

سنتز ترموشیمیایی اسپینل سرامیکی Mg-Al به‌عنوان پایه نانو کاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ برای تبدیل روغن گیاهی به سوخت سبز

بهگام رحمانی^۱ و محمدحقیقی^{۲،*}

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

۲- مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۶/۳۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۳/۱۹

چکیده

روش ساده و اقتصادی ترموشیمیایی برای اولین بار جهت سنتز اسپینل $MgAl_2O_4$ استفاده شد. بعد از نشان دادن فاز فعال MgO به‌روشنی تلقیح بر روی سطح اسپینل، نانو کاتالیست جدید $MgO/MgAl_2O_4$ با موفقیت برای واکنش تولید بیودیزل به‌عنوان یک سوخت سبز مورد استفاده قرار گرفت. نانو کاتالیست آماده‌شده توسط آنالیزهای X-Ray Diffraction (XRD) Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)، Energy Dispersive X-Ray (EDX-Dot Mapping) و Brunauer-Emmett-Teller & Barrett-Joyner-Halenda (BET-BJH) و Fourier Transform Infrared (FTIR) بررسی شد و در نهایت برای واکنش تولید بیودیزل در شرایط $110^\circ C$ ، ۳٪ وزنی کاتالیست نسبت به خوراک، نسبت الکل به روغن ۱۲ و زمان ۳ hr مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از آنالیز XRD سنتز موفقیت آمیز اسپینل $MgAl_2O_4$ را تایید کرد و تصاویر FESEM نمونه سنتز شده ریخت‌شناسی یکنواخت با تشکیل خوشه‌ها (Clusters) را نشان داد. آنالیز BET-BJH نشان داد که نمونه سنتز شده دارای اندازه قطر حفرات و سطح ویژه به ترتیب برابر $5/9 \text{ nm}$ و $84/76 \text{ m}^2/\text{g}$ است که مقادیر مناسبی برای واکنش تولید بیودیزل است. نتایج این آنالیزها تطابق خوبی با نتایج حاصل از عملکرد نانو کاتالیست سنتز شده در واکنش تولید بیودیزل (به‌عنوان سوخت سبز) داشت به طوری که این نمونه درصد تبدیل، بسیار مناسب $92/6\%$ را حاصل کرد. همچنین نمونه سنتز شده در شرایط واکنشی اشاره شده، بعد از شش بار استفاده درصد تبدیل حدود 64% را حاصل کرد. البته قابل ذکر است که درصد تبدیل در تکرارهای سوم تا ششم تقریباً ثابت باقی ماند. نتایج این مقاله نشان داد که روش ترموشیمیایی - تلقیح علاوه بر سادگی و کم هزینه بودن، موجب سنتز کاتالیستی با مشخصات مطلوب و قابلیت صنعتی شدن جهت تولید سوخت سبز بیودیزل می‌شود.

کلمات کلیدی: اسپینل سرامیکی Al-Mg، نانو کاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ ، سنتز ترموشیمیایی، روغن گیاهی، سوخت سبز

مقدمه

شدن را انجام دهند. ولی علی‌رغم مزیت‌هایی که این دسته از کاتالیست‌ها دارند (حساس نبودن به حضور آب و اسیدهای چرب آزاد در مخلوط واکنش) نیاز به شرایط سخت دما و زمان زیاد برای انجام واکنش تبادل استری، استفاده از کاتالیست‌های اسیدی جامد را با مشکل مواجه می‌کند. برخلاف کاتالیست‌های اسیدی جامد، کاتالیست‌های بازی جامد در شرایط ملایم‌تری واکنش تبادل استری را انجام می‌دهند.

کاتالیست‌های بازی جامد زیادی مانند

$[15] \text{KOH/Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $[16] \text{CaO/KF}$, $[17] \text{Li/ZrO}_2$, $[18] \text{CaO-ZrO}_2$ و $[19] \text{Mg-Al-K}$ برای واکنش تولید بیودیزل مورد استفاده قرار گرفته‌اند که در مقالات گزارش شده است. در بین این کاتالیست‌ها MgO و CaO خیلی بیشتر از دیگر کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند که علت آن قیمت مناسب و ایجاد شرایط ملایم برای انجام واکنش است $[20]$ و $[21]$. این مواد بر روی پایه‌هایی مانند $[22]$ و $[23] \text{Al}_2\text{O}_3$ ، SiO_2 $[24]$ به‌عنوان فاز فعال قرار گرفته‌اند. از مشخصات پایه‌هایی که مورد استفاده قرار گرفته است، ایجاد سطح مناسب برای فاز فعال می‌باشد. از همین رو، سرامیک‌ها به‌علت داشتن خواص خوبی مثل سطح ویژه زیاد و مقاومت حرارتی بالا می‌توانند از عهده مسوولیت پایه کاتالیست فرآیند تولید بیودیزل برآیند $[25]$. اخیراً اسپینل‌هایی مانند $\text{Mn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ $[26]$ ، CoGa_2O_4 $[27]$ ، ZnFe_2O_4 $[28]$ ، SrAl_2O_4 $[29]$ و $\text{Zn}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ $[30]$ به‌عنوان دسته‌ای از سرامیک‌ها در فرآیندهای مختلف به‌عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اسپینل MgAl_2O_4 به‌علت داشتن سطح ویژه مناسب و مقاومت حرارتی و مکانیکی بالا و همچنین مقاومت در برابر حملات شیمیایی $[31]$ - $[33]$ می‌تواند پایه کاتالیستی مناسبی برای واکنش تولید بیودیزل باشد. برای ساخت اسپینل MgAl_2O_4 روش‌های مختلفی مانند رسوبی، سل ژل، سیترات-نیترات و احتراقی با کمک مایکروویو در گزارش شده است $[34]$.

سوخت‌های مشتق شده از نفت، بیشترین سهم در سوخت‌های مصرفی برای تولید انرژی را شامل می‌شوند $[1]$. اما استفاده از منابع سوخت‌های فسیلی در سال‌های اخیر کاهش مقدار ذخایر این سوخت‌ها و همچنین مشکلاتی همچون آلودگی محیط زیست و گرمایش هوا را در پی داشته است. بر همین اساس در سال‌های اخیر پژوهشگران در پی یافتن منابع جایگزین برای این نوع سوخت‌ها بوده‌اند $[1-3]$. یکی از سوخت‌های جایگزین، که در یک دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته است، بیودیزل نام دارد. بیودیزل که مخلوطی از الکیل استر اسیدهای چرب با زنجیره بلند است از منابع تجدیدپذیر مانند روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی ساخته شده و یک سوخت زیست تجزیه‌پذیر و دوست‌دار محیط زیست محسوب می‌شود $[4]$ و $[5]$.

رایج‌ترین روش برای تولید بیودیزل استفاده از واکنش تبادل استری در حضور تری گلیسیرید و یک الکل با زنجیره کوتاه و یا استری شدن در حضور اسید چرب آزاد و یک الکل است. برای انجام تبادل استری می‌توان از کاتالیست‌های مختلف اسیدی و بازی استفاده نمود $[6-8]$. کاتالیست‌های بازی همگن NaOH و KOH که ابتدایی‌ترین کاتالیست‌ها برای تبادل استری هستند، مشکلاتی مثل حساس بودن به اسید چرب آزاد و آب و همچنین جداسازی سخت و پرهزینه را دارند $[9]$ و $[10]$. کاتالیست‌های اسیدی همگن مانند H_2SO_4 و H_3PO_4 هم مشکلاتی مانند دما و زمان خیلی زیاد برای انجام واکنش، خوردگی تجهیزات و هزینه‌های جداسازی را در پی دارند. به همین علت در سال‌های اخیر پژوهشگران از کاتالیست‌های اسیدی و بازی ناهمگن برای تولید بیودیزل استفاده کرده‌اند $[4]$ و $[11]$. کاتالیست‌های اسیدی جامد مانند $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S-ZrO}_2$ $[12]$ ، $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ $[13]$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ $[14]$ می‌توانند هر دو واکنش تبادل استری و استری

تولید آب مقطر T.G.A Co، ایران) به‌عنوان پیش‌ساز استفاده شد. همچنین از روغن آفتابگردان (فامیلا، ایران، خریداری شده از فروشگاه مواد غذایی) (Acid content < 0.3 mg KOH/g) و متانول (CH₃OH; ۹۹/۹۹٪) ساخت شرکت مرک آلمان) نیز برای واکنش تولید بیودیزل استفاده گردید.

