

ارزیابی دو کاتالیست گل قرمز و اسپینل Mg-Fe در تبدیل اسید چرب آزاد به بیودیزل

الهه کوثری پور^۱، بهگام رحمانی وحید^۲، حامد نایب زاده^۳

چکیده

در مقاله حاضر اسپینل $MgFe_2O_4$ سنتز شده به روش احتراقی با سوخت گلايسين و گل قرمز گرفته شده از کارخانه آلومینای جاجرم به عنوان دو کاتالیست بر مبنای Fe، در فرایند استریفیکاسیون جهت تولید بیودیزل مورد ارزیابی قرار گرفتند. جهت بررسی مشخصات فیزیکی، شیمیایی و ساختاری، برای هر دو نمونه از آنالیزهای XRD، FTIR، BET و FESEM استفاده شد و سپس هر دو نمونه بعنوان کاتالیست در واکنش استریفیکاسیون مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل از آنالیزهای انجام گرفته و همچنین تست راکتوری نشان داد که نانو کاتالیست سنتز شده به روش احتراقی با سوخت گلايسين، به لحاظ مشخصات فیزیکی-شیمیایی-ساختاری و همچنین عملکرد کاتالیستی در واکنش تولید بیودیزل بسیار مطلوب می باشد به طوری که در شرایط یکسان واکنش، مقدار تبدیل کاتالیست اسپینلی برابر ۸۴/۶ درصد است، در حالی که در همین شرایط مقدار تبدیل برای گل قرمز ۶۲/۷٪ می باشد. به این ترتیب کاتالیست های گل قرمز و اسپینل منیزیم فریت سنتز شده به روش احتراقی با سوخت گلايسين، با یکدیگر در دایره رقابت قرار گرفتند که در این بررسی کاتالیست اسپینلی Mg-Fe بسیار موثرتر عمل کرد و نتایج بهتری نسبت به کاتالیست گل قرمز برای واکنش استریفیکاسیون اسیداولئیک ارائه نمود. نتایج حاصل نشان داد که با وجود ارزان تر بودن کاتالیست گل قرمز (ضایعات فرایند تولید آلومینیوم)، درصد تبدیل اسپینل $MgFe_2O_4$ برای واکنش تولید سوخت ارزشمند بیودیزل بالاتر می باشد ولی به نظر میرسد برای مقایسه اقتصادی این دو کاتالیست نیاز به پژوهش های بیشتری باشد.

کلمات کلیدی: کاتالیست نانو ساختار، بیودیزل، گل قرمز، واکنش استریفیکاسیون، اسپینل $MgFe_2O_4$ ، سنتز احتراقی

Evaluation of red mud and Mg-Fe spinel as catalysts in the conversion of free fatty acids to biodiesel

Elaheh Kosaripour

Behgam Rahmanivahid

Hamed Nayeبزadeh

Abstract: In the present study, $MgFe_2O_4$ spinel synthesized by the combustion method using glycine fuel and red mud obtained from the Jajarm alumina plant were evaluated as two Fe-based catalysts in the esterification process for biodiesel production. To investigate the physico-chemical, and structural characteristics, XRD, FTIR, BET, and FESEM analyses were performed for both samples, and then both samples were used as catalysts in the esterification reaction. The results of the analyses and reactor tests showed that the nano-catalyst synthesized by the combustion method with glycine fuel was very favorable in terms of physical-chemical-structural properties and catalytic performance in the biodiesel production reaction. Under the same reaction conditions, the conversion of the spinel catalyst was 84.6%, while under the same conditions, the conversion rate for red mud was 62.7%. Thus, the red mud and magnesium ferrite spinel (synthesized by the combustion method with glycine fuel) catalysts competed with each other, with the Mg-Fe spinel catalyst performing much more effectively and showing better results compared to the red mud catalyst for the esterification reaction of oleic acid. The results indicated that despite the red mud catalyst being cheaper (a waste product from the aluminum production process), the $MgFe_2O_4$ spinel conversion for producing valuable biodiesel fuel was higher. However, it seems that further research is needed for an economic comparison of these two catalysts.

Keywords: Nanostructured catalyst, biodiesel, red mud, ester exchange reaction, $MgFe_2O_4$ acetylene, combustion synthesis.

محقق، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران

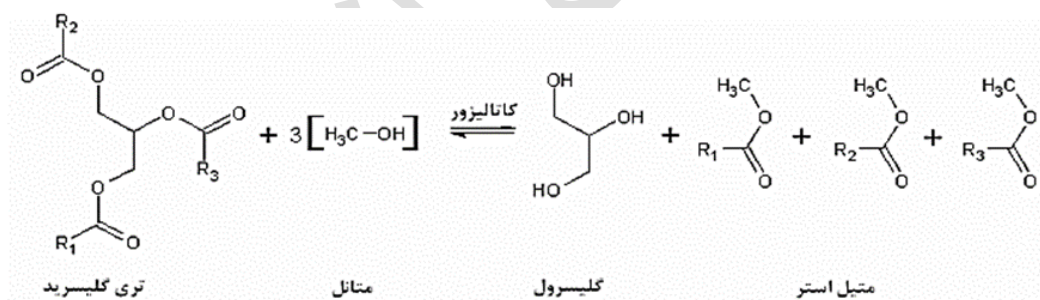
نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران. behgam@esfarayen.ac.ir

نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران. h.nayebzadeh@esfarayen.ac.ir

مقدمه

در حدود ۸۰٪ از انرژی‌های اولیه مصرفی، سوخت‌های فسیلی هستند. با توجه به کاهش روزانه منابع فسیلی و محدود بودن این منابع، نیاز به منابع جایگزین به شدت احساس می‌شود به طوری که این موضوع در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده است [۱، ۲]. همچنین توسعه انرژی‌های جایگزین به عنوان انتخابی برای داشتن رشد اقتصادی پایدار درمیان جوامع بشری مطرح است. در این میان بیشترین توجه به سوخت‌های بیولوژیکی و به ویژه بیودیزل بوده است [۳، ۴]. از جمله مزیت‌های بیودیزل نسبت به سوخت‌های فسیلی میتوان به تجدید پذیری، غیر سمی بودن، روان کنندگی (که باعث طول عمر بیشتر قطعات می‌شود)، عدد ستان بیشتر و نقطه اشتعال بالاتر اشاره کرد [۵، ۶]. استفاده مستقیم از روغن‌های گیاهی در موتورهای دیزلی به دلایلی که در ادامه اشاره می‌شود از نظر فنی ممکن نیست: ۱- گر انرژی بالا ۲- پایداری پایین در برابر اکسایش (و متعاقباً واکنش پلیمری شدن) ۳- فراریت پایین؛ علاوه بر این استفاده طولانی مدت از روغن‌های گیاهی موجب مشکلات جدی از قبیل تخریب و چسبندگی رینگ در موتور می‌شود. بنابراین این روغن‌ها باید تحت یک واکنش شیمیایی مانند تبادل استری^۱ قرار گیرند تا گر انرژی کاهش یابد. در این واکنش تری‌گلیسریدها به آلکیل استر اسید چرب تبدیل می‌شوند. این واکنش در حضور الکل‌های با زنجیره کوتاه مانند متانول یا اتانول و یک کاتالیست مانند یک باز یا یک اسید انجام می‌گیرد [۷].

