

نوع مقاله: پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۷/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۱۹

## سنتز و عملکرد نانوکاتالیزورهای اکسید فلزات سریم و نیکل بر پایه زیرکونیا به منظور تولید بیودیزل

مریم افشاری زاده<sup>۱\*</sup>، محسن محسن نیا<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

mary.afshari@yahoo.com

<sup>۲</sup> استاد دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

m.mohsennia@kashanu.ac.ir

چکیده: امروزه بیودیزل به عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی در نظر گرفته شده است. با توجه به اهمیت زیست محیطی بیودیزل، در مطالعه حاضر، اکسیدهای  $ZrO_2-NiO$  و  $ZrO_2-CeO_2$  با نسبت‌های مولی مختلف با استفاده از روش هم‌رسوبی و سل ژل پچینی سنتز شد و فعالیت‌های کاتالیزوری آن‌ها برای تولید بیودیزل از روغن ذرت و روغن پسماند مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیزورهای جدید از لحاظ مورفولوژی، کریستالوگرافی و ترکیب شیمیایی با تکنیک‌های شناخته شده پراش اشعه ایکس، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه بررسی شدند. عوامل و پارامترهای مختلف مؤثر در میزان تولید بیودیزل، از جمله نسبت روغن به متانول، دمای واکنش ترانس استریفیکاسیون و روش سنتز نانوکاتالیزور برای کاتالیزورهای مورد نظر بهینه شد. نتایج تجربی نشان دادند که استفاده از زیرکونیوم‌دی‌اکسید به همراه اکسید فلزات به عنوان کاتالیزور، باعث افزایش سینتیک و کاهش زمان واکنش تولید بیودیزل می‌شود. همچنین بالاترین عملکرد کاتالیزور در نسبت مولی روغن به متانول (۱ به ۱۰) و نسبت مولی  $Zr/Ni=10$  و  $Zr/Ce=10$  مشاهده شد، به طوری که بازدهی تبدیل روغن پسماند و روغن ذرت به بیودیزل بر روی کاتالیزور  $ZrO_2-CeO_2$  به ترتیب ۹۲ و ۸۳٪ با دقت تحلیلی رضایت بخش (R.S.D. ≤ 4.8%) و برای کاتالیزور  $ZrO_2-NiO$  به ترتیب ۸۳ و ۷۸٪ با دقت تحلیلی رضایت بخش (R.S.D. ≤ 5.3%) به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: سل ژل پچینی، بیودیزل، روغن ذرت، زیرکونیا.

## ۱. مقدمه

امروزه سوخت‌های فسیلی، نقش حیاتی در توسعه صنعت، حمل و نقل و برآوردن نیازهای اساسی بشر دارند، اما تقاضا و مصرف بیش از حد سوخت‌های فسیلی، سبب خسارات جبران‌ناپذیری بر شرایط و تعادلات اکولوژیک شده است؛ از این رو جنبشی مبنی بر جایگزینی انرژی‌ها و سوخت‌های تجدیدپذیر، در حال وارد شدن به مرحله جدیدی از پویایی می‌باشد [۱]. از میان سوخت‌های جایگزین، بیودیزل کاندید بسیار مناسبی است. غیرسمی بودن، تجزیه‌پذیری توسط باکتری‌ها و دیگر میکروارگانیسم‌ها، عدد ستان<sup>۱</sup> بالا [۲] و نقطه اشتعال مناسب [۳ و ۴] سبب شده است که نرخ رشد تولید بیودیزل طی سال‌های ۲۰۰۶ تا ۲۰۱۱ حدود ۲۰٪ گزارش شود. پیش‌بینی شده است که نرخ رشد تولید بیودیزل بین سال‌های ۲۰۱۱ تا ۲۰۱۶ به‌طور متوسط سالانه حدود ۲۱/۵٪ باشد درحالی‌که حجم مبادلات تجاری (تولید و مصرف) بیودیزل در سال ۲۰۱۶ بالغ بر ۱۱۵ میلیون تن بود [۵].

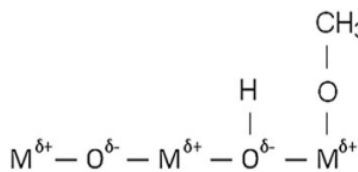
در تحقیقات اخیر، مواد روغنی گیاهی و چربی‌های حیوانی گوناگون به‌عنوان مواد اولیه تولید بیودیزل استفاده شده‌اند [۹-۶]. روغن‌های گیاهی به‌علت ارزش حرارتی مناسب، وجود منابع فراوان و سازگاری با محیط‌زیست توانسته‌اند توجه بسیاری از دانشمندان را به خود معطوف کنند [۱۰-۱۳]. اما استفاده مستقیم از این مواد به‌دلیل خوردگی قطعات موتور به‌واسطه بالا بودن ویسکوزیته، نقص در سیستم احتراق موتور به‌دلیل آلاینده‌های موجود در روغن، فراریت کم و پایین بودن ضریب اشتعال، تشکیل رسوب کربن بر روی قطعات موتور و چسبندگی رینگ‌ها، با معایبی همراه است [۱۴-۱۶]. لذا استفاده مستقیم از این مواد مناسب نبوده و تغییر در خواص آن‌ها الزامی است.

یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای کاهش گرانشی روغن‌های گیاهی و استفاده از آن‌ها به‌عنوان یک سوخت مناسب، واکنش ترانس استریفیکاسیون است [۱۷]. طبق این واکنش روغن‌های گیاهی به آلکیل استرها یا همان بیودیزل تبدیل شده و بدین ترتیب گرانشی این روغن‌ها کاهش می‌یابد [۱۸] تا به خواص مشابه سوخت‌های فسیلی برسند.

کاتالیزورهای تسریع واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن‌های گیاهی را می‌توان به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم کرد. کاتالیزورهای همگن (مانند HCl، H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، سدیم یا پتاسیم هیدروکسید) با محدودیت‌هایی چون صابونی شدن، عدم امکان بازیابی

و خوردگی قطعات روبه‌رو هستند [۱۹-۲۲] اما کاتالیزورهای ناهمگن (ZrO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub>، SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) و کاتالیزورهای اسیدی جامد بر پایه زیرکونیا) [۲۳ و ۲۴] می‌توانند انتخاب مناسبی برای واکنش ترانس استریفیکاسیون باشند. سنتر بیودیزل با کاتالیزورهای جامد ناهمگن از پتانسیل اقتصادی بیشتری نسبت به کاتالیزورهای همگن برخوردار است، ضمن اینکه تولید بیودیزل با این کاتالیزورها با تعداد مراحل عملیاتی کمتری همراه می‌باشد. به‌کمک کاتالیزورهای ناهمگن، مراحل شست‌وشو و خنثی‌سازی حذف شده، پساب کمتری تولید و جداسازی بیودیزل از روغن آسان‌تر می‌گردد. همچنین این کاتالیزورها می‌توانند بازیابی شوند و مجدداً مورد استفاده قرار گیرند [۲۵].

از جمله کاتالیزورهای ناهمگن، می‌توان به اکسیدهای فلزی اشاره کرد. ساختار اکسید فلزی از یون‌های مثبت فلز که نقش اسید لوئیس و یون‌های اکسیژن منفی که نقش باز برونستد را ایفا می‌کنند، تشکیل شده است [۲۶]. بنابراین همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده، اکسیدهای فلزی می‌توانند سایت‌های مناسبی برای مواد الکلی مانند متانول فراهم آورند تا پیوند O-H به‌راحتی به متواکسید و هیدروژن تبدیل شود و در نهایت متواکسید با مولکول‌های چربی وارد واکنش شده و بیودیزل تولید شود [۲۷].



