

# سنتز ساده و سریع نانوکاتالیست‌های اسپینل منیزیم جهت تولید بنزیل تولوئن

بهگام رحمانی وحید\* و حامد نایب‌زاده

دانشکده مهندسی مواد و شیمی، دانشگاه صنعتی اصفراین، اصفراین، خراسان شمالی، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۹

## چکیده

در این پژوهش دو اسپینل  $MgAl_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$  به روش ساده و سریع مکانیکی-شیمیایی سنتز شدند. استفاده از آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا باعث بسیار کم شدن زمان آسیاب کردن گردید. برای بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های سنتز شده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX-dot mapping)، سطح ویژه و تخلخل (BET-BJH) و بررسی قدرت مغناطیسی استفاده شد. همچنین قدرت اسیدی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از روش تیتراسیون کروماتوگرافی پالسی به دست آورده شد. نتایج حاصل از XRD سنتز موفقیت آمیز هر دو نمونه را تأیید کرد و نشان داد که این دو نمونه با بلورهای بزرگ سنتز شده‌اند. نتایج سایر آنالیزها هم مطابقت خوبی را با یکدیگر نشان دادند. برای بررسی قدرت کاتالیستی اسپینل‌های سنتز شده، این نمونه‌ها در واکنش تولید بنزیل تولوئن توسط تولوئن و بنزیل کلراید با کمک امواج مایکروویو مورد استفاده قرار گرفتند. در شرایط واکنشی ۳ min و توان ۳۰۰ W مایکروویو با نمونه  $MgAl_2O_4$  هیچ تبدیلی حاصل نشد در حالی که با همین شرایط نمونه  $MgFe_2O_4$  تبدیل کامل ۱۰۰٪ را حاصل کرد و حتی بعد از ۳ بار استفاده مجدد هم در این مقدار تغییری مشاهده نشد. با توجه به نتایج به دست آمده از عملکرد کاتالیستی و قابلیت مغناطیسی بالای نمونه  $MgFe_2O_4$  که عاملی تأثیرگذار جهت جداسازی کاتالیست از مخلوط واکنش است، به نظر می‌رسد که می‌توان امید زیادی به اقتصادی شدن تولید این کاتالیست داشت.

**کلمات کلیدی:** آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا، روش مکانیکی-شیمیایی،  $MgAl_2O_4$ ،  $MgFe_2O_4$ ، بنزیل تولوئن

## مقدمه

این دسته از اکسیدها به صورت مکعبی می‌باشد [۴ و ۵] که با نام کلی اسپینل‌ها شناخته شده و از خانواده سرامیک‌ها محسوب می‌شوند و همچنین دارای خواص بسیار قابل توجهی مانند مقاومت حرارتی بالا، مقاومت مکانیکی مناسب، دمای ذوب بسیار بالا، مقاومت بالا در برابر حملات شیمیایی هستند [۶-۹]. این مشخصات مناسب باعث شده‌است تا از این مواد برای کاربردهای صنعتی

اکسیدهای بسیار زیادی با ترکیب  $Mn_2O_4$  که M یک فلز با ظرفیت +۲ (مانند  $Zn^{+2}$ ،  $Cu^{+2}$ ،  $Mg^{+2}$ ) و N یک فلز با ظرفیت +۳ (مانند  $Cr^{+3}$ ،  $Fe^{+3}$ ،  $Al^{+3}$ ) می‌باشد، در طبیعت یافت می‌شوند و یا با توجه به نیاز صنایع سنتز می‌شوند [۱-۳]. شکل بلوری

از پژوهش‌گران برای کاهش زمان استفاده از آسیاب گلوله‌ای و در نتیجه سریع‌تر شدن سنتز نمونه‌ها از امواج ماکروویو همراه با آسیاب گلوله‌ای استفاده کرده‌اند تا انرژی مورد نیاز برای شکستن و یا تشکیل پیوندها سریع‌تر تأمین شود [۳۷-۳۹].

در کار حاضر اسپینل  $MgAl_2O_4$  و اسپینل مغناطیسی  $MgFe_2O_4$  با استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا<sup>۱</sup> سنتز شدند. با استفاده از این روش به علت سرعت زیاد آسیاب گلوله‌ای انرژی مورد نیاز برای خرد کردن ذرات و یا شکستن و تشکیل پیوندهای جدید سریع‌تر تأمین می‌شود که در نتیجه زمان استفاده از آسیاب گلوله‌ای و سنتز نمونه‌ها به اندازه قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. نمونه‌های سنتز شده با این روش توسط آنالیزهای مختلف تعیین مشخصه شدند و در نهایت برای بررسی خواص کاتالیستی اسپینل‌های  $MgAl_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$ ، از آنها جهت انجام واکنش آلکیلاسیون تولوئن با بنزیل کلراید با کمک امواج ماکروویو استفاده شد.

### مواد و روش‌ها

#### مواد

برای سنتز نانوکاتالیست‌های  $MgAl_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$  از پودر اکسید منیزیم (MgO، ۹۹٪، آلدریچ)، پودر اکسید آلومینیم ( $Al_2O_3$ ، ۹۹٪، مرک)، پودر اکسید آهن III ( $\alpha-Fe_2O_3$ ، ۹۹٪، مرک) استفاده شد. برای واکنش آلکیلاسیون<sup>۲</sup> نیز از بنزیل کلراید ( $C_6H_5CH_2Cl$ ، ۹۹٪، آلدریچ) و تولوئن ( $C_6H_5CH_3$ ، ۹۹/۳٪، سیگما-آلدریچ) استفاده گردید. تمامی این مواد بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی اضافی استفاده شدند.

#### روش آماده‌سازی نانوکاتالیست‌ها

برای سنتز نانو کاتالیست اسپینلی  $MgAl_2O_4$  به روش مکانیکی- شیمیایی، مقادیر استوکیومتری از MgO و  $Al_2O_3$  همراه با تعداد مشخصی گلوله استیل در محفظه استیل مخصوص دستگاه آسیاب گلوله‌ای

مختلف مانند مواد مقاوم حرارتی، سنسورهای مختلف، ساخت لیزر، صنایع الکتریکی، فیلترهای سرامیکی، سردسازی مغناطیسی، کاتالیست و یا پایه کاتالیستی استفاده شود [۱۴-۱۰] روش‌های مختلفی برای سنتز اسپینل‌ها مانند سل ژل، سل ژل اصلاح شده، هم رسوبی، احتراقی، هیدروترمال، سالووترمال و احتراقی با کمک مایکروویو در مقالات گزارش شده است [۲۰-۱۵]. با استفاده از هر کدام از این روش‌ها مشخصات ایجاد شده در اسپینل تغییر میکند. برای مثال با استفاده از روش احتراقی اسپینل‌های سنتز شده دارای خلل و فرج فراوانی هستند و به عبارتی یک ماده کاملاً متخلخل سنتز می‌شود [۱۳، ۲۱ و ۲۲]، یا با استفاده از روش رسوبی که بسیار مرسوم است اسپینل‌های سنتز شده بسیار ریز و همگن سنتز می‌شوند [۲۵-۲۳]. استفاده از روش واکنش حالت جامد که از اکسیدهای فلزی برای سنتز اسپینل‌ها استفاده می‌شود و نیاز به کلسینه کردن در دماهای بالا ( $1600-1400^\circ C$ ) دارد، پودر به دست آمده دارای شکل و اندازه‌های غیریکنواخت می‌باشد [۲۶ و ۲۷]. در روش رسوبی و سل ژل نیاز به صرف زمان زیادی برای آماده‌سازی و همچنین صرف هزینه جهت فیلتراسیون داریم [۲۸ و ۲۹]. به همین علت پژوهش‌گران همیشه در پی استفاده از روش‌های مختلف جهت سنتز مواد هستند تا بهترین روش را از نظر مزایا و سادگی انتخاب کنند. اخیراً استفاده از روش مکانیکی- شیمیایی جهت سنتز نانو سرامیک‌ها مورد توجه قرار گرفته است زیرا با استفاده از این روش مواد به صورت همگن و یکنواخت سنتز می‌شوند و همچنین این روش نسبت به سایر روش‌ها بسیار ساده‌تر می‌باشد [۳۳-۳۰]. در چندین مقاله برای سنتز اسپینل‌ها از روش مکانیکی- شیمیایی استفاده شده است [۳۶-۳۴]. در این مقالات برای سنتز به روش مکانیکی شیمیایی از آسیاب گلوله‌ای با سرعت حداکثر ۳۵۰ rpm و زمان‌های طولانی که گاهی به ۲۴ h نیز میرسد استفاده شده است. برخی

1. High-Speed Ball-Milling

2. Alkylation

به روش BET-BJH مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه حساسیت سنج مغناطیسی MS2 (Bartington Instru-) ments، انگلستان) نیز برای بررسی قدرت مغناطیسی اسپینل  $MgFe_2O_4$  استفاده شد.

