

بررسی تاثیر نسبت کبالت به آلومینیوم بر ساختار و فعالیت اسپینل $CoAl_2O_4$ تقویت شده با گروه‌های سولفات در فرایند استری

امیرحسین آزمون، علی احمدپور، ناصر ثقه الاسلامی*
گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

حامد نایب زاده

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، مجتمع آموزش عالی فنی مهندسی اسفراین، اسفراین، ایران

علیرضا حیدری

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

چکیده: در این پژوهش، تاثیر نسبت کبالت به آلومینیوم بر خصوصیات فیزیکی- شیمیایی اسپینل $CoAl_2O_4$ مورد بررسی قرار گرفت. اسپینل کبالت آلومینات به روش احتراقی در محلول سنتز شد و توسط گروه‌های سولفات تقویت شد تا در فرایند استری فعالیت آن مورد بررسی قرار گیرد. کاتالیست‌ها با نسبت‌های مولی کبالت به آلومینیوم ۱، ۱/۲۵، ۱/۵ و ۱/۷۵ سنتز شدند و توسط آنالیزهای EDS و $FESEM$ ، BET ، $FTIR$ ، XRD مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نسبت مولی کبالت به آلومینیوم ۱/۵، سبب ساختار کریستالی مناسب و مساحت سطح بالا ($43/6 m^2/g$) می‌شود. در ضمن این نمونه دارای ساختار متخلخل تری می‌باشد و سطح کاتالیست امکان برهمکنش‌های بهتری را برای واکنش دهنده‌ها فراهم می‌کند. در نتیجه میزان تبدیل ۹۵/۲٪ در واکنش استری در شرایط $105^\circ C$ ، نسبت مولی ۹ الکل به اسید چرب، ۳ درصد وزنی کاتالیست به اسید چرب و مدت زمان ۴ ساعت بدست آمد. در انتها قابلیت استفاده مجدد کاتالیست بررسی شد که نتایج نشان داد تنها لیچینگ فازفعال سولفات عامل افت فعالیت کاتالیست بوده و ساختار اسپینل $CoAl_2O_4$ دارای پایداری بالا بی‌است.

واژه‌های کلیدی: اسپینل، کبالت، آلومینیوم، سنتز احتراقی، واکنش استری.

KEYWORDS: Spinel; Cobalt; Aluminum; Combustion synthesis; Esterification reaction.

مقدمه

خود را افزایش دهد که یکی از روش‌ها، افزایش سرعت تولید (کاهش زمان تولید) می‌باشد. از این رو کاتالیست‌ها امروزه نقش

امروزه با افزایش جمعیت و افزایش تقاضا برای محصولات مختلف، صنایع گسترش فزاینده‌ای یافته‌اند. لذا صنایع باید تولید محصولات

+E- mail: slami@um.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

یک مشکل بزرگ بود. بررسی‌ها نشان داد که ترکیبات اکسید فلزی با ساختار AB_2O_4 که متشکل از عنصر دو ظرفیتی A و عنصر سه ظرفیتی B می‌باشد، پایداری حرارتی بالایی دارند. این ساختار که به اصطلاح اسپینل^۴ گفته می‌شود، از نفوذ یون‌های دو ظرفیتی در ساختار یون سه ظرفیتی بوجود می‌آید. عموماً از آلومینیوم و آهن به عنوان یون سه ظرفیتی استفاده می‌شود که عناصر واسطه به عنوان یون‌های دو ظرفیتی ترکیب‌های مناسبی را با آنها ایجاد کرده است [۱۲، ۱۳].

لیو^۵ و همکاران [۱۴] بر روی فعالیت اسپینل‌های پایه فریت در فرایند اکسایش کربن مونوکسید تحقیق کردند. آن‌ها کاتالیست‌های MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Cu$) را به روش قالب کریستالی کلوئیدی^۶ سنتز کردند که $CuFe_2O_4$ فعالیت مناسب‌تری را نشان داد. اسپینل نیکل آلومینا ($NiAl_2O_4$) و تقویت شده با دیگر گروه‌های آلی و فلزی در فرایند تبدیل شیمیایی^۷ و استری مورد استفاده قرار گرفت و فعالیت بالایی را از خود نشان داد [۱۵، ۱۶]. دیگر انواع اسپینل‌ها از ترکیب آلومینیوم با مس، روی، منیزیم، کلسیم و غیره نیز در فرایندهای مختلف ارزیابی شدند. اما در این میان کبات خصوصیات ویژه‌ای از خود نشان داد. این عنصر هم به عنوان یون دو ظرفیتی و هم یون سه ظرفیتی در تشکیل ساختارهای اسپینل شرکت کرده است. رن^۸ و همکاران [۱۷] بر روی فعالیت کاتالیست‌های $M_xCo_{3-x}O_4$ ($M = Co, Ni, Zn$) در فرایند اکسایش متان و کربن مونوکسید تحقیق کردند. از طرف دیگر برای فرایند اکسایش کربن مونوکسید از کاتالیست اسپینل $CoFe_2O_4$ نیز استفاده شده است [۱۸]. ساختارهای اسپینل حاصل از یون‌های کبات در ظرفیت ۳ ($NiCo_2O_4$ [۱۹]، $MnCo_2O_4$ [۲۰]، $CuCo_2O_4$ [۲۱]) یا ظرفیت ۲ ($CoAl_2O_4$ [۲۲، ۲۳]، $CoFe_2O_4$ [۲۴، ۲۵]) به صورت متعدد در پژوهش‌های گوناگون مورد استفاده قرار گرفتند.

اما روش سنتز این کاتالیست‌ها با ساختار اسپینل عموماً نیازمند عملیات حرارتی در دمای بالا می‌باشد. روش سنتز احتراقی به عنوان یکی از روش‌های نوین در سنتز نانو ذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد که سبب کاهش زمان سنتز می‌شود و با حذف عملیات حرارتی ثانویه، کاهش قابل توجهی در انرژی مصرفی را سبب می‌شود [۲۶، ۲۷].

اما متغیرهای مختلفی در این فرایند تاثیرگذار هستند. نسبت سوخت به اکسیدکننده [۲۸]، نوع سوخت [۲۹، ۳۰]، ترکیب درصد مواد اولیه [۳۱] از عوامل مهم تاثیرگذار می‌باشند. در تحقیق قبلی به بررسی نسبت سوخت به اکسیدکننده پرداخته شد. کاتالیست $SO_4^{2-}/CoAl_2O_4$ به روش سنتز احتراقی در محلول با استفاده از اوره بعنوان سوخت

اساسی را در فرایندهای شیمیایی بر عهده دارند. کاتالیست ماده‌ای است که اگر به مخلوط واکنشی افزوده شود، سرعت رسیدن ماده به حالت تعادل را، بدون آنکه خود دستخوش تغییر شیمیایی پایدار شود، افزایش می‌دهد. در نتیجه زمان تولید محصول کاهش یافته و صنعت می‌تواند میزان محصول بیشتری را در یک بازه زمانی مشخص تولید نماید. امروزه بیش از ۹۰ درصد محصولات شیمیایی نظیر سوخت‌ها، پلیمرها، الیاف‌ها، دارو و غیره طی فرایندهایی تولید می‌شود که دارای حداقل یک مرحله کاتالیستی هستند. کاتالیست‌ها به‌طور کلی به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم بندی می‌شوند که مزیت‌هایی چون جداسازی ساده، امکان استفاده مجدد، قابلیت ساخت و طراحی بر اساس نوع فرایند، عدم تولید محصول جانبی ناخواسته و آلودگی محیط زیست کمتر سبب شده است تا نگاه‌ها به سمت کاتالیست‌های ناهمگن معطوف شود [۱].

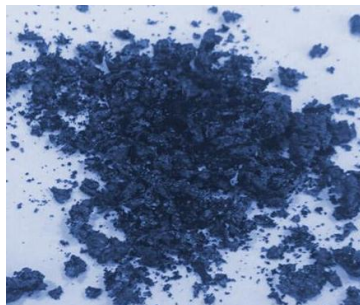
کاتالیست‌های ناهمگن به دلیل مشکلات انتقال جرم در محیط‌های شیمیایی فاز مایع، دارای سرعت کمتری نسبت به کاتالیست‌های همگن هستند. از طرفی قابلیت تحمل دمایی آنها در برخی فرایندهای شیمیایی بسیار مهم می‌باشد. برای رفع مشکل سرعت واکنش، استفاده از کاتالیست‌های ترکیبی متشکل از یک بستر عموماً اکسید فلزی به‌عنوان پایه کاتالیست به‌همراه فاز فعال (می‌تواند کاتالیست همگن باشد) پیشنهاد شده است که سبب ایجاد مراکز آلی-فلزی می‌شود. به این طریق، یک پل بین فرایند کاتالیست همگن و ناهمگن ایجاد می‌شود و به نوعی مزیت‌های هر دو نوع کاتالیست را به همراه دارد [۲]. اما لزوم دستیابی به کاتالیست‌هایی با خصوصیات بهتر، سبب شده است تا همواره نیاز به بهبود کاتالیست‌ها احساس شود که برای نمونه استفاده از ترکیب‌های گوناگون اکسیدهای فلزی بعنوان پایه نیز توسط محققان در فرایندهای مختلف بررسی شده است [۳-۵].

لیانگ^۱ و همکاران [۶] بر روی فعالیت کاتالیست $Cu/ZnO/Al_2O_3$ در فرایند تبدیل کربن دی اکسید به متانول تحقیق کرده‌اند. نومپیلای^۲ و همکاران [۷] کاتالیست $Fe-Co/K-Al_2O_3$ را سنتز کردند و تاثیر میزان پتاس (KOH) را بر فعالیت کاتالیست در فرایند تبدیل کربن دی اکسید به الفین سبک ارزیابی کردند. سراوانتی^۳ و همکاران [۸] کاتالیست اسیدی $SO_4^{2-}/CeO_2-Al_2O_3$ را برای واکنش استری مورد استفاده قرار دادند. گستره زیادی از کاتالیست‌ها با ترکیبی از عناصر مختلف سنتز شدند و در فرایندهای شیمیایی متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفتند [۹-۱۱].