شکل (۱): تبدیل پیوند O-H به متواکسید و هیدروژن با استفاده از اکسید فلزات

در سال ۲۰۰۷ نانوذرات منیزیم‌اکسید به‌عنوان کاتالیزور برای تبدیل روغن سویا به بیودیزل مورد استفاده قرار گرفت. به‌رغم اینکه این کاتالیزور توانست بازدهی را تا ۹۹٪ افزایش دهد، فشار بسیار بالا (۲۴ مگاپاسکال) و دمای بالا (۵۲۳ درجه سانتی‌گراد) از الزامات این واکنش بود [۲۸]. در همان سال کلسیم‌اکسید فعال شده به‌عنوان کاتالیزور واکنش تبدیل روغن آفتابگردان به بیودیزل استفاده شد [۲۹] و نتایج نشان داد که کلسیم‌اکسید به‌سرعت هیدراته و در نتیجه سایت‌های فعال آن توسط آب و کربن‌دی‌اکسید اشغال می‌شود. به‌منظور جلوگیری از این فرایند باید دما تا حدود ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بالا رود.

در نهایت دانشمندان پس از مواجه شدن با کاستی‌های تعدادی از کاتالیزورها، به این موضوع پی بردند که فلز زیرکونیوم دارای خواص احیاکنندگی منحصر به فرد، استحکام و پایداری بالایی بوده و عیوب

1. Cetane number

بالای ذخیره‌سازی اکسیژن را دارند. سریم اکسید به دلیل قابلیت منحصر به فرد در تبدیل یون  $Ce^{3+}$  به  $Ce^{4+}$  در سیستم‌های کاتالیزوری و عملکردی شناخته شده و این کارایی‌ها در ترکیب سریم - زیرکونیوم افزایش یافته است [۴۶]. این اکسید ترکیبی، به دلیل پویایی بالای حامل‌های بار الکتریکی و جای خالی اکسیژن، فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی را نشان می‌دهد [۴۷].

یون‌های فلزی دوپ شده، عموماً دارای سایز کوچک‌تر در مقایسه با  $Zr^{4+}$  هستند. اگر یون  $Zr^{4+}$  در شبکه با این یون‌های فلزی جایگزین شود، انتظار می‌رود حجم در واحد سلولی کاهش یافته و نقص شبکه‌ای حفره مثبت به وجود آید. پیشنهاد شده است که این نقص شبکه در زیرکونیوم نقشی اساسی در پایداری سیستم در فاز مکعبی بازی می‌کند [۴۸]. از این رو در این مقاله سعی شده است که کاتالیزورهای ناهمگن بر پایه زیرکونیوم‌دی‌اکسید دوپ شده با نیکل اکسید ( $ZrO_2-NiO$ ) و سریم اکسید ( $ZrO_2-CeO_2$ ) به روش هم‌رسوبی و سل ژل پچینی تهیه شود که علاوه بر انجام هم‌زمان واکنش‌های استریفیکاسیون و ترانس استریفیکاسیون، استحکام فیزیکی و شیمیایی لازم را دارا باشند و کارایی تولید را افزایش و برای چندین بار متوالی قابل استفاده باشند.

## ۲. بخش تجربی

### ۲.۱. مواد و دستگاه‌ها

روغن ذرت خوراکی بررسی شده در این پژوهش از سوپرمارکت و روغن پسماند خوراکی<sup>۱</sup> ( $WCO$ ) از رستوران دانشگاه کاشان تهیه شد. استونیتریل استفاده شده به عنوان فاز متحرک در دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، سریم‌نیترات  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، نیکل‌نیترات  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، زیرکونیوم کلراید  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ، متانول و آمونیاک با درجه خلوص ۲۵٪ از شرکت مرک خریداری شد.

مورفولوژی سطح با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، TESCAN Mira 3 مجهز به طیف‌سنجی انرژی پرتو ایکس (EDX) بررسی شد. الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) کاتالیزورها با استفاده از تابش فیلتر شده  $K\alpha$  مربوط به نیکل - مس در طول موج  $1/\lambda$  آنگستروم بر روی Diffractometer Rigaku ثبت شده است. اندازه‌گیری‌ها در مراحل ۰/۴۵ با زمان شمارش ۰/۵ ثانیه در دامنه ۱ تا ۸۰ درجه ثبت گزارش شده‌اند. طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

اکسیدهای فلزی نام‌برده را ندارد [۳۰ و ۳۱]. به علاوه، این فلز هم به عنوان کاتالیزور اسیدی و هم کاتالیزور بازی دسته‌بندی می‌شود. نانوکاتالیزورها نسبت مساحت سطح به حجم بالایی دارند که سبب می‌شود تعداد بسیار زیادی از اتم‌ها با عدد کوردیناسیون پایین، در سایت‌های موجود در لبه و گوشه‌ها قرار گیرند که می‌تواند سبب ایجاد تعداد زیادی سایت‌های فعال شود. در این میان زیرکونیوم‌دی‌اکسید به عنوان یک ترکیب معدنی با قابلیت حرارتی بالا قابل استفاده به عنوان پایه کاتالیزور است [۳۲ و ۳۳]. زیرکونیوم‌دی‌اکسید، چه به عنوان پایه کاتالیزور و چه به عنوان جزء فعال کاتالیزوری، در واکنش‌های متعددی استفاده شده است. استفاده از زیرکونیوم‌دی‌اکسید برای کاربردهای کاتالیزوری به سطح ویژه بالا و توزیع مناسب اندازه حفرات نیاز دارد. با وجود این، سطح ویژه زیرکونیوم‌دی‌اکسید معمولاً از پایه‌های متداول مانند  $Al_2O_3$ ،  $SiO_2$  و یا  $TiO_2$  کمتر است اما می‌توان با استفاده از زیرکونیوم‌دی‌اکسید آمورف، به سطح‌های ویژه بالاتر رسید ولی این سطح‌ها در دماهای بالا به شدت کاهش می‌یابند [۳۴ و ۳۵]. روش‌های متعددی برای تهیه زیرکونیوم‌دی‌اکسید با مساحت سطحی بالا استفاده شده‌اند [۳۶-۳۸]. استفاده از مواد فعال سطحی در حین فرایند رسوب‌گیری نیز یکی از روش‌های جدید برای تولید پودرهایی با مساحت سطح ویژه بالا در دماهای پایین‌تر و در مقیاس نانومتری است [۳۹].

بررسی‌ها نشان داد که خاصیت اسیدی زیرکونیا همراه با آنیون‌های دیگر افزایش می‌یابد. برای مثال، شش نوع کاتالیزور ناهمگن یعنی  $ZrO_2$ ،  $ZnO$ ،  $SnO_2$ ،  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ، Zeolite،  $KNO_3/KL$  و  $ZrO_2/KNO_3$  مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه، پی‌برده شد که  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  بیشترین و  $ZrO_2$  کمترین بازدهی را برای تولید الکیل استر نسبت به کاتالیزورهای دیگر دارند [۴۰].

افزایش کردن نانوذرات فلزی بر بستر زیرکونیوم باعث افزایش راندمان [۴۱] تولید بیودیزل و افزایش خاصیت بازی زیرکونیا می‌شود [۴۲ و ۴۳]. همچنین به منظور افزایش پایداری [۴۴] و کارایی زیرکونیوم و به دست آوردن زیرکونیا در فاز فعال در دمای کلسینه پایین‌تر، کاتیون‌های چندظرفیتی مثل سریم و نیکل بر روی نانو ساختار زیرکونیوم‌دی‌اکسید قرار داده شده‌اند.