**تجهیزات آزمایشگاهی برای بررسی عملکرد نانوکاتالیست‌ها**  
جهت بررسی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتز شده، این اسپینل‌ها در واکنش آلکیلاسیون تولوئن با بنزیل کلراید با کمک امواج مایکروویو مورد استفاده قرار گرفتند. جهت انجام این واکنش مقدار ۲ mL تولوئن و ۰/۲ mL بنزیل کلراید در یک بالن ۱۰ mL ریخته شد و همچنین ۰/۰۲۵ g کاتالیست نیز به این مخلوط اضافه گردید. این بالن در دستگاه مایکروویو (CEM Discover، آمریکا) قرار گرفت به طوری که خروجی بالن جهت باز گشت مواد تبخیر شده حین واکنش به یک مبرد متصل شد. این واکنش در زمان ۳ min با توان ۳۰۰ W انجام شد. پس از انجام واکنش محصول به دست آمده (توسط فیلتر سرنگی برای نمونه  $MgAl_2O_4$  و یک مگنت برای نمونه  $MgFe_2O_4$ ) از کاتالیست جدا شد. از دستگاه کروماتوگراف (Hewlett Packard 5890 Series II) همراه با ستون موئینه (SUPELCO ALPHA-DEX 30 m)  $0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$  برای به دست آوردن درصد تبدیل واکنش استفاده شد. همچنین جهت بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست‌ها، کاتالیست جدا شده پس از هر بار واکنش به مدت ۲۴ h در آن با دمای  $110^\circ\text{C}$  خشک شد و مجدداً در واکنش آلکیلاسیون مورد استفاده قرار گرفت.

### بحث و نتایج

#### تعیین مشخصات نانوکاتالیست‌ها

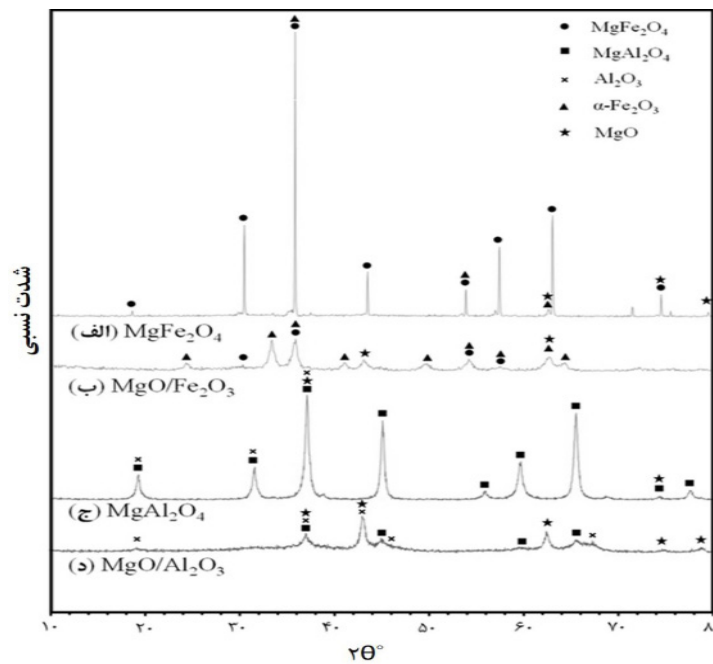
##### آنالیز XRD

در شکل ۱ آنالیز XRD نمونه‌های سنتز شده قابل مشاهده است.

سرعت بالا ( $E_{\text{max}}$  model, Retsch، آلمان) ریخته شدند و پس از قرار دادن محفظه در جای خود، سرعت دستگاه بر روی ۹۰۰ rpm و زمان آن برای ۱ h تنظیم شد. پس از پایان کار آسیاب گلوله‌ای، پودر به دست آمده جهت انجام کلسیناسیون در کوره با جریان هوا در دمای  $900^\circ\text{C}$  به مدت ۳ h قرار داده شد. برای سنتز  $MgFe_2O_4$  به روش مکانیکی-شیمیایی نیز مانند مراحل بالا انجام شد با این تفاوت که این بار  $MgO$  و  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  در محفظه آسیاب گلوله‌ای ریخته شدند. سایر پارامترها مانند زمان و دمای کلسیناسیون و سرعت و زمان آسیاب گلوله‌ای کاملاً مشابه انتخاب شدند.

#### روش‌های تعیین مشخصه نانوکاتالیست‌ها

برای بررسی مشخصات نانوکاتالیست‌های سنتز شده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX-dot mapping)، سطح ویژه و تخلخل (BET-BJH) و بررسی قدرت مغناطیسی استفاده شد. همچنین برای بررسی قدرت اسیدی کاتالیست‌ها از روش تیتراسیون پیریدین (Pyridine) و دی متیل پیریدین (Dimethyl Pyridine) با کروماتوگراف گازی (Gas Chromatograph) استفاده شد.<sup>۱</sup> برای بررسی ساختار بلوری نانوکاتالیست‌ها از دستگاه D8 ADVANCE (Bruker، آلمان) در بازه  $10^\circ$  تا  $80^\circ$  استفاده شد. مورفولوژی سطحی و اندازه سطحی ذرات نانوکاتالیست‌های سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل JEM-1400 (JEOL، آمریکا) و همچنین میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل JSM-7800F Prime (JEOL، آمریکا) بررسی شد. برای به دست آوردن ترکیب سطحی عناصر و گونه‌های مواد از آنالیزگر EDX مدل X-Max<sup>N</sup> (Oxford Instrument، انگلستان) استفاده شد. با توجه به اهمیت سطح ویژه و قطر حفرات کاتالیست‌ها، دستگاه ASAP 2000 (Micromeritics In-) strument، آمریکا) برای اندازه‌گیری این مشخصات



شکل ۱ آنالیز XRD نانوکاتالیست‌های  $MgAl_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$  سنتزی به روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا

همچنین هیچ اثری از پیک‌های اکسیدهای آهن و منیزیم باقی نمانده است. شکل ۱-د مربوط به مخلوط  $MgO/Al_2O_3$  خارج شده از دستگاه آسیاب گلوله‌ای را نشان می‌دهد که پیک‌های استاندارد  $Al_2O_3$  (JCPDS: 00-013-0373;  $2\theta=18.5, 31.0, 37.3$ ) و  $MgO$  ( $42.6, 46.3, 67.0^\circ$ ) را می‌توان به‌وضوح در آن تشخیص داد. همچنین پیک‌های کوچکی از اسپینل  $MgAl_2O_4$  با الگوی استاندارد مربوط به  $JCPDS$  (00-021-1152;  $2\theta=19.0, 31.3, 36.8, 44.8$ ) و نیز در این نمونه مشاهده می‌شود. در شکل ۱-ج الگوی مربوط به  $MgO/Al_2O_3$  مشاهده می‌شود و سپس کلسینه شده می‌باشد. با توجه به پیک‌های XRD مربوط به این نمونه و الگوهای استاندارد  $MgAl_2O_4$  می‌توان گفت که دمای  $900^\circ C$  توانسته است انرژی لازم جهت تغییر ساختار  $Al_2O_3$  و  $MgO$  را فراهم کند و ساختار اسپینل  $MgAl_2O_4$  را با موفقیت تشکیل دهد. در جدول ۱ اندازه بلورهای  $MgAl_2O_4$  و  $MgO$  محاسبه شده با استفاده از رابطه شرر، آورده شده است که به ترتیب برابر  $20/1$  و  $111/2$  nm هستند.