نمایی از واکنش تبادل استری در شکل ۱ نشان داده شده است. در واقع بیودیزل یک سوخت جانبی مشتق شده از روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی است. معمولاً تری‌گلیسریدهای روغن گیاهی یا چربی‌های حیوانی شامل چندین اسید چرب مختلف هستند که هر کدام از این اسیدهای چرب خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی دارند که ترکیب آن‌ها بر خواص بیودیزل تاثیر به سزایی دارد [۸].



شکل ۱ واکنش تولید بیودیزل (متیل استر) از واکنش تری گلیسرید و متانول در حضور کاتالیزور [۹]

همان طور که اشاره شد، کمبود سوخت‌های فسیلی، افزایش قیمت نفت، تقاضای جهانی برای انرژی‌های تجدیدپذیر و انتشار گازهای گلخانه‌ای به دلیل فعالیت‌های انسانی، علاقه به تولید سوخت‌های زیستی جایگزین مانند بیودیزل را افزایش داده است. بیودیزل، یک منبع انرژی جایگزین و سبز، را می‌توان از انواع منابع بیولوژیکی تولید کرد. افزایش قیمت انرژی، توسعه مصرف انرژی و دلایل زیست محیطی، همگی از عوامل حیاتی برای پیشرفت تولید بیودیزل هستند [۱۰]. در این پژوهش، روش‌ها، نحوه سنتز و ارزیابی دو کاتالیست سنتز شده در فناوری تولید بیودیزل مورد

بحث قرار می‌گیرند، در حالی که محدودیت‌ها و چالش‌های آنها به طور انتقادی توضیح داده می‌شوند. مطالعه حاضر بر فناوری‌های کاتالیزوری و همچنین پتانسیل این فناوری نوظهور در بازده نهایی و چشم‌انداز آینده آنها تمرکز دارد. چالش‌های کنونی فناوری‌های مرسوم (هزینه‌های بالا، حساسیت به وجود آب در خوراک و درصد اسید چرب آزاد^۱، هم‌پوشانی با مصرف مواد غذایی، و اثرات نامطلوب زیست‌محیطی) رشد تولید بیودیزل را با پتانسیل کامل آن منع می‌کند [۱۱]. از این رو، روش جایگزین مورد بحث در این مطالعه بر این تنگناها غلبه کرده (استفاده از واکنش استری شدن^۲ بجای تبادل استری) و فرصت‌هایی را برای افزایش مقیاس صنعتی و رشد بیودیزل معرفی می‌کند. استفاده از این کاتالیست‌های سنتز شده جهت تولید بیودیزل و ارزیابی ویژگی‌ها و درصد تبدیل هر یک، از هدف‌های اصلی این پژوهش است. این فناوری‌های جایگزین، جدای از تأثیرشان بر محیط‌زیست و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، می‌توانند راه‌حلی برای کمبود سوخت‌های فسیلی و تقاضای بالای آن در نظر گرفته شوند. برای این منظور، تحقیقات بیشتر در مورد مقیاس تولید صنعتی فناوری‌های نوظهور ضروری است [۱۲].

گل قرمز^۳ محصول جانبی صنعت آلومینیوم است که حاوی عناصری مانند آهن، سیلیس، کلسیم و آلومینیوم است و معمولاً به عنوان ضایعات شناخته می‌شود. استفاده از این ضایعات به عنوان یک کاتالیزور مقرون به صرفه در تولید بیودیزل می‌تواند اقتصاد و محیط زیست را در این فرآیند بهبود بخشد. برای تحقق بخشیدن به موضوع تولید بیودیزل با بالاترین کیفیت، هزینه کاتالیست کمتر و تولید کاتالیزور با راندمان نسبتاً بالا، در حال حاضر مطالعات بسیاری در راستای تولید کاتالیست‌هایی مبتنی بر گل قرمز انجام شده است [۱۳]. از یافته‌های این مطالعات مشخص شد که استفاده از گل قرمز به عنوان کاتالیزور نه تنها باعث افزایش نسبی خواص سوخت می‌شود، بلکه آسیب وارده بر محیط زیست را در قالب کاهش انتشار گازهای آلوده و کاهش مصرف سوخت در پی دارد. از آنجایی که گل قرمز یک زباله بلااستفاده از صنعت آلومینیوم است، استفاده از آن برای تولید بیودیزل می‌تواند از نظر اقتصادی یک گزینه مقرون به صرفه باشد [۱۴]. به عنوان مثال لیو و همکاران تأثیر دمای کلسینه کردن گل قرمز به عنوان یک کاتالیست ارزان قیمت، قبل از استفاده برای واکنش تولید بیودیزل را مورد بررسی قرار دادند [۱۵]. در کار دیگری سنتیل و همکاران به مقایسه گل قرمز و KOH به عنوان دو کاتالیست مختلف در تولید بیودیزل از روغن ماهوا پرداختند و به این نتیجه رسیدند که گل قرمز علاوه بر فعالیت بهتر در واکنش، سوختی با خواص بهتر نیز تولید می‌کند [۱۶]. دوآن و همکاران هم از گل قرمز بعنوان پایه کاتالیست (با فاز فعال نیکل) برای تبدیل پالمیتیک اسید به بیودیزل استفاده نمودند [۱۷]. همچنین از طریق بازیابی و استفاده این زباله با ارزش می‌توان قدمی مثبت در جهت سلامت محیط زیست و تولید این سوخت سبز برداشت.

در کنار مزایای ذکر شده برای گل قرمز، کاتالیست مغناطیسی با پایه اسپینلی Mg-Fe به دلیل بازدهی بالاتر در درصد تبدیل نهایی نیز در فرایند استریفیکاسیون پیشنهاد می‌شود. این کاتالیست می‌تواند بسیار مفیدتر و کاربردی‌تر باشد و راندمان تولید بیودیزل با استفاده از این کاتالیست بالا خواهد بود.

Free Fatty Acid (FFA)

Esterification

Red Mud (RM)

فرمول کلی اسپینل‌ها AB_2O_4 است، که در آن یون چهار وجهی (فلز دو ظرفیتی) موقعیت A را و یک یون هشت وجهی (فلز سه ظرفیتی) موقعیت B را اشغال می‌کند. در حفره های هشت ضلعی، اسپینل‌های فریت با فرمول MFe_2O_4 ($M = Ni, Cu, Co, Fe$ و غیره) دارای یک مکعب FCC (ساختار FCC: ساختار هشت مولکول در یک سلول واحد از شبکه اسپینل است که از چهار اکسیژن، دو فلز سه ظرفیتی و یک فلز دو ظرفیتی تشکیل شده است. بنابراین، یک سلول واحد دارای ۳۲ یون اکسیژن و ۲۴ فلز است.)، هستند [۱۸، ۱۹].

