



# تولید زیست‌گازوئیل توسط نانوذرات کلسیم بر پایه تالک: اثر دمای کلسیناسیون و مطالعه سینتیکی

حسام مالکی | محمد کاظمینی\*

گروه ترموسنتیک و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

**چکیده:** در این تحقیق یک مخلوط نانوساختار فلزی  $\text{CaO/talc}$  با روش ساده تلقیح مرطوب سنتز شد. نانو کاتالیست تهیه شده در واکنش تبادل استری شدن روغن کانولا و متانول برای تولید زیست‌گازوئیل استفاده شد. تأثیر دمای کلسیناسیون و دمای واکنش روی فعالیت کاتالیست در واکنش بررسی شد. همچنین سرعت واکنش با یک مدل سینتیکی مطالعه گردید و پارامترهای سینتیکی محاسبه شد. مشخصه‌های سطحی و ساختاری کاتالیست با استفاده از طیف‌سنج پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز توزین حرارتی/مشتق توزین حرارتی (TG/DTG) و مطالعات مساحت برونر، امت، تالر (BET) بررسی گردید. این مطالعات نشان داد که عملکرد بهینه نانو کاتالیست در اثر تولید مراکز فعال در سطح کاتالیست و بهبود ساختار آن می‌باشد.

**واژگان کلیدی:** تبادل استری شدن، زیست‌گازوئیل، دمای کلسیناسیون، نانو کاتالیست ناهمگن، مطالعه سینتیکی.

kazemini@sharif.edu

## ۱- مقدمه

عموماً در حضور کاتالیست‌های همگن و ناهمگن انجام می‌شود. کاتالیست‌های همگن بازی از جمله  $\text{NaOH}$  و  $\text{KOH}$  به دلیل فعالیت بالای آن‌ها در شرایط عملیاتی ملایم کاربرد گسترده صنعتی دارند. با این حال، این مواد معایبی از جمله مشکل صابونی شدن، خوردگی تجهیزات و کاربرد محدود در راکتور ناپیوسته را دارا می‌باشند. به همین سبب، محققین روی استفاده از کاتالیست‌های جامد تمرکز کرده‌اند. این نوع کاتالیست‌ها قابلیت بازیابی و استفاده در راکتورهای پیوسته را دارند و حساسیت آن‌ها نسبت به رطوبت و اسید چرب آزاد نسبت به کاتالیست‌های همگن کمتر است [۶ و ۷]. شماری از کاتالیست‌های ناهمگن در واکنش تبادل استری شدن مورد مطالعه قرار گرفته‌است؛ با این وجود، مشکلاتی از قبیل شرایط

بحران انرژی در جهان به سبب صنعتی شدن و مسائل محیط زیستی مربوط به سوخت‌های فسیلی، محققان را به یافتن منابع سبز انرژی سوق داده‌است [۱ و ۲]. زیست‌گازوئیل به عنوان سوختی جایگزین برای سوخت‌های فسیلی شناخته شده‌است. این سوخت غیر سمی، زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدپذیر می‌باشد [۳ و ۴]. همچنین تولید گازهای خطرناکی از جمله  $\text{CO}$ ،  $\text{NO}_x$  و  $\text{SO}_x$  در فرایند استفاده از این سوخت ناچیز است. زیست‌گازوئیل معمولاً از استرهای متیل یا اتیل اسیدهای چرب تشکیل شده‌است و طی فرایند تبادل استری شدن از واکنش تری‌گلیسیرید با متانول یا اتانول به دست می‌آید؛ لذا نام زیست‌شیمیایی آن عموماً به صورت FAME یا FAEE بیان می‌شود [۵]. واکنش تبادل استری شدن