برای بررسی بهتر اثر آسیاب گلوله‌ای از نمونه‌های آسیاب شده قبل و بعد از کلسیناسیون XRD گرفته شد. در شکل ۱-ب الگوی مربوط به مخلوط  $MgO/Fe_2O_3$  آسیاب شده قبل از کلسینه می‌باشد. با مقایسه پیک‌های این نمونه با پیک‌های استاندارد اکسید آهن III ( $JCPDS: 01-084-0306; 2\theta=24.1, 33.2, 35.6, 40.9$ ) و اکسید منیزیم ( $JCPDS: 01-077-2364; 2\theta=37.0, 42.9, 62.3, 74.7$ ) و  $78.7^\circ$  به راحتی می‌توان وجود این دو اکسید را در نمونه تشخیص داد و همچنین پیک‌های کوچکی مربوط به استاندارد اسپینل  $MgFe_2O_4$  ( $JCPDS: 01-073-2211; 2\theta=30.2, 35.6, 43.2, 53.6, 57.2, 62.8, 74.3^\circ$ ) در این نمونه مشاهده شد که نشان می‌دهد انرژی آسیاب گلوله‌ای توانسته است تا حدودی پیوندهای اکسیدهای آهن و منیزیم را بشکند و پیوندهای جدیدی به وجود آورد. اما در شکل ۱-الف الگوی مربوط به مخلوط  $MgO/Fe_2O_3$  آسیاب شده بعد از کلسیناسیون می‌باشد که با مقایسه پیک‌های آن با پیک‌های استاندارد، تشکیل موفقیت‌آمیز اسپینل  $MgFe_2O_4$  اثبات می‌شود و

جدول ۱ مشخصات ساختاری نانوکاتالیست‌های  $MgFe_2O_4$  و  $MgAl_2O_4$  سنتزی به روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا

| نانوکاتالیست | سطح ویژه ( $m^2/g$ ) | حجم حفرات ( $cm^3/g$ ) | متوسط قطر حفرات (nm) | اندازه بلورها (nm) | قدرت اسیدی ( $\mu mol PY/g$ ) |
|--------------|----------------------|------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|
| $MgFe_2O_4$  | ۲/۱                  | ۰/۰۰۶                  | ۱۹/۶                 | *۱۱۱/۲             | ۳۱                            |
| $MgAl_2O_4$  | ۱۶                   | ۰/۰۹۴                  | ۲۱/۵                 | **۲۰/۱             | ۵                             |

\* اندازه کریستال با استفاده از رابطه شرر در  $2\theta = 35.6^\circ$  تخمین زده شد.  
 \*\* اندازه کریستال با استفاده از رابطه شرر در  $2\theta = 36.8^\circ$  تخمین زده شد.

نمی شود. به نظر می‌رسد به علت کوچکتر بودن اندازه ذرات اسپینل  $MgAl_2O_4$ ، سطح ویژه این نمونه از نمونه سنتز شده دیگر بیشتر باشد. قابل توجه است که نتایج حاصل از آنالیزهای TEM و FESEM کاملاً مطابق با نتایج به دست آمده از آنالیز XRD می‌باشد.

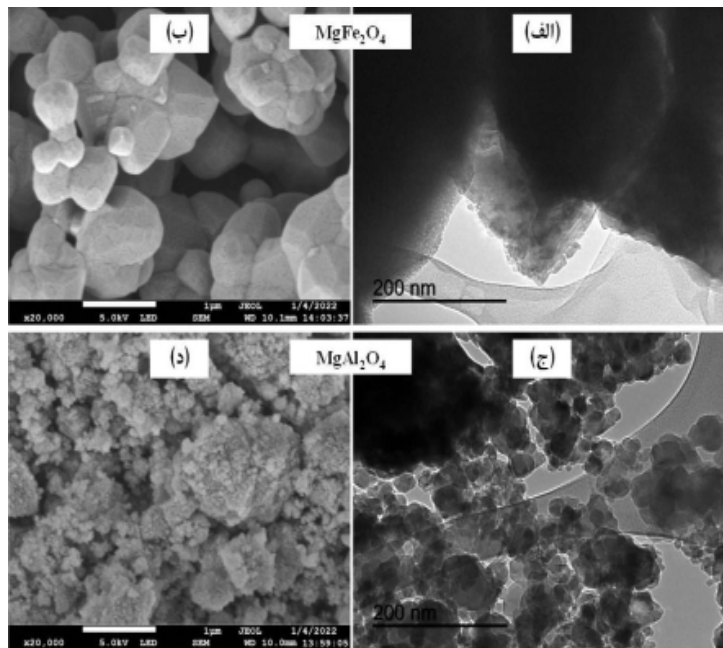
#### آنالیز EDX-Dot Mapping

توزیع مناسب سطحی عناصر می‌تواند تاثیر زیادی بر عملکرد کاتالیست‌ها داشته باشد [۴۰]. برای بررسی این مشخصه نانوکاتالیست‌های سنتز شده از آنالیز EDX-Dot mapping استفاده شد [۴۱]. نتایج به دست آمده از این آنالیز در شکل ۳ آورده شده است. با دقت در شکل ۳-الف که مربوط به اسپینل Mg-Fe می‌باشد، توزیع کاملاً یکنواخت و همگن عناصر Mg، Fe و O قابل تشخیص است و همچنین درصد وزنی این عناصر نیز در شکل نشان داده شده است. اگر چه به علت موضعی بودن این آنالیز، این درصدها از دقت مناسبی برخوردار نیستند ولی برای بررسی اولیه کاتالیست می‌توان از آنها استفاده نمود. تصاویر آنالیز EDX-Dot mapping اسپینل Mg-Al نیز در شکل ۳-ب نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است عناصر تشکیل‌دهنده کاتالیست هم (Mg، Al و O) دارای پراکندگی مناسب و یکنواختی هستند. درصدهای وزنی عناصر تشکیل‌دهنده این آنالیز هم تا حدودی نزدیک به مقادیر تئوری می‌باشند. علت پراکندگی مناسب و همگن بودن کاتالیست می‌تواند به اثر آسیاب گلوله‌ای با سرعت بالا ارتباط داده شود.

