن در حضور کاتالیزگرهای بازی سریع‌تر است و در شرایط ملایم‌تری صورت می‌گیرد [2 و 3]. در میان کاتالیزگرهای بازی جامد موجود، کلسیم اکسید فعال‌ترین است اما این ترکیب با اسیدهای چرب آزاد، صابون کلسیم تشکیل و فعالیت کاتالیزگر را کاهش می‌دهد [4]. همچنین، صابون کلسیم از سطح جدا شده و یک محلول کلونیدی صابونی ایجاد می‌کند [5]. علاوه بر این، انحلال کلسیم اکسید در فاز الکی منجر به غیرفعال شدن مکان‌های فعال آن می‌گردد [6]. از آنجا که به‌کارگیری کاتالیزگرهای ناهمگن به دلیل جداسازی آسان‌تر و امکان استفاده مجدد، بر کاتالیزگرهای همگن ارجحیت دارند، در سال‌های اخیر پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه استفاده از این کاتالیزگرها در تولید زیست سوخت صورت گرفته است. بنابراین تثبیت و ناهمگن سازی ترکیب‌های قلیایی بر روی بستر، راه حل مناسبی جهت رفع این مشکل است به‌ویژه که می‌توان گلیسرول را (که به عنوان محصول جانبی در واکنش ترانس استری شدن تری‌گلیسریدها حاصل می‌شود) به طور مستقیم و با خلوص بالا تولید نمود و مرحله شستشو جهت خارج کردن کاتالیزگر همگن را که نیازمند مصرف حجم زیادی آب می‌باشد،

دوباره سانتریفیوژ شد. فاز رویی (زیست سوخت) با سرنگ جدا و با آب داغ (به نسبت حجمی 3 به 1) مخلوط و به هم زده شد تا گلیسرول باقیمانده در آب حل و جدا شود. دوباره، فاز رویی جدا و با افزودن منیزیم سولفات آبیگری شد [18]. پس از صاف کردن مخلوط، مایع حاصل برای شناسایی با طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن جدا شد. جهت اطمینان از درستی نتایج، این واکنش با هر کاتالیزگر سه بار انجام شد. میزان تولید مونومتیل‌استر با طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و با فرمول زیر تعیین گردید [19]:

$$Y = 100 \times (2A_{ME}/3A_{CH_2})$$

## نتایج و بحث

### شناسایی

الگوی پراش پرتو ایکس از پودر. میان حفره‌ها به طور معمول به دو روش آب گرمایی (بلورینه کردن مواد از محلول‌های آبی با دمای بالا در فشار بخار زیاد) و غیرآب گرمایی سنتز می‌گردند. در سنتز غیرآب گرمایی، عدم نیاز به اتوکلاو، سبب سادگی و تسریع واکنش می‌گردد. علاوه بر این، بررسی‌ها نشان داده است که حذف مرحله آب گرمایی در سنتز میان حفره‌ها موجب اصلاح ویژگی‌های ساختاری می‌گردد [20]. در این پژوهش، همه کاتالیزگرهای میان حفره به روش غیرآب گرمایی سنتز شدند.

به طور کلی، الگوی پراش پرتو ایکس میان حفره‌های MCM-41، پیک‌هایی در محدوده  $2\theta$  پایین‌تر از 10 درجه نشان می‌دهد و در زاویه‌های بالاتر از 10، پیک تیزی مشاهده نمی‌شود [21]. شکل 1 الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به میان حفره‌های دوفلزی سنتز شده را نشان می‌دهد. این نمونه‌ها یک پیک قوی مربوط به صفحه (100) در  $2\theta \approx 2$  درجه و چند پیک ضعیف‌تر به ترتیب در زاویه‌های 3/8، 4/1 و 5/5 درجه مربوط به صفحه‌های (110)، (200) و (210) نشان می‌دهند. این امر عدم تغییر ساختار میان حفره پس از وارد کردن یون‌های فلزی را تایید می‌کند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در الگوی مربوط به نمونه سنتز شده به روش تلقیح، از شدت پیک‌های مربوط به زاویه‌های بالاتر کاسته و اندکی پهن‌تر شده‌اند. زیرا در این روش برخلاف روش تبادل یون با قالب، مرحله شستشو ندارد و نمک فلزی به طور کامل روی بستر باقی می‌ماند.