اگرچه ترکیبات و ساختارهای مختلف اکسیدهای فلزی ترکیبی سنتز شده‌است ولی مشکل پایداری حرارتی کاتالیست‌ها همچنان

(۱) Liang
(۳) Sravanthi
(۵) Liu
(۵) Reforming

(۲) Numpilai
(۴) Spinel
(۶) Colloidal crystal templates (CCT)
(۶) Ren



شکل ۱- نمایی از فرایند سنتز پایه کاتالیست Co-CoAl₂O₄ به روش احتراقی

مقدار X بر اساس ظرفیت عناصر در هر ماده در نظر گرفته می‌شود که کبالت، آلومینیوم، کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن به ترتیب برابر ۲، ۳، ۴، ۱، ۲- و ۰ می‌باشد و بر اساس تقسیم ضرایب داریم:

$$X = \frac{(1.25 * (-10)) + (2 * (-15))}{+6} = 7.083 \text{ mol} \quad (2)$$

مقدار Y نیز به منظور افزایش نسبت یون‌های کبالت به آلومینیوم در ساختار نهایی و بررسی تاثیر وجود یون‌های کبالت تغییر داده شد و ۱، ۱/۲۵، ۱/۵ و ۱/۷۵ برابر نسبت استوکیومتری قرار داده شد.

محلول در حین اختلاط تا دمای ۷۰ °C حرارت داده شد تا آب موجود به آرامی تبخیر شده و برهمکنش بین یون‌ها در محلول اتفاق بیافتد. حرارت دادن تا دستیابی به یک ژل ادامه یافت و سپس در داخل یک کوره عمودی در دمای ۴۰۰ °C قرار داده شد. ابتدا آب محلول در ژل تبخیر شده و حجم زیادی از دود از محلول خارج شد. ناگهان فرایند احتراقی آغاز و محلول مشتعل گشت و سرانجام پایه کاتالیست فومی شکل کبالت آلومینا حاصل گردید که پایه کاتالیست‌ها به ترتیب بر اساس نسبت کبالت CoAl(1)، CoAl(1.25)، CoAl(1.5) و CoAl(1.75) نامگذاری شدند. نمایی از فرایند احتراق در شکل ۱ نشان داده شده است.

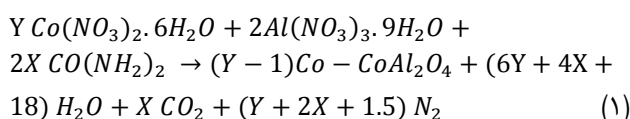
به منظور افزایش فعالیت، کاتالیست‌ها توسط گروه‌های سولفات تقویت شدند. ۱ گرم از پایه کاتالیست سنتز شده، با ۲۰ mL سولفوریک اسید ۰/۰۵ M مخلوط شد و ۲ ساعت تحت رفلکس در دمای ۶۵ °C قرار گرفت. سپس در دمای ۱۰۰ °C در آون

سنتز شد. میزان سوخت بر اساس روابط شیمی احتراق، ۶/۶۷ مول می‌باشد که به عنوان نسبت استوکیومتری واکنش احتراق شناخته می‌شود. میزان سوخت برای احتراق بهتر بین ۱-۲/۵ برابر تغییر داده شد که نتایج نشان داد نسبت ۲ سبب می‌شود تا ساختار اسپینل با خصوصیات فیزیکی شیمیایی مناسب سنتز شود. در ضمن کاتالیست سنتز شده در فرایند استری فعالیت بالایی را از خود نشان داد. سالونخی^۱ و همکاران نیز به تاثیر بالای نسبت سوخت (گلايسين) به اکسید کننده در فرایند سنتز CoFe₂O₄ اشاره کردند و نسبت ۱/۵ را به عنوان نسبت بهینه اعلام کردند [۳۲]. باگوات^۲ و همکاران که بروی اسپینل کبالت و آهن تحقیق کردند، دریافتند که از بین سه نوع سوخت اتیلن گلايکول، گلايسين و اوره، سوخت اوره سبب ایجاد ساختار مناسب‌تر با اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شود [۳۳]. ثابت سروستانی [۳۴] و همکاران بیان داشتند که نسبت مواد اولیه (منیزیم به آهن) در فرایند سنتز فریت منیزیم بسیار تاثیرگذار بوده است به نحوی که بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی اسپینل MgFe₂O₄ بسیار موثر بوده است. اگرچه تحقیقات زیادی در مورد ترکیب درصد‌های مختلف مواد در سنتز ساختار اسپینل صورت گرفته است، اما بررسی نسبت یون‌های دو ظرفیتی به سه ظرفیتی و تاثیر آن بر ساختار و فعالیت کاتالیست کمتر مورد ارزیابی قرار گرفته است. لذا در این پژوهش کاتالیست کبالت آلومینا به روش سنتز احتراقی در محلول سنتز شد که در آن نسبت کبالت به آلومینیوم در ساختار ماده نهایی تغییر داده شد. سپس نمونه‌ها آنالیز شدند تا بررسی ساختار و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها صورت پذیرد. سپس فعالیت آنها به عنوان یک کاتالیست، بعد از بارگذاری فاز فعال سولفات، در واکنش استری مورد ارزیابی قرار گرفت. در انتها نیز پایداری کاتالیست برای ارزیابی قابلیت چند مرتبه استفاده از آن سنجش شد.

مواد و روش‌ها

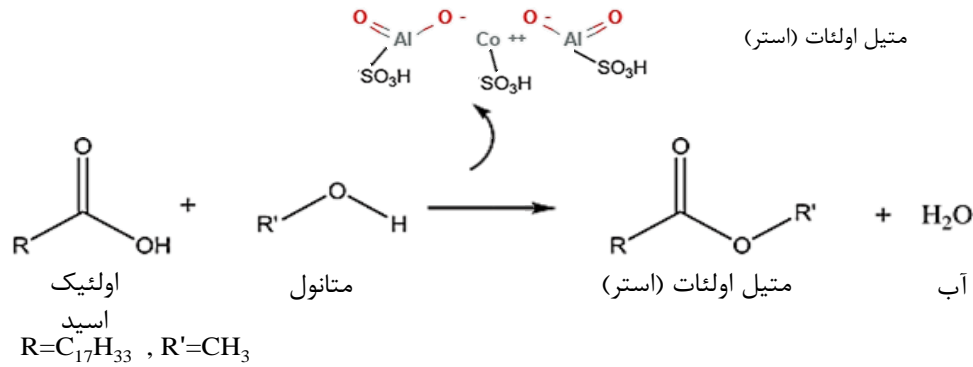
سنتز کاتالیست

ابتدا مواد اولیه که شامل Al(NO₃)₃·9H₂O، Co(NO₃)₂·6H₂O و اوره به عنوان سوخت می‌باشد، در ۵۰ cc آب مقطر حل شدند. نسبت مواد اولیه بر اساس قوانین شیمی سنتز به روش احتراقی طبق معادله زیر انتخاب شدند. بنابر مطالعات گذشته و به منظور دستیابی به بهترین فرایند احتراق نسبت سوخت در ۲ برابر نسبت استوکیومتری تنظیم شد [۳۵].



(۱) Salunkhe

(۲) Bhagwat



شکل ۲ - شمایی از فرآیند استری شدن تبدیل اولئیک اسید به متیل استر (متیل اولئات)

(۳ درصد وزنی نسبت به اولئیک اسید) درون یک راکتور از جنس فولاد ضد زنگ به حجم ۱۰۰ mL مجهز به یک ترموکوپل و یک فشارسنج ریخته شد. واکنش در دمای ۱۲۰ °C و به مدت ۲۴۰ دقیقه انجام شد که دما با خطای ۲ ± °C توسط ترموکوپل تنظیم گردید. پس از انجام واکنش، کاتالیست و محصول جانبی (آب) توسط سانتریفوژ از محصول اصلی جداسازی شدند و سپس برای حذف متانول اضافی و آب، متیل استر (بیودیزل) تولیدی در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه حرارت داده شد [۳۶].

درصد تبدیل اولئیک اسید به متیل استر (بیودیزل) بر مبنای کاهش شاخص اسیدی محصول در مقایسه با شاخص اسیدی اولئیک اسید مطابق فرمول زیر محاسبه شد [۳۷]:

$$AV = \frac{N \cdot M_w \cdot V}{W} \quad (3)$$

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{AV_{oleic\ acid} - AV_{methyl\ ester}}{AV_{oleic\ acid}} \times 100 \quad (4)$$

که AV عدد اسیدی، N نرمالیتته (۰/۱ نرمال) محلول پتاس اتانوله، M_w وزن مولکولی پتاس، V حجم محلول پتاس اتانوله بکار برده شده برای تیتراسیون و W وزن نمونه می باشد. هر آزمایش سه مرتبه انجام شده است و میانگین آنها به عنوان بازده در نظر گرفته شده است.

برای محاسبه شاخص عدد اسیدی، ۰/۳ گرم نمونه را در ۵۰ میلی لیتر اتانول (مجلی، ۹۹٪) حل می کنند. سپس چند قطره محلول فنل فتالین الکلی ۱٪ به آن می افزایند و به سرعت آن را با پتاس الکلی ۰/۱ نرمال تیترو می کنند تا معرف تغییر رنگ دهد. حجم محلول پتاس الکلی استفاده شده به همراه دیگر مقادیر ذکر شده، در معادله ۳ قرار داده می شود تا مقدار شاخص اسیدی بدست آید.

قرار داده شد تا خشک شود. در انتها، در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۳ ساعت کلسینه شد و به ترتیب S/CoAl(1.5)، S/CoAl(1.25)، S/CoAl(1) و S/CoAl(1.75) نامگذاری شدند. [۳۵].