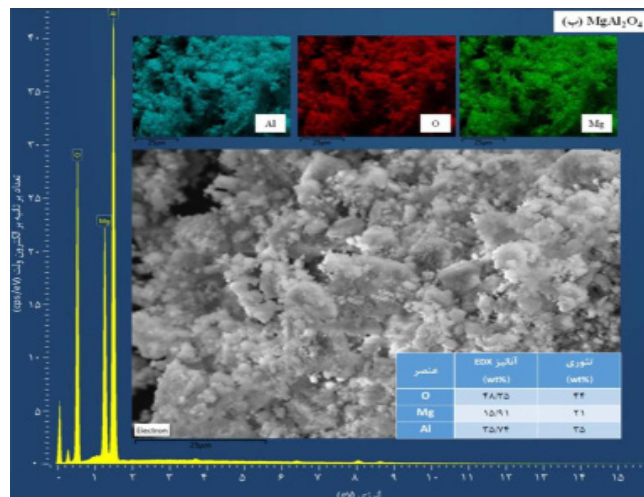
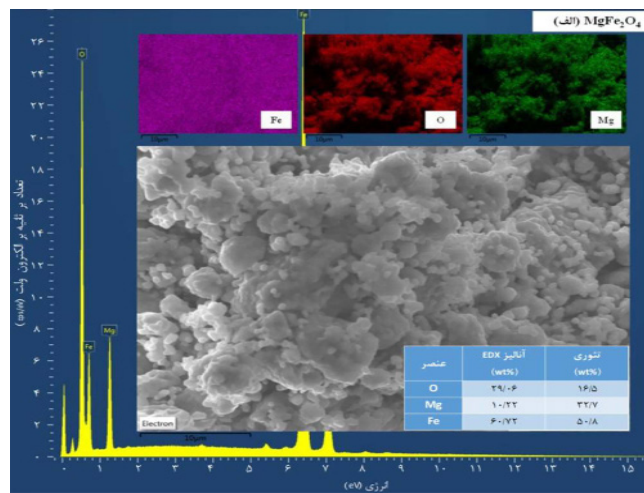
این مقادیر نشان می‌دهند که بلورهای اسپینل Mg-Fe بسیار بزرگتر از بلورهای اسپینل Mg-Al هستند و در نتیجه احتمالاً اندازه سطح ویژه اسپینل آهن کمتر از اسپینل آلومینیوم می‌باشد.

#### آنالیز TEM و FESEM

آنالیز TEM دو نمونه  $MgAl_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$  در شکل ۲ نشان داده شده است. با بررسی شکل ۲-الف که مربوط به آنالیز TEM اسپینل آهن می‌باشد مشخص می‌شود که این کاتالیست به صورت کاملاً همگن و یکنواخت سنتز شده است. ساختار بلوری این اسپینل در شکل مشخص است و می‌توان اندازه درشت بلورهای آن را تشخیص داد. همچنین با بررسی شکل ۲-ج که مربوط به TEM اسپینل  $MgAl_2O_4$  می‌باشد مشخص می‌شود که ذرات این اسپینل در اندازه‌های کوچک‌تری نسبت به اسپینل مغناطیسی  $MgFe_2O_4$  تشکیل شده‌اند. به نظر می‌رسد ذرات اسپینل Mg-Al در اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ nm تشکیل شده‌اند، در حالی که این مقادیر برای اسپینل Mg-Fe بزرگتر از ۱۰۰ nm می‌باشد. در شکل ۲-ب و شکل ۲-د آنالیز FESEM مربوط به اسپینل‌های  $MgAl_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$  قابل مشاهده است. نتایج حاصل از این آنالیز نیز مانند آنالیز TEM، بزرگ‌تر بودن اندازه ذرات اسپینل مغناطیسی را اثبات می‌کند و همچنین با توجه به این آنالیز، تشکیل بلورهای نمونه‌های سنتز شده به راحتی قابل تشخیص است. این آنالیزها به وضوح نشان می‌دهند که اسپینل‌های سنتز شده بدون حفره هستند و بر روی سطح آنها هیچ حفره‌ای مشاهده



شکل ۲ آنالیز TEM (الف، ج) و FESEM (ب، د) نانوکاتالیست‌های  $MgFe_2O_4$  و  $MgAl_2O_4$  سنتزی به روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا



شکل ۳ آنالیز EDX نانوکاتالیست‌های  $MgFe_2O_4$  و  $MgAl_2O_4$  سنتزی به روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا

می‌توان فهمید که نمونه  $MgAl_2O_4$  دارای سطح بین ذرات می‌باشد. به‌عبارتی حلقه هر دو نمونه سنتز شده ساختار بشقابی را نشان می‌دهد. همچنین با توجه به **جدول ۱** متوسط قطر حفرات برای  $MgAl_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$  به ترتیب برابر  $21/4$  و  $19/7$  nm به دست آمد، می‌توان گفت که هر دو نمونه از دسته مواد غیرمتخلخل هستند. با توجه به موارد گفته شده می‌توان علت بسیار کم بودن حجم حفرات نمونه‌ها را به متخلخل نبودن آنها نسبت داد. نتایج به دست آمده از آنالیز BET-BJH تاییدی بر نتایج سایر آنالیزها مانند XRD و FESEM می‌باشد.

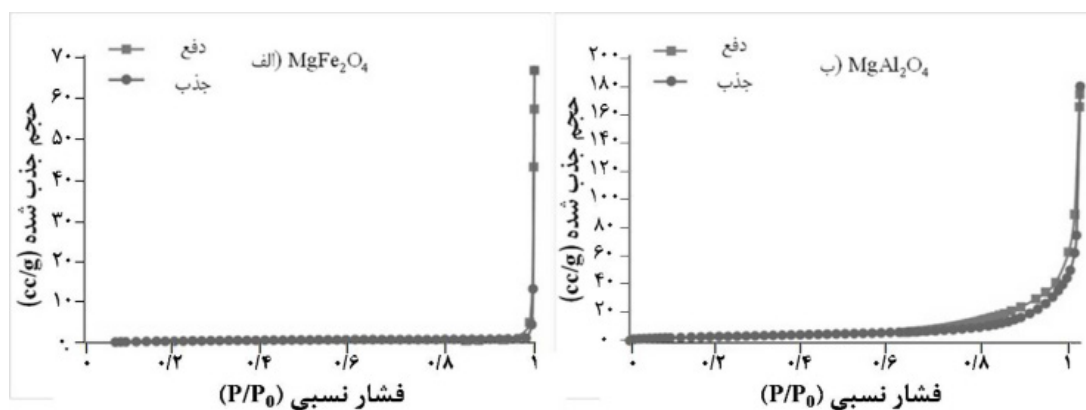
#### قدرت اسیدی

برای بررسی قدرت اسیدی نمونه‌های سنتز شده از روش جذب پیریدین<sup>۱</sup> و  $6,2$ -دی‌متیل پیریدین<sup>۲</sup> در دمای  $200^\circ C$  استفاده شد<sup>۳</sup> [۴۳ و ۴۴]. در این روش مقدار پیریدین جذب شده را به کل سایت‌های اسیدی نسبت می‌دهد و مقدار  $6,2$ -دی‌متیل پیریدین جذب شده را نیز به‌علت وجود سایت‌های اسیدی برونشست می‌دانند و با تفاضل این دو از یکدیگر مقدار سایت‌های اسید لوئیس محاسبه می‌شود [۴۵]. نتایج به دست آمده از این آنالیز در **جدول ۱** نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این آنالیز در **جدول ۱** نشان داده شده است.

استفاده از آسیاب گلوله‌ای باعث مخلوط شدن بسیار مناسب اکسیدهای  $MgO$  و  $Fe_2O_3$  در نمونه اول و همچنین اکسیدهای  $MgO$  و  $Al_2O_3$  در نمونه دوم شده است [۴۲].