شکل 2 الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزگر [CTA]Mg/MCM-41 را نشان می‌دهد. بر اساس این الگو، پیک شاخص میان حفره MCM-41 در زاویه 2/1 درجه به خوبی قابل مشاهده است. دو پیک نسبتاً پهن با شدت کم هم در زاویه‌های 3/5 و 4/2 درجه دیده می‌شود که نشان می‌دهد ساختار اصلی میان حفره پس از بارگذاری منیزیم حفظ شده است، البته جانشین شدن عنصری به جای Si در روش مستقیم سبب بی‌نظمی گردیده است.

**طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه.** طیف‌سنجی زیرقرمز بهترین روش جهت اثبات وجود قالب (سورفکتانت) می‌باشد. شکل 3 طیف زیرقرمز کاتالیزگرهای Mg-Ca/MCM-41 دارای قالب تهیه شده به روش تبادل یون و Mg-Ca/MCM-41 که قالب داخل حفره‌های آن به روش تکلیس حذف شده است، را نشان می‌دهد. طیف MCM-41 یک

با متانول بررسی شد.

## بخش تجربی

### سنتز MCM-41

میان حفره MCM-41 به روش غیرآب گرمایی و مانند روش گزارش شده در مرجع سنتز شد [10]: 0/998 گرم (2/74 میلی مول) CTAB در 480 میلی‌لیتر محلول آبی 15 میلی‌مولار سدیم هیدروکسید حل و سپس 5 میلی‌لیتر (22/4 میلی‌مول) تترااتیل‌ارتوسیلیکات، (TEOS)، قطره قطره اضافه شد و به مدت 2 ساعت در دمای 80 درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. مخلوط صاف و رسوب سفید با آب مقطر شستشو داده شد تا زمانی که pH محلول زیر صافی به حالت خنثی برسد. نمونه در دمای محیط خشک شد. جهت حذف قالب در برخی نمونه‌ها، مقداری از کاتالیزگر سنتز شده به مدت 6 ساعت در دمای 600 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا سورفکتانت موجود در آن سوزانده شود.

### سنتز [CTA]Mg-Ca/MCM-41 به روش تبادل یون با قالب، (TIE)

20 میلی‌لیتر محلول دارای 0/92 گرم منیزیم نیترات و 0/57 گرم کلسیم استات تهیه و 0/35 گرم از MCM-41 دارای قالب به آن اضافه شد. مخلوط به مدت 3 ساعت در دمای 60 درجه سانتی‌گراد به هم زده شد، سپس مخلوط حاصل صاف و با مقدار بسیار کمی آب مقطر شستشو داده شد.