شده است. متانول و سدیم هیدروکسید با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند و کلسیم نیترات ۴ آبه  $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$  و پودر نانوذرات تالک  $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$  از نانوشل به دست آمد. الگوهای طیف سنج پراش اشعه ایکس با استفاده از یک دستگاه XRD مدل Rigaku RU2000 فاز یابی شدند. تجزیه حرارتی و کاهش وزن جامد کاتالیست با استفاده از دستگاه PerkinElmer Pyris-1 (Waltham, MA) و تحت جریان گاز ازت مورد ارزیابی قرار گرفت. سطح ویژه متوسط نمونه های کاتالیستی 3CaO-1talc توسط محاسبات جذبی/دفعی  $N_2$  در دمای ۷۷ کلونین (Quantachrome Autosorb-1) و روش BET محاسبه شد. زیست گازوییل تهیه شده با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی Agilent Technologies, 7890A (GC) با یک ستون موئین CP-Sill 8 CB (۶۰ m، ۰/۲۵ mm، ۰/۵  $\mu m$ ) آنالیز شد. همچنین از شناساگرهای Hammett برای محاسبه قدرت بازی نمونه ها در دماهای کلسیناسیون مختلف استفاده شد [۱۴].

جدول ۱: مشخصه های فیزیکی و شیمیایی روغن کانولا

مقدار	واحد	مشخصه
۵۹	wt%	الوئیک اسید
۲۲	wt%	لینولئیک اسید
۹	wt%	لینولنیک اسید
۵	wt%	پالمیتیک اسید
۳	wt%	استئاریک اسید
۲	wt%	اروسیک اسید
۱۸۷	mg KOH g <sup>-1</sup>	عدد صابونی
۰/۰۷۱	mg KOH g <sup>-1</sup>	عدد اسیدی
۰/۹۸	wt%	مقدار رطوبت

## آماده سازی کاتالیست

برای نشانیدن کلسیم روی پایه تالک با نسبت مولی ۳ به ۱، بدین صورت عمل شد که مقدار معینی نمک کلسیم در مخلوط آبی دوغابی نانوذرات تالک حل شد. سپس مخلوط حاصل درون دستگاه روتاری با پمپ خلأ قرار گرفت. سپس با تنظیم فشار خلأ، دمای حمام آب و دور چرخش روتاری (۵۰۰ Pa، ۷۰ °C، ۴۰ rpm)، مخلوط حاصل به آرامی تا مرحله خشک شدن پیش رفت. در انتها

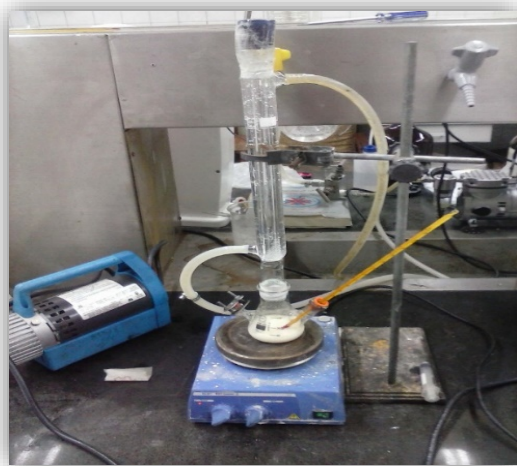
سخت واکنش (دما و فشار بالا) [۸ و ۹] و مسئله لیچینگ و ورود اجزای تشکیل دهنده کاتالیست به محیط واکنش، گریبان گیر آن هاست [۱۰-۱۲]. کاتالیست های ناهمگن بر پایه کلسیم جزو کاتالیست های شناخته شده برای تولید زیست گازوییل محسوب می شوند. باین حال، مسئله لیچینگ در کلسیم، استفاده از این نوع کاتالیست ها را با محدودیت روبه رو کرده است [۱۷-۱۳]. یکی از راه های بهبود عملکرد و پایداری کاتالیست های پایه کلسیم، استفاده از مخلوط فلزهای مختلف با کلسیم می باشد [۱۸]. یک دسته از کاتالیست ها، شامل مواد معدنی مثل دولومیت، زئولیت و بنتونیت برای تولید زیست گازوییل می باشد [۱۲، ۱۹ و ۲۰]. باین حال، هیچ مطالعه ای روی استفاده از نانوذرات تالک به عنوان پایه کاتالیست ناهمگن در واکنش تبادل استری شدن صورت نگرفته است. تالک یک ماده پایدار حرارتی است که متشکل از سیلیکات منیزیم های طبیعی با فرمول شیمیایی  $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$  می باشد. هر کدام از ترکیبات منیزیم و سیلیکا به صورت مجزا در فرایند تبادل استری شدن مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۱ و ۲۲].