روش سنتز نانوکاتالیست

در شکل ۱ مراحل سنتز کاتالیست MgO/MgAl₂O₄ نشان داده شده است. برای سنتز نمونه ابتدا پایه کاتالیست (MgAl₂O₄) به‌روش ترموشیمیایی سنتز شد. به این منظور پیش‌سازهای نیترا-منیزیم و نیترا-آلومینیوم با نسبت مولی Mg/Al برابر ۰/۵ در مقدار مشخصی آب بدون یون شده حل شد. پس از حل شدن کامل نیترا-های مواد پیش‌ساز در آب، دمای محلول به ۶۰°C رسانیده شد و تا خشک شدن کامل آن برروی صفحه داغ هم زده شد. مخلوط حاصل شده به مدت ۲۴ hr در کوره ۱۱۰°C قرار گرفت تا به‌طور کامل خشک شود و سپس به مدت ۴ hr در کوره با دمای ۸۰۰°C کلسینه شد. پودر سفید حاصل شده (MgAl₂O₄) به‌عنوان پایه کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. برای نشان دادن فاز فعال MgO برروی پایه MgAl₂O₄ از روش تلقیح استفاده گردید. به این منظور پیش‌ساز نیترا-منیزیم با نسبت ۱۰٪ وزنی MgO به MgAl₂O₄ در مقدار مشخصی از آب بدون یون حل شد و پس از آن MgAl₂O₄ سنتز شده در مرحله قبل به آن اضافه گردید و در دمای ۸۰°C به مدت ۱۸۰ min برروی صفحه داغ همزده شد. پس از خشک شدن کامل آن برروی صفحه داغ، نمونه در کوره ۱۱۰°C به مدت ۲۴ hr در مجاورت جریان هوا قرار گرفت و در نهایت نمونه مورد نظر در کوره ۵۵۰°C به مدت ۴ hr کلسینه شد تا کاتالیست MgO/MgAl₂O₄ حاصل شود.

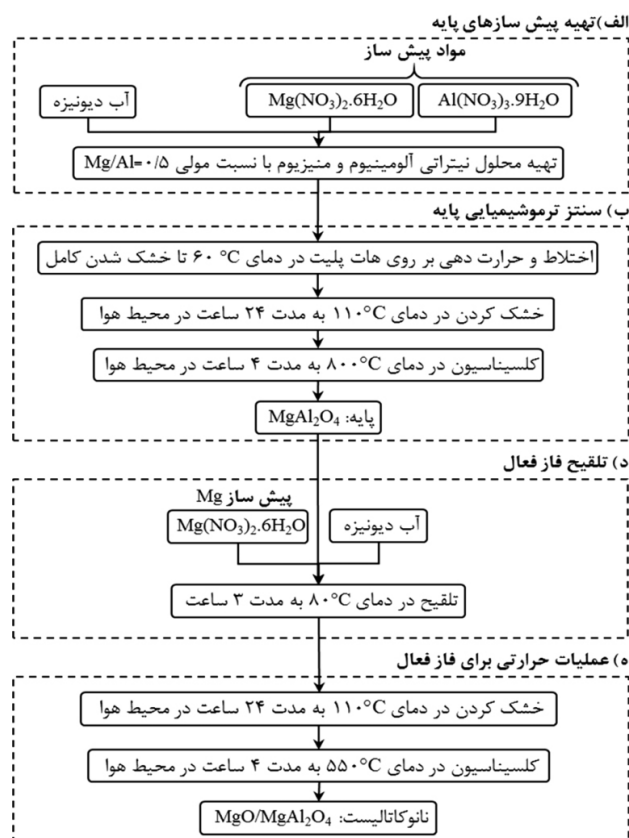
در روش احتراقی سیترا-نیترا- از نیترا- فلزات به‌عنوان ماده پیش‌ساز و از اسید سیتریک به‌عنوان عامل کی لیت- سوخت استفاده می‌شود. در حقیقت در این روش از اسید سیتریک برای دو هدف استفاده می‌شود: الف) عامل کی لیت بین یون‌های فلزی (Mg⁺² و Al⁺³) ب) به‌عنوان سوخت [۳۵]. این روش که با نام CNA^۱ نیز شناخته می‌شود در حقیقت از خانواده روش احتراقی محسوب می‌گردد و تفاوت آن با روش‌های مرسوم این است که نیترا- به‌صورت NO_x از ترکیب حذف نمی‌شود بلکه با سیترا- واکنش داده و باعث احتراق می‌گردد [۳۶]. در روش ترموشیمیایی برخلاف روش رسوبی و سل-ژل نیاز به کنترل pH و همچنین فیلتراسیون و شستشو نیست که موجب سادگی و تسریع در مراحل سنتز می‌شود و از طرفی مانند روش سیترا-نیترا- یا احتراقی نیاز به عامل خارجی (سوخت) نمی‌باشد. به عبارتی روش ترموشیمیایی به دلیل سادگی، صرفه‌جویی در زمان و هزینه و همچنین ایجاد کاتالیستی با مشخصات مطلوب، به نظر می‌تواند روشی مناسب برای ساخت این اسپینل به‌عنوان پایه کاتالیست و واکنش تولید بیودیزل باشد. در این مقاله هدف بررسی روش سنتز ترموشیمیایی اسپینل MgAl₂O₄ و نشان دادن فاز فعال MgO برروی سطح آن و استفاده از کاتالیست سنتز شده در واکنش تولید بیودیزل است. قابل توجه است که تا کنون گزارشی مبنی بر استفاده از کاتالیست MgO/MgAl₂O₄ سنتز شده به‌روش ترموشیمیایی- تلقیح در مقالات گزارش نشده است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست و واکنش

در این مقاله برای سنتز نمونه MgO/MgAl₂O₄ از نیترا- آلومینیوم (Al(NO₃)₃.9H₂O; ۹۹٪) ساخت شرکت مرک آلمان، نیترا- منیزیم (Mg(NO₃)₂.6H₂O; ۹۹٪) ساخت شرکت مرک آلمان و آب بدون یون (دستگاه

1. Citrate-Nitrate Auto-combustion
2. MERK



شکل ۱ سنتز ترموشیمیایی اسپینل سرامیکی Al-Mg به عنوان پایه نانوکاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$

روش های تعیین خصوصیات نانوکاتالیست

برای بررسی و تعیین مشخصات نانوکاتالیست سنتز شده از آنالیزهای X-Ray Diffraction (XRD)، Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)، Energy Dispersive X-Ray (EDX-Dot Mapping)، Brunauer-Emmett-Teller & Barrett-Joyner-Halenda (BET-BJH) و Fourier Transform Infrared (FTIR) استفاده شد. برای مطالعه بلورهای تشکیل شده و همچنین فاز بلوری آنها توسط آنالیز XRD از یک دستگاه پراش سنج (Germany, Siemens, D-5000) در بازه $\theta = 10-80^\circ$ (Cu K α radiation, 0.154056 nm MIRA3 FEG-SEM) از یک دستگاه (Czech Republic, TESCAN) برای گرفتن آنالیز FESEM استفاده شد تا ریختشناسی سطح نمونه بررسی شود. همچنین از یک آنالیزگر VEGA II Detector (Czech Republic, TESCAN) جهت انجام آنالیز EDX-Dot mapping استفاده شد تا ترکیب سطحی نانوکاتالیست

سنتز شده مشخص شود. آنالیز BET-BJH که برای تعیین سطح ویژه، قطر خلل و فرج و حجم حفرات نمونه سنتز شده استفاده شد، توسط یک آنالیزگر (China, PHSCHINA) PHS-1020 به دست آمد. آنالیزگر (Germany, Bruker) TENSOR 27 برای انجام آنالیز FTIR در بازه 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} به روش قرص K-Br مورد استفاده قرار گرفت تا به واسطه این آنالیز گروه های عاملی نانوکاتالیست آماده شده و همچنین نیترات پیش سازهای موجود در نمونه تشخیص داده شود.

روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست سنتزی

برای انجام واکنش تبادل استری (واکنش تولید بیویدیزل) از یک راکتور استیل ضد زنگ 100 cm^3 که دارای یک لایه تفلون نسوز است، استفاده شد (شکل ۲). برای ایجاد دمای مورد نیاز واکنش از یک گرمادهنده الکتریکی دارای کنترل کننده استفاده شد و همچنین یک همزن مغناطیسی برای همزدن مخلوط واکنش مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲ سامانه آزمایشگاهی برای انجام واکنش تبادل استری (واکنش تولید بیودیزل)

وزن نمونه بیودیزل Weight of sample:

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات نانوکاتالیست سنتزی

آنالیز XRD

آنالیز XRD مربوط به نانوکاتالیست سنتز شده در شکل ۳ ارائه شده است. نمونه سنتز شده از بلورینگی خوبی برخوردار است و ساختار آمورف در آن مشاهده نمی‌شود. ایجاد چنین ساختاری می‌تواند به علت مخلوط شدن یکنواخت پیش‌سازها و سپس گرمای مناسب در تکلیس جهت تشکیل پیوندها و ساختار بلوری اسپینل باشد. با توجه به آنالیزهای نشان داده شده و الگوی استاندارد JCPDS (Cubic, 00-001-1157) مربوط به $MgAl_2O_4$ با پیک‌هایی در 2θ ۱۹/۲، ۳۱/۶، ۳۷/۳، ۴۵/۳، ۶۰/۰، ۶۶/۲ مشخص می‌شود که در تمامی نمونه‌های سنتز شده بلورهای $MgAl_2O_4$ با موفقیت تشکیل شده است. همچنین برای نانوکاتالیست آماده شده، داشتن پیک‌های کوچک در 2θ ۷۴/۸، ۷۸/۷، ۶۲/۴، ۴۳/۰، $2\theta = 37/0$ که مربوط به الگوی استاندارد MgO با JCPDS (Cubic, 01-077-2364) است، مشخص می‌کند که بلورهای MgO از اندازه کوچک و پراکندگی خوبی بر روی سطح پایه $MgAl_2O_4$ برخوردار هستند [۴۳].