افزودن این اکسیدها به  $ZrO_2$  منجر به بهبود ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن آن، بهبود خواص اکسایش - کاهش، ارتقا مقاومت دمایی و فعالیت کاتالیزوری در دماهای پایین می‌شود [۴۵]. ترکیبات حاصل شده دارای پایداری شیمیایی و گرمایی بالایی بوده و علاوه بر این ظرفیت

### ۳. بحث و نتایج

#### ۳.۱. شناسایی کاتالیزورهای سنتز شده

به منظور شناسایی نانوکاتالیزورهای جدید سنتز شده، از دستگاه‌های مادون قرمز تبدیل فوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، طیف‌سنجی انرژی پرتو ایکس و پراش اشعه ایکس استفاده شد که در زیر به بررسی هر کدام پرداخته شده است.

#### ۳.۱.۱. دستگاه مادون قرمز تبدیل فوری

در این پژوهش، با استفاده از دستگاه مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) گروه‌های عاملی موجود بر سطح مواد کاتالیزوری ارزیابی شدند. در هر دو شکل (۲) و (۳) پیک پهن در بازه ۳۵۰۰-۳۰۰۰ بر سانتی‌متر به علت ارتعاشات کششی گروه‌های عاملی هیدروکسیل و هیدروکسید موجود بر سطح ظاهر شده‌اند [۵۰]. این ویژگی سطحی مواد، مربوط به سایت‌های فعال فراوان (OH) نانوکاتالیزورهاست که وظیفه جذب واکنش‌دهنده‌ها را بر عهده دارند. علاوه بر این، فرکانس‌های کششی پیوند فلز-اکسیژن (M-O-M) در محدوده ۷۰۰-۵۰۰ بر سانتی‌متر ظاهر شده‌اند [۵۱]، در حالی که محدوده طول موج برای M-O در ۱۶۰۰-۱۰۰۰ بر سانتی‌متر نشان داده شده است [۵۲].

طیف FTIR برای نانوذرات  $ZrO_2-NiO$  سنتز شده به روش هم‌رسوبی در شکل (۲) مشاهده می‌شود. پیک‌های محدوده ۴۴۵ و ۴۹۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش کششی پیوند Ni-O است [۵۳]. طیف FTIR برای نانوذرات  $ZrO_2-CeO_2$  سنتز شده به روش هم‌رسوبی با نسبت‌های مختلف به نمایش گذاشته شده است. بر اساس این طیف می‌توان نوار پهن در حدود ۳۳۰۰ تا ۳۴۰۰ بر سانتی‌متر را به کشش متقارن پیوند OH مربوط به آب جذب شده فیزیکی بر سطح جامد مرتبط کرد. همچنین سیگنال در ۱۶۱۲ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند OH مولکول‌های آب در جامد حفظ شده توسط پیوندهای هیدروژنی می‌باشد [۵۳]. پیک حدود ۱۰۳۰ بر سانتی‌متر نشان‌دهنده ارتعاش خمیدگی گروه‌های OH در پیوند شیمیایی O-Zr-OH در ساختار مواد است. به علاوه می‌توان پیک‌هایی را که به ارتعاش کششی Ce-O مربوط می‌شوند، در محدوده ۵۵۰ بر سانتی‌متر مشاهده کرد [۵۴]. همان‌طور که در شکل (۳) دیده می‌شود، پیک در محدوده ۴۰۰ تا ۵۰۰ که مربوط به سریم اکسید می‌باشد، در نسبت یک به یک‌دهم زیرکونیوم‌دی‌اکسید-سریم اکسید بیشترین شدت را دارد. از سوی دیگر، ارتعاش خمشی پیوند O-Zr-O، پیکی در محدوده ۴۰۰ تا ۵۰۰ بر سانتی‌متر تولید

از (Equinox 55 Bremen، آلمان) برای ثبت طیف FT-IR از نانوکاتالیزورهای سنتز شده در محدوده ۴۵۰-۴۰۰۰ بر سانتی‌متر استفاده شده است. کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (RP-HPLC) مجهز به ستون C18 Hypersil BDS برای تجزیه و تحلیل بیودیزل تولید شده استفاده شد.

#### ۳.۲. روش‌های سنتز

##### ۳.۲.۱. روش سل ژل پچینی

در این روش، کاتالیزور به صورت کمپلکس پلیمری سنتز می‌شود. مقادیر مورد نظر از نمک فلزات (۰/۱ مولار نمک زیرکونیوم با نسبت‌های مختلف نمک فلزات دیگر) در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل می‌گردد. سپس به محلول حاصل، سیتریک‌اسید و اتیلن‌گلیکول با نسبت ۴ به ۱ در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد اضافه می‌شود. ژل به دست آمده در ۹۰ درجه سانتی‌گراد می‌ماند تا به پودر تبدیل شود و سپس به مدت سه ساعت در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه می‌شود.

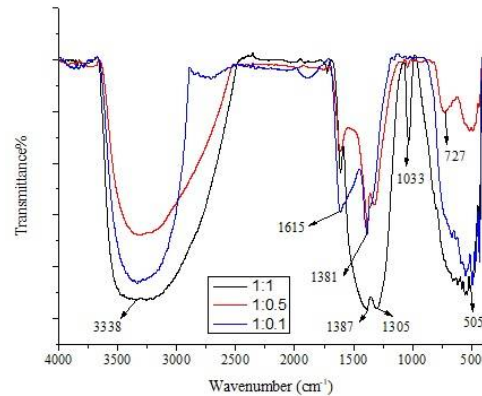
##### ۳.۲.۲. روش هم‌رسوبی

در ابتدا نمک فلزات (۰/۱ مولار نمک زیرکونیوم با نسبت‌های مختلف نمک فلزات دیگر) در آب مقطر حل می‌شود. در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد با قطره قطره اضافه کردن آمونیاک، pH محلول به ۹-۱۰ می‌رسد. محلول به مدت ۵ ساعت هم‌زده و در نهایت ژل به دست آمده ته‌نشین، صاف و در آون با دمای ۸۰ درجه خشک می‌شود. پودر حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه کلسینه می‌شود.

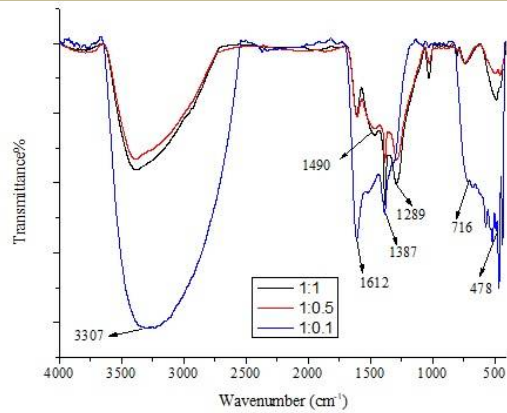
##### ۳.۲. روش تست بیودیزل

ابتدا نانوکاتالیزور ساخته شده به وزن مشخص و معلوم ۰/۲ گرم (۵٪ وزنی روغن) به مخلوط همگن از روغن و متانول در اتوکلاو اضافه می‌شود. پس از بستن اتوکلاو و اطمینان از عدم نشتی از دهانه آن، اتوکلاو داخل کوره با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار داده می‌شود. محصولات نهایی واکنش‌ها برای بررسی با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مورد آنالیز قرار می‌گیرد. در این روش، از ستون C18 با ابعاد (۴/۶×۲۵۰ mm) و قطر ذرات ۵ μm در دمای ثابت ۴۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. هر تزریق شامل ۲۰ میکرولیتر از محصول نهایی با جریان ۱ mL/min و شویس ایزوکراتیک از استونیتریل برای ۵۵ دقیقه است. میزان تبدیل روغن ذرت و WCO به بیودیزل از مقایسه جمع نواحی زیر پیک‌های متیل استرها به گلیسریدهای واکنش نداده به دست می‌آید [۴۹].