### سنتز Mg-Ca/MCM-41 به روش تلقیح مرطوب، (WI)

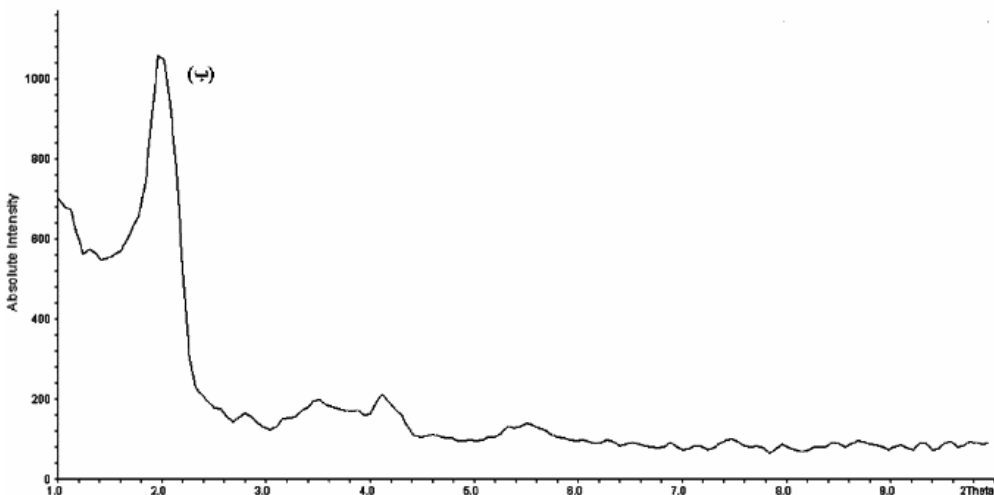
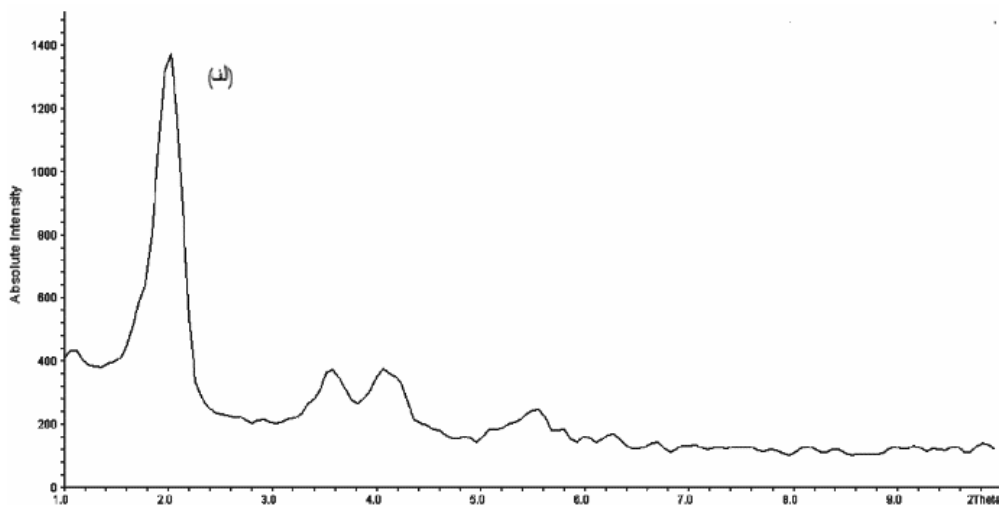
در این روش، ابتدا قالب آلی از حفره‌های MCM-41 با کلسینه کردن حذف و مقدار 0/35 از MCM-41 بدون قالب به دست آمده، به محلول آبی دارای 0/92 گرم منیزیم نیترات و 0/57 گرم کلسیم استات اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت 3 ساعت در دمای 60 درجه سانتی‌گراد به هم زده شد و رسوب حاصل بدون صاف کردن در محیط قرار گرفت تا خشک گردد. کاتالیزگر Mg/MCM-41(WI) نیز به همین روش سنتز شد، با این تفاوت که فقط از محلول آبی منیزیم نیترات استفاده شد.

### سنتز Mg/MCM-41 به روش مستقیم، (DS)

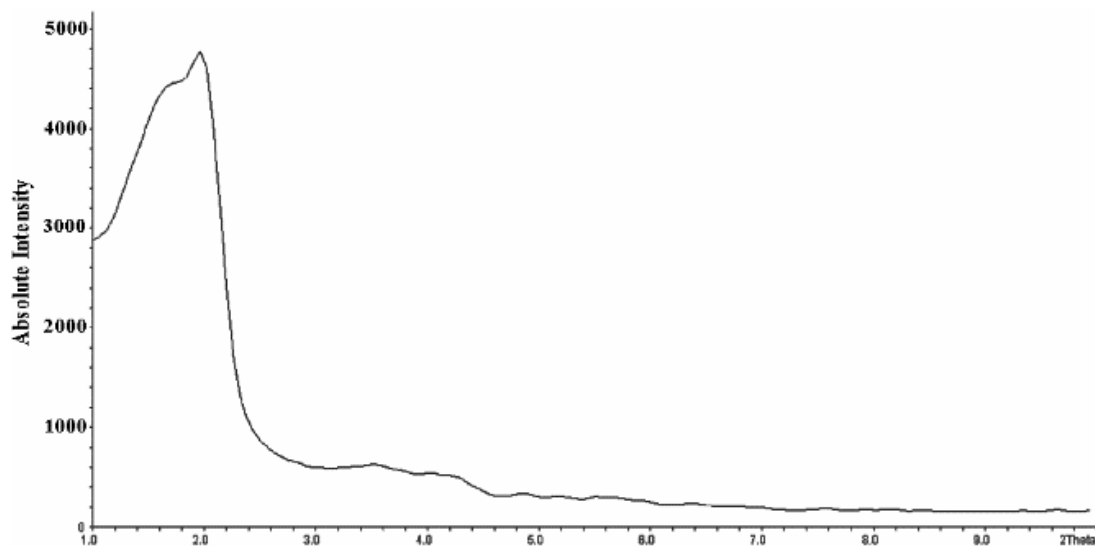
جهت تایید نقش قالب این نمونه سنتز شد. تمام مرحله‌های این روش نیز همانند روش سنتز MCM-41 (روش 1-2) می‌باشد با این تفاوت که در این روش، بعد از اضافه نمودن TEOS، بلافاصله 0/92 گرم منیزیم نیترات به طور مستقیم به محلول واکنش اضافه شد.