دستگاه های تعیین مشخصات کاتالیست

شناسایی فازها و اندازه بلور کاتالیست های سنتز شده به روش پرتونگاری X-ray به وسیله دستگاه UNISANTIS/XMP 300 با تابش اشعه Cu با دامنه ۱/۵۴۰۶ آنگستروم در بازه ۲θ از ۱۰ - ۸۰° با سرعت اسکن ۱۰ °C/min انجام شد. برای آنالیز پیوندهای تشکیل شده در نمونه ها از طیف سنجی FT-IR با استفاده از دستگاه Thermo Nicolet مدل AVATAR 370 در بازه ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ استفاده شد. تکنیک استاندارد KBr در تهیه نمونه ها برای آنالیز FT-IR استفاده گردید. اندازه گیری مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه میانگین حفرات مربوط به هر یک از کاتالیست ها به روش BET توسط دستگاه AUTOSORB 1 ساخت شرکت QUANTACHROME از آمریکا صورت گرفت. قبل از انجام آنالیز، نمونه ها به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۸۰ °C برای حذف بخارها و گازهای احتمالی موجود در حفرات کاتالیست حرارت داده شد. کاتالیست ها از نظر اندازه ذرات و ریخت شناسی توسط میکروسکوپ الکترونی FESEM مورد ارزیابی قرار گرفت. این آنالیز توسط دستگاه Mira 3-XMU ساخت شرکت TESCAN انجام شد. به علاوه آنالیز تشخیص عنصری (EDS) نیز توسط همین دستگاه صورت گرفت.

واکنش استری

برای سنجش میزان فعالیت کاتالیست ها از واکنش استری استفاده شد که اولئیک اسید به عنوان یکی از اسیدهای چرب موجود در روغن به متیل استر تبدیل شد که شماتیک فرآیند در شکل ۲ نشان داده شده است. ۱۰ گرم اولئیک اسید با ۱۲/۹ میلی لیتر متانول (نسبت مولی ۹ به ۱ متانول به اولئیک اسید) و ۰/۳ گرم کاتالیست

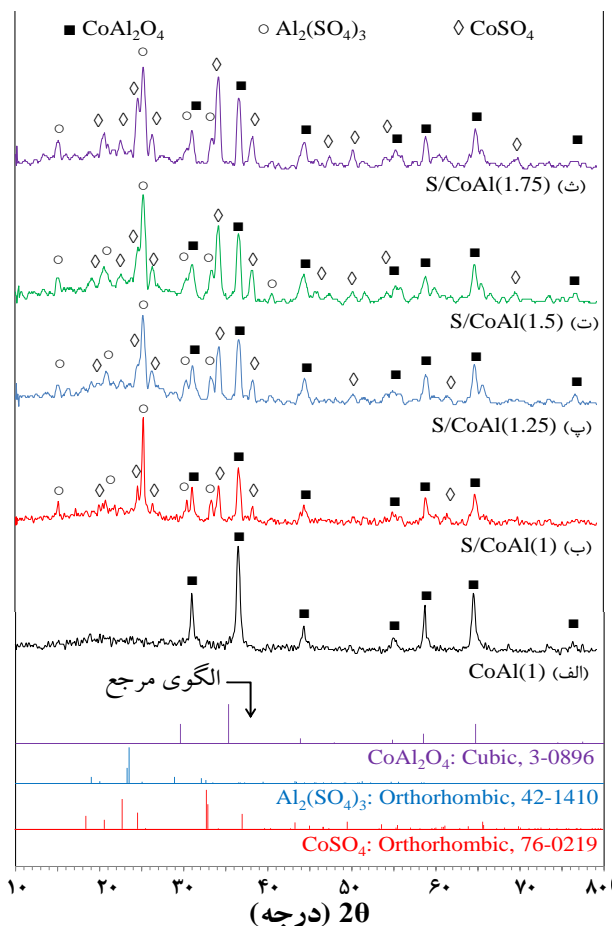
نتایج و بحث

آنالیز XRD

شکل ۳ الگوی XRD پایه کاتالیست CoAl_2O_4 و کاتالیست‌های $\text{SO}_4^{2-}/\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4$ سنتز شده با نسبت‌های متفاوت کبالت به آلومینا توسط روش سنتز احتراقی در محلول را نشان می‌دهد. برهمکنش بین کبالت و آلومینا در نسبت استوکیومتری سبب سنتز ساختار کبالت آلومینات شده است، به طوری که پیک‌های مربوط به ساختار اسپینل CoAl_2O_4 در زوایای 31.2° ، 36.7° ، 44.7° ، 55.5° ، 59.2° و 77.1° به طور واضح مشخص هستند که مطابقت کامل با JCPDS No. 00-003-0896 دارد [۲۲]. با توجه به عدم وجود ساختارهای کبالت اکسید و آلومینیوم اکسید و با توجه به اینکه نفوذ یون‌های کبالت در ساختار آلومینا نیاز به دمای بالایی دارد، نشان دهنده دمای مناسب فرایند احتراق برای تشکیل ساختار اسپینل می‌باشد. شدت پیک‌ها و حالت تیز و کشیده آن‌ها نشان دهنده بلورینگی مناسب و بالای ساختار کبالت آلومینات است [۳۸].

با بارگذاری گروه‌های سولفات بر روی بستر کاتالیست، تشکیل ساختار آلومینیوم سولفات (JCPD No. 01-077-0066) و کبالت سولفات (JCPD No. 01-072-1455) قابل مشاهده است. مشاهده این پیک‌ها نشان دهنده ارتباط و برهمکنش مناسب یون‌های سولفات با کاتیون‌های آلومینیوم (Al^{3+}) و کبالت (Co^{2+}) می‌باشد [۳۹]. همچنین وجود پیک‌های کبالت آلومینات نشان می‌دهد که ساختار ماده در اثر بارگذاری گروه‌های سولفات دچار تغییر یا تخریب نشده است و ارتباط گروه‌های سولفات به صورت سطحی و به طور مناسب صورت پذیرفته است [۴۰]. نکته حائز اهمیت کاهش شدت پیک‌های کبالت آلومینات با ساختار اسپینال می‌باشد که می‌تواند به دلیل وجود فاز فعال بر روی سطح و توزیع مناسب آن باشد [۳۸، ۴۱].

با توجه به اینکه فعالیت کاتالیستی می‌تواند بیشتر از طریق اتصال گروه‌های عاملی روی سطح اکسیدهای فلزی با افزایش قدرت اسیدی آنها اصلاح شود، اتصال مناسب و تشکیل ساختارهای آلومینیوم و کبالت سولفات می‌تواند بر فعالیت کاتالیست بسیار تاثیرگذار باشد. با افزایش مقدار کبالت (شکل ۳-پ)، شدت پیک‌های کبالت سولفات افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار کبالت، تناسب بین پیک‌های کبالت سولفات و آلومینیوم سولفات بیشتر می‌شود. ولی در نمونه $\text{S/CoAl}(1.75)$ شدت پیک‌های کبالت سولفات بسیار افزایش یافته است و بیشترین شدت پیک مربوط به این ساختار مشاهده می‌شود ($2\theta=34.4^\circ$) [۴۲]. از طرف دیگر افزایش گروه‌های کروم سبب کاهش شدت پیک‌ها شده است که می‌تواند به دلیل پوشش سطحی پایه کبالت آلومینات و توزیع فاز فعال کروم بر روی سطح باشد که سرانجام می‌تواند سبب کاهش بلورینگی شود [۳۹].



شکل ۳ - نمودار XRD نانوکاتالیست‌های $\text{SO}_4^{2-}/\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4$ سنتز شده به روش احتراقی در نسبت Co/Al متفاوت

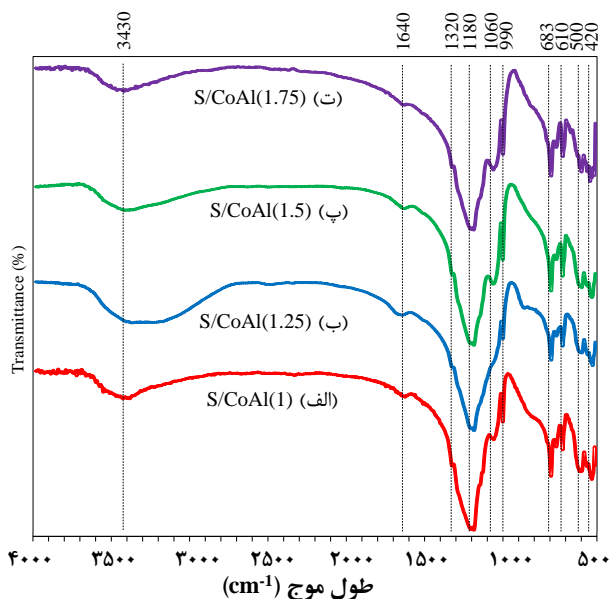
بلورینگی نسبی و اندازه بلورها که از معادله شرر^۱ محاسبه شده است، برای نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. نسبت بلورینگی می‌تواند موثر از دما و زمان احتراق در فرایند سنتز احتراقی باشد که با توجه به تغییر در میزان کبالت در مواد اولیه و به طبع آن تغییر در میزان سوخت، می‌تواند تغییر یابد [۴۳]. این تغییر می‌تواند با توجه به بلورهای تشکیل شده، در مرحله بارگذاری یون‌های سولفات نیز موثر باشد و شاهد تشکیل بلورهای متفاوت و یا تشکیل بیشتر برخی بلورها نسبت به دیگر بلورها و ساختارها باشیم. حتی این عامل تاثیر مستقیم بر اندازه بلورها نیز خواهد داشت. شریفی و همکاران گزارش کردند که میزان یک فاز در ساختار، نحوه سنتز کاتالیست و حتی ممانعت کننده‌های فازی موجود در ساختار فضایی که در این پژوهش می‌توان به رقابت کبالت و آلومینیوم برای برهمکنش با گروه‌های سولفات اشاره کرد، بر اندازه بلورها بسیار تاثیرگذار هستند [۴۴].