#### آنالیز BET-BJH

یکی دیگر از مشخصات بسیار مهم کاتالیست‌ها، اندازه سطح ویژه و قطر حفرات کاتالیست می‌باشد. به این منظور از نمونه‌های سنتز شده آنالیز BET-BJH گرفته شده که نتایج حاصل از آن در **جدول ۱** آورده شده است. همچنین ایزوترم جذب و دفع این نمونه‌ها نیز در **شکل ۴** نشان داده شده است. با توجه به **جدول ۱**، اندازه سطح ویژه نمونه‌های  $MgAl_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$  به ترتیب برابر  $16$  و  $2$   $m^2/g$  به دست آمده است. علت کوچک بودن اندازه سطح ویژه اسپینل  $Mg-Fe$  می‌تواند به اندازه بزرگ ذرات و همچنین اندازه بزرگ بلورهای آن ربط داده شود. با بررسی ایزوترم جذب و دفع نمونه‌های سنتز شده **شکل ۴** مشخص می‌شود که هر دو نمونه در نوع ۳ (Type III) طبقه‌بندی می‌شوند و این اثبات می‌کند که نمونه‌های سنتز شده غیرمتخلخل هستند. حلقه جذب و دفع نمونه  $MgFe_2O_4$  مشخص می‌کند که این کاتالیست دارای حفره نمی‌باشد و فقط دارای سطح خارجی است و همچنین از **شکل ۴-ب**



شکل ۴ آنالیز جذب و دفع هم‌دمای نیتروژن نانوکاتالیست‌های  $MgAl_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$  سنتزی به‌روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا

1. Pyridine (PY)  
2. 2,6-Dimethylpyridine (DMPY)  
3. Pulse Chromatographic Titration Methodology

بهراحتی از مخلوط واکنش جدا شود و در نتیجه این قابلیت تاثیر زیادی در اقتصادی شدن استفاده شدن از این نمونه به عنوان کاتالیست دارد.

### بررسی کارایی کاتالیست‌ها در واکنش آلکیلاسیون تولوئن

مشخصات نمونه‌های سنتز شده توسط روش مکانیکی-شیمیایی توسط آنالیزهای مختلف بررسی شد. اما یکی از مهم‌ترین موارد ارزیابی کاتالیست‌ها عملکرد آنها در یک واکنش مشخص می‌باشد. به همین دلیل اسپینل‌های سنتز شده در واکنش آلکیلاسیون تولوئن با بنزیل کلراید مورد استفاده قرار گرفتند. با توجه به نتایج به دست آمده از کارهای مشابه انجام شده [۴۵]، واکنش آلکیلاسیون با کمک امواج میکروویو صورت گرفت تا بتوان مقایسه مناسبی بین کار حاضر و سایر مقالات انجام داد. نتایج حاصل از عملکرد کاتالیست‌ها نشان داد که اسپینل  $MgAl_2O_4$  با وجود داشتن مشخصات مناسب برای این واکنش هیچ فعالیتی ندارد به طوری که در زمان ۳ min و توان ۳۰۰ W میکروویو هیچ مقدار تبدیلی مشاهده نشد. ولی بر خلاف اسپینل Mg-Al، نمونه  $MgFe_2O_4$  عملکرد بسیار مناسبی را برای این واکنش نشان داد که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود در شرایط واکنشی مشابه مقدار تبدیل برابر ۱۰۰٪ به دست آمد. علاوه بر آن نتایج خارق‌العاده قابلیت استفاده مجدد این کاتالیست هم در جدول ۲ آورده شده است.

با توجه به این جدول مشخص می‌شود مراکز سایت‌های اسیدی برونشند برای دو نمونه نزدیک به یکدیگر هستند ولی با این وجود مقدار مراکز سایت‌های اسیدی لوئیس برای اسپینل Mg- $Fe_2O_4$  بسیار بیشتر از اسپینل  $MgAl_2O_4$  می‌باشد (به ترتیب برای هر دو نمونه برابر ۳۱ و  $31 \mu mol$  PY/g). علت بیشتر بودن این سایت‌های اسیدی می‌تواند به خاطر وجود آهن در ساختار اسپینل Mg-Fe باشد. بیشتر بودن مراکز سایت‌های اسید لوئیس و برونشند می‌تواند تأثیر زیادی بر خواص کاتالیستی داشته باشد، به عنوان مثال واکنش آلکیلاسیون تولوئن با بنزیل کلراید توسط سایت‌های اسید لوئیس انجام می‌شود [۴۳]. با بررسی عملکرد نانو کاتالیست‌های سنتز شده در واکنش آلکیلاسیون تولوئن می‌توان اثر مقدار سایت‌های اسیدی لوئیس را بهتر متوجه شد.

### آنالیز قابلیت مغناطیسی

برای بررسی مشخصات مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده قابلیت مغناطیسی آنها مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که انتظار میرفت نمونه اسپینل  $MgAl_2O_4$  به علت نداشتن فلزات دارای قابلیت مغناطیسی هیچ حساسیتی نشان نداد. اما اسپینل  $MgFe_2O_4$  حساسیت مغناطیسی بسیار بالایی ( $397 \times 10^{-6} m^3/kg$ ) از خود نشان داد. این حساسیت مغناطیسی می‌تواند مزیت بسیار خوبی برای کاربردهای کاتالیستی باشد. با توجه به این حساسیت مغناطیسی، اسپینل  $MgFe_2O_4$  می‌تواند

جدول ۲ عملکرد نانو کاتالیست  $MgFe_2O_4$  سنتزی به روش آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا در واکنش آلکیلاسیون تولوئن

| تعداد دفعات استفاده از کاتالیست |       |       |       | تبدیل (%)                            |
|---------------------------------|-------|-------|-------|--------------------------------------|
| اول                             | دوم   | سوم   | چهارم |                                      |
| ۱۰۰                             | ۱۰۰   | ۱۰۰   | ۱۰۰   | انتخاب پذیری بنزیل تولوئن - ارتو (%) |
| ۴۲/۷                            | ۴۴/۰۶ | ۴۴/۰۲ | ۴۱/۹۶ | انتخاب پذیری بنزیل تولوئن - متا (%)  |
| ۴۸/۷۶                           | ۴۷/۵۲ | ۴۷/۴۳ | ۴۹/۷۷ | انتخاب پذیری بنزیل تولوئن - پارا (%) |



با استفاده از دو کاتالیست Fe/Al-SBA و Fe/Al-MCM در شرایط واکنشی مشابه با کار حاضر به ترتیب به در صدهای تبدیل ۸۱ و ۹۹٪ رسیدند [۴۵]. اگرچه برای کاتالیست Fe/Al-SBA درصد تبدیل مشابه به اسپینل  $MgFe_2O_4$  می‌باشد ولی قابل توجه است که این اسپینل به‌علت داشتن قدرت مغناطیسی زیاد مزیت جداسازی راحت‌تر را دارد. با توجه به موارد ذکر شده می‌توان گفت که اسپینل  $MgFe_2O_4$  از قابلیت کاتالیستی خوبی برای واکنش آلکیلاسیون تولوئن با بنزیل کلراید برخوردار است.

### نتیجه‌گیری

اسپینل‌های  $MgAl_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$  به‌روش سریع، آسان و اقتصادی آسیاب گلوله‌ای سرعت بالا سنتز شدند. استفاده از آسیاب گلوله‌ای با سرعت بالا باعث بسیار کم شدن زمان استفاده از آسیاب و در نتیجه کم شدن زمان مورد نیاز برای آماده سازی نمونه‌ها گردید. نتایج حاصل از آنالیزهای مختلف نشان داد که اسپینل  $MgFe_2O_4$  نسبت به  $MgAl_2O_4$  دارای بلورها و همچنین اندازه ذرات بسیار بزرگتری می‌باشد. همچنین نمونه‌ها با ساختاری غیرمتخلخل ایجاد شده‌اند. این بزرگ بودن اندازه ذرات و بلورها و همچنین غیرمتخلخل بودن آنها باعث شده‌است که هر دو اسپینل سنتز شده، و به‌ویژه نمونه  $MgFe_2O_4$ ، دارای اندازه سطح ویژه کمی باشند. با استفاده از این دو نمونه به‌عنوان کاتالیست در واکنش آلکیلاسیون مشخص شد که نمونه  $MgAl_2O_4$  قابلیت کاتالیستی برای انجام این واکنش ندارد و برخلاف این نمونه، اسپینل  $MgFe_2O_4$  کاتالیست بسیار مناسبی جهت انجام واکنش آلکیلاسیون تولوئن با بنزیل کلراید می‌باشد. درصد تبدیل واکنش با این کاتالیست ۱۰۰٪ بود که بعد از سه بار استفاده مجدد هیچ تغییری در درصد تبدیل و انتخاب‌پذیری مشاهده نشد. این نتایج به‌خاطر وجود مراکز سایت‌های اسید لوئیس زیاد در این کاتالیست می‌باشد.