در کار قبلی ما، برای اولین بار یک سری از کاتالیست های ناهمگن کلسیم بر پایه نانوذرات تالک با نسبت های مولی مختلف (1Ca-0talc، 1Ca-1talc، 1Ca-3talc و 0Ca-1talc) ساخته شد [۲۳]. بعد از انجام آزمون مشخصات، مطالعات راکتوری برای بهینه کردن کاتالیست و شرایط عملیاتی واکنش انجام شد. در شرایط عملیاتی بهینه واکنش (نسبت متانول به روغن ۱۵، ۵٪ وزنی کاتالیست و دمای ۶۵ °C) کاتالیست 3CaO-1talc (نسبت مولی کلسیم به تالک ۳ به ۱) بالاترین فعالیت و پایداری را نسبت به بقیه کاتالیست ها از خود نشان داد. در این تحقیق، نوآوری و تمرکز روی بررسی اثر دمای کلسیناسیون روی فعالیت کاتالیستی و ساختمان سطحی این کاتالیست جدید می باشد. علاوه بر این، سینتیک واکنش تحت شرایط بهینه واکنش مدل شده است.

## ۲- بخش تجربی

### مواد و تجهیزات

روغن کانولا (مصرف خوراکی) از یک فروشگاه محلی تهیه شد (شرکت کدبانو، ایران) و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. مشخصه های شیمیایی و فیزیکی روغن در جدول خلاصه



شکل ۱: راکتور ناپیوسته استفاده شده برای آزمون راکتوری

رسوب سفید خالص مجدداً در آن خشک شد و درون کوره قرار گرفت تا کلسینه شود.

## روش آزمایش

واکنش تبادل استری شدن به صورت ناپیوسته در درون یک ارلن شیشه‌ای سه دهانه با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. این ارلن مطابق شکل ۱ به یک دماسنج، نمونه‌گیر و چگالنده مجهز بود. در هر آزمایش میزان تعیین‌شده‌ای از روغن، متانول و کاتالیست موردنظر وزن شده و در داخل همزن ارلن ریخته می‌شد. سپس ارلن روی همزن مغناطیسی قرار می‌گرفت و همزن آن با سرعت بالا (۵۰۰ rpm) و اختلاط کامل کار می‌کرد. از گرم‌کن برای تنظیم دمای واکنش استفاده شد. تمام آزمایش‌ها در فشار اتمسفری صورت گرفت. بعد از هر آزمایش، کاتالیست از طریق فیلتراسیون از مخلوط واکنش جدا می‌شد. نمونه‌های واکنش نیز در بازه‌های زمانی ۳۰ دقیقه‌ای از مخلوط واکنش جدا شده و بعد از رقیق‌سازی با هگزان برای تعیین بازده زیست‌گازوییل به وسیله دستگاه GC آنالیز شد.

## آنالیز متیل استر

محصولات متیل استر (زیست‌گازوییل) با تکنیک دقیق GC تحلیل شدند. به علت حضور متیل استرها، مونو-گلیسیریدها، دی-گلیسیریدها و تری-گلیسیریدهای واکنش نداده در محصول واکنش، نسبت تولید زیست‌گازوییل بر اساس یک استاندارد داخلی (هیپتا دکانوئیک اسید) به عنوان ماده مرجع محاسبه شد. سپس بازده متیل استر با استفاده از رابطه (۱) [۱۳]:

$$FAME \text{ yield (wt\%)} = \frac{\text{Calculated weight of methyl esters}}{\text{Weight of methyl ester phase}} \approx \frac{\sum f_{\text{ester}} A_{\text{ester}}}{A_{\text{reference}}} \times \frac{m_{\text{reference}}}{m_{\text{esters}}} \times 100\% \quad (1)$$

محاسبه گردید که  $m_{\text{reference}}$ ،  $m_{\text{esters}}$ ،  $A_{\text{reference}}$  و  $A_{\text{ester}}$  به ترتیب جرم استاندارد داخلی (g)، جرم متیل استر (g)، سطح استاندارد داخلی و سطح متیل استر می‌باشد.