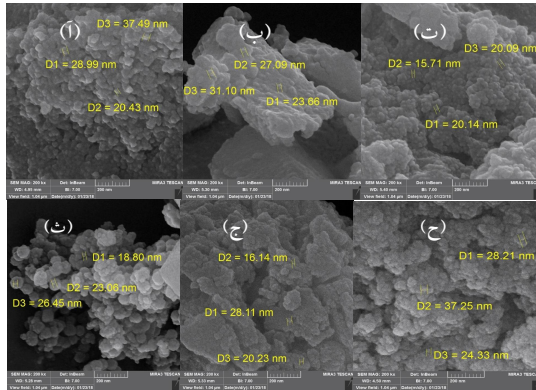
می‌کند. پیک ۶۵۰ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش کششی Zr-OH و پیک ۴۳۰ بر سانتی متر مربوط به Zr-O-Zr می‌باشند [۵۰].



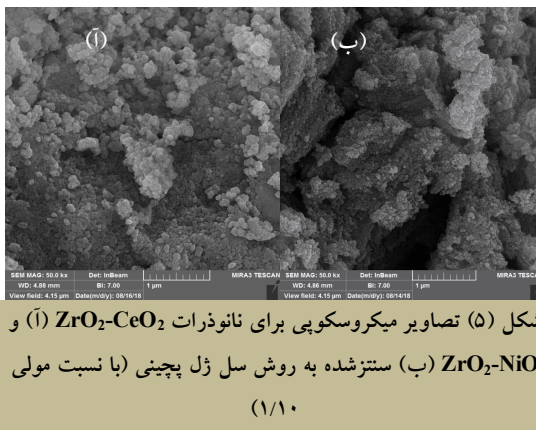
شکل (۲): FTIR برای نانوذرات  $ZrO_2-NiO$  سنتز شده به روش هم‌سویی (با نسبت مولی ۱/۱، ۲/۱ و ۱۰/۱  $Zr/Ni$ )



شکل (۳): FTIR برای نانوذرات  $ZrO_2-CeO_2$  سنتز شده به روش هم‌سویی (۱/۱، ۲/۱ و ۱۰/۱  $Zr/Ce$ )



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپی برای نانوذرات  $ZrO_2-CeO_2$  (با نسبت مولی زیرکونیوم به سریم (آ) ۱/۱، (ب) ۲/۱ و (ت) ۱۰/۱) و نانوذرات  $ZrO_2-NiO$  (با نسبت مولی زیرکونیوم به نیکل (ث) ۱/۱، (ج) ۲/۱ و (ح) ۱۰/۱) سنتز شده به روش هم‌سویی



شکل (۵) تصاویر میکروسکوپی برای نانوذرات  $ZrO_2-CeO_2$  (آ) و  $ZrO_2-NiO$  (ب) سنتز شده به روش سل ژل پچینی (با نسبت مولی ۱/۱۰)

در شکل (۵) سنتز نانوکاتالیزورها با نسبت ده به یک زیرکونیوم/اکسید فلزات به روش سل ژل پچینی نمایش داده شده است. با مقایسه مورفولوژی نانوذرات سنتز شده به روش سل ژل پچینی نسبت به روش هم‌سویی می‌توان نتیجه گرفت که با روش سل ژل پچینی ذرات با اندازه کوچک‌تر و تجمع بیشتر تولید شده‌اند در حالی که با روش هم‌سویی، نانوذرات کمی بزرگ‌تر با تجمع کمتر بر روی بستر که به رنگ تیره‌تر ظاهر شده، پراکنده می‌شوند.

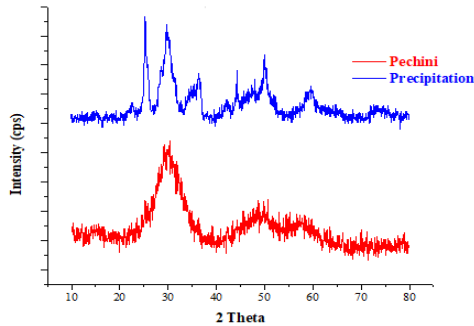
### ۳.۱.۳. طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

در شکل (۶) و (۷) نمودار پراش انرژی پرتو ایکس EDX مربوط به ترکیبات سنتز شده نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عناصر مورد انتظار با مقادیر مختلف در ترکیب سنتز شده وجود دارند. به‌خوبی می‌توان مشاهده کرد که قسمت عمده‌ای از نانوذرات زیرکونیوم/دی‌اکسید نیکل/اکسید را دو عنصر نیکل و زیرکونیوم و همچنین بخش قابل توجهی از نانوذرات زیرکونیوم/اکسید

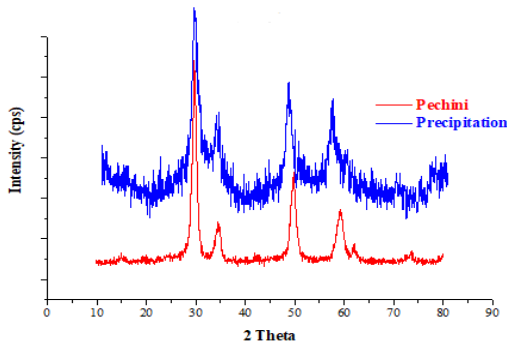
### ۳.۱.۲. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

مورفولوژی و ساختار سطح مواد در مقیاس نانو با نسبت‌های مختلف اکسید فلزات، توسط FESEM مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل (۴) (ت) نسبت ده به یک زیرکونیوم-سریم ذرات با اندازه کوچک‌تر و تجمع کمتر (در قیاس با نسبت‌های یک به یک و دو به یک) بر روی بستر که به رنگ تیره‌تر ظاهر شده، پراکنده شده‌اند. در نتیجه انتظار می‌رود که کارایی کاتالیزور برای این نسبت بیشتر باشد. همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده، این نتایج برای کاتالیزور با نسبت ده به یک زیرکونیوم-نیکل نیز صادق است. اندازه کریستالی نیکل با افزایش مقدار بارگذاری نیکل افزایش می‌یابد که سبب کاهش پراکندگی نیکل می‌شود. نیکل فلزی به‌صورت توده‌ای روی پایه کاتالیزور وجود دارد و برهمکنش بسیار ضعیفی با پایه دارد که سبب کاهش بازدهی تولید بیودیزل نیز شده است.

در فرمول (۲)،  $D$  اندازه ذرات کریستال شده،  $\lambda$  طول موج اشعه  $X$  ( $0.15405$  نانومتر) است.  $\beta$  عرض پیک در نیمه ارتفاع (در رادیان)،  $\theta$  مربوط به موقعیت پیک است و  $K$  ثابت کریستال با مقدار  $0.96$  برای بلورهای کروی است.



شکل (۸): الگوی پراش پرتو ایکس برای نانوذرات  $ZrO_2-NiO$  سنتز شده به روش همرسوبی و سل زل پچینی ( $Zr/Ni = 10/1$ )



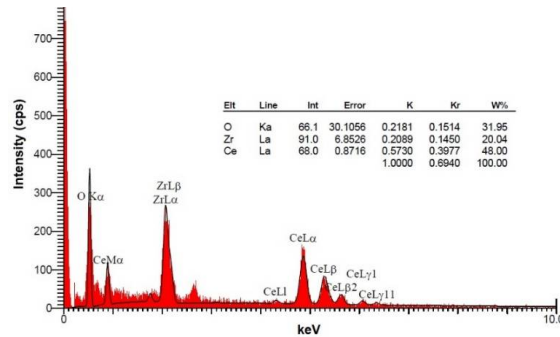
شکل (۹): الگوی پراش پرتو ایکس برای نانوذرات  $ZrO_2-CeO_2$  سنتز شده به روش همرسوبی و سل زل پچینی ( $Zr/Ce = 10/1$ )