اسپینل‌های فلزی دارای ساختار مطلوبی هستند، و همچنین پایداری الکتروشیمیایی بالا و فراوانی در طبیعت از خواص اصلی اسپینل منیزیم-فریت است [۲۰، ۲۱]. همچنین این اسپینل‌ها فعالیت کاتالیستی قابل توجهی نیز دارند که سبب افزایش بازده خواهند شد. علاوه بر این، حضور اسپینل‌های فلزی مغناطیسی به عنوان کاتالیست، سبب تقویت ویژگی مغناطیسی بودن کاتالیست خواهد شد و جداسازی کاتالیست از مخلوط واکنش راحت‌تر خواهد بود. از این رو به ارزیابی این دو کاتالیست موثر در فرایند تولید بیودیزل می‌پردازیم.

تولید بیودیزل از طریق کاتالیست‌های همگن و ناهمگن انجام پذیر می‌باشد. اگرچه کاتالیست‌های همگن در فرآیند تولید بیودیزل دارای مزایایی همچون فعالیت بالا و شرایط عملیاتی پایین و ... هستند، اما دارای چالش‌هایی همچون تشکیل صابون، جداسازی دشوار و تکرار پذیری پایین می‌باشند [۲۲]. اما کاتالیست‌های ناهمگن از مزایایی همچون جداسازی بهتر، تکرارپذیری بیشتر نسبت به کاتالیست‌های همگن و حذف تولید صابون برخوردار می‌باشند؛ بر همین اساس در این پژوهش برای تولید بیودیزل از کاتالیست‌های ناهمگن استفاده می‌شود. از نکاتی که در عملکرد کاتالیست‌های ناهمگن باید مورد توجه قرار بگیرد طراحی نوع کاتالیست و روش سنتز متناسب با نوع فرآیند، سنتز آسان و سریع و مقرون به صرفه بودن به لحاظ اقتصادی می‌باشد [۲۳]. اسپینل‌ها شامل مهم‌ترین دسته از اکسید فلزات می‌باشند که در تولید کاتالیست‌های ناهمگن کاربردهای فراوانی دارند. به طوری که از آن‌ها به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیست در فرآیندهای شیمیایی استفاده می‌شود. برای دستیابی به کاتالیستی با مقاومت مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بالا و همپنین سطوح متخلخل می‌توان از این دسته از کاتالیست‌ها یا پایه‌ها (اسپینل‌ها) استفاده کرد [۲۴]. در این پژوهش گل قرمز و اسپینل $MgFe_2O_4$ در ساختار کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است. اسپینل‌ها به روش‌های مختلفی مانند هم‌رسوبی، سل‌ژل هیدروترمال و ... سنتز می‌شوند. در واقع با انتخاب روش سنتز صحیح می‌توان به قابلیت‌های محبوب کاتالیست دست یافت. اما با توجه به بزرگ بودن مولکول‌های تری‌گلیسیرید در واکنش تبادل استری علاوه بر واکنش سطحی برای نفوذ این مولکول‌ها به داخل کاتالیست و انجام واکنش، به ایجاد حفره‌های بزرگ در سطح کاتالیست احتیاج است که به نظر می‌رسد سنتز کاتالیست به روش احتراقی با انتخاب بهترین شرایط و روش حرارت دهی بهینه، این شرایط را نسبت به روش‌های دیگر بهتر فراهم خواهد کرد [۲۵]. روش‌های سنتی و روش‌های مرسوم که برخی از آن‌ها در قسمت‌های قبل توضیح داده شد ارضاکنده محققان جهت تولید کاتالیست‌ها نمی‌باشند. زیرا مشکلات عدیده‌ای همانند هزینه‌های زیاد، صرف انرژی و زمان زیاد، نیازمندی به تجهیزات پیچیده و غیره را دارند. از این‌رو محققان به دنبال روش‌های نوینی جهت سنتز کاتالیست‌ها می‌باشند که سنتز احتراقی یکی از این روش‌ها می‌باشد. روش‌های احتراقی مزایای جالب توجهی نسبت به روش‌های سنتی و روش‌های مرسوم دارند، برجسته‌ترین این مزیت‌ها، گرمای حاصل از یک واکنش شیمیایی (به‌جای یک منبع خارجی) است که به‌تنهایی انرژی

سنتز را تأمین می‌کند [۲۶]. همچنین، تجهیزات ساده به‌جای کوره‌های دما بالا یا تجهیزات با صرف انرژی زیاد، کافی است. علاوه بر این، یک جنبه‌ی جالب توجه از فرآیند احتراق توانایی آن برای تولید مواد با خلوص بالا است، زیرا در دماهای بالا ناخالصی‌های فرار جذب شده یا موجود در واکنش دهنده‌ها پاکسازی می‌شوند. درشیب‌های دمایی بالا همراه با سرعت‌های بالای سرد کردن در موج احتراق، ممکن است ریز ساختارهای یگانه‌ای که به روش‌های مرسوم قابل دستیابی نیستند را به وجود آورد. همچنین ویژگی‌های دیگری از قبیل مصرف ناچیز انرژی، سرعت بالا، صرفه‌جویی در هزینه‌ها و راندمان بالا باعث شده که با وجود گذر مدت زمان کوتاه از معرفی آن، بسیار مورد توجه واقع شود [۲۷]. در ادامه این پژوهش به شرح مراحل سنتز و تعیین خصوصیات کاتالیست‌های مورد بررسی و مقایسه آن‌ها و سامانه مورد استفاده برای تست راکتوری نمونه‌های سنتزی پرداخته خواهد شد. کاتالیست اسپینل منیزیم-فریت سنتز شده در این مقاله به روش سنتز احتراقی با کوره معمولی تهیه شده‌است. برای ارزیابی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی از آنالیزهایی نظیر طیف سنجی پراش اشعه ایکس^۱ (XRD)، جذب و دفع گاز نیتروژن^۲ (BET-BJH)، اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه مادون قرمز^۳ (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی^۴ (FESEM)، استفاده شده است که نتایج آن در ادامه توضیح داده شده است. همچنین در این پژوهش جهت بررسی کاتالیست‌ها در فرآیند تولید بیودیزل نیاز به سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیست بوده که جزئیات آن نیز در ادامه بیان خواهد شد.

۱- مواد و روش‌ها

در این بخش به شرح و بررسی مراحل سنتز و روشهای تعیین خصوصیات کاتالیست‌های سنتزی و سامانه مورد استفاده برای تست راکتوری نمونه‌های سنتزی پرداخته خواهد شد.