### واکنش ترانس استری شدن [11]

0/1 گرم کاتالیزگر در یک بالن دو دهانه با 12/1 میلی‌لیتر متانول مخلوط و به مدت 20 دقیقه به هم زده شد. سپس 0/5 گرم روغن کلزا افزوده و به مدت 6 ساعت در دمای 70 درجه سانتی‌گراد بازروانی شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک و به‌کارگیری مخلوط حلال هگزان اتیل استات بررسی گردید. پس از پایان واکنش، مخلوط واکنش به یک لوله آزمایش منتقل و سانتریفیوژ شد. فاز مایع جدا و متانول موجود در آن تبخیر گردید. مایع حاصل که حاوی زیست سوخت و گلیسرول بود،



شکل 1. الگوی پراش پرتو ایکس پودری: الف) کاتالیزگر [CTA]Mg-Ca/MCM-41 TIE و ب) Mg-Ca/MCM-41 WI.



شکل 2. الگوی پراش پرتو ایکس [CTA]Mg/MCM-41.

به تعداد و قدرت مکان های بازی بستگی دارد. در کاتالیزگرهای سنتزی بالا، کلسیم و منیزیم بارگذاری شده و قالب موجود در میان حفره ها می تواند مکان های بازی باشند، که انتظار میرفت تاثیر مثبتی بر فعالیت کاتالیزگرها داشته باشند. با کاتالیزگرهای دارای کلسیم و منیزیم، متیل استر بیشتری در مقایسه با کاتالیزگرهای دارای منیزیم تولید شد (بهره و اکشن با  $Mg/MCM-41$  و  $Mg-Ca/MCM-41$  به ترتیب 42 و 36 درصد است). علاوه بر این، کارایی کاتالیزگرهای دارای قالب نسبت به کاتالیزگرهایی که قالب آلی موجود در حفره های آنها به روش تکلیس حذف شده است، بسیار بیشتر است. این نتایج اثر مثبت قالب را نشان می دهد. پیش از این نیز پژوهش های کوباتا و همکارانش نشان داده بود که باقی ماندن این سورفاکتانت در حفره ها، قدرت بازی میان حفره را افزایش می دهد [14] و [23]. در واقع، کاتیون ستیل تری متیل آمونیوم باقیمانده در حفره ها، اکسیژن های سطح میان حفره را به صورت  $SiO_2$  در می آورد و باقی ماندن آن در حفره های میان حفره، خصلت بازی این بسترها را افزایش می دهد. مکان های بازی در این میان حفره ها، آنیون های سیلوکسی  $SiO_2^-$  هستند که با کاتیون های  $CTA^+$  برهمکنش دارند.