### ۳.۲. بررسی پارامترهای مؤثر بر فعالیت کاتالیزوری

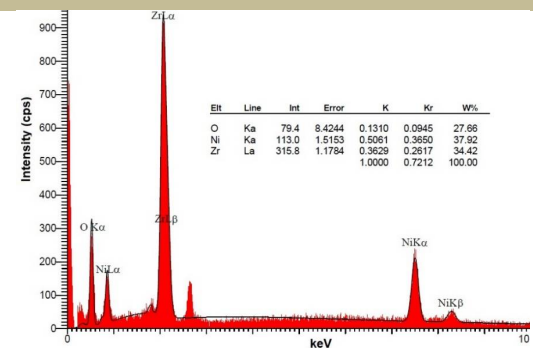
#### ۳.۲.۱. اثر سهم متفاوت اکسید فلزات در بازدهی کاتالیزور

به منظور مشخص کردن فعالیت و کارایی مواد جامد کاتالیزوری، ترکیب اکسید فلزات سریم و نیکل با زیرکونیا در نسبت‌های متفاوت بر روی بازدهی کاتالیزور بررسی شد. همان طور که در شکل (۱۰) و (۱۱) نشان داده شده است، فعالیت کاتالیزورهای  $ZrO_2-CeO_2$  و  $ZrO_2-NiO$  برای واکنش ترانس استریفیکاسیون با نسبت‌های متفاوت مولی ( $1/1$ ،  $1/2$  و  $1/10$ ) سنتز و مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیزور و تولید بیودیزل در ابتدا با افزایش سهم فلزات مختلف افزایش می‌یابد که ممکن است به دلیل افزایش سایت‌های فعال و احتمال تماس بالاتر باشد. اما نسبت بهینه‌تر و حداکثر کارایی برای هر دو فلز به نسبت  $0.1$  مول از  $Ce$  و  $Ni$  به دست آمد. نسبت مناسب باعث شد که تعادل به جلو حرکت کند و

سریم‌اکسید را زیرکونیوم و سریم تشکیل داده‌اند، که این خود تأییدی بر سنتز موفق است.



شکل (۶): طیف EDX برای نانوذرات  $ZrO_2-CeO_2$  سنتز شده به روش همرسوبی



شکل (۷): طیف EDX برای نانوذرات  $ZrO_2-NiO$  سنتز شده به روش همرسوبی

#### ۳.۱.۴. پراش اشعه ایکس

همان طور که در شکل (۸) و (۹) نشان داده شده، الگوهای XRD دو روش سنتز یکسان بوده و دارای ساختارهای کریستالی مشابهی هستند که هیچ اختلافی در ناخالصی‌ها و اجزای بلوری ندارند. پیک‌های مشاهده شده ناشی از مخلوط ترکیبات و فازهای مختلف ترکیب اکسید فلزات است.

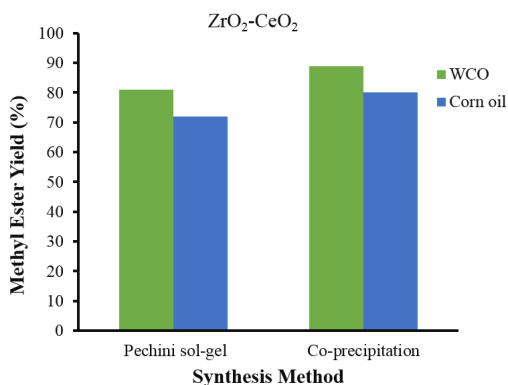
الگوی پراش  $CeO_2$  در مقیاس دو تا شامل پیک‌های  $2\theta/53$ ،  $33$ ،  $47$  و  $56$  درجه قابل مشاهده است. الگوی پراش پرتو ایکس  $NiO$  در مقیاس دو تا شامل پیک‌هایی در  $37/3$ ،  $43/3$ ،  $63$  و  $73/3$  درجه به خوبی نشان‌دهنده حضور  $Ni-O$  هستند [۵۵]. اندازه متوسط ذرات نانوکاتالیزورهای سنتز شده  $ZrO_2-NiO$  و  $ZrO_2-CeO_2$  به ترتیب  $20.09$  و  $28.21$  نانومتر با استفاده از معادله Scherer به دست آمد [۵۶]:

$$\beta = FWHM * \left( \frac{\pi}{180} \right) \quad (1)$$

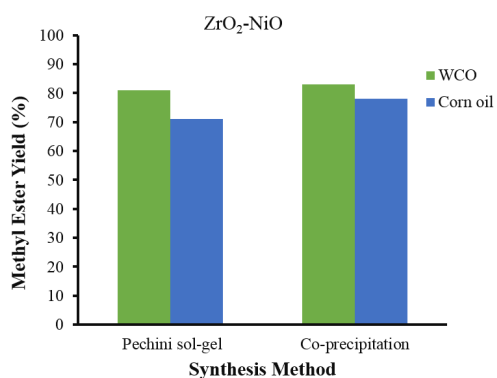
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$



است. این نتایج را می‌توان به رفتار حرارتی و فعالیت بیشتر کاتالیزوری و افزایش محل‌ها و سایت‌های بیشتر بر روی کاتالیزور اکسید جامد نسبت داد که می‌تواند واکنش را بهبود ببخشد و موجب حذف هیدروژن از گروه‌های هیدروکسیل و کربنات سطح شود.



شکل (۱۲): مقایسه انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> به روش هم‌سویی و سل ژل پچینی



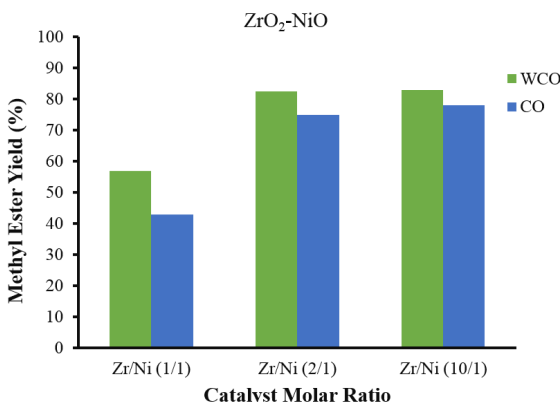
شکل (۱۳): مقایسه انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور ZrO<sub>2</sub>-NiO به روش هم‌سویی و سل ژل پچینی

روش سل ژل پچینی در عمل امکان‌پذیرتر است زیرا سنتز آن در زمان کوتاه‌تر و با دمای کمتری انجام می‌شود؛ اما به‌خوبی شناخته شده است که سایت‌های فعال سریم و سایر عناصر کاتالیزوری موجود در ساختار کاتالیزور به‌دست‌آمده از روش هم‌سویی دارای ظرفیت جذب و فعالیت کاتالیزوری بیشتری می‌باشد. دلیل دیگر، احتمالاً به‌علت تجمع بیشتر با روش سل ژل پچینی باشد که ممکن است سبب کاهش سطح موثر کاتالیزور شده یا سایت‌های کاتالیزوری را غیرفعال کرده و فعالیت کاتالیزوری این ماده را کاهش داده باشد. چنین نتایجی در شکل (۱۳) برای کاتالیزور ZrO<sub>2</sub>-NiO نیز قابل استنباط است.

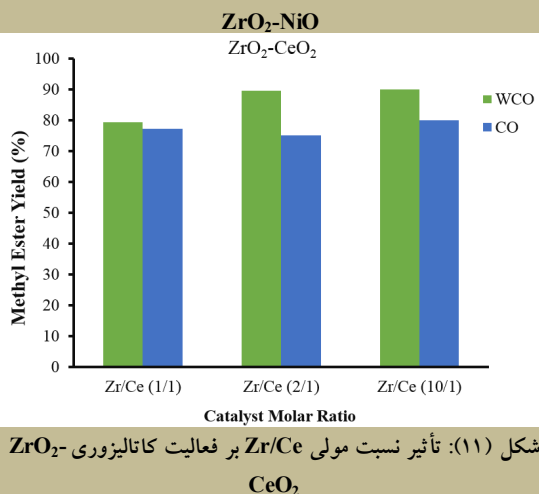
### ۳.۲.۳. اثر نسبت مولی روغن به متانول بر عملکرد واکنش

یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار در عملکرد واکنش ترانس استریفیکاسیون، نسبت مولی روغن به متانول است.