۱-۱- مواد

مواد اولیه مورد استفاده در مرحله آماده سازی تاثیر فراوانی در خصوصیات نانوکاتالیست‌های نهایی سنتز شده دارند. کاتالیست اسپینلی به روش سنتز احتراقی با کوره معمولی سنتز گردید و گل قرمز (RM) از کارخانه آلومینای جاجرم تهیه شد. برای سنتز نانوکاتالیست اسپینلی سرامیکی به روش احتراقی با سوخت گلاسیسین، از نیترات منیزیم شش آبه ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99%)، نیترات آهن نه آبه ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99%)، گلاسیسین (NH_2CONH_2 ; Merck, 99%) بدون هیچ گونه خالص سازی و همچنین آب دی‌یونایز شده استفاده گردید. در واکنش استری شدن اولئیک اسید ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, Merck, 99.5%) و متانول (CH_3OH ; Merck 99%) استفاده شده است.

۱-۲- روش آماده سازی کاتالیست‌ها

گل قرمز استفاده شده در این پژوهش بعد از تحویل از شرکت آلومینای جاجرم بدون هیچ پیش فراوری دیگری فقط دمای 110°C به مدت یک شبانه روز قرار گرفت تا خشک شود. سنتز MgFe_2O_4 با مخلوط کردن نمک یون

های فلزی به عنوان پیش‌سازهای اکسید کننده (نیترات های آهن و منیزیم) و گلیسین به عنوان یک عامل احیا کننده برای تشکیل محلول اکسیداسیون و کاهش شروع شد. ترکیب اولیه محلول بر اساس ظرفیت کل واکنش دهنده‌های اکسید کننده و احیا کننده، با استفاده از پیش‌سازها و مفاهیم شیمیایی بر اساس استوکیومتری واکنش زیر محاسبه شد. سپس مخلوط حاصل شده در معرض حرارت مستقیم در دمای °C ۴۰۰ قرار گرفت.



کاتالیست اسپینلی با روش سنتز احتراقی در محلول بر اساس مراحل زیر سنتز شد:

ابتدا مواد اولیه که شامل نیترات فلزی از جمله نیترات های منیزیم و آهن است به همراه سوخت گلیسین به بشر حاوی ۶۰ cc آب اضافه شد. مخلوط بر روی هات پلیت با ۳۰۰ دور در دقیقه و دمای محیط هم زده شد تا انحلال کامل گردد. سپس دمای محلول بر روی هات پلیت به °C ۶۰ رسانیده شد. بعد از تبخیر آخرین قطرات مایع، ترکیب ژل ماندی باقی ماند. آنگاه بشر داخل یک کوره عمودی در دمای °C ۴۰۰ قرار گرفت. بعد از مدت زمانی حدود ۱ تا ۲ دقیقه و خروج کامل آب باقی مانده، دود سفید بسیار زیادی از محلول خارج گردید و محلول مشتعل شد. در نهایت کاتالیست فومی شکلی حاصل شد. نمایی از کاتالیست سنتزی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ کاتالیست MgFe_2O_4 سنتز شده به روش احتراقی با سوخت گلیسین

۳-۱- روش تولید بیودیزل

عملکرد کاتالیست های گل قرمز و اسپینل مغناطیسی MgFe_2O_4 سنتز شده توسط سنتز احتراقی برای واکنش استریفیکاسیون در راکتور اتوکلاو کاتالیستی به حجم ۱۰۰ cc در دمای °C ۱۲۰، نسبت مولی الکل به روغن (اولئیک اسید) ۱۴ و ۶ درصد وزنی کاتالیست نسبت به خوراک و در زمان ۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت که برای هر دو نمونه شرایط یکسان در نظر گرفته شد. درصد تبدیل بیودیزل تولید شده در واکنش ها با کمک محاسبات تیتراسیون بدست آورده شد. برای محاسبه شاخص عدد اسیدی، ۰/۳ گرم نمونه در ۵۰ میلی لیتر اتانول حل شد، سپس چند قطره محلول فنول فتالین الکلی ۱٪ به آن افزوده شد و به سرعت با محلول پتاسیم در اتانول تیتراژ شد تا معرف تغییر رنگ دهد. حجم محلول پتاس الکلی استفاده شده به همراه دیگر مقادیر ذکر شده در معادلات زیر قرار گرفت تا مقدار شاخص اسیدی بدست آید. در نهایت با استفاده از شاخص اسیدی و فرمول ارائه شده در زیر درصد تبدیل بدست آمد.

$$AV = \frac{N \times M_W \times V}{W} \quad (1)$$

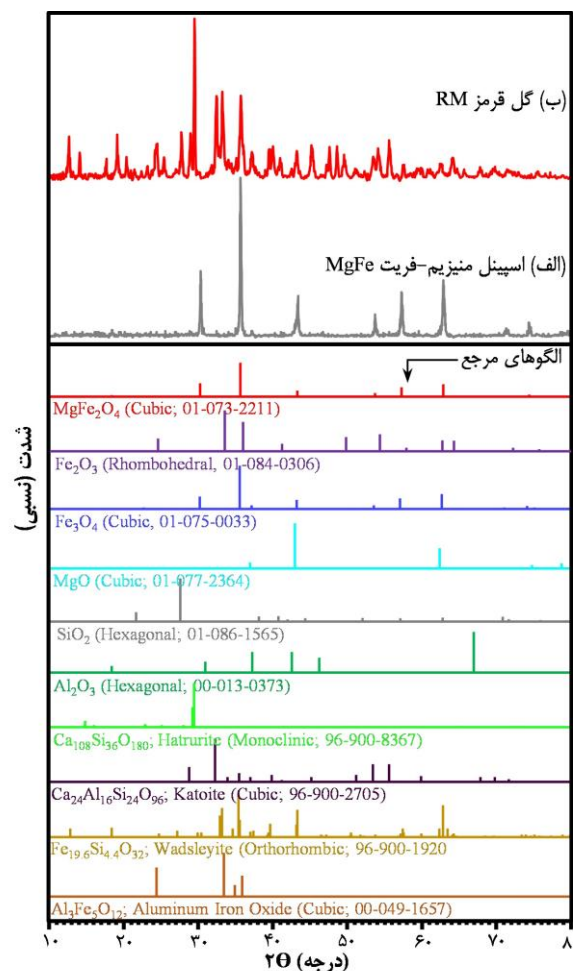
$$\text{درصد تبدیل} = \frac{AV_{\text{oleic acid}} - AV_{\text{methyl ester}}}{AV_{\text{oleic acid}}} \times 100 \quad (2)$$

که AV عدد اسیدی، N نرمالیه (۰/۰۱ نرمال) محلول پتاس اتانوله، M_W وزن مولکوی پتاس، V حجم محلول پتاس-اتانول بکار برده شده برای تیتراسیون و W وزن نمونه می باشد. هر آزمایش سه مرتبه انجام شده و میانگین آن ها به عنوان بازده در نظر گرفته می شود.