تمام واکنش‌ها در دمای $110^\circ C$ ، نسبت مولی الکل به روغن برابر ۱۲، درصد وزنی کاتالیست به روغن ۳٪ و در زمان ۳ hr انجام شدند. شرایط واکنش با توجه به تعدادی مقالات که از هیدروکلسیت‌های Mg-Al استفاده نمودند استخراج شد تا نتایج حاصل از این کار با مقالات دیگر قابل مقایسه باشد [۳۷-۴۱]. برای به دست آوردن تبدیل واکنش تبادل استری، محصول نهایی واکنش توسط یک دستگاه کروماتوگراف گازی (Iran, Teif Goštar) مجهز به Flame Ionization Detector (FID) و یک ستون (Spain, Technokroma) Supra Wax-280 آنالیز شد. تزریق نمونه‌ها در حالت انشعابی (۱/۱۰۰) به مقدار $1 \mu L$ و در حالی که دمای FID و تزریق کننده هر دو برابر $260^\circ C$ قرار داشت، انجام شد. برای محاسبه مقدار بیودیزل موجود در نمونه‌ها از استاندارد EN-14103 استفاده شد [۴۲]. مقدار استر موجود در نمونه‌ها بر حسب جرمی (درصد تبدیل X) با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید.

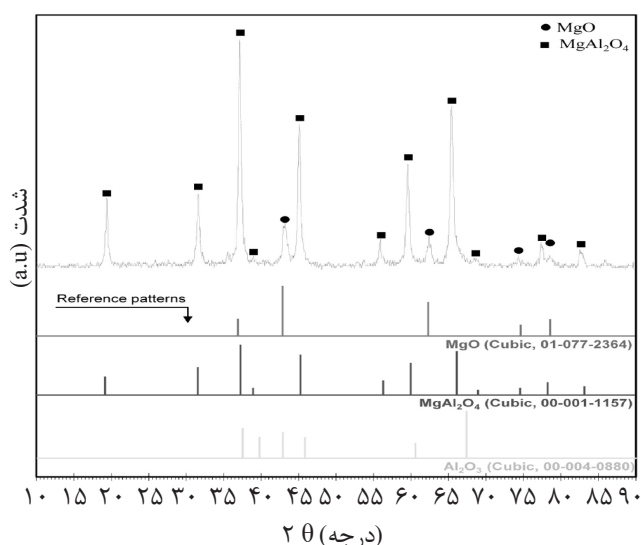
$$X = \frac{(\text{area of all FAME} \times \text{weight of reference})}{(\text{area of reference} \times \text{weight of sample})} \times 100 \quad (1)$$

:Area of all FAME (Fatty Acid Methyl Ester C14-C24)

مجموع تمام پیک‌های مربوط به بیودیزل

وزن ماده استاندارد مخلوط شده Weight of reference:

سطح پیک ماده استاندارد Area of reference:



شکل ۳ آنالیز XRD نانوکاتالیست MgO/MgAl₂O₄ سنتزی به روش ترموشیمیایی - تلقیح

مناسبی برای واکنش تولید بیودیزل باشد. علت ایجاد چنین ریخت‌شناسی‌ای همان‌طور که در بخش آنالیز XRD اشاره شد، می‌تواند به خاطر اختلاط مناسب پیش‌سازها و همچنین گرمای کافی و مناسب در مرحله تکلیس نمونه باشد. کلوخه‌شدن ذرات در نمونه مشاهده نمی‌شود که این نیز می‌تواند باعث بهبود کارکرد کاتالیست باشد. با توجه به اندازه بزرگ مولکول‌های تری‌گلیسیرید و مشکلات انتقال جرم حاصل از آن به نظر می‌رسد کاتالیست‌های سنتز شده از ریخت‌شناسی مناسبی برای استفاده در واکنش تبادل استری برخوردار باشد. با کمک آنالیز FESEM و نرم‌افزار ImageJ از نمونه سنتز شده آنالیز توزیع سطحی اندازه ذرات گرفته شد [۴۷] که در شکل ۵ آورده شده است. این آنالیز نشان داد که میانگین اندازه ذرات بر روی خوشه‌ها برابر ۱۵/۳ nm است و بیشترین توزیع اندازه ذرات بر روی سطح در محدوده ۱۵-۲۰ nm (۷۴٪) است که بازهم نشان‌دهنده نانوساختار بودن نمونه سنتز شده است. به نظر می‌رسد که نتایج این آنالیز با نتایج حاصل از XRD از مطابقت خوبی برخوردار است.

پیک‌های Al₂O₃ مربوط به شاخص JCPDS (Cubic, 00-004-0880) در نمونه سنتز شده مشاهده نشد که بیان‌کننده عدم تشکیل این ماده و یا عدم ایجاد فاز بلوری آن است. در جدول ۱ اندازه بلورهای نمونه سنتز شده، که با استفاده از رابطه شرر به‌دست آمده [۴۴]، ارائه شده است. با توجه به جدول مشخص می‌شود که نمونه سنتز شده با اندازه بلورهای ۲۰/۷ و ۱۴/۸ nm به ترتیب برای MgO و MgAl₂O₄ دارای ساختاری در ابعاد نانو می‌باشد.

آنالیز FESEM

از نانوکاتالیست سنتز شده تصاویر FESEM در مقیاس‌های مختلف گرفته شد که در شکل ۴ نمایش داده شده است. چنان‌که به وضوح در شکل مشخص است، نمونه سنتز شده دارای ریخت‌شناسی کاملاً یکنواخت همراه با تشکیل خوشه‌ها^۱ است. از آنجا که یکی از دلایل غیر فعال شدن نانوکاتالیست‌ها جدایی ذرات از سطح کاتالیست است، ایجاد خوشه‌ها در نمونه می‌تواند باعث بالا رفتن کارایی آن شود. سطح این نمونه دارای حفرات بزرگی است و با توجه به اینکه اندازه قطر حفرات تاثیر زیادی در واکنش تولید بیودیزل دارد [۴۵ و ۴۶] به نظر می‌رسد این نمونه کاتالیست

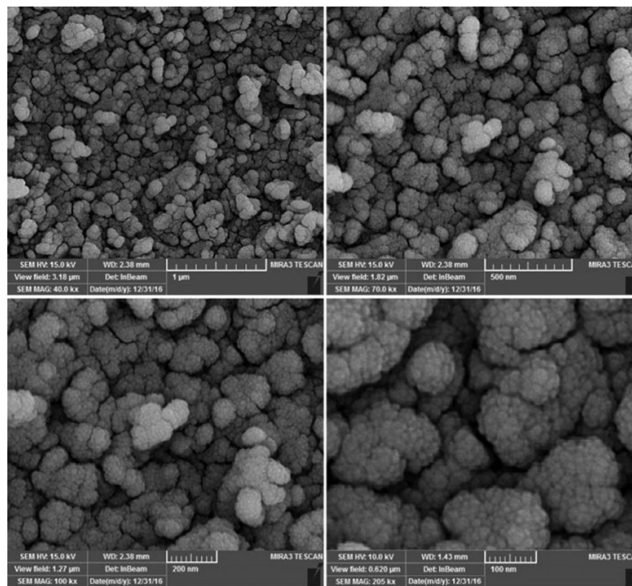
جدول ۱ سطح ویژه و مشخصات ساختاری نانوکاتالیست MgO/MgAl₂O₄ سنتزی به روش ترموشیمیایی-تلقیح

نانوکاتالیست	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفرات (cm ³ /g)	متوسط قطر حفرات (nm)	اندازه بلورها ^a (nm)	
				MgO ^b	MgAl ₂ O ₄ ^c
MgO/MgAl ₂ O ₄	۸۴/۷۶	۰/۴۳۶	۵/۹	۱۴/۸	۲۰/۷

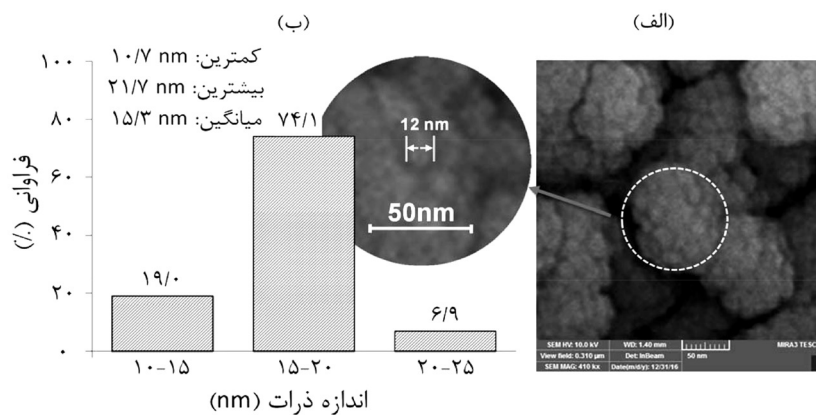
a. Crystallite size estimated by Scherre's equation (MgAl₂O₄ @ 2θ = 66.2 and MgO @ 2θ = 62.4).