قابل توجه است که پس از انجام واکنش، کاتالیست مغناطیسی  $MgFe_2O_4$  به راحتی توسط یک مگنت از مخلوط واکنش جدا شد و پس از خشک شدن در آن  $110^\circ C$  مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به اینکه مقدار کاتالیست بازیابی شده در مرحله کمتر از مقدار اولیه بود، برای واکنش بعدی سایر مواد واکنش‌دهنده هم به همان نسبت کاهش داده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از چهار بار استفاده متوالی درصد تبدیل واکنش همچنان برابر صد باقی مانده است. انتخاب‌پذیری واکنش (انتخاب‌پذیری هر ایزومر از تقسیم مقدار تولید شده از آن ایزومر بر کل مقدار ایزومرهای تولید شده به‌دست می‌آید) هم که در جدول نشان داده شده‌است مقادیر مناسبی را برای تولید پارا بنزیل تولوئن نشان می‌دهد (حدود ۵۰٪). با توجه هم‌زمان به مقادیر اندازه سطح ویژه و حجم حفرات و مقدار سایت‌های اسید لوئیس نمونه‌های سنتز شده مشخص می‌شود که مقدار مراکز سایت‌های اسید لوئیس تاثیر بسیار زیادی بر واکنش آلکیلاسیون تولوئن دارد، به طوری که حتی با داشتن اندازه سطح ویژه کمتر ولی داشتن مراکز اسید لوئیس مناسب، کاتالیست  $MgFe_2O_4$  عملکرد بسیار عالی در این واکنش نشان داد که البته این نتایج مطابقت خوبی با نتایج سایر مقالات دارد [۴۶]. همچنین در مورد قابلیت استفاده مجدد بسیار عالی اسپینل مغناطیسی  $MgFe_2O_4$  می‌توان گفت که به‌علت متخلخل نبودن و نداشتن سطح داخلی برای این کاتالیست، تمام مراکز سایت‌های لوئیس بر روی سطح خارجی کاتالیست قرار گرفته‌اند و در نتیجه حفره و سایت اسیدی داخلی در کاتالیست وجود ندارد که با بسته شدن مسیر دسترسی به آنها، توسط محصولات و مواد اولیه، قابلیت استفاده مجدد کاتالیست کاهش یابد. مقایسه کاتالیست Mg- $Fe_2O_4$  با نانوکاتالیست‌های مشابه نشان می‌دهد که این کاتالیست مشخصات بسیار بهتری برای واکنش آلکیلاسیون دارد. به‌عنوان مثال Antoni و همکاران

کاتالیست داشته باشد.

با توجه به مطالب گفته شده و همچنین داشتن حساسیت مغناطیسی مناسب اسپینل  $MgFe_2O_4$  جهت جداسازی راحت از مخلوط واکنش، می‌توان امید داشت که این نمونه می‌تواند قابلیت بسیار بالایی از نظر اقتصادی جهت استفاده به‌عنوان

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های "دانشگاه صنعتی اسفراين" تشکر و قدردانی می‌نمایند.

### مراجع

- [1]. Sickafus, K. E., Wills, J. M., & Grimes, N. W. (1999). Structure of spinel, *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), 3279-3292, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.
- [2]. Sharma, P., Das, C., Indris, S., Bergfeldt, T., Mereacre, L., Knapp, M., & Darma, M. S. D. (2020). Synthesis and characterization of a multication doped Mn spinel,  $LiNi_0.3Cu_0.1Fe_0.2Mn_1.4O_4$ , as 5 V positive electrode material, *ACS omega*, 5(36), 22861-22873. doi: 10.1021/acsomega.0c02174.
- [3]. Rashdan, S. A., & Hazeem, L. J. (2020). Synthesis of spinel ferrites nanoparticles and investigating their effect on the growth of microalgae *Picochlorum sp.* *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27(1), 134-141. doi: 10.1080/25765299.2020.1733174.
- [4]. Rahmani B, Haghghi M. (2018). Thermochemical synthesis of Mg-Al ceramic spinel as support for  $MgO/MgAl_2O_4$  nanocatalyst toward conversion of vegetable oil to green fuel, *Journal of Petroleum Research*, 28(97-5), 59-75. doi: 10.22078/pr.2018.2905.2355.
- [5]. Kushwaha, A. K., Uğur, Ş., Akbudak, S., & Uğur, G. Ö. K. A. Y. (2017). Investigation of structural, elastic, electronic, optical and vibrational properties of silver chromate spinels: Normal ( $CrAg_2O_4$ ) and inverse ( $Ag_2CrO_4$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 704, 101-108, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.055.
- [6]. Rahmanivahid, B., Pinilla-de Dios, M., Haghghi, M., & Luque, R. (2019). Mechanochemical synthesis of  $CuO/MgAl_2O_4$  and  $MgFe_2O_4$  spinels for vanillin production from isoeugenol and vanillyl alcohol, *Molecules*, 24(14), 2597, doi.org/10.3390/molecules24142597.
- [7]. Amani, T., Haghghi, M., & Rahmanivahid, B. (2019). 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*, 80, 43-52, doi: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.029.
- [8]. Hashemzahi, M., Pirouzfard, V., Nayebzadeh, H., & Su, C. H. (2022). Modelling and optimization of main independent parameters for biodiesel production over a  $Cu_0.4Zn_0.6Al_2O_4$  catalyst using an RSM method, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 97(1), 111-119, doi: https://doi.org/10.1002/jctb.6916.
- [9]. Sarvestani, N. S., Fard, M. H. A., Tabasizadeh, M., Nayebzadeh, H., Arora, P., Verma, P., & Brown, R. J. (2022). Synthesis and evaluation of catalytic activity of  $NiFe_2O_4$  nanoparticles in a diesel engine: An experimental investigation and Multi-Criteria Decision Making approach, *Journal of Cleaner Production*, 365, 132818, doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132818
- [10]. Dehghani, F., Hashemian, S., & Shibani, A. (2017). Effect of calcination temperature for capability of  $MFe_2O_4$  ( $M=Co, Ni$  and  $Zn$ ) ferrite spinel for adsorption of bromophenol red. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 36-42, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.022.
- [11]. Ganesh, I. (2011). Fabrication of magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel foams, *Ceramics International*, 37(7), 2237-2245, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.068.
- [12]. Villalobos, G. R., Sanghera, J. S., & Aggarwal, I. D. (2005). Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid, *Journal of the American Ceramic Society*, 88(5), 1321-1322, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00209.x.
- [13]. Vahid, B. R., & Haghghi, M. (2016). Urea-nitrate combustion synthesis of  $MgO/MgAl_2O_4$  nanocatalyst used in biodiesel production from sunflower oil: Influence of fuel ratio on catalytic properties and performance, *Energy Conversion and Management*, 126, 362-372, doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.050.
- [14]. Alvar, E. N., Rezaei, M., Alvar, H. N., Feyzallahzadeh, H., & Yan, Z. F. (2009). Synthesis of nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel by using ethylene diamine as precipitation agent. *Chemical Engineering Communications*, 196(11), 1417-1424, doi:10.1080/00986440902939012.
- [15]. Vahid, B. R., Haghghi, M., Toghiani, J., & Alaei, S. (2018). Hybrid-coprecipitation vs. combustion synthesis of Mg-Al spinel based nanocatalyst for efficient biodiesel production, *Energy Conversion and Management*, 160, 220-229, doi: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.01.030.