۲- بحث و نتایج

۲-۱- آنالیز XRD

در شکل ۳ نتایج مربوط به آنالیز XRD دو نمونه مورد بررسی در این مقاله آورده شده است. با مقایسه نتایج حاصل و پیک های ایجاد شده در شکل ۳- الف با کارت استاندارد (JCPDS No. 01-073-2211) می توان بیان کرد که حضور پیک های شاخص ایجاد شده در θ های ۳۰/۵، ۳۶/۵، ۴۳، ۵۷، ۵۳، ۶۲/۸ مربوط به فاز مکعبی ساختار بلوری اسپینل منیزیم فریت است. همچنین با مقایسه این پیک ها با کارت های استاندارد MgO ، Fe_2O_3 و Fe_3O_4 می توان گفت که اکسیدهای منیزیم و آهن بصورت مجزا در ساختار اسپینل ایجاد نشده اند که دلیل این موضوع می تواند به خاطر دمای بالای فرایند سنتز احتراقی باشد. شکل ۳- ب مربوط به آنالیز XRD نمونه گل قرمز می باشد. گل قرمز یک ترکیب معدنی پیچیده است و اکسیدهای فلزی مختلفی مانند Al_2O_3 ، SiO_2 و Fe_2O_3 در آن وجود دارد. با بررسی پیک های ایجاد شده در آنالیز گل قرمز با کارت های استاندارد، می توان از وجود ساختارهای بلوری تک فلزی Fe_2O_3 (JCPDS No. 01-084-0306, Rhombohedral)، Al_2O_3 (JCPDS No. 00-013-0373, Hexagonal)، Fe_3O_4 (JCPDS No. 01-075-0033, Cubic)، SiO_2 (JCPDS No. 01-086-1565, Hexagonal)، MgO (JCPDS No. 01-077-2364,)، $Ca_{24}Al_{16}Si_{24}O_{96}$ (JCPDS No. 96-900-2705, Cubic) در آن آگاه شد. همچنین بلور های اکسیدهای چند فلزی $Ca_{108}Si_{36}O_{180}$ (JCPDS No. 96-900-8367, Monoclinic)، $Al_3Fe_5O_{12}$ (JCPDS No. 00-049-1657, Cubic)، و $Fe_{19.6}Si_{44}O_{32}$ (JCPDS No. 96-900-1920, Orthorhombic) می باشد.

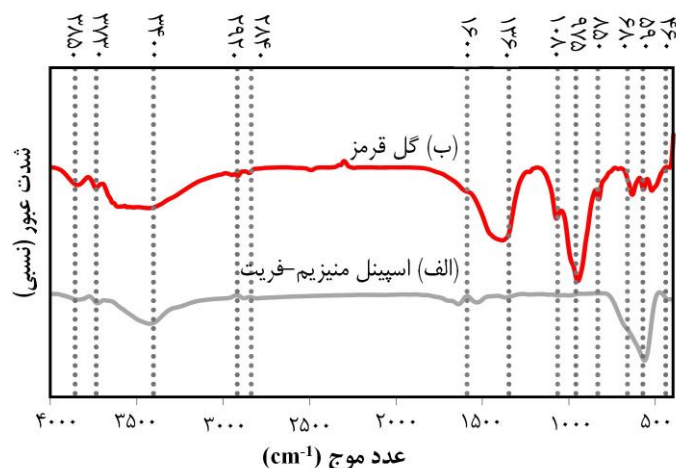


شکل ۳ آنالیز XRD نمونه های سنتز شده (الف) اسپینل منیزیم-فریت و (ب) گل قرمز

۲-۲- FTIR آنالیز

جهت تشخیص گروه‌های عاملی موجود در نانوکاتالیست‌های سنتزی از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) استفاده شده است. نتایج این آنالیز در بازه عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ در شکل ۴ آمده است. این آنالیز معمولاً برای شناسایی مواد روی سطح، که شناسایی آن‌ها با تکنیک‌های دیگر سخت است به کار می‌رود. در این آنالیز، پیک‌های در محدوده عدد موجی $400-800 \text{ cm}^{-1}$ پیوندهای فلزی ظاهر می‌شوند که می‌تواند بصورت پیوند ترکیبی دو کاتیون فلزی و یک اتم اکسیژن در مرکز نیز باشد که در ساختارهای اکتاهدرال و یا تتراهدرال جای گرفته است [۲۸]. همان‌طور که در شکل مشخص است، هر دو نمونه دارای پیک‌های ارتعاشی مشابه با شدت‌های متفاوت هستند و ساختارها تفاوت زیادی با یکدیگر دارند و شدت پیک‌ها با هم متفاوت است. ساختار پیک‌ها نشان دهنده این امر می‌باشد که هر چه شدت پیک‌ها بیشتر باشد احتمالاً میزان پیوندهای بیشتری متصل بوده و پیوندها شدیدتر بوده است. با توجه به نمودارهای ارائه شده کاملاً مشخص است که نمونه کاتالیست اسپینلی منیزیم-فریت پیک شدیدی در حدود 590 cm^{-1} دارد که مربوط به پیوند فلزی قوی منیزیم-آهن می‌باشد که این پیک در ساختار گل قرمز مشاهده نمی‌شود. همچنین برخی از پیک‌های ریز در محدوده 1000 تا 3500 cm^{-1} نیز مشاهده می‌شود که به CO_2 و H_2O جذب شده توسط سطح از محیط پیرامون و H_2O موجود در ساختار نمونه ارتباط دارد. پیک‌های زیادی که در

محدوده کمتر از 1000 cm^{-1} در نمونه گل قرمز مشاهده می شود مربوط به پیوندهای فلز-اکسیژن می باشد که نشان میدهد اکسیدهای فلزی زیادی در ساختار این نمونه وجود دارد.