(۱) Scherrer

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های سنتز شده به روش احتراقی در نسبت Co/Al متفاوت

حجم حفرات (cc/g)	قطر حفرات (nm)	مساحت سطح (m ² /g)	اندازه کریستالی			بلورینگی نسبی			نمونه
			CoSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	CoAl ₂ O ₄	CoSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	CoAl ₂ O ₄	
-	-	-	-	-	۲۹	-	-	۱۰۰	CoAl(1)
۰/۱۰۲	۷/۴	۱۹/۸	۱۸	۲۸/۵	۱۸	۶۵	۱۰۰	۶۶	S/CoAl(1)
۰/۱۲۱	۷/۸	۳۵/۸	۴۱	۲۷/۲	۳۱	۷۷	۶۵	۷۲	S/CoAl(1.25)
۰/۱۹۹	۸/۷	۴۳/۶	۱۷	۲۶/۳	۲۱	۱۰۰	۷۹	۵۸	S/CoAl(1.5)
۰/۱۱۸	۸/۰	۲۹/۶	۲۴	۲۹	۲۸	۱۰۰	۷۶	۶۳	S/CoAl(1.75)

بلورینگی نسبی و اندازه کریستالی بر اساس زوایای 2θ در ۳۶/۴° و ۲۵/۴°، ۳۶/۹° و ۲۵/۴° به ترتیب برای CoAl₂O₄، Al₂(SO₄)₃ و CoSO₄ محاسبه شده



شکل ۴ - نمودار FTIR نانوکاتالیست‌های SO₄²⁻/Co-CoAl₂O₄ سنتز شده به روش احتراقی در نسبت Co/Al متفاوت

پیک در ۱۳۲۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات Al/Co-O-S می‌باشد. پیوندهای ارتعاش کششی و خمشی گروه‌های OH مربوط به جذب سطحی آب نیز در ۱۶۴۰ cm⁻¹ و ۳۴۳۰ cm⁻¹ دیده می‌شود. این پیوندهای آب به علت خاصیت آب دوستی کاتالیست‌ها بوده که به علت حضور رطوبت در محیط، توسط سطح کاتالیست جذب می‌شوند. علاوه بر این، مولکول‌های آب با انتقال پروتون سبب تبدیل سایت-های اسید لوئیس به سایت‌های اسید برونستد می‌شود که می‌تواند عاملی در افزایش فعالیت کاتالیست باشد [۵۰].

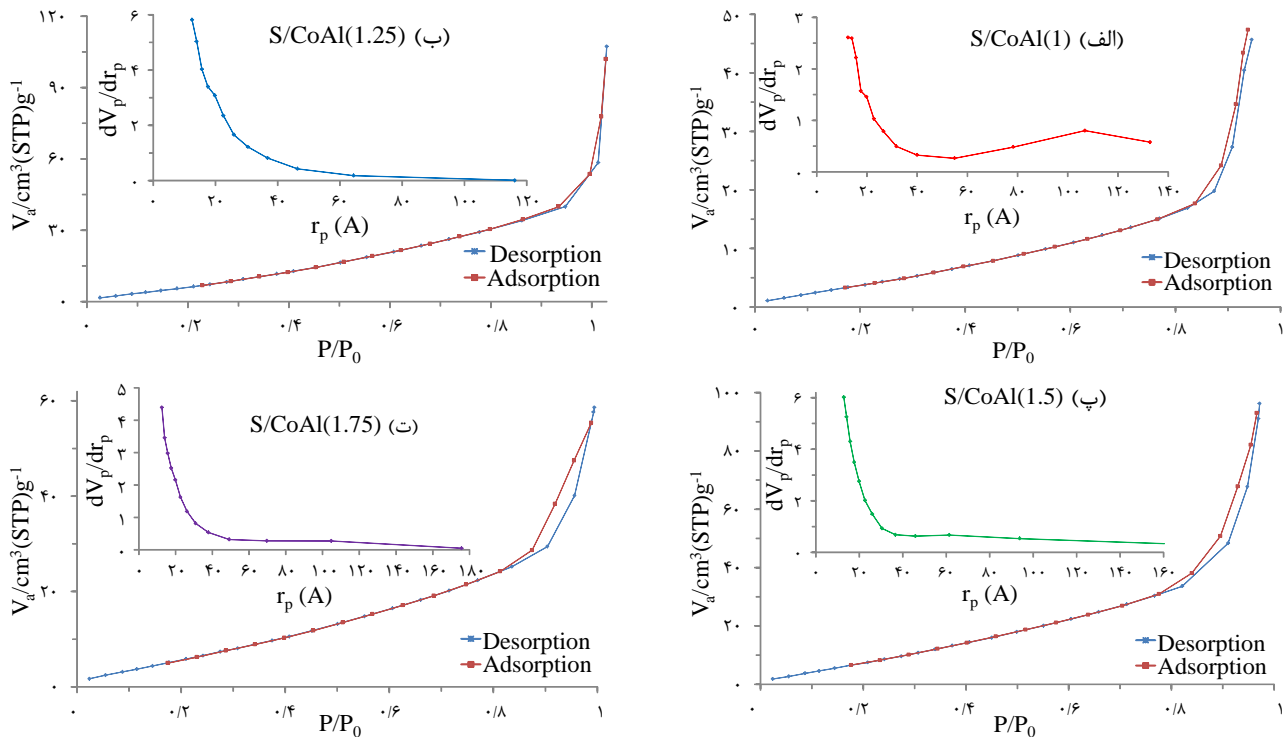
آنالیز BET-BJH

در شکل ۵ نمودارهای جذب و دفع هم‌دمای نیتروژن و نمودارهای توزیع اندازه حفرات، چهار نمونه کاتالیست سنتز شده به روش احتراقی در محلول با نسبت‌های متفاوت کبالت به آلومینا نشان داده شده است. با توجه به شکل، نمودارهای ایزوترم جذب نمونه‌ها از نوع IV می‌باشند

نتایج نشان می‌دهد، نسبت بلورینگی برای ساختار اسپینل کبالت آلومینات برای نمونه سولفات به نسبت کبالت به آلومینیوم ۱/۵ به حداقل رسیده است. این می‌تواند نشان‌دهنده برهمکنش بالای بین یون‌های کبالت و آلومینیوم با گروه‌های سولفات باشد که می‌تواند عاملی در افزایش فعالیت کاتالیست باشد. بررسی نسبت‌های بلورینگی آلومینیوم سولفات و کبالت سولفات نشان می‌دهد که نمونه‌های S/CoAl(1.75) و S/CoAl(1.5) دارای بالاترین نسبت گروه‌های سولفات نسبت به هم هستند که سبب می‌شود تا فعالیت هر دو گروه سولفات در واکنش قابل تأثیر باشد. بررسی اندازه بلور نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه S/CoAl(1.5) دارای کوچکترین اندازه کریستالی در تمام ساختارها می‌باشد. اندازه کریستالی کوچک می‌تواند منجر به اندازه ذرات کوچکتر ماده و سرانجام افزایش مساحت سطح گردد که عاملی در افزایش فعالیت کاتالیست می‌تواند باشد.

آنالیز FTIR

آنالیز FTIR نمونه‌های سولفات در شکل ۴ نشان داده شده است. هر چهار نمونه دارای پیک ارتعاشی یکسانی هستند که نشان می‌دهد تمامی پیوندها در هر چهار نمونه تشکیل شده است و ساختار نمونه‌ها ظاهراً تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند و فقط شدت پیک‌ها تا حدودی با یکدیگر متفاوت است. پیک مربوط به پیوند Co-O در ۴۲۰ cm⁻¹ مشاهده می‌شود که شدت پیک با افزایش میزان کبالت افزایش می‌یابد [۴۵، ۴۶]. ارتعاشات کششی مربوطه به پیوندهای Al-O مربوط به ارتعاشات هشت وجهی AlO₆ در بازه ۵۰۰-۶۵۰ cm⁻¹ و ارتعاشات چهار وجهی AlO₄ در بازه ۶۵۰-۸۵۰ cm⁻¹ مشاهده می‌شود [۴۷]. به دلیل افزایش پیوندهای مربوط به کبالت با ساختار چهار وجهی، کاهش گروه‌های دارای پیوند Al-O در ساختار پایه دیده می‌شود که سبب افت شدت پیک‌ها در این نواحی شده است [۳۸]. عموماً حالت ارتعاشی سولفات در محدوده ۱۰۰۰-۱۵۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود [۴۸]. ارتعاشات مربوط به پیوندهای سولفات در ۱۱۸۰ cm⁻¹ و ۱۰۶۰ cm⁻¹ قابل مشاهده است که بر وجود ارتعاشات کششی S=O و S-O دلالت دارد. این پیوندها سبب تولید سایت‌های اسیدی لوئیس قوی می‌شود [۴۹].