البته بهره و اکشن در حضور کاتالیزگر دوفلزی دارای قالب (88/6 درصد) در مقایسه با کاتالیزگر تکفلزی دارای قالب (82 درصد) مقدار اندکی افزایش یافته است. به نظر می رسد کارایی کاتالیزگرها در واکنش ترانس استری شدن علاوه بر قدرت بازی، به سنج دیگری نیز وابسته است. مطابق سازوکار واکنش ترانس استری شدن با یک کاتالیزگر بازی، کاتالیزگر با جذب پروتون از الکل و تولید یون آلکوکسید آغازگر واکنش است [24]. بسیاری از پژوهشگران بر این باورند که یون آلکوکسید، متصل به سطح کاتالیزگر بازی باقی می ماند. سپس، این یون به کربن کربونیل تری گلیسرید (روغن) حمله و یک حدواسط چهار وجهی تشکیل می دهد که با نوآرایی، آنیون تری گلیسرید و مولکول آلکیل استر را تشکیل می دهد. پژوهش میرلس توریس در سال 2008 نیز نشان داده بود با افزایش مقدار کلسیم اکسید بیشتر از 14 درصد، فعالیت کاتالیزگری نمونه ها کاهش می یابد که این امر اثبات کرد با شکل گرفتن ذره های بزرگتر، سطح فعال قابل دسترسی برای واکنشگرها کاهش می یابد [25]. به نظر می رسد اضافه کردن فلز در نمونه های دارای قالب، حمله به کربن کربونیل و در مرحله بعد نوآرایی آنیون را به علت ممانعت های فضایی مشکل می سازد و در واقع میزان دسترسی به مکان های فعال بازی نیز بر کارایی کاتالیزگر تاثیرگذار است.

همان طور که داده های جدول 2 نشان می دهد، بهره تولید متیل استر از روغن کلزا با کاتالیزگر  $[CTA]Mg-Ca/MCM-41$  که به روش تبادل یون سنتز شد، قابل مقایسه با کاتالیزگر  $MCM-41$  دارای قالب و نمونه های دارای کلسیمی است که پیش از این سنتز شده بودند و در مقایسه با کاتالیزگرهای دارای کلسیم و منیزیم گزارش شده در منابع، با در نظر گرفتن این که نسبت متانول به روغن در پژوهش حاضر بسیار پایین تر از کار پژوهشی توفیق و همکارانش است، کاتالیزگر  $[CTA]Mg-Ca/MCM-41$  بسیار مناسب است [17]. از سوی دیگر، نمونه های دولومیتی که در واکنش ترانس استری شدن به کار می روند گرچه نیاز به تکلیس در دمای بالا جهت فعال سازی دارند، اما از آنجا که یک منبع طبیعی و غیرسنتزی محسوب می شوند، به صرفه هستند و توانایی به کارگیری به عنوان کاتالیزگر را دارند [26] و [27].

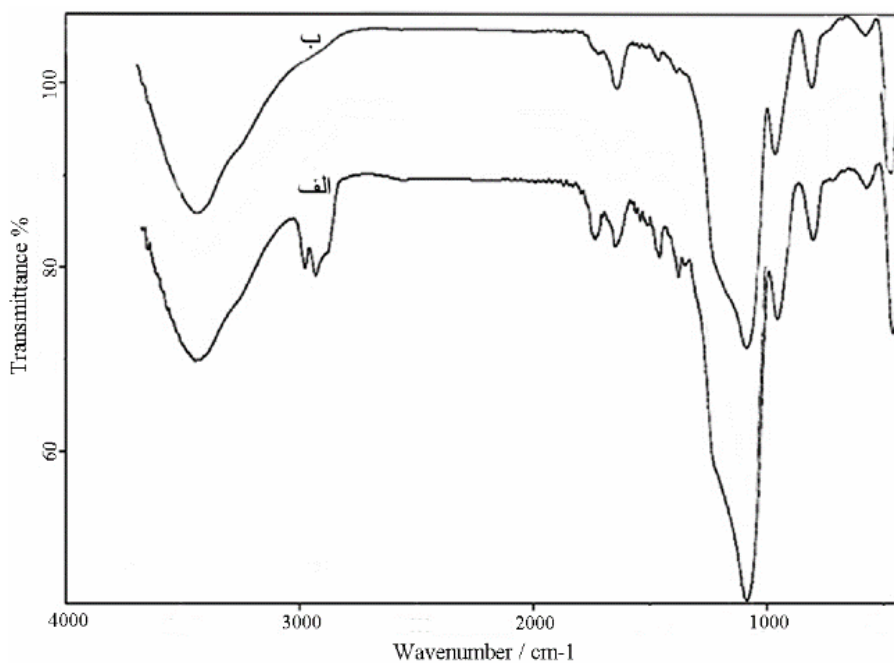
نوار قوی در  $1085\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و دو نوار ضعیف تر در 800 و  $457\text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد که به ترتیب مربوط به ارتعاش های کششی متقارن و ارتعاش خمشی O-Si-O می باشد [22]. علاوه بر این نوارها، در طیف زیرقرمز  $[CTA]Mg-Ca/MCM-41$  TIE دارای قالب، نوارهایی در ناحیه  $2900-3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش های کششی متقارن و نامتقارن و نواری در نزدیکی  $1500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی C-H سورفاکتانت دیده می شود. همانطور که در شکل نشان داده شده، تکلیس در کوره در روش تلقیح سبب حذف کامل قالب از بستر میان حفره می گردد.

**طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX).** مقدار منیزیم و کلسیم بارگذاری شده روی بستری  $MCM-41$  و به طور کلی ترکیب شیمیایی کاتالیزگرها با روش EDX تعیین شد، تا مناسبترین روش برای سنتز  $Mg-Ca/MCM-41$  مشخص گردد (جدول 1). همانطور که از داده های جدول مشخص است، با روش تلقیح، منیزیم و کلسیم بیشتری روی میان حفره ها بارگذاری می شود.

کاربردترین روش سنتز کاتالیزگرهای ناهمگن، تلقیح است. برتری اصلی این روش سادگی آن است. در فرایند تلقیح، یک بستر مناسب با محلولی حاوی پیش ماده های فعال، واکنش داده می شود. با خشک کردن بستر، حلال تبخیر شده و پیش ماده فعال روی سطح بستر می نشیند. با این روش فلز در سطح قرار می گیرد که برای فرایند کاتالیستی مناسبتر است اما از آن جا که پایداری و حفظ قدرت کاتالستی در به کارگیری کاتالیزگرها در مقیاس صنعتی، سنج های بسیار مهمی محسوب می شوند، کاتالیزگرهایی که به روش تلقیح سنتز می گردند به دلیل فروشویی در محیط واکنش به سرعت غیرفعال شده و اغلب امکان استفاده مجدد از آن ها وجود ندارد. این امر کاربرد آنها را محدود می کند. در روش تبادل یون، به دلیل وجود قالب داخل حفره، فضای کمتری برای بارگذاری فلزها وجود دارد. پس، مقدار کلسیم و منیزیم بارگذاری شده با این روش در مقایسه با روش تلقیح به میزان زیادی کمتر است. هر دو روش بالا، از روش های پسا سنتزی به شمار می آیند. در روش مستقیم که نمک فلزی در هنگام سنتز میان حفره به ژل اولیه افزوده می شود، احتمال این که فلز در دیواره جانشین گردد، بیشتر است، در حالی که در روش تبادل یون، یون فلزی با ذره های باردار (هم بار) موجود در سطح حفره ها جانشین می شود. اما در روش مستقیم فلز تمایل دارد که بدون نظم ویژه ای در کل ساختار دیواره قرار بگیرد، پس، همه یون های فلزی برای فرایند کاتالیستی در دسترس نیستند. علاوه بر این، چون در این روش یون های فلز جانشین سیلیسیم در دیواره می شوند، میزان بارگذاری تا حد زیادی به بار و شعاع فلز بستگی داشته و محدود است و ممکن است منجر به تخریب ساختار میان حفره گردد. به همین دلیل، سنتز میان حفره دوفلزی  $Mg-Ca/MCM-41$  با روش مستقیم امکان پذیر نشد.