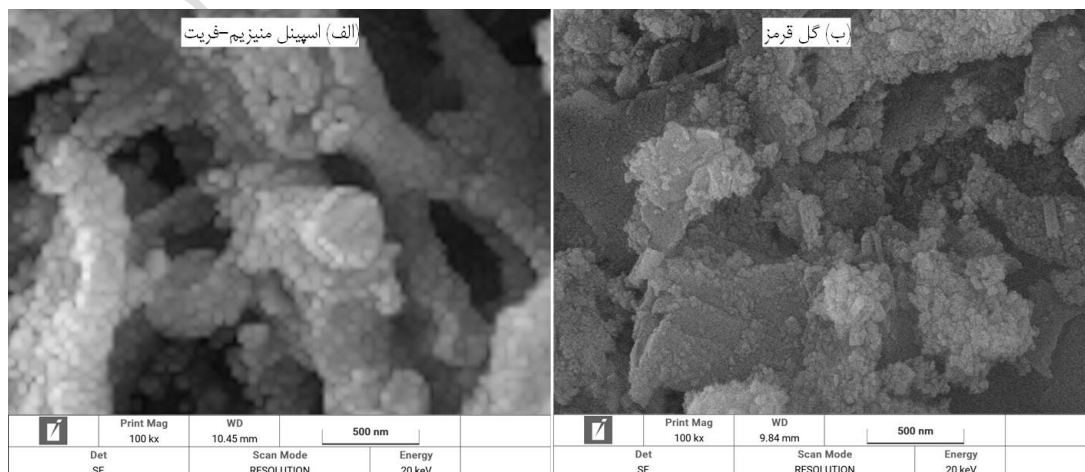


شکل ۴ آنالیز FTIR نمونه های سنتز شده الف) اسپینل منیزیم-فريت و ب) گل قرمز

۳-۲- آنالیز FESEM

شکل ۵ مورفولوژی سطحی کاتالیست های مورد بررسی در این مقاله که توسط آنالیز FESEM حاصل شده است را نشان می دهد.

با مقایسه دو شکل ۵-الف و ۵-ب به راحتی می توان مشاهده کرد که گل قرمز دارای خلل و فرج های بسیار پایینی است و به عبارتی نمونه متخلخل نمی باشد. اما نمونه اسپینل منیزیم-فريت از خلل و فرج زیادی تشکیل شده است، به طوری که میتوان گفت این نمونه متخلخل است ولی اندکی آگلومره شدن ذرات نیز در آن مشاهده می شود. تخلخل زیاد در نمونه اسپینلی میتواند به خاطر سنتز احتراقی باشد، زیرا در حین سنتز به این روش، گازهای حاصل از احتراق برای خارج شدن از نمونه حفرات زیادی ایجاد میکنند. با توجه به استفاده از نمونه ها برای تولید بیودیزل از اسید اولئیک که هر دو دارای مولکولهای بزرگی هستند، میتوان پیش بینی کرد که نمونه اسپینلی به دلیل تخلخل زیاد احتمالاً نتیجه بهتری در فرایند تولید بیودیزل داشته باشد.



شکل ۵ آنالیز FESEM نمونه های سنتز شده: الف) اسپینل منیزیم-فریت (MgFe، ب) گل قرمز RM

۴-۲- آنالیز BET-BJH

با توجه به اینکه واکنش شیمیایی استریفیکاسیون در فاز مایع با مولکول های درشت انجام می شود (مولکول های اسید چرب آزاد و بیودیزل)، در کاتالیست های غیرهمگن باید قطر حفرات کاتالیست به اندازه کافی بزرگ باشد که واکنش شیمیایی فقط در سطح کاتالیست انجام نشود بلکه مولکول های فاز مایع بتوانند به خوبی به داخل حفرات نفوذ کنند. لذا سطح فعال، حجم حفرات و قطر متوسط کاتالیست پارامترهای مهمی در این کاتالیست ها هستند. به این منظور از آنالیز BET-BJH بر پایه جذب و دفع نیتروژن سطح نمونه استفاده شد تا این مشخصات بدست آورده شود که نتایج حاصله در جدول ۱ آورده شده است. نتایج حاصل از این آنالیز مطابقت خوبی با نتایج آنالیز FESEM دارد و نشان می دهد که اندازه سطح فعال و قطر حفرات نمونه گل قرمز به ترتیب $8/003 \text{ (m}^2/\text{g)}$ و $67/017 \text{ nm}$ می باشد اما نمونه ای که توسط سنتز احتراقی تولید شده است به ترتیب دارای سطح فعال و قطر حفرات $62/568 \text{ (m}^2/\text{g)}$ و $22/05 \text{ nm}$ می باشد که می توان این امر را به دلیل ریزتر شدن ذرات در مرحله سنتز احتراقی دانست که در نهایت باعث سنتز کاتالیستی مطلوب شده است. با توجه به کوچکتر بودن اندازه مولکولهای اولئیک اسید (حدود $0/8 \text{ nm}$) نسبت به قطر حفرات هر دو نمونه میتوان گفت که هر دو کاتالیست شرایط مناسبی از نظر قطر حفرات برای ورود مولکولهای مواد واکنش دهنده دارا هستند. یکی از اهداف سنتز اسپینل مغناطیسی منیزیم-فریت به روش سنتز احتراقی، بهبود مشخصات از جمله افزایش مساحت سطح، حجم و اندازه حفرات می باشد. مساحت سطح، طی فرآیند سنتز احتراقی افزایش یافته است، و قطر حفرات نیز برای این واکنش مناسب است. از طرفی با توجه به آنالیز FESEM نمونه گل قرمز و غیر متخلخل بودن آن، میتوان گفت که قطر حفرات حاصل شده از آنالیز BET-BJH مربوط به حفرات نمی باشد و احتمالاً به فاصله بین ذرات ارتباط پیدا میکنند. با این توضیحات و با توجه قطر حفرات و اندازه سطح فعال نمونه ها میتوان پیش بینی نمود که نمونه اسپینلی از شرایط بهتری برای انجام واکنش تولید بیودیزل برخوردار است.

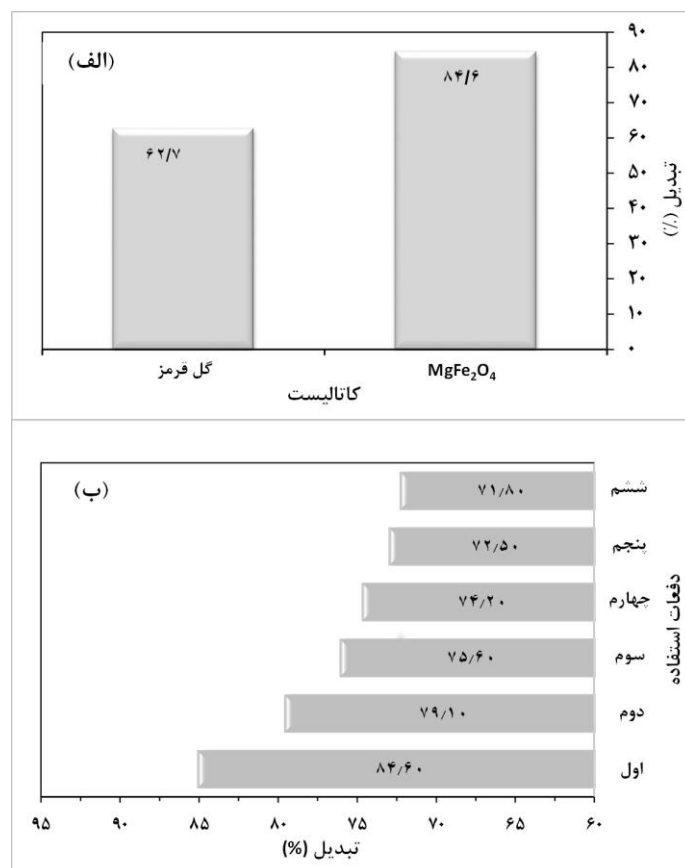
جدول ۱ مشخصات فیزیکی-شیمیایی نمونه های سنتز شده: الف) اسپینل منیزیم-فریت (MgFe، ب) گل قرمز RM