شکل ۵ - نمودار جذب و دفع همدمای نیتروژن و توزیع اندازه حفرات نانوکاتالیست‌های $\text{SO}_4^{2-}/\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4$ سنتز شده به روش احتراقی در نسبت Co/Al متفاوت

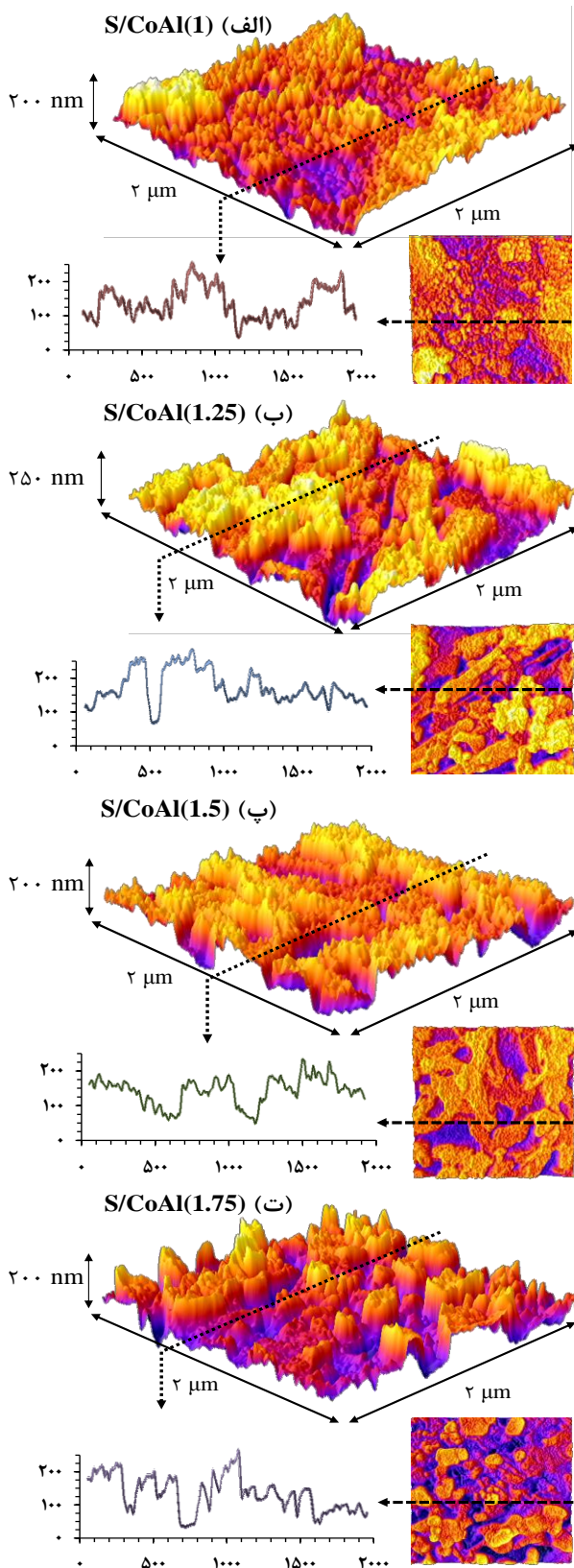
بسیار مهم می‌باشد زیرا این حفرات عامل دسترسی به سطوح داخلی برای مولکول‌های واکنش دهنده می‌باشد. مولکول‌های اسید چرب به دلیل اندازه بزرگ به راحتی وارد حفرات نمی‌شوند و برای دسترسی به سطح درون حفرات، باید قطر حفرات به اندازه کافی بزرگ باشد. اینطور بیان شده است که اندازه حفرات بزرگتر از ۶ nm برای انجام واکنش استری و تبادل استری مناسب می‌باشد که در این بین کاتالیست $\text{S/CoAl}(1.5)$ دارای میانگین قطر حفرات بزرگتری نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد.

آنالیز FESEM

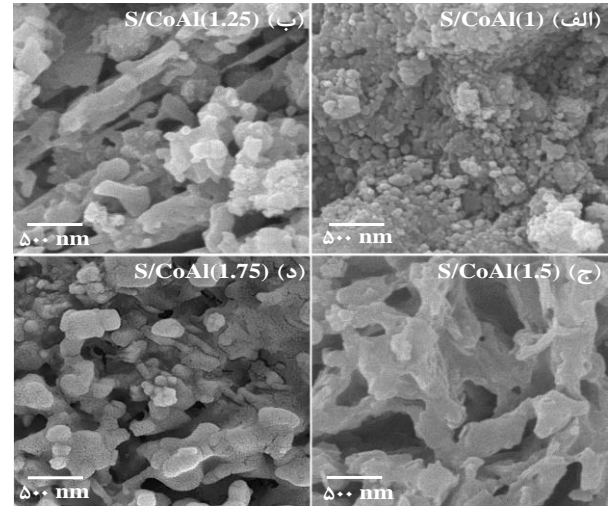
آنالیز FESEM جهت بررسی ریخت‌شناسی و سطح نمونه‌های سنتز شده کبالت آلومینا سولفات انجام شد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. نمونه $\text{S/CoAl}(1)$ دارای ساختار کلوخه‌ای و با حفره‌های کم می‌باشد. تجمع ذرات می‌تواند عاملی در عدم ارتباط واکنش دهنده‌ها با سطوح داخلی آن شود و در نتیجه فعالیت کمتری مشاهده شود [۴۱]. با افزایش میزان کبالت، ساختار ذرات و حفرات کاتالیست‌ها شکل مناسب تری می‌گیرد. ساختار ذرات با افزایش میزان کبالت ($\text{S/CoAl}(1.25)$) به صورت مکعبی دیده می‌شود و مقداری از ساختار کلوخه‌ای کم شده است و حفرات بهتری دیده می‌شود. نمونه $\text{S/CoAl}(1.5)$ ساختار رشته‌ای و با حفرات مناسب را نشان می‌دهد

که مطابق دسته بندی IUPAC موادی با ساختار مزوحفره هستند [۵۱]. در ضمن نمودار جذب و دفع ساختار H3 را نشان می‌دهد که گویای حفرات از نوع صفحه‌ای می‌باشد [۵۲]. این نشان‌دهنده این است که نسبت کبالت به آلومینیوم بر فرایند احتراق و نوع حفرات تشکیل شده نمونه نهایی تاثیر چندانی ندارد، اگرچه نمودار جذب و دفع در نمونه $\text{S/CoAl}(1.75)$ با دیگر نمونه‌ها کمی متفاوت است. در رابطه با میانگین اندازه حفرات در شکل داخلی نیز مشاهده می‌شود که توزیع حفرات اکثر نمونه‌ها یکسان است. این عامل می‌تواند نشان‌دهنده این موضوع باشد که روش سنتز و خروج گازهای احتراق در حین فرآیند، عامل اصلی در شکل‌گیری حفرات هستند و میزان ماده اولیه نقش کمی بر این مهم دارد.

آنالیز مساحت سطح، قطر و حجم حفرات کاتالیست‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت نمونه $\text{S/CoAl}(1.5)$ دارای بیشترین سطح فعال و حجم حفرات می‌باشد. این یک عامل مهم در فعالیت کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی است [۵۳]. به دلیل دمای مناسب حین فرایند سنتز کاتالیست، برهمکنش مناسب میان فازهای فعال و سطح پایه، نسبت مناسب کبالت به عنوان فاز فعال که تاثیر کمی بر حفرات پایه می‌گذارد و همچنین تعادل مناسب بین گروه‌های سولفات آلومینیوم و کبالت در ساختار پایه، بالاترین سطح فعال در کاتالیست $\text{S/CoAl}(1.5)$ مشاهده شد [۴۱، ۵۴]. از طرف دیگر، علاوه بر مساحت سطح، اندازه حفرات یک عامل



شکل ۷ - تصاویر سه بعدی از سطح نانوکاتالیست‌های $\text{SO}_4^{2-}/\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4$ سنتز شده به روش احتراقی در نسبت متفاوت Co/Al

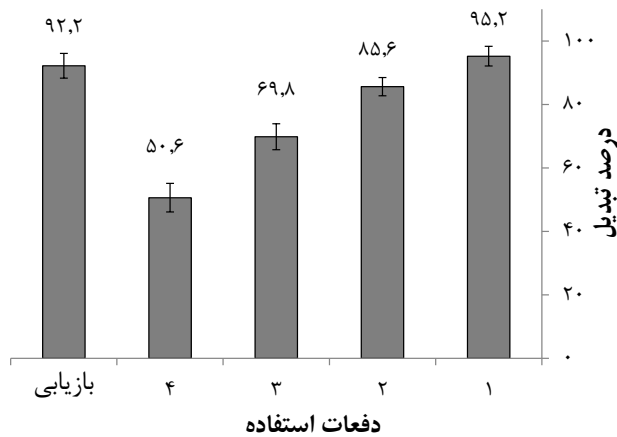


شکل ۶ - شکل FESEM نانوکاتالیست‌های $\text{SO}_4^{2-}/\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4$ سنتز شده به روش احتراقی در نسبت متفاوت Co/Al

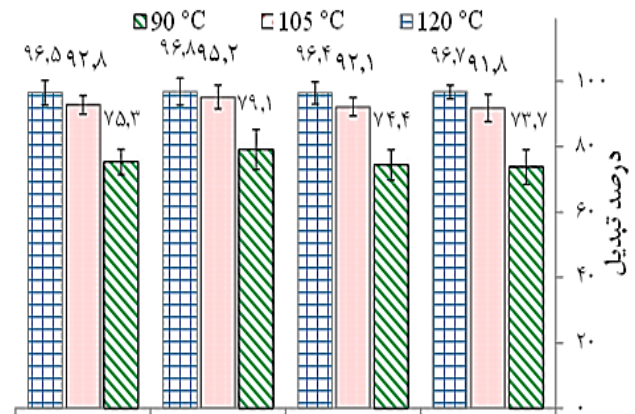
و ذرات کلوخه‌ای شکل نیز دیده نمی‌شود. این ساختار نفوذ واکنش دهنده‌ها به درون حفرات و خروج محصولات را تسریع کرده و فعالیت کاتالیست افزایش می‌یابد [۴۴]. اما افزایش بیشتر کبالت در نمونه $\text{S/CoAl}(1.75)$ به دلیل تجمع ذرات بر روی سطح، افزایش بیش از حد دمای احتراق در فرآیند سنتز کاتالیست، ساختاری متراکم با ذراتی که در حال رشد بر روی سطح پایه هستندرا نشان می‌دهد که سبب پوشش حفرات می‌شود که مطابقت مناسبی با آنالیز BET و توزیع حفرات آن دارد [۳۹].