## ۳- نتایج و بحث

### آنالیز مشخصات

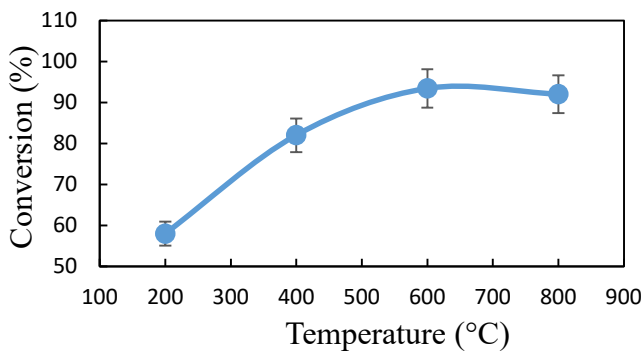
الگوی XRD نمونه‌های آماده‌شده در شکل ۲ بعد از کلسیناسیون در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ نشان داده شده‌است. نمونه‌های 3CaO-talc پیک‌های مشخصه مشابهی ( $2\theta=36.34^\circ, 54.65^\circ, 61.80^\circ$ ) را به ترتیب به علت حضور  $MgSiO_3$ ،  $Mg_2SiO_4$  و  $MgO$  نشان می‌دهد. با توجه به شکل، وقتی دمای کلسیناسیون از ۴۰۰ °C فراتر می‌رود فازهای هیدروکسید منیزیم ( $2\theta=38.05^\circ$ ) و کلسیم ( $2\theta=34.06^\circ$ ) و  $MgO$  ( $2\theta=29.25^\circ, 42.90^\circ$ ) به ترتیب به اکسید  $CaO$  ( $2\theta=26.77^\circ, 53.93^\circ$ ) تبدیل می‌شود. آنالیز XRD کاتالیست 3CaO-1talc در دمای ۶۰۰ °C و الگوی مشابهی دارد که نشان می‌دهد که فازهای اکسید فعال فلزی به‌طور کامل در ساختار ماده شکل گرفته‌است.

منحنی آنالیز حرارتی TG/DTG کاتالیست کلسینه نشده (بعد از شستشو و خشک‌کردن) در شکل ۳ نشان داده شده‌است. کاهش وزن اندک قبل از ۲۰۰ °C مربوط به دفع مولکول‌های جذب فیزیکی شده ی  $H_2O$  و  $CO_2$  می‌باشد [۱۶]. سه پیک عمده مربوط به کاهش وزن نمونه قابل مشاهده‌است. پیک اول و دوم به ترتیب مربوط به تجزیه حرارتی هیدروکسیدهای منیزیم و کلسیم به اکسید  $CaO$  و  $MgO$  می‌باشد. همچنین پیک در دمای ۸۳۰ °C

نشان می دهد که نمونه های کلسیم بر پایه تالک در دماهای کلسیناسیون بالاتر قدرت بازی بیشتری دارند. این مشاهده با نتایج آزمون XRD و TG/DTG هماهنگ است.

## اثر دمای کلسیناسیون روی فعالیت کاتالیستی

اثر فعال سازی گرمایی روی فعالیت کاتالیست نمونه 3CaO-1talc در دماهای مختلف (۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ °C) بررسی شد. بر اساس شکل ۴، فعالیت کاتالیستی به طول چشمگیری وابسته به دمای کلسیناسیون است. در شرایط بهینه واکنش (دمای واکنش ۶۵ °C، نسبت مولی متانول به روغن ۱۵ و مقدار ۵ wt% کاتالیست) مقدار بهینه دمای کلسیناسیون ۶۰۰ °C حاصل شد. افزایش فعالیت کاتالیستی از دمای ۲۰۰ تا ۶۰۰ °C را می توان به تولید مراکز فعال در سطح کاتالیست و تبدیل هیدروکسید فلزات منیزیم و کلسیم به اکسید فلزی آن ها نسبت داد.