نانوکاتالیست	مساحت سطح (m^2/g)	حجم حفرات (cm^3/g)	قطر حفرات (nm)
اسپینل منیزیم-فریت	۶۲/۵۶۸	۰/۲۶۲	۲۲/۰۵
گل قرمز	۸/۰۰۳	۰/۱۳۴۱	۶۷/۰۱۷

۴-۵- عملکرد کاتالیست ها در تولید بیودیزل

عملکرد نانو کاتالیست های سنتز شده برای واکنش تبادل استری در شرایط کاملاً یکسان (در دمای 120°C ، نسبت مولی الکل به روغن برابر با ۱۴، درصد وزنی کاتالیست نسبت به خوراک برابر ۶ و زمان واکنش ۴ ساعت) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این بررسی در شکل ۶ الف) ارائه شده است. واکنش استری شدن با اولئیک اسید توسط دو نمونه اسپینل و گل قرمز با روش حرارت دهی معمولی انجام شد. درصد تبدیل محصول اصلی تولید شده (متیل استر اسیدهای چرب) که توسط تیتراسیون حاصل شد، مقدار تبدیل در واکنش با استفاده از کاتالیست اسپینلی منیزیم

فریت (%/۸۴/۶) اختلاف چشم‌گیری با محصول بیودیزل حاصل شده توسط کاتالیست گل قرمز (%/۶۲/۷) دارد. علاوه بر این نمونه اسپینلی که فرایند تولید بیودیزل بازدهی بالاتری نشان داد، برای بررسی قابلیت استفاده مجدد انتخاب گردید که نتایج این ارزیابی در شکل ۶ (ب) آورده شده است. این نمونه در استفاده دوم و سوم بیشترین کاهش در تبدیل را نشان داد (به ترتیب ۵/۵ و ۳/۵ درصد کاهش). اما در استفاده های بعدی (چهارم تا ششم) درصد تبدیل کاهش چشمگیری نداشت (کمتر از ۲ درصد). دلیل این کاهش ها در مقدار درصد تبدیل را میتوان به پر شدن برخی از حفرات کاتالیست در استفاده های متوالی ارتباط داد که موجب شده است تا این حفرات در استفاده های بعدی در واکنش تاثیری نداشته باشند و درصد تبدیل کاهش یابد. با مقایسه نمونه اسپینلی در این پژوهش با نمونه های گل قرمز در سایر پژوهش‌ها هم مشخص می‌شود که نمونه مورد بررسی از کارایی بهتری برخوردار است. بعنوان مثال ليو و همکاران از گل قرمز فراوری شده برای تولید بیودیزل استفاده کردند که با وجود درصد تبدیل مطلوب (%/۹۴)، قابلیت استفاده مجدد مناسبی نداشت (در دومین استفاده بازده به کمتر از ۲۰٪ رسید) [۱۵]. یا در کار دیگری از کاتالیست پتاسیم بر پایه گل قرمز برای واکنش تولید بیودیزل استفاده شد و تبدیل به ۹۴/۵۲ درصد رسید، اما در اولین استفاده مجدد (بدون هیچ فراوری دیگری) مقدار تبدیل به ۱۴/۳۹ درصد کاهش یافت [۱۳]. به نظر میرسد که سطح ویژه بالا در کنار ساختار متخلخل نمونه اسپینلی باعث شده تا این نمونه بسیار مطلوب‌تر و تاثیرگذار تر از کاتالیزور گل قرمز عمل کند. این مقایسه ها نشان میدهد که اسپینل بررسی شده در این پژوهش میتواند کارایی بهتری نسبت به گل قرمز داشته باشد، اما از دیدگاه اقتصادی مشخصا گل قرمز می‌تواند به عنوان یک جایگزین بسیار مناسب در نظر گرفته شود. بطور کلی می‌توان برای این واکنش خاص با مولکولهای بزرگ نمونه اسپینل منیزیم-آهن را به عنوان یک کاتالیست قوی معرفی نمود.



شکل ۶ (الف) درصد تبدیل کاتالیست های سنتز شده در واکنش تولید بیودیزل، (ب) قابلیت استفاده مجدد نمونه اسپینلی $(MgFe_2O_4)$

۳- نتیجه و جمع بندی

کاتالیست اسپینل مغناطیسی منیزیم فریت به منظور مشاهده بهبود در درصد تبدیل بیودیزل تولیدی در مقایسه با کاتالیست گل قرمز طراحی، سنتز و نتایج آن مطالعه شد. هدف اصلی این پژوهش علاوه بر مشاهده تاثیر مثبت بر درصد تبدیل نهایی بیودیزل تولیدی، انتخاب کاتالیست مناسب برای تولید بیودیزل در واکنش استری شدن نیز بوده است. بررسی ها نشان داد که کاتالیست اسپینل منیزیم فریت در فرایند تولید بیودیزل، به سبب ساختار متخلخل و سطح ویژه بالاتر آن دارای درصد تبدیل بسیار بالاتر (اختلاف حدود ۲۲٪) نسبت به کاتالیست گل قرمز است. با این وجود مزیت ارزان بودن و وفور گل قرمز (ضایعات کارخانه های تولید آلومینوم) نسبت به کاتالیست اسپینلی را میتوان مهمترین نقطه قوت گل قرمز دانست. در هر حال اگر فقط مقدار تبدیل واکنش به عنوان عامل نهایی در نظر گرفته شود، کاتالیست اسپینل منیزیم فریت می تواند انتخاب مناسبی در تولید بیودیزل توسط واکنش استریفیکاسیون باشد. هرچند که برای انتخاب یک کاتالیست صنعتی باید بررسی های اقتصادی نیز در نظر گرفته شود.

تقدیر و تشکر

با تشکر از "دانشکده مهندسی شیمی و مواد" و همچنین "آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست و محیط زیست" مجتمع آموزش عالی و فنی مهندسی اسفراین که در انجام این پژوهش نهایت همکاری را ارائه نمودند.