آنالیز سه بعدی سطح

سطح نمونه‌ها با استفاده از عکس‌های FESEM و بررسی توسط نرم افزار ImagJ (version 1.8.0) مورد تحلیل قرار گرفت. شکل ۷ تصاویر سه بعدی از سطح نانوکاتالیست‌های کبالت آلومینا سولفات را نشان می‌دهد همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ها دارای پستی بلندی‌هایی بر روی سطح هستند که دو نقش را می‌توانند ایفا نمایند. (۱) افزایش اختلاط در سطح کاتالیست به دلیل ایجاد جریان متلاطم بر روی سطح که سبب افزایش سرعت واکنش می‌شود؛ (۲) عامل جلوگیری کننده بر روی نفوذ مولکول‌های واکنش دهنده به درون حفرات به دلیل ایجاد گردابه‌ها که سبب کاهش سرعت واکنش می‌گردد. رحمانی و همکاران [۵۵] بیان داشتند که هر چه میزان پستی و بلندی‌های سطح کاتالیست یکدست و منظم تر باشد، نتایج حاصل از فرآیند تولید بیودیزل بوسیله آن کاتالیست بهتر خواهد بود که علت آن افزایش دسترسی مولکول‌های واکنش دهنده به سطوح درون حفرات می‌باشد. بنابراین با توجه به شکل، نمونه‌های $\text{S/CoAl}(1.5)$ و $\text{S/CoAl}(1)$ دارای سطوح منظم‌تری نسبت به دیگر نمونه‌ها هستند که می‌تواند بر سرعت واکنش‌پذیری این کاتالیست‌ها در واکنش استری موثر باشند.



شکل ۹- قابلیت استفاده مجدد از نانوکاتالیست S/CoAl(1.5) در واکنش استری (دما: 105°C ، زمان: ۴ ساعت، نسبت مولی الکل به اسید چرب: ۹، نسبت کاتالیست به اسید چرب: ۳ درصد وزنی)



شکل ۸- فعالیت نانوکاتالیست‌های $\text{SO}_4^{2-}/\text{Co-CoAl}_2\text{O}_4$ سنتز شده به روش احتراقی در نسبت Co/Al متفاوت در واکنش استری (زمان: ۴ ساعت، نسبت مولی الکل به اسید چرب: ۹، نسبت کاتالیست به اسید چرب: ۳ درصد وزنی)

بررسی فعالیت کاتالیست‌ها

نشانی داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در هر مرحله استفاده مجدد از کاتالیست، فعالیت کاتالیست و درصد تبدیل کاهش یافته است. محققان بیان داشتند که لیچینگ گروه‌های فعال از مهم‌ترین عوامل در افت فعالیت کاتالیست می‌باشد و البته مواردی چون کلوخه‌ای شدن ذرات، آلودگی سطح، پرشدگی حفرات، کاهش سطح فعال نیز تاثیرگذار می‌باشند [۵۷].

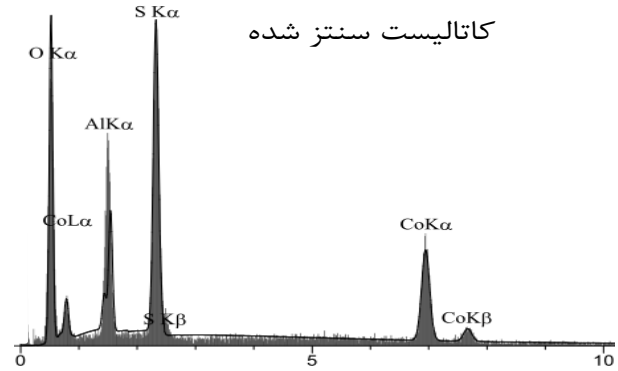
به منظور ارزیابی تاثیرگذاری لیچینگ فازهای فعال بر افت فعالیت کاتالیست، آنالیز EDS از نمونه اولیه سنتز شده و استفاده شده بعد از چهار مرتبه انجام شد. شکل EDS نمونه S/CoAl(1.5) به همراه جدول درصد‌های وزنی عناصر کاتالیست قبل و بعد از استفاده در واکنش استری در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، افت میزان گروه‌های سولفات ظاهراً یکی از عوامل اصلی در کاهش فعالیت کاتالیست می‌باشد. بدین منظور کاتالیست چهار مرتبه استفاده شده، مجدد توسط گروه‌های سولفات بارگذاری و احیا گردید. بدین منظور کاتالیست استفاده شده مطابق با روش توضیح داده شده برای تقویت پایه کاتالیست، توسط گروه‌های سولفات مجدد تقویت شد. با آزمایش مجدد از کاتالیست احیا شده مشخص شد، بازده آن همانند کاتالیست تازه است (شکل ۹). بنابراین علت اصلی افت فعالیت کاتالیست، لیچینگ گروه‌های سولفات از روی سطح کاتالیست می‌باشد. همچنین نسبت عنصر کبالت به آلومینیوم نیز بعد از استفاده از کاتالیست کاهش یافته است که نشان می‌دهد، کبالت به صورت اکسید یا سولفات از روی سطح جدا شده است. البته لزوم تحقیق بیشتر در این زمینه برای ارزیابی دقیق‌تر کاتالیست، افزایش پایداری و امکان استفاده مجدد آن لازم می‌باشد که در پژوهش‌های آینده بررسی می‌گردد.

فعالیت نانوکاتالیست‌های سنتز شده در واکنش استری بررسی شد که نتایج در شکل ۸ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمام کاتالیست‌های سنتز شده دارای فعالیت بالایی در دمای واکنش 120°C هستند که می‌توان علت این امر را به وجود کبالت و پیوند بسیار قوی آن با فاز اسپینل CoAl_2O_4 دانست [۵۶]. به دلیل نزدیک بودن فعالیت کاتالیست‌ها در واکنش استری و درصد تبدیل مشابه، واکنش استری در در دماهای 105°C و 90°C نیز انجام شد تا ارزیابی مناسب‌تری از فعالیت کاتالیست‌ها، صورت پذیرد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش کبالت تا نسبت ۱/۵، درصد تبدیل افزایش یافته است که به دلیل وجود پیوندهای بیشتر کبالت با فاز فعال سولفات، تناسب مناسب بین گروه‌های سولفات پیوند دهنده با سطح، مساحت سطح و قطر حفرات مناسب می‌باشد. با افزایش نسبت کبالت به آلومینیوم به ۱/۷۵، درصد تبدیل مقداری افت کرده است که از دلایل آن می‌توان به کاهش قطر حفرات، کاهش سطح فعال و کلوخه‌ای شدن ذرات کبالت روی سطح اشاره کرد که سبب کاهش فعالیت کاتالیست شده است. بنابراین کاتالیست S/CoAl(1.5) به عنوان کاتالیست بهینه انتخاب شد.

قابلیت استفاده مجدد کاتالیست

واکنش استری کردن با کاتالیست بهینه سنتز شده در دمای 105°C ، نسبت مولی ۹ متانول به اولئیک اسید، ۳ درصد وزنی کاتالیست نسبت به اولئیک اسید و به مدت ۴ ساعت انجام شد. بعد از انجام هر مرحله واکنش، کاتالیست جمع آوری شد و با محلول هگزان و استون برای حذف واکنش دهنده و محصولات مانده بر روی سطح شستشو شد. سپس در آون و در دمای 110°C خشک و مجدداً در واکنش استری با شرایط ذکر شده مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۹

از این رو کاتالیست اسپینل CoAl_2O_4 تقویت شده با گروه‌های سولفات به عنوان کاتالیست در فرایند استری سنتز شد. به دلیل اینکه سنتز این نوع ساختار نیاز به عملیات حرارتی بالایی دارد، روش سنتز احتراقی می‌تواند یک جایگزین بسیار مناسب برای روش‌های سنتز متداول باشد. کاتالیست سولفاته CoAl_2O_4 با نسبت‌های مولی مختلف کبالت به آلومینیوم (۱، ۱/۲۵، ۱/۵ و ۱/۷۵) سنتز شد و خصوصیات فیزیکی شیمیایی و فعالیت آن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش نسبت کبالت، نسبت گروه‌های کبالت سولفات به آلومینیوم سولفات افزایش می‌یابد. همچنین مساحت سطح کاتالیست از $19/8 \text{ m}^2/\text{g}$ برای نسبت $\text{Co}/\text{Al}=1$ تا $43/6 \text{ m}^2/\text{g}$ برای نسبت $\text{Co}/\text{Al}=1.5$ افزایش یافت. ولی در نسبت کبالت به آلومینیوم $1/75$ کاهش در مساحت سطح و همچنین فعالیت کاتالیست مشاهده شد. کاتالیست بهینه با نسبت مولی $1/5$ کبالت به آلومینیوم در فرایند استری فعالیت بالایی را نشان داد و $95/3\%$ از مواد اولیه را به استر تبدیل کرد. همچنین این کاتالیست توانست برای دو مرتبه فعالیت خود را حفظ کند که بنابر آنالیز EDS، کاهش گروه‌های سولفات عامل افت فعالیت کاتالیست بوده است که لزوم بررسی ایجاد ارتباط موثرتر بین سطح و فاز فعال را در پژوهش‌های آینده ایجاب می‌کند.