تولید بیودیزل افزایش یابد. اضافه بار بیشتر اکسیدهای فلزی ممکن است باعث کاهش سطح و در نتیجه کاهش تولید بیودیزل شود.



شکل (۱۰): تأثیر نسبت مولی Zr/Ni بر فعالیت کاتالیزوری



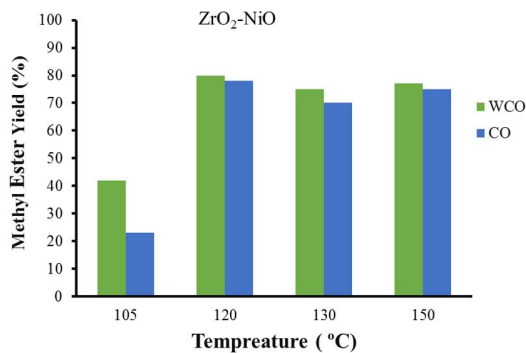
شکل (۱۱): تأثیر نسبت مولی Zr/Ce بر فعالیت کاتالیزوری ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

### ۳.۲.۳. روش سنتز

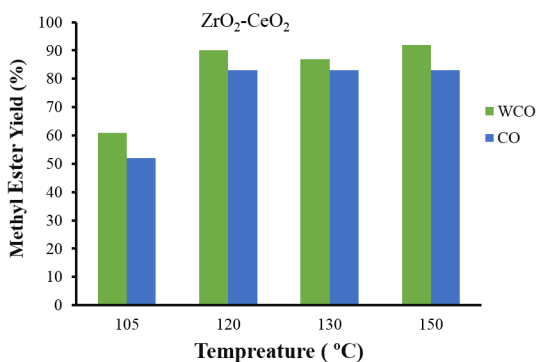
در بررسی و مطالعه هر کاتالیزور، لازم است که تأثیر شرایط واکنش‌های مختلف به‌منظور عملکرد فعالیت کاتالیزور پیشنهادی نسبت به محصول داده‌شده، مورد ارزیابی قرار گیرد. باید به این نکته دقت کرد که برای حفظ پایداری بیشتر کاتالیزور باید درجه حرارت کلسینه شدن کنترل شود [۵۷]. در این تحقیق دو روش برای سنتز کاتالیزور گزارش شده است (روش سل ژل پچینی و هم‌سویی) تا بتوان بیشترین میزان بازدهی برای تولید بیودیزل را ارائه داد. با توجه به شکل (۱۲)، نتایج نشان دادند که روش سنتز هم‌سویی کاتالیزور ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> باعث تولید کاتالیزور فعال‌تر می‌شود به طوری که بازده واکنش بیودیزل ۹۰ و ۸۳٪ به ترتیب برای WCO و روغن ذرت گزارش شده است. این در حالی است که این بازدهی برای روش سل ژل پچینی ۸۱ و ۷۶٪ می‌باشد. بنابراین روش هم‌سویی به‌عنوان روش سنتز مناسب برای سنتز کاتالیزور در مطالعات آتی استفاده شده

عامل مهمی در کنترل تماس گونه‌های واکنش‌دهنده و تأثیر آن بر عملکرد واکنش مشاهده شده است. به‌طور کلی پیش‌بینی می‌شود که فعالیت کاتالیزور و عملکرد واکنش با کاهش دمای واکنش کاهش یابد، زیرا با کاهش انرژی در دسترس بین فازها نفوذ آن‌ها در یکدیگر، کاهش یافته و در نتیجه بازدهی پایین می‌آید [۳۸].

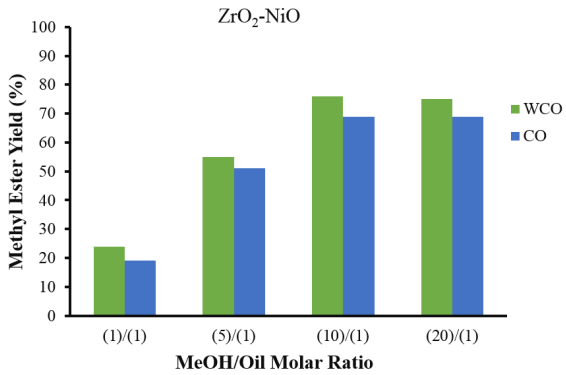
دماهای بالا سبب برخوردهای بیشتر بین واکنش‌گرهای مختلف از جمله متانول، کاتالیزور و تری‌گلیسیرید می‌شود که این خود سبب بالاتر رفتن سرعت، کامل شدن و برگشت‌ناپذیر شدن واکنش ترانس استریفیکاسیون و تولید بالای بیودیزل می‌شود. همان‌طور که در شکل (۱۶) نشان داده شده است، افزایش و پیشرفت عملکرد واکنش تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیزور زیرکونیوم‌دی‌اکسید-نیکل‌اکسید مدتی پس از افزایش دما به مقدار ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد با حداکثر مقادیر بازدهی ۸۳ و ۷۸٪ برای روغن‌های WCO و روغن ذرت کاهش می‌یابد، زیرا انتشار و جذب واکنش‌گرها در دمای بیشتر افزایش نمی‌یابند. با توجه به نتایج این تحقیق، حداکثر عملکرد ممکن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. در نهایت بازدهی پایین در چند درجه ابتدایی ممکن است مانعی برای مخلوط شدن و انتشار اجزای شرکت‌کننده در واکنش نسبت به دماهای بالا شود.



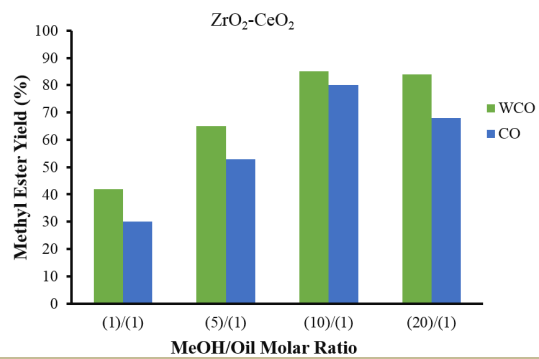
شکل (۱۶): اثر دما بر بازدهی واکنش تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیزور ZrO<sub>2</sub>-NiO



شکل (۱۷): اثر دما بر بازدهی واکنش تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیزور ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>



شکل (۱۴): اثر نسبت مولی روغن به متانول بر بازدهی تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیزور ZrO<sub>2</sub>-NiO



شکل (۱۵): اثر نسبت مولی روغن به متانول بر بازدهی تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیزور ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، مقدار متانول در ابتدا بازدهی واکنش را افزایش داده و تعادل را به سمت جلو حرکت می‌دهد. درحالی‌که افزایش بیشتر، سبب کاهش بازدهی تولید بیودیزل می‌شود. نسبت بهینه روغن به متانول ۱ به ۱۰ برای هر دو کاتالیزور به دست آمده است که سبب حداکثر بازدهی ۷۵ و ۷۰٪ برای کاتالیزور ZrO<sub>2</sub>-NiO و بازدهی ۸۷ و ۸۰٪ برای کاتالیزور ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> به ترتیب برای WCO و روغن ذرت می‌شود. به‌طور معمول میزان اضافی الکل برای پیش بردن واکنش به سمت محصولات و افزایش بازدهی واکنش توصیه می‌شود.

دلیل این پیشنهاد شاید به علت افزایش تماس بین الکل و روغن است اما در بررسی این بخش نشان داده شد که افزایش بیش از حد سبب می‌شود سطح جداسازی بیودیزل و فرآورده‌های آن در طول پیشرفت واکنش کاهش یافته و در نتیجه، بازدهی واکنش کاهش یابد.