- [16]. Hashemzahi, M., Saghatoleslami, N., & Nayebzadeh, H. (2016). A study on the structure and catalytic performance of  $Zn_xCu_{1-x}Al_2O_4$  catalysts synthesized by the solution combustion method for the esterification reaction. *Comptes Rendus Chimie*, 19(8), 955-962, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.05.006>.
- [17]. Yadav, R. S., Havlica, J., Hnatko, M., Šajgalik, P., Alexander, C., Palou, M., & Enev, V. (2015). Magnetic properties of  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378, 190-199, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.027>.
- [18]. Latifi, S. M., Azghandi, J. B., Salehirad, A., & Parvini, M. (2017). A comparative study on  $H_2S$  removal using Mg-Al spinel ( $MgAl_2O_4$ ) and  $MgO/Al_2O_3$  nanocomposites, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(9), 1329-1334, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.12.002>.
- [19]. Zu, Y., Zhao, Y., Xu, K., Tong, Y., & Zhao, F. (2016). Preparation and comparison of catalytic performance for nano  $MgFe_2O_4$ , GO-loaded  $MgFe_2O_4$  and GO-coated  $MgFe_2O_4$  nanocomposites, *Ceramics International*, 42(16), 18844-18850, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.030>.
- [20]. Shetty, K., Lokesh, S. V., Rangappa, D., Nagaswarupa, H. P., Nagabhushana, H., Anantharaju, K. S., & Sharma, S. C. (2017). Designing  $MgFe_2O_4$  decorated on green mediated reduced graphene oxide sheets showing photocatalytic performance and luminescence property, *Physica B: Condensed Matter*, 507, 67-75, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.11.021>.
- [21]. Yousefi S, Haghghi M, Rahmani Vahid B. (2018). Facile and efficient microwave combustion fabrication of Mg-spinel as support for MgO nanocatalyst used in biodiesel production from sunflower oil: Fuel type approach. *Chemical Engineering Research and Design*, 138, 506-518. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.013>.
- [22]. Yousefi, S., Haghghi, M., & Vahid, B. R. (2018). Facile and efficient microwave combustion fabrication of Mg-spinel as support for MgO nanocatalyst used in biodiesel production from sunflower oil: Fuel type approach. *Chemical Engineering Research and Design*, 138, 506-518, doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.013.
- [23]. Meshkani, F., Golesorkh, S. F., Rezaei, M., & Andache, M. (2017). Nickel catalyst supported on mesoporous  $MgAl_2O_4$  nanopowders synthesized via a homogenous precipitation method for dry reforming reaction. *Research on Chemical Intermediates*, 43, 545-559, doi: 10.1007/s11164-016-2639-z.
- [24]. Mosayebi Z, Rezaei M, Hadian N, Kordshuli FZ, Meshkani F. (2012). Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate with high surface area by surfactant assisted precipitation method: Effect of preparation conditions. *Materials Research Bulletin*, 47(9), 2154-2160. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.010>.
- [25]. Mosayebi, Z., Rezaei, M., Hadian, N., Kordshuli, F. Z., & Meshkani, F. (2012). Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate with high surface area by surfactant assisted precipitation method: Effect of preparation conditions, *Materials Research Bulletin*, 47(9), 2154-2160, doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.010.
- [26]. A.; KRHG, R.; MM, C.; FD, E. CD. (2000). Microwave synthesis of alumina powders. *American Ceramic Society bulletin* 79, 63-67.
- [27]. de Moraes, G. G., & Novaes de Oliveira, A. P. (2015). Synthesis of the  $MgAl_2O_4$  spinel obtained via combustion reaction using glycerine from the biodiesel as a fuel for producing cellular ceramics, In *Materials Science Forum*, 820, 96-101, Trans Tech Publications Ltd, doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.820.96.
- [۲۸]. دلیر خیرالهی نژاد، پ.، حقیقی، م.، جدیری، ن. و رحمانی، ف. (۲۰۱۷). سنتز مقایسه‌ای نانوکاتالیست  $Ni/ZnMg_2$  به روش تلقیح و سل-ژل جهت استفاده در تبدیل اتان به اتیلن در حضور دی‌اکسیدکربن و اکسیژن. پژوهش نفت، ۲۷(۱-۹۶)، ۹۲-۱۰۵، doi: 10.22078/pr.2017.752.
- [29]. Sharifi, M., Haghghi, M., Rahemi, N. & Rahmani, F. (2017). A comparative synthesis and physicochemical characterizations of  $Ni/Al_2O_3$  nanocatalyst via sequential impregnation and sol-gel methods used for dry reforming of methane, *Journal of Petroleum Research*, 27(96-2), 146-159, doi: 10.22078/pr.2017.752.
- [30]. Jiten, C., Rawat, M., Bhattacharya, A., Singh, K. C. (2017).  $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$  nanocrystalline powders produced by high energy ball milling and corresponding ceramics, *Materials Research Bulletin*, 90, 162-169. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.031>.
- [31]. Yang, M., Guo, Z., Xiong, J., Liu, F. & Qi, K. (2017). Microstructural changes of (Ti,W)C solid solution induced by ball milling, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 66, 83-87, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.03.008>.
- [32]. Badapanda, T., Sarangi, S., Behera, B., Parida, S., Saha, S., Sinha, T. P., Ranjan, R. & Sahoo, P. K. (2015). Optical and dielectric study of strontium modified barium zirconium titanate ceramic prepared by high energy ball milling, *Journal of Alloys and Compounds*, 645, 586-596. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.005>.
- [33]. Chen C, Li G, Liu Y. (2015). Synthesis of  $ZnGa_2O_4$  assisted by high-energy ball milling and its gas-sensing characteristics, *Powder Technology*, 281, 7-11. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.04.041>.

- [34]. Zhang, J., Zhang, J., Cai, W., Zhang, F., Yu, L., Wu, Z. & Zhang, Z. (2012). Improving electrochemical properties of spinel lithium titanate by incorporation of titanium nitride via high-energy ball-milling, *Journal of Power Sources*, 211, 133-139, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.088>.
- [35]. Gateshki, M., Petkov, V., Pradhan, S. K. & Vogt, T. (2005). Structure of nanocrystalline  $MgFe_2O_4$  from X-ray diffraction, Rietveld and atomic pair distribution function analysis, *Journal of Applied Crystallography*, 38(5), 772-779, doi: [doi:10.1107/S0021889805024477](https://doi.org/10.1107/S0021889805024477).
- [36]. Ahsanzadeh-Vadeqani, M., Razavi, R. S., Barekat, M., Borhani, G. H., Mishra, A. K. (2017). Preparation of yttria nanopowders for use in transparent ceramics by dry ball-milling technique, *Journal of the European Ceramic Society*, 37(5), 2169-2177, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.006>.
- [37]. Chen, D., Zhang, Y., Chen, B., Kang, Z. (2013). Coupling effect of microwave and mechanical forces during the synthesis of ferrite nanoparticles by microwave-assisted ball milling, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(39), 14179-14184, doi: [10.1021/ie401890j](https://doi.org/10.1021/ie401890j).
- [38]. Zhang, Y., Wu, Y., Qin, Q., Wang, F. & Chen, D. (2016). A study of the mechanism of microwave-assisted ball milling preparing  $ZnFe_2O_4$ , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 409, 6-9, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.066>.
- [39]. Bafrooei, H. B. & Ebadzadeh, T. (2013).  $MgAl_2O_4$  nanopowder synthesis by microwave assisted high energy ball-milling, *Ceramics International*, 39(8), 8933-8940, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.089>.
- [40]. Fattahi, B., Haghghi, M., Rahmanivahid, B. & Vardast, N. (2022). Green Fuel Production from Sunflower Oil Using Nanocatalysts Based on Metal Oxides (SrO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Li<sub>2</sub>O) Supported over Combustion-synthesized Mg-spinel, *Chemical Engineering Research and Design*, 183, 411-423. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.05.026>.
- [41]. Sajjadi, S. M., Haghghi, M. & Rahmani, F. (2022). On the synergic effect of various anti-coke materials (Ca-K-W) and glow discharge plasma on Ni-based spinel nanocatalyst design for syngas production via hybrid CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reforming of methane, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 108, 104810, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104810>.
- [42]. Yang, L., Fan, C., Luo, L., Chen, Y., Wu, Z., Qin, Z., & Wang, J. (2021). Preparation of Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts by a simple dry ball-milling method for lean methane oxidation and probe of the state of active pd species, *Catalysts*, 11(6), 725, doi: [doi.org/10.3390/catal11060725](https://doi.org/10.3390/catal11060725).
- [43]. Gracia, M. J., Losada, E., Luque, R., Campelo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., & Romero, A. A. (2008). Activity of Gallium and Aluminum SBA-15 materials in the Friedel-Crafts alkylation of toluene with benzyl chloride and benzyl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 349(1-2), 148-155, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.023>.
- [44]. Campelo, J. M., Luna, D., Luque, R., Marinas, J. M., Romero, A. A., Calvino, J. J., & Rodriguez-Luque, M. P. (2005). Synthesis of acidic Al-MCM-48: Influence of the Si/Al ratio, degree of the surfactant hydroxyl exchange, and post-treatment in NH<sub>4</sub>F solution. *Journal of Catalysis*, 230(2), 327-338, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.004>.
- [45]. Pineda, A., Balu, A. M., Campelo, J. M., Luque, R., Romero, A. A., & Serrano-Ruiz, J. C. (2012). High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates, *Catalysis Today*, 187(1), 65-69, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.028>.
- [46]. Shrinivas V. Ghodke UVC. (2015). Friedel-Crafts alkylation and acylation of aromatic compounds under solvent free conditions using solid acid catalysts. *Int J Chem Stud*, 2(5), 27-34.