b. Crystallite phase: Cubic (JCPDS: 01-077-2364, 2θ = 37.0, 43.0, 62.4, 74.8 and 78.7)

c. Crystallite phase: Cubic (JCPDS: 00-001-1157, 2θ = 19.2, 31.6, 37.3, 45.3, 60.0 and 66.2)



شکل ۴ آنالیز FESEM نانوکاتالیست MgO/MgAl₂O₄ سنتزی به روش ترموشیمیایی- تلقیح در چهار مقیاس مختلف



شکل ۵ (الف) تصویر FESEM نانوکاتالیست MgO/MgAl₂O₄ و ناحیه‌ای که توسط نرم‌افزار ImageJ آنالیز شد، (ب) توزیع اندازه ذرات روی خوشه‌های نانوکاتالیست سنتزی به روش ترموشیمیایی- تلقیح

برای بررسی مشخصات کاتالیست و توزیع فاز فعال بر روی پایه باشد [۴۸-۵۰]. به همین جهت از نانوکاتالیست MgO/MgAl₂O₄ که با روش ترموشیمیایی- تلقیح سنتز شده، آنالیز EDX گرفته

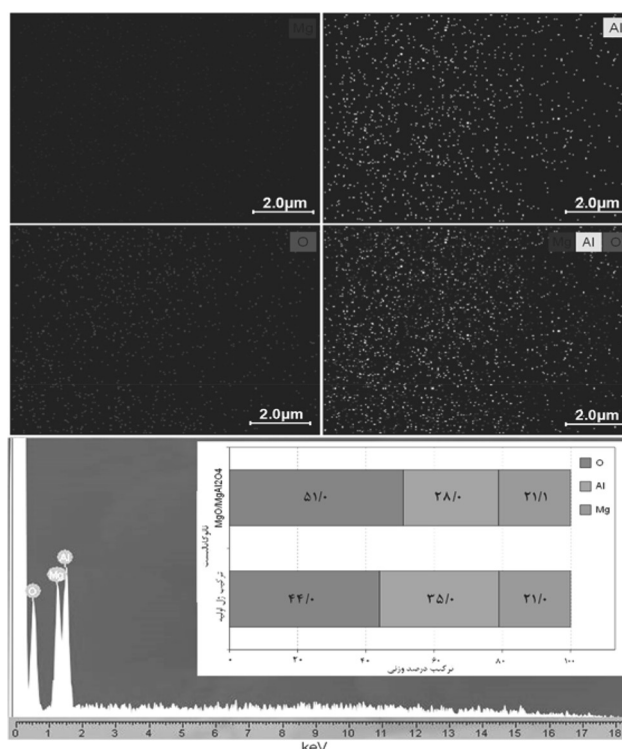
آنالیز EDX

از آنجا که واکنش تولید بیودیزل بر روی سطح کاتالیست‌ها توسط فاز فعال MgO انجام می‌شود پس آنالیز سطحی EDX می‌تواند معیار مناسبی

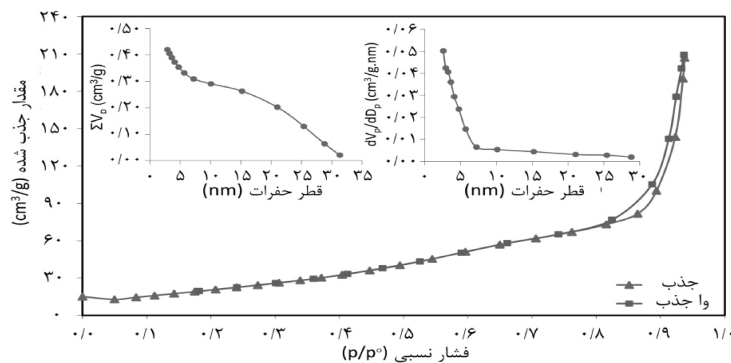
آنالیز BET-BJH

برای به دست آوردن قطر و حجم حفرات و همچنین سطح ویژه نمونه سنتز شده، از آنالیز BET-BJH استفاده شد که نتایج آن در جدول ۱ و شکل ۷ آورده شده است. با توجه به جدول مشخص می‌شود که نانوکاتالیست سنتز شده دارای سطح ویژه $84/76 \text{ m}^2/\text{g}$ که برای یک کاتالیست اندازه بسیار مناسبی است. همچنین متوسط اندازه قطر حفرات و حجم آنها برای نمونه مورد نظر به ترتیب برابر $5/9 \text{ nm}$ و $0/436 \text{ cm}^3/\text{g}$ حاصل شده است. با توجه به اندازه بزرگ مولکول‌های خوراک (تری‌گلیسیرید) و محصول (بیودیزل) واکنش تبادل استری، به نظر می‌رسد که این کاتالیست دارای مشخصات بسیار مناسبی جهت واکنش تولید بیودیزل باشد. در برخی مقالات گزارش شده است که اندازه قطر حفرات بزرگ‌تر از 3 nm برای کاتالیست‌های واکنش تولید بیودیزل مقادیر مناسبی است [۴۵ و ۴۶].

شد که در شکل ۶ ارائه شده است. این آنالیز وجود عناصر Al ، Mg و O را که اجزای تشکیل‌دهنده نانوکاتالیست $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ هستند را بر روی سطح نمونه به درستی نشان داد. همچنین در شکل کاملاً مشخص است که عناصر Al و Mg به صورت تقریباً یکنواخت پراکنده شده‌اند و انباشتگی عناصر بر روی سطح نمونه مشاهده نمی‌شود که پارامتر مهمی در ارزیابی کاتالیست‌ها محسوب می‌شود [۵۱]. البته این موضوع با توجه به درصد عناصر حاصل از آنالیز EDX-Dot mapping که در شکل آورده شده است نیز قابل درک می‌باشد. در این جدول درصد هر یک از عناصر Al ، Mg و O در نمونه و همچنین درصد محاسباتی این عناصر (درصد عناصر در ژل اولیه ساخت MgAl_2O_4 به علاوه درصد عناصر بار شده بر روی سطح پایه در حین تلقیح) ارائه شده است. این درصدها از تطابق نسبتاً خوبی با یکدیگر برخوردار هستند و در برخی موارد اختلاف اندکی در این درصدها مشاهده شد که می‌تواند به علت سطحی و محلی بودن این آنالیز باشد.



شکل ۶ آنالیز EDX نانوکاتالیست $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ سنتزی به روش ترموشیمیایی - تلقیح

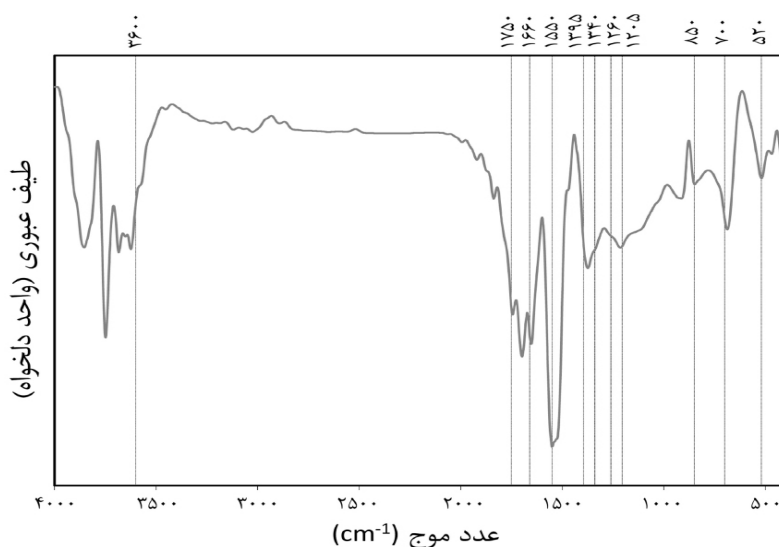


شکل ۷ آنالیز ایزوترم جذب- دفع نیتروژن، توزیع اندازه حفرات و حجم حفرات نانوکاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ سنتزی به روش ترموشیمیایی- تلقیح

آنالیز FTIR

آنالیز FTIR در بازه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ از نانوکاتالیست سنتز شده گرفته شد که در شکل ۸ آورده شده است. پیک‌های بزرگ در محدوده 1660 و 3600 مربوط به پیوندهای کششی و خمشی گروه O-H آب جذب شده بر روی سطح کاتالیست‌های سنتز شده است [۵۳-۵۵]. همچنین پیک‌های مختلف ایجاد شده در محدوده $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ و بیشتر از 3500 cm^{-1} که در نمونه سنتز شده مشاهده می‌شود نیز می‌تواند مربوط به پیوندهای کششی لرزشی گروه‌های هیدروکسیل (M-O-H) باشد [۵۶-۵۹]. پیک‌هایی که در 850 ، 1550 و 1395 cm^{-1} دیده می‌شوند نیز به‌خاطر وجود پیوندهای لرزشی گروه‌های NO_3^- می‌باشد [۳۵ و ۶۰]. وجود این پیک‌ها می‌تواند نشان دهد که مقداری از نیترات‌های موجود در مواد پیش‌ساز در ساختار پایه کاتالیست باقی‌مانده است. پیک‌های کوچکی که در محدوده $1500-3000\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شوند نیز می‌توانند به‌علت جذب CO_2 بر روی سطح کاتالیست‌ها باشند [۵۹ و ۶۱]. پیک‌های مربوط به گروه‌های AlO_6 و همچنین شبکه کششی لرزشی Mg-O که در 420 ، 520 و 700 cm^{-1} ایجاد شده‌اند، می‌توانند سنتز موفق اسپینل $MgAl_2O_4$ را اثبات کنند [۳۲، ۶۲ و ۶۳]. این نتایج می‌تواند تایید کننده نتایج حاصل از آنالیزهای دیگر مانند EDX و XRD باشد.