درصد وزنی		عناصر
استفاده شده	سنتز شده	
۱۱/۸	۷/۰	Al
۲۰/۹	۱۴/۵	Co
۴/۲	۱۵/۲	S
۶۳/۱	۵۸/۳	O

شکل ۱۰ - آنالیز EDS نانوکاتالیست $\text{S}/\text{CoAl}(1.5)$ سنتز شده و استفاده شده

نتیجه‌گیری

کاتالیست‌ها نقش مهمی را در صنعت دارند که فعالیت و قدرت تکرارپذیری در استفاده صنعتی کاتالیست نقش بسیار مهمی را دارد. مواد با ساختار اسپینل به دلیل خصوصیات ساختاری، تحمل دمایی بالا و کاربردپذیری در فرایندهای مختلف بسیار مورد توجه هستند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۰۴

مراجع

- [1] Waclawek S., Padil V.V.T., Černik M., [Major Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Applications: A Review](#). *Ecological Chem. Eng. S*, **25(1)**: 9-34 (2018)
- [2] Ghavami K., Rahmani F., Akhlaghian F., [Production of Green Fuel Biodiesel from Sunflower Oil Using \$\text{K}_2\text{O}\$ Nanoparticles Sonochemically Immobilized over Bentonite](#). *Fuel and Combustion*, **13(2)**: 89-101 (2020)
- [3] Al-Qaysi K.M., Rahmanivahid B., Badri A., Nayebzadeh H., [Green Fuel Production using \$\text{MO}/\text{MgAl}_0.4\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4\$ \(\$\text{MO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{and BaO}\$ \) as Magnetic Ceramic Nanocatalysts](#). *J. Ind. Eng. Chem.*, **131**: 367-375 (2024)
- [4] Rahmanivahid B., Ajamein H., Zakizadeh T., Nayebzadeh H., [Fabrication of Super Basic \$\text{Ba}_x\text{Mg}_{\(1-x\)}\text{Fe}_2\text{O}_4\$ Magnetic Spinel Nanocatalyst Toward Biodiesel Production](#). *Mat. Res. Bull.*, **165**: 112321 (2023)

- [5] Nayeبزاده H., Ajamein H., Zakizadeh T., Rahmanivahid B., [Preparation of Mixed Spinel Catalyst Support \(\$\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4\$ \) Reinforced by Calcium Oxide Toward in the Biodiesel Production from Vegetable Oil](#). *Int. J. Green Energy*, **21(4)**: 745-756 (2023)
- [6] Liang B., Ma J., Su X., Yang C., Duan H., Zhou H., Deng S., Li L., Huang Y., [Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol](#). *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58(21)**: 9030-9037 (2019)
- [7] Numpilai T., Chanlek N., Poo-Arporn Y., Cheng C.K., Siri-Nguan N., Sornchamni T., Chareonpanich M., Kongkachuichay P., Yigit N., Ruppachter G., Limtrakul J., Witoon T., [Tuning Interactions of Surface-adsorbed Species over Fe-Co/K-Al₂O₃ Catalyst by Different K Contents: Selective CO₂ Hydrogenation to Light Olefins](#). *Chem. Cat. Chem*, **12(12)**: 3306-3320 (2020)
- [8] Veluturla S., Archana Narula, D. Subba Rao, S Indraja., Rajeswari. M. Kulkarni, [Experimental and Kinetic Studies of Esterification of Glycerol Using Combustion Synthesized SO₄²⁻/CeO₂-Al₂O₃](#). *Korean Chem. Eng. Res.*, **56(4)**: 8 (2018)
- [9] Godarzi A., Vaziri P., Akhlaghian F., Rahmani F., Khaledian M., [Innovative Magnetic Catalyst Facilitates Biodiesel Production Via Transesterification of Sunflower and Waste Cooking Oils](#). *Energy Sourc. A.*, **45(4)**: 12277-12294 (2023)
- [۱۰] حقیقی م، حسن زاده ه، غیائی م، سنتز برخی چارچوب‌های فلزی-آلی (Sr-BTC، V-BTC، MIL-100(Fe)) و Cr-BTC با لیگاند بنزن ۱،۳،۵-تری کربوکسیلیک اسید و مطالعه نقش کاتالیزگری آن‌ها در فرآیند استری شدن اولئیک اسید در تولید بیودیزل. *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۱)**: ۶۱-۷۲ (۱۴۰۱)
- [11] Nayeبزاده H., Hojjat M., [Fabrication of SO₄²⁻/MO-Al₂O₃-ZrO₂ \(M = Ca, Mg, Sr, Ba\) as Solid Acid-Base Nanocatalyst Used in Trans/Esterification Reaction](#). *Waste Biomass Valoriz*, **11(5)**: 2027-2037 (2020)
- [12] Zhao J., He Y., Wang J., Zhang J., Qiu L., Chen Y., Zhong C., Han X., Deng Y., Hu W., [Regulating Metal Active Sites of Atomically-Thin Nickel-Doped Spinel Cobalt Oxide Toward Enhanced Oxygen Electrocatalysis](#). *Chem. Eng. J.*, **435**: 134261-134271 (2022)
- [13] Eduardo Caldeira L., Stockey Erhardt C., Ravello Mariosi F., Venturini J., Young Sun Zampiva R., Rubem Klegues Montedo O., Arcaro S., Pérez Bergmann C., Roca Bragança S., [Correlation of Synthesis Parameters to the Structural and Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrites \(CoFe₂O₄\) – an Experimental and Statistical Study](#). *J. Magnet. Magnet. Mater.*, **550**: 169128 (2022)
- [14] Liu H., Liu L., Wei L., Chu B., Qin Z., Jin G., Tong Z., Dong L., Li B., [Preparation of Three-Dimensionally Ordered Macroporous MFe₂O₄ \(M = Co, Ni, Cu\) Spinel Catalyst and its Simultaneous Catalytic Application in CO Oxidation and NO + CO Reaction](#). *Fuel*, **272**: 117738 (2020)

- [15] García-Gómez N., Valecillos J., Remiro A., Valle B., Bilbao J., Gayubo A.G., [Effect of Reaction Conditions on the Deactivation by Coke of a NiAl₂O₄ Spinel Derived Catalyst in the Steam Reforming of Bio-Oil](#). *Appl. Catal. B*, **297**: 120445 (2021)
- [16] Nayeبزاده H., Heydari A., Ahmadpour A., Saghatoleslami N., Azmoon A. H., [Optimization of Fuel Ratio in Solution Combustion Method for Fabrication of Nickel Aluminate Spinel used in the Esterification Reaction](#). *J. Nanoanalysis*, **6(3)**: 205-216 (2019)
- [17] Ren Z., Botu V., Wang S., Meng Y., Song W., Guo Y., Ramprasad R., Suib S.L., Gao P. X., [Monolithically Integrated Spinel MxCo_{3-x}O₄ \(M=Co, Ni, Zn\) Nanoarray Catalysts: Scalable Synthesis and Cation Manipulation for Tunable Low-Temperature CH₄ and CO Oxidation](#). *Angewandte Chemie Int. Edition*, **53(28)**: 7223-7227 (2014)
- [18] Chennampilly Ummer Aniz T.D.R.N., [A Study on Catalysis by Ferrospinels for Preventing Atmospheric Pollution from Carbon Monoxide](#). *Open J. Phys. Chem.*, **1(3)**: 124-130 (2011)
- [19] Kang M.J., Park H., Jegal J., Hwang S.Y., Kang Y.S., Cha H.G., [Electrocatalysis of 5-Hydroxymethylfurfural at Cobalt Based Spinel Catalysts with Filamentous Nanoarchitecture in alkaline Media](#). *Appl. Catal. B*, **242**: 85-91 (2019)
- [20] Xiong J., Mo S., Song L., Fu M., Chen P., Wu J., Chen L., Ye D., [Outstanding Stability and Highly Efficient Methane Oxidation Performance of Palladium-Embedded Ultrathin Mesoporous Co₂MnO₄ Spinel Catalyst](#). *Appl. Catal. A*, **598**: 117571 (2020)
- [21] Patil K.N., Prasad D., Bhanushali J.T., Kim H., Atar A.B., Nagaraja B.M., Jadhav A.H., [Sustainable Hydrogen Generation by Catalytic Hydrolysis of NaBH₄ Using Tailored Nanostructured Urchin-like CuCo₂O₄ Spinel Catalyst](#). *Catal. Lett.*, **150(2)**: 586-604 (2020)
- [22] Ibrahim M.A., El-Araby R., Abdelkader E., Saied M.E., Abdelsalam A.M., Ismail E.H., [Waste Cooking oil Processing over Cobalt Aluminate Nanoparticles for Liquid Biofuel Hydrocarbons Production](#). *Scientific Reports*, **13(1)**: 3876-3890 (2023)
- [23] Wong Y.J., Koh M.K., Khairudin N.F., Ichikawa S., Morikawa Y., Mohamed A.R., [Development of Co Supported on Co-Al Spinel Catalysts from Exsolution of Amorphous Co-Al Oxides for Carbon Dioxide Reforming of Methane](#). *Chem. Cat. Chem*, **11(22)**: 5593-5605 (2019)
- [24] Gao L., Deng J., Li T., Qi K., Zhang J., Yi Q., [A Facial Strategy to Efficiently Improve Catalytic Performance of CoFe₂O₄ to Peroxymonosulfate](#). *Journal of Environmental Sciences*, **116**: 1-13 (2022)
- [25] Zhang Y., Lu T., Ye Y., Dai W., Zhu Y.a., Pan Y., [Stabilizing Oxygen Vacancy in Entropy-Engineered CoFe₂O₄-Type Catalysts for Co-prosperity of Efficiency and Stability in an Oxygen Evolution Reaction](#). *ACS Appl. Mat. Interfac*, **12(29)**: 32548-32555 (2020)
- [26] Ghavami K., Akhlaghian F., Rahmani F., [Potassium Compounds-Al₂O₃ Catalyst Synthesized by using the Sol-Gel Urea Combustion Method for Transesterification of Sunflower and Waste Cooking Oils](#). *Biomass Conv. Biorefin.*, **12(4)**: 1139-1152 (2022)