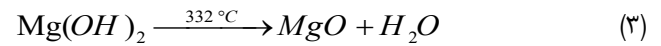
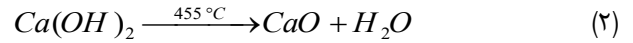


شکل ۴: اثر دمای کلسیناسیون روی فعالیت کاتالیست 3CaO-1talc در واکنش تبادل استری شدن روغن کانولا به متیل استر (شرایط واکنش: مقدار کاتالیست = ۵ wt%؛ نسبت مولی متانول به روغن = ۱۵؛ دمای واکنش = ۶۵ °C و در زمان = ۵/۲ h)

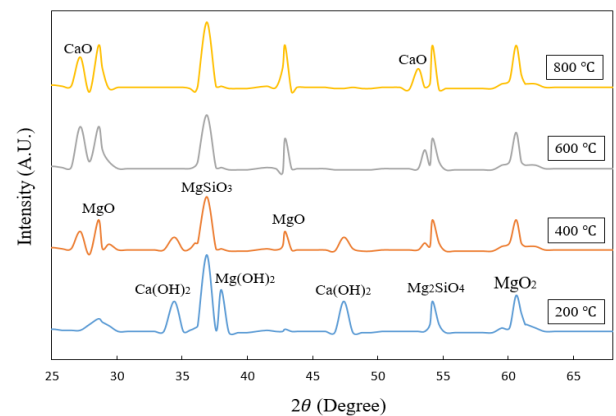
## اثر دمای واکنش

یک مجموعه آزمون های راکتوری برای تعیین دمای بهینه واکنش در دماهای مختلف (۳۵ تا ۷۵ °C) در حضور کاتالیست 3CaO-1talc صورت پذیرفت. نتایج در شکل ۵ توصیف شده است. مشاهده شد که میزان تبدیل زیست گازوییل با افزایش دمای واکنش تا ۶۵ °C افزایش یافته است؛ دلیل این امر کاهش مقاومت جرمی بین سه فاز روغن، متانول و جامد کاتالیست تا دمای ۶۵ °C (دمای تقطیر متانول) است و افزایش بیشتر آن تاثیر معناداری روی سرعت واکنش ندارد.

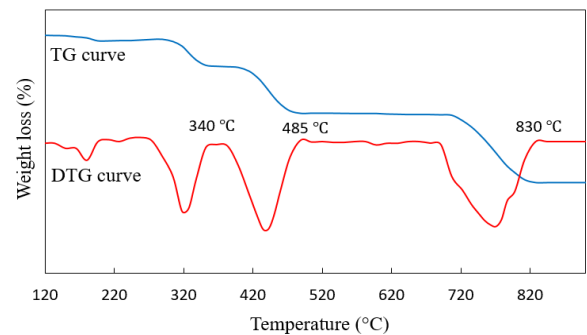
احتمالاً به علت تجزیه کربنات های شکل گرفته با CO<sub>2</sub> در اتمسفر تشکیل شده است. واکنش های تجزیه ای عمده شکل دهنده این اتلاف های وزنی به صورت زیر است:



این مشاهدات با نتایج حاصل شده از آنالیز XRD مطابقت داشتند.



شکل ۲: مقایسه طیف XRD کاتالیست 3CaO-1talc در دماهای کلسیناسیون مختلف (۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ °C)

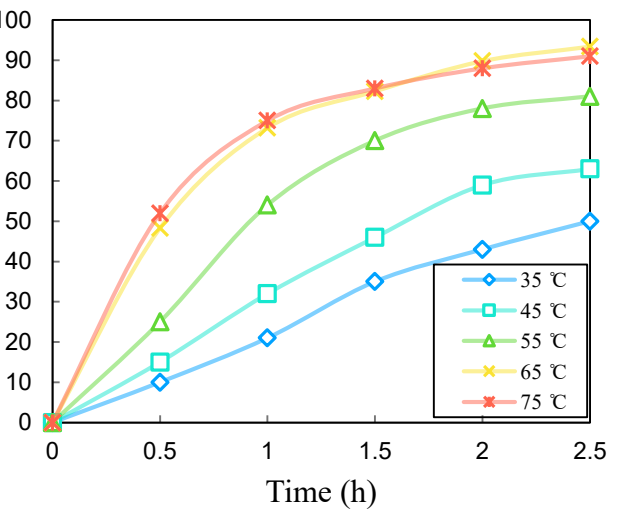
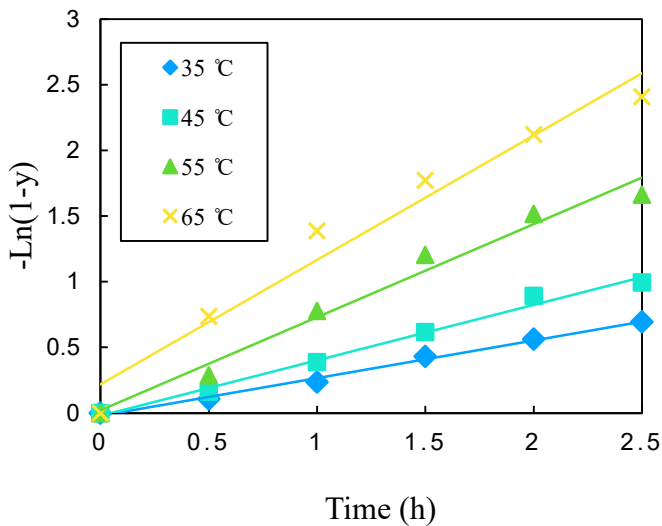