در مقالات مرتبط با تولید بیودیزل گزارش شده است که اندازه قطر حفرات بسیار با اهمیت‌تر از سطح ویژه است، به‌عبارتی در صورت زیاد بودن سطح ویژه ولی کم بودن قطر حفرات، سطح کاتالیست برای مولکول‌های بزرگ مواد اولیه قابل دسترس نیست [۴۳ و ۵۲] و این در حالیست که برای نانوکاتالیست سنتز شده به‌روش ترموشیمیایی- تلقیح، هم قطر حفرات و هم سطح ویژه از مقادیر بالا و مناسبی برخوردار هستند. داشتن قطر حفرات مناسب و هم‌زمان سطح ویژه بالا می‌تواند تاثیر بسیار زیادی در عملکرد نهایی نانوکاتالیست داشته باشد و این می‌تواند مزیتی بسیار ارزشمند برای روش ترموشیمیایی باشد که توانسته است نانوکاتالیستی با این مشخصات ایجاد کند. در شکل ۷ نمودارهای جذب و دفع و همچنین نمودارهای توزیع اندازه حفرات کاتالیست‌های آماده شده ارائه شده است. با توجه به شکل، بیشترین توزیع اندازه حفرات نمونه سنتز شده در بازه ۲ تا ۷ nm است که مقادیر مناسبی برای کاتالیست‌های ناهمگن مورد استفاده در فرآیند تولید بیودیزل است. نمودار جذب و دفع نمونه $MgO/MgAl_2O_4$ سنتز شده نیز از نوع IV است که مربوط به مواد مزوحفره با حفرات بین ۲ تا ۵۰ nm است (طبقه‌بندی آیوپاک). همچنین حلقه پسماند این نمونه نیز از نوع H3 (حفرات شکافی شکل) است که ظاهراً ساختار بسیار مناسبی برای ورود و خروج مولکول‌های طویل تری‌گلیسیرید و بیودیزل است.



شکل ۸ آنالیز FTIR پایه نانوکاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ سنتزی به روش ترموشیمیایی

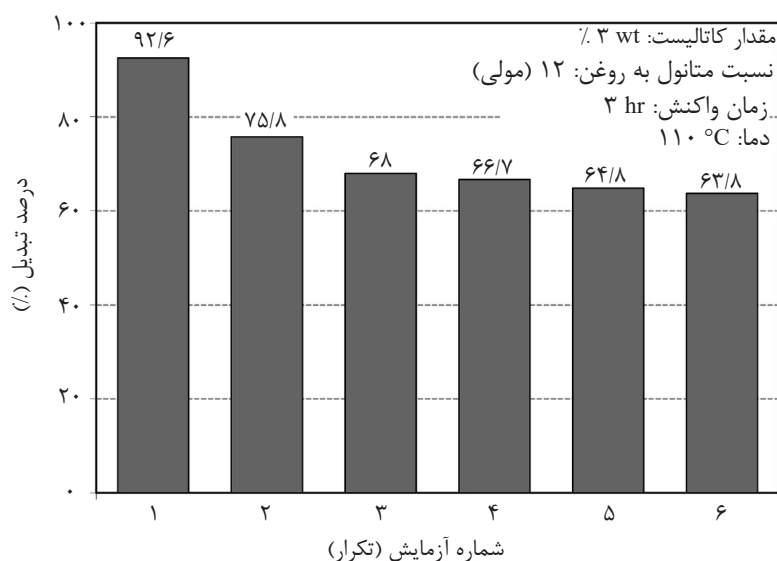
ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ در تبدیل روغن گیاهی به سوخت سبزی

یکی از مهم‌ترین شاخصه‌های هر کاتالیست کارایی آن برای یک واکنش است. به همین جهت برای بررسی نهایی کاتالیست سنتز شده، این نمونه در واکنش تبادل استری روغن آفتابگردان مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در بخش تجهیزات آزمایشگاهی توضیح داده شد، تمامی واکنش‌ها در شرایط یکسان انجام شدند. محصولات حاصل از واکنش پس از جداسازی گلیسرین تولید شده (محصول جانبی واکنش تولید بیودیزل) توسط آنالیز GC و به روش استاندارد EN-14103 مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج آنها در شکل ۹ (Run 1) آورده شده است. همان‌گونه که از نتایج سایر آنالیزها انتظار می‌رفت مقدار تبدیل نمونه سنتز شده بسیار بالا و برابر $92/6\%$ به دست آمد. با توجه به اندازه بزرگ قطر حفرات این کاتالیست و اهمیت این پارامتر که در بخش‌های قبل توضیح داده شد، انتظار می‌رفت که این کاتالیست درصد تبدیل بالایی داشته باشد. در کارهای گذشته ما که در همین زمینه انجام شد، مشخص شد که بلورینگی، اندازه قطر حفرات و سطح ویژه سه عامل بسیار مهم در عملکرد نهایی کاتالیست‌های تولید بیودیزل هستند [۴۳ و ۵۲] که

$MgO/MgAl_2O_4$ سنتز شده به روش ترموشیمیایی - تلقیح دارای مقادیر مناسبی از این مشخصات کلیدی است. با توجه به توضیحات بالا دلیل درصد تبدیل بالای تولید بیودیزل در نمونه سنتز شده مشخص می‌شود. مقایسه درصد تبدیل نانوکاتالیست سنتز شده به روش ترموشیمیایی - تلقیح با نتایج ارائه شده توسط محققین که از کاتالیست‌های ترکیب اکسیدی Mg-Al استفاده کرده بودند، نشان داد که این نمونه با وجود شرایط ملایم‌تر واکنش، درصد تبدیل بالایی را حاصل کرده است. Brito و همکاران در شرایط واکنشی دمای $160^\circ C$ ، نسبت مولی الکل به روغن ۱۲ و 6% کاتالیست و زمان ۶ hr به بازده 90% دست یافتند [۳۸]. در کار دیگری Čapek و همکاران و همچنین Hájek و همکاران از ترکیب اکسیدی Mg-Al برای تولید بیودیزل استفاده کردند که در شرایط دمای $117^\circ C$ ، نسبت مولی الکل به روغن 4.24% کاتالیست و زمان نسبتاً زیاد ۸ hr به بازده 78% رسیدند [۳۹ و ۴۰]. در چندین مقاله دیگر که از ترکیب اکسیدهای Mg-Al استفاده نموده بودند نیز با وجود شرایط واکنشی سخت‌تر به درصد تبدیل پایین‌تر یا برابر با نتیجه این پژوهش رسیدند [۱۹، ۳۷ و ۴۱].

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ در تبدیل روغن گیاهی به سوخت سبزی

یکی از مهم‌ترین شاخصه‌های هر کاتالیست کارایی آن برای یک واکنش است. به همین جهت برای بررسی نهایی کاتالیست سنتز شده، این نمونه در واکنش تبادل استری روغن آفتابگردان مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در بخش تجهیزات آزمایشگاهی توضیح داده شد، تمامی واکنش‌ها در شرایط یکسان انجام شدند. محصولات حاصل از واکنش پس از جداسازی گلیسرین تولید شده (محصول جانبی واکنش تولید بیودیزل) توسط آنالیز GC و به روش استاندارد EN-14103 مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج آنها در شکل ۹ (Run 1) آورده شده است. همان‌گونه که از نتایج سایر آنالیزها انتظار می‌رفت مقدار تبدیل نمونه سنتز شده بسیار بالا و برابر $92/6\%$ به دست آمد. با توجه به اندازه بزرگ قطر حفرات این کاتالیست و اهمیت این پارامتر که در بخش‌های قبل توضیح داده شد، انتظار می‌رفت که این کاتالیست درصد تبدیل بالایی داشته باشد. در کارهای گذشته ما که در همین زمینه انجام شد، مشخص شد که بلورینگی، اندازه قطر حفرات و سطح ویژه سه عامل بسیار مهم در عملکرد نهایی کاتالیست‌های تولید بیودیزل هستند [۴۳ و ۵۲] که



شکل ۹ عملکرد نانو کاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ در تبدیل روغن گیاهی به سوخت سبز

شده است: الف) بسته شدن حفرات کاتالیست (در صورت کوچک بودن) توسط مولکول‌های مواد اولیه و محصولات ب) شستشو و جدایش فاز فعال از روی سطح کاتالیست^۲ [۳۸، ۳۹ و ۴۱]. در نمونه مورد نظر ما با توجه قطر مناسب حفرات کاتالیست و مقدار درصد تبدیل که در ابتدا زیاد و سپس کم شده و تقریباً به مقدار ثابتی رسیده است می‌توان گفت که احتمال جدایش فاز فعال بیشتر است. اما با توجه به این که عنصر Mg هم در فاز فعال و هم در پایه کاتالیست (به مقدار بسیار بیشتر) وجود دارد، با استفاده از آنالیزهای عنصری (مانند ICP) و به دست آوردن مقدار Mg نمی‌توان تحلیل درستی برای آنالیز به دست آورد. بر همین اساس در مورد کاهش زیاد فعالیت نانو کاتالیست در آزمون‌های اول و دوم می‌توان گفت که در این آزمون‌ها مقداری از فاز فعال که به درستی بر روی سطح پایه محکم نشده است به راحتی جدا می‌شوند و این عامل باعث کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود. اما در آزمون‌های سوم به بعد، مقدار فاز فعال باقی مانده از اندرکنش مناسبی با سطح پایه برخوردار است که موجب می‌شود فاز فعال MgO به راحتی شستشو نشده و فعالیت کاتالیست تقریباً ثابت باقی بماند.