### ترانس استری شدن روغن کلزا با متانول

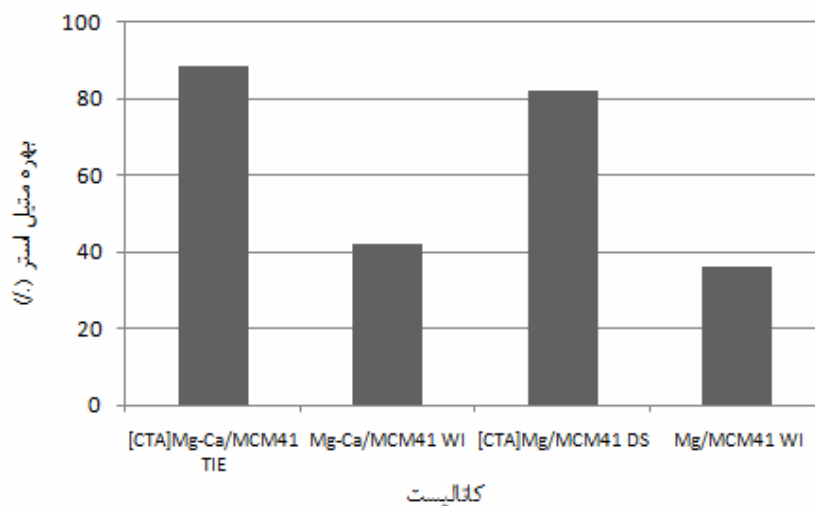
همان طور که اشاره شد، ترانس استری شدن با کاتالیزگر بازی در زمان کوتاه، بازده بهتری در تبدیل تری گلیسریدها به متیل استر دارد. جهت بررسی تاثیر روش سنتز و نقش قالب آلی بر کارایی کاتالیزگرهای بازی سنتز شده، واکنش ترانس استری شدن روغن کلزا انتخاب شد. شکل 4 نتایج ترانس استری شدن روغن کلزا با متانول را در حضور کاتالیزگرهای سنتز شده نشان می دهد. به طور کلی، قدرت بازی این دسته از کاتالیزگرها



شکل 3. طیف FT-IR (الف) [CTA]Mg-Ca/MCM-41 TIE و (ب) Mg-Ca/MCM-41 WI.

جدول 1. مقدار منیزیم و کلسیم در کاتالیزگرهای سنتز شده

Catalysts	Mg (Wt%)	Ca (Wt%)
[CTA]Mg-Ca/MCM-41 TIE	1.52	0.53
Mg-Ca/MCM-41 WI	6.02	2.03
[CTA]Mg/MCM-41 DS	1.17	-
Mg/MCM-41 WI	2.35	-



شکل 4. بهره تولید متیل استر اسیدهای چرب از ترانس استری شدن روغن کلزا با متانول.

**جدول 2.** مقایسه کاتالیزگر [CTA]Mg-Ca/MCM-41 با کاتالیزگرهای مشابه در منابع

کاتالیزگر	نسبت مولی متانول:روغن	بهره متیل استر (%)	مرجع
[CTA]MCM-41	1:6	86/0	11
[CTA]Ca/MCM-41 TIE	1:6	84/0	11
[P123]Ca/SBA-15 WI	1:6	75/0	12
CaO-MgO	1:25	90/0	17
CaO.MgO (calcined dolomite)	1:15	90/0	26
Calcined dolomite	1:6	91/8	27
[CTA]Mg-Ca/MCM-41 TIE	1:6	88/6	پژوهش حاضر

### نتیجه گیری

- N. Oueda, Y.L. Bonzi-Coulibaly, I.W.K. Ouédraogo, Mater. Sci. Appl. 8 (2017) 94.
- A.K. Endale, Y. Kiros, R. Zanzi, Energy 36 (2011) 2693.
- H. Hadiyanto, S.P. Lestari, A. Abdullah, W. Widayat, H. SutantoInt, J. Energy Environ. Eng. 7 (2016) 297.
- M.E. Borges, L. Díaz, Renew. Sust. Energy Rev. 16 (2012) 2839.
- M.C.G. Albuquerque, I. Jimenez-Urbistondo, J. Santamaria-Gonzalez, J.M. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., P. Maireles-Torres, Appl. Catal. A: Gen. 334 (2008) 35.
- H. Sun, J. Han, Y. Ding. W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, Appl. Catal. A: Gen. 390 (2010) 26.
- J. Tantirungrotechai, P. Thananupappaisal, B. Yoosuk, N. Viriya-empikul, K. Faungnawakij, Catal. Commun. 16 (2011) 25.
- M. Pirouzmand, B. Nikzad Kojanag, S.K. Seyed Rasulzade, Catal. Commun. 69 (2015) 196.
- M. Pirouzmand, K. Seyed-Rasulzade, B. Nikzad Kojanag, Iran. J. Chem. Chem. Eng. 37 (2018) 53.
- L.L. Silva, I.P. Alkimim, J.P.V.S. Costa, S.M.P. Meneghetti, D. Cardoso, Micropor. Mesopor. Mater. 284 (2019) 265.
- Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, K. Sachiko, M. Yoshida, H. Fujii, Y. Sugi,