Spinel	اسپینل
Synthesis	سنتز
Glycine	گلایسین
Catalyst	کاتالیست
Esterification	استری شدن
Analysis	آنالیز
Reactor	راکتور
Triglyceride	تری گلیسیرید
Alkyl Ester	آلکیل استر
Methyl Ester	متیل استر
Mahua Oil	روغن ماهوا
Oleic Acid	اولئیک اسید
Palmitic Acid	پالمیتیک اسید
Sol-gel	سل-ژل
Titration	تیتراسیون

مراجع

- [1] K. Ghavami, F. Akhlaghian, and F. Rahmani, "Potassium compounds- Al_2O_3 catalyst synthesized by using the sol-gel urea combustion method for transesterification of sunflower and waste cooking oils," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 12, no. 4, pp. 1139-1152, 2022.
- [2] S. Ghavami, F. Akhlaghian, S. Mohammadiaazar, and F. Rahmani, "Biodiesel production from sunflower and waste cooking oils using KO/RGO catalyst," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 43, no. 1, p. e14235, 2024.
- [3] A. Godarzi, P. Vaziri, F. Akhlaghian, F. Rahmani, and M. and Khaledian, "Innovative magnetic catalyst facilitates biodiesel production via transesterification of sunflower and waste cooking oils," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 45, no. 4, pp. 12277-12294, 2023.
- [4] K. Ghavami, F. Rahmani, and F. Akhlaghian, "Production of Green Fuel Biodiesel from Sunflower Oil Using K_2O Nanoparticles Sonochemically Immobilized over Bentonite," (in en), *Fuel and Combustion*, vol. 13, no. 2, pp. 89-101, 2020.
- [5] F. Akram, H. Aslam, M. Suhail, T. Fatima, and I. ul Haq, "Divulging the future of sustainable energy: Innovations and challenges in algal biodiesel production for green energy," *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 75, p. 104266, 2025.
- [6] M. Hassan Pranta and H. Muk Cho, "A comprehensive review of the evolution of biodiesel production technologies," *Energy Conversion and Management*, vol. 328, p. 119623, 2025.
- [7] V. Mandari and S. K. Devarai, "Biodiesel production using homogeneous, heterogeneous, and enzyme catalysts via transesterification and esterification reactions: A critical review," *BioEnergy Research*, vol. 15, no. 2, pp. 935-961, 2022.
- [8] I. Riaz *et al.*, "A review on catalysts of biodiesel (methyl esters) production," *Catalysis Reviews*, vol. 66, no. 4, pp. 1084-1136, 2024.
- [9] H. Jabbari, "Production of methyl ester biofuel from sunflower oil via transesterification reaction," *Asian Journal of Nanosciences and Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 52-55, 2018.
- [10] N. Anil *et al.*, "Advancements in sustainable biodiesel production: A comprehensive review of bio-waste derived catalysts," *Energy Conversion and Management*, vol. 318, p. 118884, 2024.
- [11] I. S. Abd Manaf *et al.*, "A review for key challenges of the development of biodiesel industry," *Energy*

- Conversion and Management*, vol. 185, pp. 508-517, 2019.
- [12] A. A. Babadi *et al.*, "Emerging technologies for biodiesel production: processes, challenges, and opportunities," *Biomass and Bioenergy*, vol. 163, p. 106521, 2022.
 - [13] K. Liu, G. Wei, Y. Zhu, L. Zhang, and Z. He, "A clean route of biodiesel production using red mud-based potassium catalyst," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 5, p. 111015, 2023.
 - [14] J. I. Orege *et al.*, "Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification," *Energy Conversion and Management*, vol. 258, p. 115406, 2022.
 - [15] Q. Liu, R. Xin, C. Li, C. Xu, and J. Yang, "Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, no. 4, pp. 823-829, 2013.
 - [16] M. Senthil, K. Visagavel, C. G. Saravanan, and K. Rajendran, "Investigations of red mud as a catalyst in Mahua oil biodiesel production and its engine performance," *Fuel Processing Technology*, vol. 149, pp. 7-14, 2016.
 - [17] J. Duan *et al.*, "Tailoring nickel precursors on red mud supports for catalytic hydrodeoxygenation of palmitic acid towards green diesel production," *Renewable Energy*, vol. 241, p. 122279, 2025.
 - [18] M. Almessiere *et al.*, "Electronic, magnetic, and microwave properties of hard/soft nanocomposites based on hexaferrite $\text{SrNi}_0.02\text{Zr}_0.02\text{Fe}_{11.96}\text{O}_{19}$ with variable spinel phase MFe_2O_4 (M= Mn, Co, Cu, and Zn)," *Ceramics International*, vol. 47, no. 24, pp. 35209-35223, 2021.
 - [19] P. Tancredi, P. C. Rivas-Rojas, O. Moscoso-Londoño, D. Muraca, M. Knobel, and L. M. Socolovsky, "Size and doping effects on the improvement of the low-temperature magnetic properties of magnetically aligned cobalt ferrite nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 894, p. 162432, 2022.
 - [20] B. Karmakar and G. Halder, "Accelerated conversion of waste cooking oil into biodiesel by injecting 2-propanol and methanol under superheated conditions: A novel approach," *Energy Conversion and Management*, vol. 247, p. 114733, 2021.
 - [21] M. T. Grosmann *et al.*, "Hydrated metal salt pretreatment and alkali catalyzed reactive distillation: A two-step production of waste cooking oil biodiesel," *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, vol. 176, p. 108980, 2022.
 - [22] I. Rizwanul Fattah *et al.*, "State of the art of catalysts for biodiesel production," *Frontiers in Energy Research*, vol. 8, p. 101, 2020.
 - [23] B. Changmai, C. Vanlalveni, A. P. Ingle, R. Bhagat, and S. L. Rokhum, "Widely used catalysts in biodiesel production: a review," *RSC advances*, vol. 10, no. 68, pp. 41625-41679, 2020.
 - [24] H. Nayeibzadeh, F. Naderi, and B. Rahmanivahid, "Assessment the synthesis conditions of separable magnetic spinel nanocatalyst for green fuel production: optimization of transesterification reaction conditions using response surface methodology," *Fuel*, vol. 271, p. 117595, 2020.
 - [25] T. Amani, M. Haghighi, and B. Rahmanivahid, "Microwave-assisted combustion design of magnetic Mg-Fe spinel for MgO-based nanocatalyst used in biodiesel production: Influence of heating-approach and fuel ratio," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 80, pp. 43-52, 2019.
 - [26] B. Rahmanivahid, M. Pinilla-de Dios, M. Haghighi, and R. Luque, "Mechanochemical synthesis of $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$ and MgFe_2O_4 spinels for vanillin production from isoeugenol and vanillyl alcohol," *Molecules*, vol. 24, no. 14, p. 2597, 2019.
 - [27] B. Rahmanivahid, H. Ajamein, T. Zakizadeh, and H. Nayeibzadeh, "Fabrication of super basic $\text{Ba}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic spinel nanocatalyst toward biodiesel production," *Materials Research Bulletin*, vol. 165, p. 112321, 2023.
 - [28] H. Nayeibzadeh and M. Hojjat, "Fabrication of $\text{SO}_4^{2-}/\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ (M= Ca, Mg, Sr, Ba) as Solid Acid-Base Nanocatalyst Used in Trans/Esterification Reaction," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, no. 5, pp. 2027-2037, 2020.