1. Batch
2. Leaching

یکی دیگر از پارامترهای دارای اهمیت در بررسی تمامی کاتالیست‌های ناهمگن عمر مفید آنها در فرآیندهای پیوسته و یا تعداد دفعات استفاده کاتالیست در فرآیندهای ناپیوسته^۱ است. برای تعیین قابلیت استفاده مجدد نمونه سنتز شده، بعد از هر بار واکنش کاتالیست استفاده شده از محصولات جدا شد و پس از شستشو با متانول به مدت ۲۴ hr در کوره با دمای $110^{\circ}C$ قرار داده شد تا پس از خشک شدن، دوباره مورد استفاده قرار گیرد. نمونه یاد شده شش بار در واکنش تولید بیودیزل استفاده گردید و میزان تبدیل هر بار توسط آنالیز GC حاصل شد که نتایج آن در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص می‌شود که در آزمون دوم حدود ۱۷٪ کاهش و در آزمون سوم حدود ۸٪ کاهش در فعالیت کاتالیست ایجاد شده است. ولی در آزمون‌های بعدی، با صرف نظر از مقدار خیلی کمی کاهش، درصد فعالیت تقریباً ثابت مانده است. باید توجه داشت که فاز فعال در کاتالیست مورد استفاده در این پژوهش MgO می‌باشد و پایه اسپینلی $MgAl_2O_4$ در واکنش تولید بیودیزل شرکت نمی‌کند [۳۹، ۴۱ و ۶۴]. در مقالات دو دلیل عمده برای غیر فعال شدن کاتالیست‌های مورد استفاده در واکنش تولید بیودیزل گزارش

ریخت‌شناسی یکنواختی در کاتالیست ایجاد شد. با توجه به موارد یاد شده می‌توان گفت که روش ترموشیمیایی قابلیت ایجاد کاتالیستی با مشخصات بلورینگی بالا و همچنین ریخت‌شناسی، سطح ویژه و قطر مناسب برای واکنش تولید بیودیزل را دارد. مجموع خصوصیات بیان شده منجر به پایداری بسیار بالای کاتالیست در واکنش تولید بیودیزل گردید که اهمیت استفاده از این روش سنتز را بیشتر آشکار می‌کند. در نهایت می‌توان گفت که کاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ سنتز شده به روش ساده و ارزان ترموشیمیایی با توجه به کارایی بسیار مناسب در تولید یک سوخت سبز، دارای قابلیت بالایی جهت صنعتی شدن است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

با توجه به مطالب ذکر شده می‌توان گفت که کاتالیست سنتز شده در این مقاله دارای شرایط مناسبی از نظر سادگی ساخت و اقتصادی بودن است که می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست ناهمگن مناسب جهت فرآیند تولید بیودیزل معرفی شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش کاتالیست $MgO/MgAl_2O_4$ برای استفاده در واکنش تولید بیودیزل به روشی ساده و کاربردی سنتز شد. بررسی نانوکاتالیست سنتز شده نشان داد که این نمونه قابلیت بالایی برای انجام واکنش تبادل استری دارد، به طوری که مقدار تبدیل تولید بیودیزل، به‌عنوان یک سوخت سبز، برای این نمونه برابر $92/6\%$ حاصل گردید. متوسط قطر حفرات به‌دست آمده برای این کاتالیست در محدوده مناسبی جهت واکنش تولید بیودیزل (بیشتر از 3 nm) به‌دست آمد که با توجه به سطح ویژه $85\text{ m}^2/\text{g}$ تاثیر زیادی در عملکرد کاتالیستی آن گذاشت. همچنین با استفاده از روش ترموشیمیایی

مراجع

- [1]. Hasan M. M. and Rahman M. M., "Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 74, pp. 938-948, 2017.
- [2]. Mahmudul H. M., Hagos F. Y., Mamat R., Adam A. A., Ishak W. F. W. and Alenezi R., "Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 72, pp. 497-509, 2017.
- [3]. Kumar A., Shukla S. K. and Tierkey J. V., "A review of research and policy on using different biodiesel oils as fuel for C.I. engine," *Energy Procedia*, Vol. 90, pp. 292-304, 2016.
- [4]. Zhou Q., Zhang H., Chang F., Li H., Pan H., Xue W., Hu D.-Y. and Yang S., "Nano La_2O_3 as a heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis by transesterification of *Jatropha curcas* L. oil," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 31, pp. 385-392, 2015.
- [5]. Liu H., Guo H. S., Wang X. J., Jiang J. Z., Lin H., Han S. and Pei S. P., "Mixed and ground KBr-impregnated calcined snail shell and kaolin as solid base catalysts for biodiesel production," *Renewable Energy*, Vol. 93, pp. 648-657, 2016.
- [6]. Torres-Rodríguez D. A., Romero-Ibarra I. C., Ibarra I. A. and Pfeiffer H., "Biodiesel production from soybean and

- Jatropha* oils using cesium impregnated sodium zirconate as a heterogeneous base catalyst,” *Renewable Energy*, Vol. 93, pp. 323-331, 2016.
- [7]. Luque R., Lovett J. C., Datta B., Clancy J., Campelo J. M. and Romero A. A., “*Biodiesel as feasible petrol fuel replacement: a multidisciplinary overview*,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 3, No. 11, pp. 1706-1721, 2010.
- [8]. Luque R., “*Algal biofuels: the eternal promise?*,” *Energy & Environmental Science*, Vol. 3, No. 3, pp. 254-257, 2010.
- [9]. Roschat W., Siritanon T., Kaewpuang T., Yoosuk B., Promarak V., “*Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method*,” *Bioresource Technology*, Vol. 209, pp. 343-350, 2016.
- [10]. Kwon E. E., Yi H. and Jeon Y. J., “*Mechanistic investigation into water tolerance of non-catalytic biodiesel conversion*,” *Applied Energy*, Vol. 112, pp. 388-392, 2013.
- [11]. Lotero E., Liu Y., Lopez D. E., Suwannakarn K., Bruce D. A. and Goodwin J. G., “*Synthesis of biodiesel via acid catalysis*,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, No. 14, pp. 5353-5363, 2005.
- [12]. Behgam Rahmani V., Saghatoleslami N., Nayebzadeh H. and Maskooki A., “*Preparation of nano-size al-promoted sulfated zirconia and the impact of calcination temperature on its catalytic activity*,” *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, Vol. 26, No. 2, pp. 71-77, 2012.
- [13]. Vieira S. S., Magriotis Z. M., Graça I., Fernandes A., Ribeiro M. F., Lopes J. M. F. M., Coelho S. M., Santos N. A. V. and Saczk A. A., “*Production of biodiesel using HZSM-5 zeolites modified with citric acid and SO_4^{2-}/La_2O_3* ,” *Catalysis Today*, Vol. 279, pp. 267-273, 2017.
- [14]. Alhassan F. H., Rashid U. and Taufiq-Yap Y. H., “*Synthesis of waste cooking oil-based biodiesel via effectual recyclable bi-functional Fe_2O_3 - MnO - SO_4^{2-}/ZrO_2 nanoparticle solid catalyst*,” *Fuel*, Vol. 142, pp. 38-45, 2015.
- [15]. Nayebzadeh H., Saghatoleslami N., Haghghi M. and Tabasizadeh M., “*Influence of fuel type on microwave-enhanced fabrication of $KOH/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ nanocatalyst for biodiesel production via microwave heating*,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 75, pp. 148-155, 2017.
- [16]. Liu H., Su L., Shao Y. and Zou L., “*Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst*,” *Fuel*, Vol. 97, pp. 651-657, 2012.
- [17]. Ding Y., Sun H., Duan J., Chen P., Lou H. and Zheng X., “*Mesoporous Li/ZrO_2 as a solid base catalyst for biodiesel production from transesterification of soybean oil with methanol*,” *Catalysis Communications*, Vol. 12, No. 7, pp. 606-610, 2011.
- [18]. Xia S., Guo X., Mao D., Shi Z., Wu G. and Lu G., “*Biodiesel synthesis over the $CaO-ZrO_2$ solid base catalyst prepared by a urea-nitrate combustion method*,” *RSC Advances*, Vol. 4, No. 93, pp. 51688-51695, 2014.
- [19]. Kutálek P., Čapek L., Smoláková L. and Kubička D., “*Aspects of Mg-Al mixed oxide activity in transesterification of rapeseed oil in a fixed-bed reactor*,” *Fuel Processing Technology*, Vol. 122, pp. 176-181, 2014.
- [20]. Atadashi I. M., Aroua M. K., Abdul Aziz A. R. and Sulaiman N. M. N., “*The effects of catalysts in biodiesel production: A review*,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, No. 1, pp. 14-26, 2013.
- [21]. Avhad M. R. and Marchetti J. M., “*A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production*,”

- Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 50, pp. 696-718, 2015.
- [22]. Umdu E. S., Tuncer M. and Seker E., "Transesterification of *nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al_2O_3 supported CaO and MgO catalysts," Bioresource Technology, Vol. 100, No. 11, pp. 2828-2831, 2009.
- [23]. Mahdavi V. and Monajemi A., "Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO–MgO/ Al_2O_3 solid base catalysts," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 45, No. 5, pp. 2286-2292, 2014.
- [24]. Chen G., Shan R., Li S. and Shi J., "A biomimetic silicification approach to synthesize CaO– SiO_2 catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel," Fuel, Vol. 153, pp. 48-55, 2015.
- [25]. Keane M. A., "Ceramics for catalysis," Journal of Materials Science, Vol. 38, No. 23, pp. 4661-4675, 2003.
- [26]. Liu H., Dai X., Wang K., Yan Z. and Qian L., "Highly efficient catalysts of $Mn_{1-x}Ag_xCo_2O_4$ spinel oxide for soot combustion," Catalysis Communications, Vol. 101, pp. 134-137, 2017.
- [27]. Liu D., Mo X., Li K., Liu Y., Wang J. and Yang T., "The performance of spinel bulk-like oxygen-deficient $CoGa_2O_4$ as an air-cathode catalyst in microbial fuel cell," Journal of Power Sources, Vol. 359, pp. 355-362, 2017.
- [28]. Sankaranarayanan T. M., Shanthy R. V., Thirunavukkarasu K., Pandurangan A. and Sivasanker S., "Catalytic properties of spinel-type mixed oxides in transesterification of vegetable oils," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 379, pp. 234-242, 2013.
- [29]. Mierczynski P., Chalupka K. A., Maniukiewicz W., Kubicki J., Szykowska M. I. and Maniecki T. P., " $SrAl_2O_4$ spinel phase as active phase of transesterification of rapeseed oil," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 164, pp. 176-183, 2015.
- [30]. Hashemzahi M., Saghatoleslami N. and Nayebzadeh H., "A study on the structure and catalytic performance of $ZnxCu_{1-x}Al_2O_4$ catalysts synthesized by the solution combustion method for the esterification reaction," Comptes Rendus Chimie, Vol. 19, No. 8, pp. 955-962, 2016.
- [31]. Foletto E. L., Jahn S. L. and Muniz Moreira R. d. F. P., "Synthesis of high surface area $MgAl_2O_4$ nanopowder as adsorbent for leather dye removal," Separation Science and Technology, Vol. 44, No. 9, pp. 2132-2145, 2009.
- [32]. Navaei Alvar E., Rezaei M., Navaei Alvar H., Feyzallahzadeh H. and Yan Z. F., "Synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel by using ethylene diamine as precipitation agent," Chemical Engineering Communications, Vol. 196, No. 11, pp. 1417-1424, 2009.
- [33]. Graziela Guzi de MoraesOliveira A. P. N. d., "Synthesis of the $MgAl_2O_4$ spinel obtained via combustion reaction using glycerine from the biodiesel as a fuel for producing cellular ceramics," Materials Science Forum, Vol. 820, pp. 96-101, 2015.
- [34]. Mathew C. T., Vidya S., Koshy J., Solomon S. and Thomas J. K., "Enhanced infrared transmittance properties in ultrafine $MgAl_2O_4$ nanoparticles synthesised by a single step combustion method, followed by hybrid microwave sintering," Infrared Physics & Technology, Vol. 72, pp. 153-159, 2015.
- [35]. Saberi A., Golestani Fard F., Sarpoolaky H., Willert-Porada M., Gerdes T. and Simon R., "Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate–citrate combustion route," Journal of Alloys and

- Compounds, Vol. 462, No. 1–2, pp. 142-146, 2008.
- [36]. Deganello F., Marci G. and Deganello G., "*Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach*," Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, No. 3, pp. 439-450, 2009.
- [37]. Barakos N., Pasiadis S. and Papayannakos N., "*Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst*," Bioresource Technology, Vol. 99, No. 11, pp. 5037-5042, 2008.
- [38]. Brito A., Borges M. E., Garín M. and Hernández A., "*Biodiesel production from waste oil using Mg–Al layered double hydroxide catalysts*," Energy & Fuels, Vol. 23, No. 6, pp. 2952-2958, 2009.
- [39]. Čapek L., Kutálek P., Smoláková L., Hájek M., Troppová I. and Kubička D., "*The effect of thermal pre-treatment on structure, composition, basicity and catalytic activity of Mg/Al Mixed oxides*," Topics in Catalysis, Vol. 56, No. 9-10, pp. 586-593, 2013.
- [40]. Hájek M., Kutálek P., Smoláková L., Troppová I., Čapek L., Kubička D., Kocík J. and Thanh D. N., "*Transesterification of rapeseed oil by Mg–Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio*," Chemical Engineering Journal, Vol. 263, pp. 160-167, 2015.
- [41]. Silva C. C. C. M., Ribeiro N. F. P., Souza M. M. V. M. and Aranda D. A. G., "*Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst*," Fuel Processing Technology, Vol. 91, No. 2, pp. 205-210, 2010.
- [42]. Prados C. P., Rezende D. R., Batista L. R., Alves M. I. R. and Antoniosi Filho N. R., "*Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel*," Fuel, Vol. 96, pp. 476-481, 2012.
- [43]. Rahmani V. and Haghghi B. M., "*Biodiesel production from sunflower oil over MgO/MgAl₂O₄ nanocatalyst: Effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance*," Energy Conversion and Management, Vol. 134, pp. 290-300, 2017.
- [44]. Scherrer P., "*Bestimmung der grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen*," Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Vol. 26, pp. 98-100, 1918.
- [45]. 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, No. 3-4, pp. 317-326, 2007.
- [46]. Coenen J. W. E., "*Catalytic hydrogenation of fatty oils*," Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 25, pp. 43-52, 1986.
- [47]. Abramoff M. D., Magalhaes P. J. and Ram S. J., "*Image processing with imageJ*," Biophotonics International, Vol. 11, No. 7, pp. 36-42, 2004.
- [48]. Motevalian Seyedi A., Haghghi M. and Rahemi N., "*Significant influence of cutting-edge plasma technology on catalytic properties and performance of CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂ nanocatalyst used in methanol steam reforming for fuel cell grade hydrogen production*," Ceramics International, Vol. 43, No. 8, pp. 6201-6213, 2017.
- [49]. Bagherzadeh S. B. and Haghghi M., "*Plasma-enhanced comparative hydrothermal and coprecipitation preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming*," Energy

Conversion and Management, Vol. 142, pp. 452-465, 2017.

[50]. Yosefi L., Haghghi M., Allahyari S., Shokrani R. and Ashkriz S., "Abatement of toluene from polluted air over Mn/Clinoptilolite-CeO₂ nanopowder: Impregnation vs. ultrasound assisted synthesis with various Mn-loading," Advanced Powder Technology, Vol. 26, No. 2, pp. 602-611, 2015.

[51]. Charghand M., Haghghi M., Saedy S. and Aghamohammadi S., "Efficient hydrothermal synthesis of nanostructured SAPO-34 using ultrasound energy: physicochemical characterization and catalytic performance toward methanol conversion to light olefins," Advanced Powder Technology, Vol. 25, No. 6, pp. 1728-1736, 2014.

[52]. Rahmani V. and Haghghi B. M., "Urea-nitrate combustion synthesis of MgO/MgAl₂O₄ nanocatalyst used in biodiesel production from sunflower oil: Influence of fuel ratio on catalytic properties and performance," Energy Conversion and Management, Vol. 126, pp. 362-372, 2016.

[53]. Rahmani F., Haghghi M. and Mahboob S., "CO₂-enhanced dehydrogenation of ethane over sonochemically synthesized Cr/cclinoptilolite-ZrO₂ nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation and ZrO₂ loading on catalytic activity and stability," Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 33, pp. 150-163, 2016.

[54]. Ajamein H., Haghghi M., Shokrani R. and Abdollahifar M., "On the solution combustion synthesis of copper based nanocatalysts for steam methanol reforming: Effect of precursor, ultrasound irradiation and urea/nitrate ratio," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 421, pp. 222-234, 2016.

[55]. Ahmadi F., Haghghi M. and Ajamein H., "Sonochemically coprecipitation synthesis of CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ nanocatalyst for fuel cell grade hydrogen production via steam methanol reforming," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 421, pp. 196-208, 2016.

[56]. Khoshbin R. and Haghghi M., "Direct syngas to DME as a clean fuel: the beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst," Chemical Engineering Research and Design, Vol. 91, No. 6, pp. 1111-1122, 2013.

[57]. Jamalzadeh Z., Haghghi M. and Asgari N., "Synthesis, physicochemical characterizations and catalytic performance of Pd/carbon-zeolite and Pd/carbon-CeO₂ nanocatalysts used for total oxidation of xylene at low temperatures," Frontiers of Environmental Science & Engineering, Vol. 7, No. 3, pp. 365-381, 2013.