- [27] Talati A., Haghghi M., [Influence of Fuel Type and Heating Approach on One-Step Microwave Combustion Design of Zn-Spinel as Supreme Sunlight-Responsive Nanophotocatalyst for Degradation Of Orange II in Water](#). *Solar Energy*, **234**: 275-293 (2022)
- [28] Li W., Li J., Guo J., [Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CoAl₂O₄ Spinel Powder by Low Temperature Combustion](#). *J. Europ. Ceram. Soc.*, **23(13)**: 2289-2295 (2003)
- [29] Nayebzadeh H., Saghatoleslami N., Haghghi M., Tabasizadeh M., [Influence of Fuel Type on Microwave-Enhanced Fabrication of KOH/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ Nanocatalyst for Biodiesel Production Via Microwave Heating](#). *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **75**: 148-155 (2017)
- [30] Merino M.C.G., Estrella A.L., Rodriguez M.E., Acuña L., Lassa M.S., Lascalea G.E., Vázquez P., [Combustion Syntheses of CoAl₂O₄ Powders Using Different Fuels](#). *Procedia Mater. Sci.* **8**: 519-525 (2015)
- [31] Pourgolmohammad B., Masoudpanah S.M., Aboutalebi M.R., [Synthesis of CoFe₂O₄ Powders with High Surface Area by Solution Combustion Method: Effect of Fuel Content and Cobalt Precursor](#). *Ceramics Int.*, **43(4)**: 3797-3803 (2017)
- [32] Salunkhe A.B., Khot V.M., Phadatare M.R., Pawar S.H., [Combustion Synthesis of Cobalt Ferrite nanoparticles—Influence of fuel to oxidizer ratio](#). *J. Alloys Comp.*, **514**: 91-96 (2012)
- [33] Bhagwat V.R., Humbe A.V., More S.D., Jadhav K.M., [Sol-Gel Auto Combustion Synthesis and Characterizations of Cobalt Ferrite Nanoparticles: Different Fuels Approach](#). *Mater. Sci. Eng. B*, **248**: 114388 (2019)
- [34] Sarvestani N.S., Tabasizadeh M., Abbaspour Fard M.H., Nayebzadeh H., Van T.C., Jafari M., Bodisco T.A., Ristovski Z., Brown R.J., [Effects of Enhanced Fuel with Mg-Doped Fe₃O₄ Nanoparticles on Combustion of a Compression Ignition Engine: Influence of Mg Cation Concentration](#). *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **141**: 110817 (2021)
- [35] Azmoon A.H., Ahmadpour A., Nayebzadeh H., Saghatoleslami N., Heydari A., [Fabrication of Nanosized SO₄²⁻/Co-Al Mixed Oxide Via Solution Combustion Method used in Esterification Reaction: Effect of Urea-Nitrate Ratio on the Properties and Performance](#). *J. Nanostruc. Chem.*, **9**: 247-258 (2019)
- [36] Farokhi G., Saidi M., [Catalytic Activity of Bimetallic Spinel Magnetic Catalysts \(NiZnFe₂O₄, CoZnFe₂O₄ and CuZnFe₂O₄\) in Biodiesel Production Process from Neem Oil: Process Evaluation and Optimization](#). *Chem. Eng. Process.*, **181**: 109170 (2022)
- [37] Park Y.-M., Lee D.-W., Kim D.-K., Lee J.-S., Lee K.-Y., [The Heterogeneous Catalyst System for the Continuous Conversion of Free Fatty Acids in used Vegetable Oils for the Production of Biodiesel](#). *Catal. Today*, **131(1-4)**: 238-243 (2008)

[۳۸] یحیوی س.ر.، حقیقی م.، شفیعی س.، عبدالهی فر م.، رحمانی ف.، [سنتز نانوکاتالیست Ni-Co/Al₂O₃-MgO به روش تلقیح برای تولید هیدروژن با استفاده از فرایند ریفورمینگ خشک متان](#). نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۲)**: ۲۱-۳۲ (۱۳۹۷)

- [۳۹] رحمانی ف.، حقیقی م.، تأثیر پایه های زئولیتی گوناگون روی ویژگی ها و عملکرد راکتوری نانوکاتالیست کروم اکسید برای استفاده در فرایند هیدروژن گیری اکسایشی C_2H_6/CO_2 . نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۶(۱): ۶۵-۸۱ (۱۳۹۶)
- [40] Rahmani Vahid B., Saghatoleslami N., Nayebzadeh H., Toghiani J., [Effect of Alumina Loading on the Properties and Activity of \$SO_4^{2-}/ZrO_2\$ for Biodiesel Production: Process Optimization Via Response Surface Methodology](#). *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **83**: 115-123 (2018)
- [41] Sharifi M., Haghighi M., Rahmani F., Rahemi N., [Reforming of Biogas over Co- and Cu-Promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ Nanocatalysts Synthesized via Sequential Impregnation Method](#). *J. Renew. Energy Environ.*, **1(1)**: 53-63 (2014)
- [۴۲] پرنیان م.، مرتضوی ی.، طاهری نجف آبادی ع.، خدادادی ع.، استفاده از روش ترسیب شیمیایی فاز بخار برای لایه نشانی روتنیوم از پیش ماده $CO(3Ru)_{12}$ بر روی کاتالیست Co/Al_2O_3 و بررسی عملکرد کاتالیست در واکنش فیشر تروپش. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۲(۴): ۱۷-۳۲ (۱۳۹۲)
- [43] Zakir R., Iqbal S.S., Rehman A.U., Nosheen S., Ahmad T.S., Ehsan N., Inam F., [Spectral, Electrical, and Dielectric Characterization of Ce-Doped Co-Mg-Cd Spinel Nano-Ferrites Synthesized by the Sol-Gel Auto Combustion Method](#). *Ceram. Int.*, **47(20)**: 28575-28583 (2021)
- [۴۴] شریفی م.، حقیقی م.، علیزاده اسلامی ع.، رحمانی ف.، راحمی ن.، سنتز و تعیین خصوصیات نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ با استفاده از روش های تلقیح متوالی و سل-زل جهت استفاده در تبدیل متان و دی اکسیدکربن به گاز سنتز. پژوهش نفت، ۲۵(۱-۸۵): ۱۴۲-۱۵۷ (۲۰۱۶)
- [45] Ghaffarzadeh Anari F., Aghabozorg H.R., Fouladi S., Motiee, Fereshteh, [Comparative Catalytic Behavior of Prepared Cobalt or Iron Salt of Manganese Substituted Polyoxometalate Supported on Silica in Oxidation of Benzyl Alcohol](#). *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **41(12)**: 4165-4173 (2022)
- [۴۶] شهیدیان ز.، پاپن آ.، بررسی تأثیر پارامتر pH بر فرایند تهیه کاتالیست CoMo/Alumina بر پایه گاما آلومینای اکستروود از بوهمیت تهیه شده به روش رسوب گذاری. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۳(۴): ۵۳-۶۰ (۱۳۹۳)
- [47] Naderi F., Nayebzadeh H., [Performance and Stability Assessment of Mg-Al-Fe Nanocatalyst in the Transesterification of Sunflower oil: Effect of Al/Fe Molar Ratio](#). *Ind. Crops Prod.*, **141**: 111814-111826 (2019)
- [48] Ragupathi C., Vijaya J.J., Kennedy L.J., Bououdina M., [Combustion Synthesis, Structure, Magnetic and Optical Properties of Cobalt Aluminate Spinel Nanocrystals](#). *Ceram. Int.* **40(8)**: 13067-13074 (2014)
- [49] Heydari A., Ahmadpour A., Nayebzadeh H., Saghatoleslami N., Azmoon A. H., [Fabrication of Sulfated Spinel Nickel Aluminate for Biofuel Production: Influence of Ni/Al Ratio on its Activity](#). *Appl. Nanosci.*, **10**: 1981-1995 (2020)

- [50] Bae Y., Hong J., [Enhancement of Surface Morphology and Catalytic Kinetics of NiAl₂O₄ Spinel-Derived Ni Catalyst to Promote Dry Reforming of Methane at Low Temperature for the Direct Application to a Solid Oxide Fuel Cell](#). *Chem. Eng. J.*, **446**: 136978-136989 (2022)
- [51] Anekwe I.M.S., Oboirien B., Isa Y.M., [Catalytic Conversion of Bioethanol Over Cobalt and Nickel-Doped HZSM-5 Zeolite Catalysts](#). *Biofuel. Bioprod. Biorefin.*, **18(3)**: 686-700 (2023)
- [52] Donohue M.D., Aranovich G.L., [Adsorption Hysteresis in Porous Solids](#). *J. Colloid Interface Sci.*, **205**: 121-130 (1998)
- [53] Yaftian M.R., Najafi F., Farajmand B., Nakhostin Panahi P., Sharafi H.R., [A Solvent Extraction Design for the Selective Separation of Cadmium, Nickel, and Cobalt from Spent Rechargeable Ni-Cd Batteries](#). *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **41(9)**: 3020-3031 (2022)
- [۵۴] رحمانی ف.، حقیقی م.، سنتز هیدروترمال یک مرحله‌ای غربال مولکولی نانوساختار LaAPSO-34 و توزیع کروم روی آن به روش سونوشیمی برای تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسیدکربن. پژوهش نفت، ۲۶(۵-۹۵): ۸۸-۱۰۳ (۲۰۱۷)
- [55] Rahmani Vahid B., Haghghi M., Alaei S., Toghiani J., [Reusability Enhancement of Combustion Synthesized MgO/MgAl₂O₄ Nanocatalyst in Biodiesel Production by Glow Discharge Plasma Treatment](#). *Energy Conv. Manag.*, **143**: 23-32 (2017)
- [56] Pinheiro A.L., Pinheiro A.N., Valentini A., Filho J.M., Sousa F.F., Sousa J.R., Rocha M.C., Bargiela P., Oliveira A.C., [Analysis of Coke Deposition and Study of the Structural Features of MAI₂O₄ Catalysts for the Dry Reforming of Methane](#). *Catal. Commun.*, **11(1)**: 11-14 (2009)
- [57] Li A., Kong S., Guo C., Ooka H., Adachi K., Hashizume D., Jiang Q., Han H., Xiao J., Nakamura R., [Enhancing the Stability of Cobalt Spinel Oxide Towards Sustainable Oxygen Evolution in Acid](#). *Nature Catal.*, **5(2)**: 109-118 (2022)