شکل ۳: منحنی TG/DTG کاتالیست 3CaO-1talc

مطالعات مساحت BET نشان داد که میزان سطح ویژه نانوذرات کلسینه شده در ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ °C به ترتیب برابر با ۱۷/۶، ۲۴/۵، ۲۳/۱ و ۲۰/۹ m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> می باشد. این مشاهدات بیان گر این است که افزایش دمای کلسیناسیون تا ۶۰۰ °C در مجموع باعث بهبود سطح BET شده است. با افزایش دمای بیشتر از ۶۰۰ °C احتمالاً پدیده سینترینگ و تغییر فاز پایه، باعث تغییر ریخت شناسی شبکه و کاهش سطح ویژه آن شده است. قدرت بازی نمونه های مختلف در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ °C به ترتیب ۷/۲-، ۹/۸، ۲/۸-۱۲/۹، ۱۲-۱۵/۲ و ۱۲-۱۲/۲-۱۵ حاصل شد. این مساله

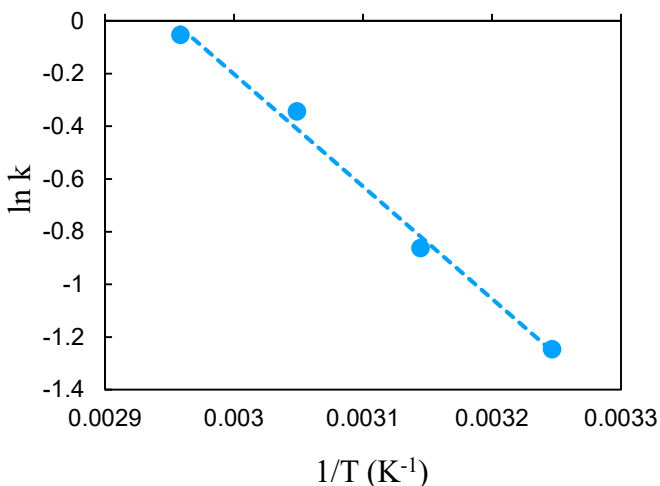
که R برابر ثابت جهانی گازها ( $8/314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) و T دمای واکنش (K) است.

یک منحنی  $\ln k$  برحسب  $1/T$  ترسیم شد تا خطی با شیب معادل  $-E_a/R$  (شکل ۱) را حاصل کند. مقدار  $E_a$  از این منحنی kJ  $\text{mol}^{-1}$  به دست آمد.



شکل ۵: اثر دمای واکنش روی فعالیت کاتالیستی  $3\text{CaO}-1\text{talc}$  در واکنش تبادل استری شدن روغن کانولا به متیل استر (شرایط واکنش: مقدار کاتالیست = ۵ wt%؛ نسبت مولی متانول به روغن = ۱۵؛ دمای کلسیناسیون =  $600^\circ\text{C}$ )

شکل ۶: منحنی  $-\ln(1-y)$  برحسب t در دماهای مختلف واکنش (شرایط واکنش: مقدار کاتالیست = ۵ wt%؛ نسبت مولی متانول به روغن = ۱۵؛ دمای کلسیناسیون =  $600^\circ\text{C}$ )