[58]. Asgari N., Haghghi M. and Shafiei S., "Synthesis and physicochemical characterization of nanostructured CeO₂/clinoptilolite for catalytic total oxidation of xylene at low temperature," Environmental Progress & Sustainable Energy, Vol. 32, No. 3, pp. 587-597, 2013.

[59]. Sharifi M., Haghghi M. and Abdollahifar M., "Hydrogen production via reforming of biogas over nanostructured Ni/Y catalyst: Effect of ultrasound irradiation and Ni-content on catalyst properties and performance," Materials Research Bulletin, Vol. 60, pp. 328-340, 2014.

[60]. Zarei M., Rezaei M. and Meshkani F., "Preparation of mesoporous nanocrystalline Ni-MgAl₂O₄ catalysts by sol-gel combustion method and its applications in dry reforming reaction," Advanced Powder Technology, Volume 27, Issue 5, pp. 1963-1970, September 2016.

[61]. Allahyari S., Haghghi M., Ebadi A. and Hosseinzadeh S., "Ultrasound assisted co-precipitation of nanostructured CuO-ZnO-Al₂O₃ over HZSM-5: Effect of precursor and irradiation power on nanocatalyst properties and catalytic

performance for direct syngas to DME,” *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 21, No. 2, pp. 663-673, 2014.

[62]. Li F. T., Zhao Y., Liu Y., Hao Y. J., Liu R. h. and Zhao D. S., “*Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline MgAl₂O₄ nanopowders,*” *Chemical Engineering Journal*, Vol. 173, No. 3, pp. 750-759, 2011.

[63]. Boroujerdnia M. and Obeydavi A., “*Synthesis and characterization of NiO/MgAl₂O₄ nanocrystals with high surface area by modified sol-gel method,*” *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 228, pp. 289-296, 2016.

[64]. Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr J. G. and Mo X., “*Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts,*” *Applied Catalysis A: General*, Vol. 331, pp. 138-148, 2007.



Thermochemical Synthesis of Mg-Al Ceramic Spinel as Support for MgO/MgAl₂O₄ Nanocatalyst Toward Conversion of Vegetable Oil to Green Fuel

Behgam Rahmani Vahid^{1,2}, and Mohammad Haghghi^{1,2}

1. Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

2. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

haghghi@sut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.2905.2355

Received: September/22/2017

Accepted: June/09/2018

INTRODUCTION

In the last decade, biodiesel has been one of the alternatives of fossil fuels. In addition, biodiesel is made from renewable sources such as vegetable oils and animal fats. Moreover, biodiesel is a biodegradable and environmentally friendly fuel [1]. Transesterification is one of the most common ways to produce biodiesel. Different acidic and basic catalysts can be used for this purpose [2]. Ceramics have good properties such as high surface area and high thermal resistance. The properties of ceramics cause that ceramics can be used as catalyst support for the biodiesel production process [3]. In this way, the MgAl₂O₄ spinel (from the ceramic family) can be a catalyst for the biodiesel production reaction. The purpose of this paper is to investigate the thermochemical synthesis of spinel MgAl₂O₄

and deposition of the active phase of MgO on its surface and its use as catalyst in the biodiesel production reaction.

EXPERIMENTAL PROCEDURES CATALYST PREPARATION

For the sample synthesis, the catalyst support (MgAl₂O₄) was first synthesized by thermochemical method. For this purpose, magnesium nitrate and aluminum nitrate precursors with Mg/Al molar ratio of 0.5 were dissolved in a certain amount of deionized water. After complete dissolution of the nitrate precursors in water, the solution temperature was increased to 60 °C, and it was stirred on hot plate until it was completely dried. The obtained mixture was placed at 110 °C for 24 hours for complete drying; then it was calcined

in a furnace at 800 °C for 4 hours. The resulting white powder (MgAl_2O_4) was used as the catalyst support. Impregnation was used to place the active phase of MgO on MgAl_2O_4 surface. For this purpose, the magnesium nitrate was dissolved at weight ratio of 10% (MgO to MgAl_2O_4) in a certain amount of deionized water. Then the synthesized MgAl_2O_4 was added to it, and stirred at 80 °C for 180 min on a hot plate. After it was completely dried on a hot plate, the sample was placed in an oven at 110 °C for 24 hours and finally the sample was calcined at 550 °C for 4 hours to obtain MgO/ MgAl_2O_4 catalyst.

CATALYTIC ACTIVITY TEST

A 100 cm³ stainless steel reactor with a Teflon layer was used for biodiesel production reaction. A controlled electric heater was used to create the required reaction temperature, and a magnetic stirrer was used to stir the reaction mixture. All reactions were carried out at 110 °C, alcohol to oil molar ratio of 12, catalyst to oil of 3 wt.% for 3 hours. To obtain the conversion of the transesterification reaction, the final reaction product was analyzed by a gas chromatographer equipped with Flame Ionization Detector (FID) and a SupraWax-280 column (Spain, Teknokroma). Injection of samples was performed in a split method (1:100) at 1 µl, while the temperature of FID and injector was 260 °C.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD ANALYSIS

The XRD analysis of synthesized nanocatalyst is presented in Fig. 1. According to the analysis and the standard model of JCPDS (Cubic, 00-001-1157) related to MgAl_2O_4 with peaks at $2\theta=66.2$, 60.0, 45.3, 37.3, 31.6 and 19.22°, it was

determined that MgAl_2O_4 sample was successfully synthesized. Also, small peaks at $2\theta=78.7$, 74.8, 62.4, 43.0 and 37° corresponding to the standard MgO model with JCPDS (Cubic, 01-077-2364), indicated that MgO crystals with small size and good dispersion are on MgAl_2O_4 support surface [4].

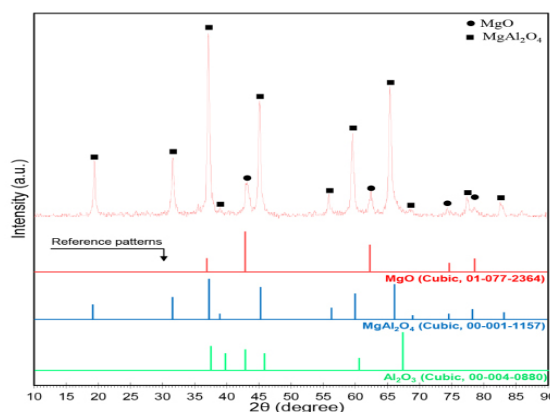


Figure 1: XRD patterns of synthesized sample.

CATALYTIC PERFORMANCES

The conversion of the sample in the biodiesel production reaction was very high and equal to 92.6%. The mentioned sample was also used six times in the biodiesel production reaction, and the conversion rate was obtained each time by the GC analysis whose results are shown in Fig. 2. In the second test, it decreased by about 17%, and in the third test, it showed 8% reduction in catalytic activity. However, in subsequent tests, the conversion remained almost constant with minor reduction. Regarding the mentioned discussions, it can be said that the synthesized catalyst of this paper has favorable conditions in terms of fabrication simplicity and cost-effectiveness which can be introduced as a heterogeneous catalyst for biodiesel production process.

CONCLUSIONS

In this study, MgO/ MgAl_2O_4 catalyst was

synthesized for biodiesel production reaction by a simple and practical method. The results of the synthesized nanocatalyst analyses showed that this sample had a high potential for transesterification reaction, with biodiesel production conversion rate of 92.6%. The average diameter of the pores of this catalyst was found to be within the proper range for the biodiesel production reaction, which had a significant effect on its catalytic performance regarding its specific surface area of about 85 m²/g. Accordingly, it can be said that the thermochemical method has the ability to create a catalyst with high crystallinity profile as well as proper morphology, specific surface and diameter for the biodiesel production. Overall, the expressed properties resulted in high stability of catalyst in the biodiesel production reaction, which further highlights the importance of using this synthesis method. Finally, it can be said that MgO/MgAl₂O₄ catalyst synthesized by a simple and inexpensive thermochemical method has a high industrialization capability due to its excellent performance in producing a green fuel.

REFERENCES

- [1]. Liu H., Guo H. S., Wang X. j., Jiang J. Z., Lin H., Han S. and Pei S. P., "*Mixed and ground KBr-impregnated calcined snail shell and kaolin as solid base catalysts for biodiesel production*," Renewable Energy, Vol. 93, pp. 648-657, 2016.
- [2]. Torres-Rodríguez D. A., Romero-Ibarra I. C., Ibarra I. A. and Pfeiffer H., "*Biodiesel production from soybean and Jatropha oils using cesium impregnated sodium zirconate as a heterogeneous base catalyst*," Renewable Energy, Vol. 93, pp. 323-331, 2016.
- [3]. Keane M. A., "*Ceramics for catalysis*," Journal of Materials Science, Vol. 38, No. 23, pp. 4661-4675, 2003.
- [4]. Rahmani V. and Haghghi B. M., "*Biodiesel production from sunflower oil over MgO/MgAl₂O₄ nanocatalyst: Effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance*," Energy Conversion and Management, Vol. 134, pp. 290-300, 2017.