### ۳.۲.۴. اثر دما بر عملکرد واکنش

از آنجا که نوع فرایند کاتالیزوری در این تحقیق به صورت ناهمگن می‌باشد (سه فاز روغن، متانول و کاتالیزور)، دمای واکنش به‌عنوان



برای بازسازی مناسب کاتالیزور بر پایه اکسیدها می باشد [۵۸]. مشاهده شد که کاتالیزور می تواند در چهار دوره تکرار برای تولید بیودیزل مورد استفاده قرار گیرد. به طوری که بازدهی تبدیل WCO و روغن ذرت به بیودیزل بر روی کاتالیزور  $ZrO_2-CeO_2$  به ترتیب ۹۲ و ۷۰٪ با دقت تحلیلی رضایت بخش ( $R.S.D. \leq 4.8\%$ ) و با استفاده از کاتالیزور  $ZrO_2-NiO$  به ترتیب ۸۳ و ۷۸٪ با دقت تحلیلی رضایت بخش ( $R.S.D. \leq 5.3\%$ ) شد.

#### ۴. نتیجه

به طور خلاصه در این تحقیق، یک روش کارآمد برای سنتز کاتالیزورهای جدید  $ZrO_2-CeO_2$  و  $ZrO_2-NiO$  گزارش شده است. روش سنتز ارائه شده، مزایایی چون سادگی و عدم استفاده از راکتورهای پیچیده، سورفکتانت ها و حلال های غیررسمی را داشت. کاتالیزورهای سنتز شده با موفقیت در تولید بیودیزل با مواد اولیه WCO و روغن ذرت به کار گرفته شدند. این کاتالیزورها پایداری بالا و قابلیت استفاده مجدد با بازدهی بالا را دارند. افزون بر این، برتر بودن روش سنتز همسویی نسبت به روش سل ژل پچینی به وضوح نشان داده شده است.

چنین روندی برای واکنش تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیزور زیرکونیوم دی اکسید-سریم اکسید نیز در شکل (۱۷) مشاهده می شود. در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد حداکثر میزان بازدهی ۹۲ و ۸۳٪ به ترتیب برای WCO و روغن ذرت حاصل شد.

#### ۳.۲.۵. مطالعه تجدیدپذیری و پایداری کاتالیزور

نتایج به دست آمده نشان می دهد که کاتالیزورهای سنتز شده دارای پایداری مناسبی هستند و می توانند تنها با کاهش کمی در راندمان تبدیل، چندین بار وارد چرخه بازیافت و بارگیری مجدد شوند. هدف اصلی این کار، دستیابی به سنتز کاتالیزور ناهمگن با تجدیدپذیری بالا و آسان برای غلبه بر معایب کاتالیزورهای همگن متعارف می باشد. بنابراین برای تأیید اینکه کاتالیزور جامد گزارش شده، می تواند مانند کاتالیزور ناهمگن رفتار کند، تجدیدپذیری و قابلیت استفاده مجدد، بازسازی با سانتریفوژ شدن و جداسازی از مخلوط واکنش در انتهای هر مرحله، مورد بررسی قرار گرفت و سپس دوباره کاتالیزور تجدید شده با استفاده از روغن و متانول به همان شیوه بارگیری شد. شستشو کاتالیزور مصرف شده با متانول یک روش ساده

#### مراجع

- [1] Ghosh, T. K. and Prelas, M. A., "Energy resources and systems", Vol. 1, risable resources. New York, Rev. Springer. 2009.
- [2] Srivastava, A., Prasad, R., "Triglycerides-based diesel fuels", Renewable & Sustainable Energy Reviews, Vol. 4, pp. 111-133, 2000.
- [3] Karthikeyan, S. Prathima, A., "Analysis of emissions from use of an algae biofuel with nano- $ZrO_2$ ", Energy Sources, Vol. 39, pp. 473-479, 2017.
- [4] ابراهیمی، سهیلا، هاشمی، سید جعفر، «بررسی مقایسه ای تولید سوخت بیودیزل از روغن گیاهی آفتابگردان با استفاده از امواج فراصوت و حرارت»، مهندسی و مدیریت انرژی، شماره ۲، صفحه ۹۵۸۶، ۱۳۹۸.
- [5] Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F. and Ikhu-Omoregbe, D. I. O., "A review of current technology for biodiesel production: State of the art", Biomass and Bioenergy. Vol. 61, pp. 276-297, 2014.
- [6] Sadaf, S., Iqbal, J., Ullah, I., Nawaz Bhatti, H., Nouren, S., Nisar, J. and Iqbal, M., "Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel", Sustainable Cities and Society, Vol. 41, pp. 220-226, 2018.
- [7] Baskar, G., Selvakumari, I. and Aiswarya, R., "Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst", Bioresource Technology, 2018.
- [8] Borah, M., Devi, J., Borah, A. R. and Deka, D., "Synthesis and application of Co doped ZnO as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production from non-edible oil", Renewable Energy, Vol. 133, pp. 512-519, 2019.
- [9] مهدی انصار اردلی، مهدی، صدرعاملی، مجتبی، قبادیان، برات، شاملوعلی آبادی، محمدرضا، «تولید دیزل زیستی (بیودیزل) از ضایعات کشتارگاهی دام و طیور»، مهندسی و مدیریت انرژی، شماره ۱، صفحه ۲۴-۳۱، ۱۳۹۴.
- [10] Ramadhas, A. S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C., "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil", Fuel. Vol. 84, pp. 335-340, 2005.
- [11] Zahedi, A., Mirabdoli, M. and Shayan Nezhad, A., "Commercial optimization of biodiesel production from rapeseed oil as a clean fuel for thermal power plants", Modares Mechanical Engineering, Vol. 16, pp. 135-142, 2016.
- [12] Baroutian, S., Aroua, M. K., Raman, A. A. A. and Sulaiman, N. M. N., "Density of palm oil-based