کاتالیزگرهای ناهمگن دارای منیزیم و کلسیم Mg-Ca/MCM-41 به روش تبادل یون با قالب و تلقیح مرطوب تهیه شدند. الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزگرها نشان داد که ساختار میان حفره MCM-41 در فرایند بارگذاری فلزها حفظ می‌شود. باقی ماندن قالب CTAB درون حفره‌ها، قدرت بازی و کارایی کاتالیزگرها را به میزان زیادی افزایش می‌دهد، به طوری که کاتالیزگر سنتز شده به روش تبادل یون با قالب، بهترین کارایی را نشان داد. این کاتالیزگر در یک مرحله، بدون نیاز به فرایندهای تکمیلی برای حذف قالب (تکلیس) سنتز می‌شود که این امر علاوه بر آسان نمودن فرایند سنتز، برتری مهم دیگری نیز دارد و آن این‌که به دلیل عدم نیاز به حذف قالب، تهیه آن از لحاظ هزینه به صرفه بود و هیچ آلاینده‌ای به محیط زیست نمی‌افزاید و یک کاتالیزگر سبز محسوب می‌شود.

### سپاسگزارى

نویسندگان این مقاله به خاطر فراهم ساختن مواد شیمیایی، وسایل و دستگاه‌های لازم برای انجام این کار پژوهشی از دانشگاه تبریز صمیمانه قدردانی می‌نمایند.

### مراجع

- L.T. Thanh, K. Okitsu, L. Van Boi, Y. Maeda, Catal. 2 (2012) 191.
- J. Wang, L. Yang, W. Luo, G. Yang, C. Miao, J. Fu, S. Xing, P. Fan, P. Lv, Z. Wang, Fuel 196 (2017) 306.
- C.R. Ranucci, L.M.S. Colpini, M.R. Monteiro, V. Kothe, L.J. Gasparrini, H.J. Alves, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 703.



- Weber, Z. Gabelica, *Langmuir* 18 (2002) 5083.
- 23) Y. Kubota, H. Ikeya, Y. Sugi, T. Yamada, T. Tatsumi, *J. Mol. Catal. A Chem.* 249 (2006) 181.
- 24) H. Kazemian, B. Turowec, M. Siddiquee, S. Rohani, *S. Fuel* 103 (2013) 719.
- 25) M.C.G. Albuquerque, I. Jimenez-Urbistondo, J. Santamaria-Gonzalez, J.M. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., P. Maireles-Torres, *Appl. Catal. A: Gen.* 334 (2008) 35.
- 26) A. Buasri, K. Rochanakit, W. Wongvitvichot, U. Masa-ard, V. Loryuenyong, *Energy Procedia* 79 (2015) 562.
- 27) O. Ilgen, *Fuel Proc. Tech.* 92 (2011) 452.
- 15) I. Korkut, M. Bayramoglu, *Fuel* 180 (2016) 624.
- 16) M. Fan, Y. Liu, P. Zhang, P. Jiang, *Fuel Proc. Tech.* 149 (2016) 163.
- 17) Y.H. Taufiq-Yap, H.V. Lee, R. Yunus, J.C. Juan, *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 342.
- 18) W. Xie, X. Huang, H. Li, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 936.
- 19) G. Gelbard, O. Bres, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1239.
- 20) P.F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 5049.
- 21) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- 22) M. Broyer, S. Valange, J.P. Bellat, O. Bertrand, G. Micropor. Mesopor. Mater. 70 (2004) 135.