شکل ۷: نسبت شکل ۱: منحنی آرنیوس واکنش تبادل استری شدن روغن کانولا در حضور کاتالیست  $3\text{CaO}-1\text{talc}$

## بررسی سینتیک واکنش

برای مطالعه سینتیکی واکنش تبادل استری شدن روغن کانولا با کاتالیست  $3\text{CaO}-1\text{talc}$ ، واکنش تحت شرایط بهینه عملیاتی انجام شد. پژوهش‌ها حاکی از آن است که واکنش روغن در حضور مقدار اضافی متانول انجام شده و از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند [۲۴]:

$$-\ln(1-y) = kt \quad (4)$$

که y بازده FAME در زمان t می‌باشد. منحنی‌های  $-\ln(1-y)$  برحسب t برای واکنش تبادل استری شدن روغن کانولا در بازه دمایی  $35-65^\circ\text{C}$  در شکل ۶ نشان داده شده‌است. خطی بودن این منحنی‌ها بیان می‌کند که واکنش از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. شیب خطوط مقدار k را در هر دما حاصل می‌کند که در دمای  $65^\circ\text{C}$  مقداری برابر  $0/94 \text{ h}^{-1}$  دارد. همچنین انرژی فعال‌سازی واکنش ( $E_a$ ) توسط رابطه آرنیوس محاسبه شد:

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (5)$$



## ۴- نتیجه گیری

نانوکاتالیست  $3\text{CaO}-1\text{italc}$  با استفاده از تلقیح کلسیم بر پایه نانوذرات تالک ساخته شد و به عنوان کاتالیستی فعال برای واکنش تبادل استری شدن روغن کانولا با متانول شناسایی شد. کاتالیست کلسینه شده در  $600^\circ\text{C}$  بیشترین فعالیت را به علت مراکز فعال  $\text{CaO}$ ،  $\text{MgO}$  و  $\text{MgO}_2$  از خود نشان داد. بازده زیست‌گازوییل در دمای  $65^\circ\text{C}$  با نسبت مولی متانول به روغن ۱۵ و ۵ wt% کاتالیست در ۲/۵ ساعت به میزان ۹۳/۴٪ حاصل شد. همچنین واکنش در شرایط ملایم عملیاتی از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی کرد و مقادیر ثابت سرعت واکنش و انرژی فعال‌سازی به ترتیب  $0.94\text{ h}^{-1}$  و  $35/48\text{ kJ mol}^{-1}$  به دست آمد.

## مراجع

- [6] J. K. C. A-Hsu F Foglia TA, Marmer WN. "Transesterification activity of lipases immobilized in a phyllosilicate sol-gel matrix." *Biotechnol Lett*, 26, 917–21, 2004.
- [7] M. K. Hesam Maleki. "Transesterification of canola oil over Li/Ca-La mixed oxide catalyst: Kinetics and calcination temperature investigations." *J Fuel Chem Technol*, 45, 442–8, 2017.
- [8] S. Yan, S.O. Salley, K .Y. S. Ng. "Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts." *Appl Catal A Gen*, 353, 203–12, 2009.
- [9] Y. M. Sani, W. M. A. W. Daud, A. R. Abdul Aziz. "Solid acid-catalyzed biodiesel production from microalgal oil—The dual advantage." *J Environ Chem Eng*, 1, 113–21, 2013.
- [10] C. R. Ranucci, L.M.S. Colpini, M. R. Monteiro, V. Kothe, L. J. Gasparini, H. J. Alves. "Preparation, characterization and stability of KF/Si-MCM-41 basic catalysts for application in soybean oil transesterification with methanol." *J Environ Chem Eng*, 3, 703–7, 2015.
- [11] M. Ghasemi, A. Molaei Dehkordi. "Transesterification of Waste Cooking Oil to Biodiesel Using KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in a New Two-Impinging-Jets Reactor." *Ind Eng Chem Res*, 53, 12238–48, 2014.
- [12] P. Intarapong, S. Iangthanarat, P. Phanthong, A. Luengnaruemitchai, S. Jai-In. "Activity and basic properties of KOH/mordenite for transesterification of palm oil." *J Energy Chem*, 22, 690–700, 2013.
- [13] C. Ngamcharussrivichai, P. Totarat, K. Bunyakiat. "Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil." *Appl Catal A Gen*, 341, 77–85, 2008.
- [14] M. L. Granados, M.D.Z. Poves, D. M. Alonso, R. Mariscal, F.C. Galisteo, R. Moreno-Tost, et al. "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide." *Appl Catal B Environ*, 73, 317–26, 2007.
- [1] X. Li, D. Tong, C. Hu. "Efficient production of biodiesel from both esterification and transesterification over supported SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts." *J Energy Chem*, 24, 463–71, 2015.
- [2] H. Maleki, M. Kazemeini, A. S. Larimi, F. Khorasheh. "Transesterification of canola oil and methanol by lithium impregnated CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide for biodiesel synthesis." *J Ind Eng Chem*, 47, 399-404, 2017.
- [3] M. S. Graboski, R. L. McCormick. "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines." *Prog Energy Combust Sci*, 24, 125–64, 1998.
- [4] W. Xie, L. Hu, X. Yang. "Basic Ionic Liquid Supported on Mesoporous SBA-15 Silica as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production." *Ind Eng Chem Res*, 54, 1505–12, 2015.
- [5] H. Habaki, T. Hayashi, R. Egashira. "Transesterification rate of model vegetable oil in heterogeneous system with a stirred vessel." *J Environ Chem Eng*, 2, 1543–50, 2014.