- methyl ester*", Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 53, pp. 877–880, 2008.
- [13] Arzamendi, G., Arguinarena, E., Campo, I., Zabala, S. and Gandía, L. M., "Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil", Catalysis Today, Vol. 133, pp. 305–313, 2008.
- [14] Dorado, M. P., Ballesteros, E., López, F. J. and Mittelbach, M., "Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica C arinata oil for biodiesel production", Energy & Fuels. Vol. 18, pp. 77–83, 2004.
- [15] Encinar, J. M., Gonzalez, J. F., Rodriguez, J. J. and Tejedor, A., "Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of Cynara C arunculus L oils with ethanol", Energy & Fuels. Vol. 16, pp. 443–450, 2002.
- [16] Peterson, C. L., Wagner, G. L. and Auld, D. L., "Vegetable oil substitutes for diesel fuel", Transactions of the ASAE, Vol. 26, pp. 322–327, 1983.
- [17] King, G., "Recent progress in the biofuels research", development and demonstration programme in the UK, Biologist. 1983.
- [18] Sinha, S., Agarwal, A. K. and Garg, S., "Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization", Energy Conversion and Management, Vol. 49, pp. 1248–1257, 2008.
- [19] Wan Omar, W. N. N. and Amin, N. A. S., "Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst", Fuel Processing Technology, Vol. 92, pp. 2397–2405, 2011.
- [20] Freedman, B., Pryde, E. H. and Mounts, T. L., "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils", Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 61, pp. 1638–1643, 1984.
- [21] Vicente, G., Martinez, M. and Aracil, J., "Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield", Bioresource Technology, Vol. 98, pp. 1724–173, 2007.
- [22] Su, C. H., "Recoverable and reusable hydrochloric acid used as a homogeneous catalyst for biodiesel production", Applied Energy, Vol. 104, pp. 503–509, 2013.
- [23] Aguila, G., Salinas, D., Jiménez, R., Guerrero, S. and Araya, P., "ZrO<sub>2</sub>-supported alkali metal (Li, Na, K) catalysts for biodiesel production", Journal of the Chilean Chemical Society, Vol. 61, 2016.
- [24] Das, S. K. and El-Safty, S. A., "Development of mesoscopically assembled sulfated zirconia nanoparticles as promising heterogeneous and recyclable biodiesel catalysts", ChemCatChem. Vol. 5, pp. 1–11, 2013.
- [25] Lebaka, V. R., "Potential Bioresources as Future Sources of Biofuels Production: An Overview", Biofuel Technologies, pp. 223–258, 2013.
- [26] Zabeti, M., Wan Daud, W. M. A. and Aroua, M. K., "Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review", Fuel Processing Technology, Vol. 90, pp. 770–777, 2009.
- [27] Macquarrie, D. Chorkendorff and JW Niemantsverdriet. "Concepts of modern catalysis and kinetics. Wiley-VCH, 2003, 469 pp; ISBN 3-527-30574-2 (hardcover)", Applied Organometallic Chemistry, Vol. 19, pp. 696, 2005.
- [28] Wang, L. and Yang, J. "Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol", Fuel. Vol. 86, pp. 328–333, 2007.
- [29] Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Moreno-Tost, R., Santamaría, J. and Fierro, J. L. G., "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 73, pp. 317–326, 2007.
- [30] Sree, R., Babu, N. S., Prasad, P. S. S. and Lingaiah, N., "Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts", Fuel Processing Technology, Vol. 90, pp. 152–157, 2009.
- [31] Chen, W. K., Tseng, H. H., Wei, M. C., Su, E. C. and Chiu, I. C., "Transesterification of canola oil as biodiesel over Na/Zr-SBA-15 catalysts: Effect of zirconium content", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39, pp. 19555–19562, 2014.
- [32] Tai, C. Y., Hsiao, B. Y. and Chiu, H. Y., "Preparation of spherical hydrous-zirconia nanoparticles by low temperature hydrolysis in a reverse microemulsion", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 237, pp. 105–111, 2004.
- [33] Ma, T., Huang, Y., Yang, J., He, J. and Zhao, L., "Preparation of spherical zirconia powder in microemulsion system and its densification behavior", Materials & Design, Vol. 25, pp. 515–519, 2004.
- [34] Kongwudthiti, S., Praserttham, P., Silveston, P. and Inoue, M., "Influence of synthesis conditions on the preparation of zirconia powder by the glycothermal method", Ceramics International, Vol. 29, pp. 807–814, 2003.
- [35] Popova, M., Szegedi, Á., Lazarova, H., Dimitrov, M., Kalvachev, Y., Atanasova G., Ristić, A., Wilde, N. and Gläser, R., "Influence of the preparation method

- of sulfated zirconia nanoparticles for levulinic acid esterification*", Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Vol. 120, pp. 55-67, 2017.
- [36] Su, C., Li, J., He, D., Cheng, Z. and Zhu, Q., "Synthesis of isobutene from synthesis gas over nanosize zirconia catalysts", Applied Catalysis A: General, Vol. 202, pp. 81-89, 2000.
- [37] Mrowiec-Białon, J., Pająk, L., Jarzębski, A. B., Lachowski, A. I. and Malinowski, J. J., "Preparation effects on zirconia aerogel morphology", Journal Non-Crystalline Solids, Vol. 225, pp. 115-119, 1998.
- [38] Wang, J. A., Valenzuela, M. A., Salmones, J., Vázquez, A., García-Ruiz, A. and Bokhimi, X., "Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods", Catalysis Today, Vol. 68, pp. 21-30, 2001.
- [39] Kim, J. H., Suh, D. J., Park, T. J. and Kim, K. L., "Effect of metal particle size on coking during CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni-alumina aerogel catalysts", Applied Catalysis A: General, Vol. 197, pp. 191-200, 2000.
- [40] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L. and Jenvanitpanjakul, P., "Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts", Chemical Engineering Journal, Vol. 116, pp. 61-66, 2006.
- [41] Dundich, V. O., Khromova, S. A., Ermakov, D. Y., Lebedev, M. Y., Novopashina, V. M., Sister, V. G., Yakimchuk, A. I. and Yakovlev, V. A., "Nickel catalysts for the hydrodeoxygenation of biodiesel", Kinetics and Catalysis, Vol. 51, pp. 704-709, 2010.
- [42] Sun, H., Ding, Y., Duan, J., Zhang, Q., Wang, Z., Lou, H. and Zheng, X., "Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO<sub>2</sub> supported La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", Bioresource Technology, 2010.
- [43] Phan, A. N. and Phan, T. M. "Biodiesel production from waste cooking oils", Fuel, Vol. 87, pp. 3490-3496, 2008.
- [44] Ozawa, M., Kimura, M., Isogai, A., Matsumoto, S. and Miyoshi, N., "Catalyst for purification of exhaust gases", 1991.
- [45] Adamowska, M., Krztoń, A., Najbar, M., Camra, J., Djéga-Mariadassou, G. and Da-Costa, P., "Ceria-zirconia-supported rhodium catalyst for NO<sub>x</sub> reduction from coal combustion flue gases", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 90, pp. 535-544, 2009.
- [46] Tagliente, M. A. and Massaro, M., "Strain-driven (002) preferred orientation of ZnO nanoparticles in ion-implanted silica", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 266, pp. 1055-1061, 2008.
- [47] Bampenrat, A., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P. and Rirksomboon, T., "Naphthalene steam reforming over Mn-doped CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> supported nickel catalysts", Applied Catalysis A: General, Vol. 373, pp. 154-159, 2010.
- [48] Ozawa, M., "Role of cerium-zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review I", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 275, pp. 886-890, 1998.
- [49] Afsharizadeh, M. and Mohsennia, M., "Catalytic synthesis of biodiesel from waste cooking oil and corn oil over zirconia-based metal oxide nanocatalysts", Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2019.
- [50] Chen, C., Gao, J. and Yan, Y., "Observation of the type of hydrogen bonds in coal by FTIR", Energy & Fuels, Vol. 12, pp. 446-449, 1998.
- [51] Arora, A. K., Raj, M. P. S., Mandal, T., Christopher, J., Puri, S. K. and Gupta, A. A., "An Effective Heterogeneous Catalyst from Waste Material for the Biodiesel Production", Journal of Surface Science and Technology, Vol. 30, pp. 45-58, 2014.
- [52] Selishcheva, S. A., Babushkin, D. E. and Yakovlev, V. A., "Studies on the Direct Hydrocracking of Fatty Acid Triglycerides on Ni-Cu/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst", Chemistry for Sustainable Development, Vol. 19, pp. 181-186, 2011.
- [53] El-Kemary, M., Nagy, N. and El-Mehasseb, I., "Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 16, pp. 1747-1752, 2013.
- [54] Danmaliki, G. I. and Saleh, T. A., "Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon", Chemical Engineering Journal, Vol. 307, pp. 914-927, 2017.
- [55] Theivasanthi, T. and Alagar, M., "Chemical capping synthesis of nickel oxide nanoparticles and their characterizations studies", Vol. 2, pp. 134-138, 2012.
- [56] Niknahad, B., Mohsennia, M. and Eliassi, A., "Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of nanostructured La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>Co<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> for CO oxidation", Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Vol. 117, pp. 537-550, 2016.
- [57] Thitsartarn, W., Kawi, S., "An active and stable CaO-CeO<sub>2</sub> catalyst for transesterification of oil to biodiesel", Green Chemistry, Vol. 13, pp. 3423-3430, 2011.
- [58] Ngamcharussrivichai, C., Totarat, P. and Bunyakiat, K., "Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base

*catalyst for transesterification of palm kernel oil*,  
Applied Catalysis A: General, Vol. 341, pp. 77–85,  
2008.