- [15] R. O. Chinta Reddy Venkat Reddy and, and John G. Verkade. "Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides." *Energy & Fuels*, 20, 1310–4, 2006.
- [16] S. Yan, M. Kim, S. O. Salley, K.Y.S. Ng. "Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum." *Appl Catal A Gen*, 360, 163–70, 2009.
- [17] X. Liu, X. Piao, Y. Wang, S. Zhu, H. He. "Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol." *Fuel*, 87, 1076–82, 2008.
- [18] D. M. Marinković, M. V. Stanković, A. V. Veličković, J.M. Avramović, M.R. Miladinović, O.O. Stamenković, et al. "Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives." *Renew Sustain Energy Rev*, 56, 1387–408, 2016.
- [19] F. E. Soetaredjo, A. Ayucitra, S. Ismajji, A. L. Maukar. "KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel." *Appl Clay Sci*, 53, 341–6, 2011.
- [20] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A. Gil. "Production of biodiesel by esterification of natural fatty acids over modified organoclay catalysts." *Fuel*, 90, 3382–9, 2011.
- [21] V. Mutreja, S. Singh, T. K. Minhas, A. Ali. "Nanocrystalline potassium impregnated SiO<sub>2</sub> as heterogeneous catalysts for the transesterification of karanja and jatropha oil." *RSC Adv*, 5, 46890–6, 2015.
- [22] G. R. Peterson, W. P. Scarrah. "Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis." *J Am Oil Chem Soc*, 61, 1593–7, 1984.
- [23] H. Maleki, M. Kazemeini, F. Bastan. "Transesterification of canola oil to biodiesel using CaO/talc nanopowder as a mixed oxide catalyst." *Chem Eng Technol*, 40, 1923–1930, 2017.
- [24] M. Balat, H. Balat. "Progress in biodiesel processing." *Appl Energy*, 87, 1815–35, 2010.

# Biodiesel Synthesis over CaO/talc Nanopowders: Effect of Calcination Temperature and Kinetic Study

Hesam Maleki, Mohammad Kazemeini\*

Thermo-Kinetics and Catalysis Group, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran

**Abstract:** A solid CaO/talc mixed oxide catalyst was prepared using simple wet impregnation method. The prepared nanocatalyst used in the transesterification reaction of canola oil and methanol for biodiesel synthesis. The effects of calcination and reaction temperatures investigated on the activity of the catalyst. In addition, rate of the reaction studied by a kinetic model hence, the kinetic parameters were determined. Surface properties and structure of the catalyst characterized through the powder X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry /derivative thermogravimetry (TG/DTG), and Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface measurement analyses indicating that, the performance of the nanocatalyst corresponded to the generation of active sites and thermal activation.

**Keywords:** Transesterification, Biodiesel, Calcination temperature, Heterogeneous nano catalyst, Kinetic study.