# Simple and Rapid Synthesis of Magnesium Spinel Catalysts for Production of Benzyl Toluene

Behgam Rahmanivahid\* and Hamed Nayebyzadeh

Material and Chemical Engineering Faculty, Esfarayen University of Technology, North Khorasan, Esfarayen, Iran

behgam@esfarayen.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.5049.3256

Received: March/07/2023

Accepted: May/02/2023

## Introduction

Spinelns have significant properties such as high thermal resistance, good mechanical resistance, high melting point and high resistance against the chemical attack [1]. These appropriate specifications due to use these materials in reactions as catalyst [2].

Several methods such as sol-gel, modified sol-gel, co-precipitation, combustion and hydrothermal have been reported in the literature for spinel synthesizing [3]. By using each of these methods created specifications in spinel change, to synthesis materials by mentioned methods, it needs to spend a lot of time and money. That's why the researchers are always seeking to use different methods in synthesis materials to choose best way in the term of benefits and simplicity.

Recently, the utilization of the mechanochemical method, specifically ball milling with a maximum speed of 350 rpm, has gained prominence for synthesizing spinels. This method is preferred due to its ability to produce homogeneous and uniform materials, making it significantly simpler compared to alternative synthesis methods [4].

In the present study,  $MgAl_2O_4$  spinel and  $MgFe_2O_4$  magnetic spinel were synthesized by using high speed ball milling. The synthesized samples were characterized by various techniques and applied in microwave assisted alkylation of toluene with benzyl chloride to evaluate their catalytic activity.

## Materials and Methods

### Catalyst Preparation

For the synthesis of  $MgAl_2O_4$  spinel Nanocatalysts, stoichiometric amounts of  $MgO$  and  $Al_2O_3$  were poured in a stainless steel container which is particular for high speed ball milling (900 rpm and 1 h). Then The milled samples calcined at 900 °C for 3 hours Synthesis of  $MgFe_2O_4$  was done as above with the mixture of  $MgO$  and  $\alpha-Fe_2O_3$ .

### Catalytic Activity Test

The spinels were used in microwave assisted toluene alkylation reaction (alkylation of toluene with benzyl chloride). In addition, 2 ml toluene and 0.2 ml benzyl chloride were poured in a 10 ml balloon, and 0.025 g catalyst was added to this mixture and the balloon was placed in a microwave to perform this reaction. The reaction was done at 3 minutes with 300 watt. Gas chromatography was used to obtain the reaction conversion.

## Results and Discussion

### Nanocatalysts Characterization

Comparing the X-ray analysis results with the standard peaks of  $MgAl_2O_4$  (JCPDS: 00-021-1152;  $2\theta=19.0$ ,

31.3, 36.8, 44.8, 55.7, 59.4, 65.2 and 77.3) and  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS: 01-073-2211;  $2\theta=30.2, 35.6, 43.2, 53.6, 57.2, 62.8$  and  $74.3$ ) samples confirmed their successful synthesis (Figure 1). These values indicate that Mg-Fe spinel crystals are much larger than Mg-Al spinel crystals; and therefore, probably, the surface area of iron spinels are less than aluminium spinels. The results of FESEM analysis proves the larger particle size of magnetic spinel and also according to this analysis, crystals formation of synthesized samples is easily recognizable (Figure 2). According to BET analysis, surface area of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  samples were obtained 2 and  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively. Small surface area of Mg-Fe spinel can be attributed to particle size and also large crystals size. The average pore diameter of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  samples were obtained 21.4 and 19.7 nm, respectively. It can be said that both samples are in macro-pore category.

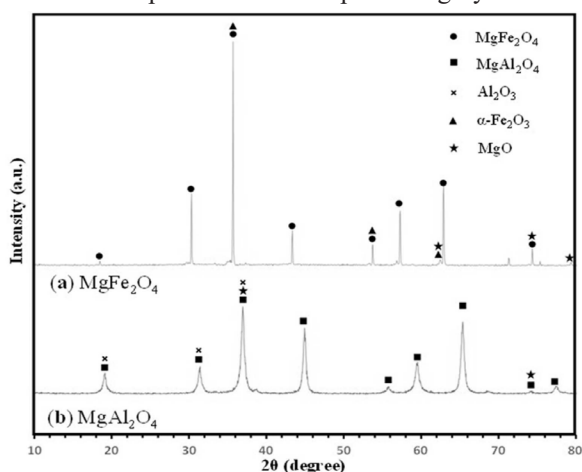


Fig. 1 XRD patterns of synthesized samples: (a)  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

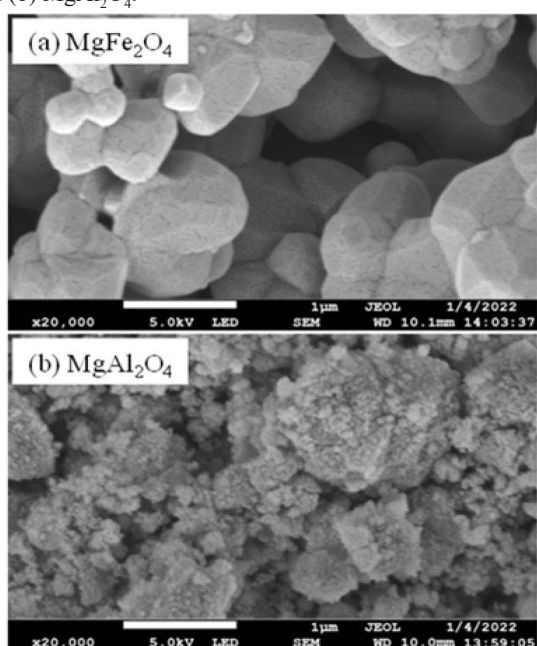


Fig. 2 FESEM analysis of prepared samples: (a)  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

### Catalytic Performance Study

The results of catalyst activity showed that despite having suitable characteristics in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel, it has no activity for this reaction so that in 3 minutes and 300 watt microwave no conversion were observed. But, unlike the Mg-Al spinel,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  sample showed excellent performance (100% conversion) in the same reaction conditions. In addition, fantastic results of reusability are obtained by the magnetic spinel. The reaction conversion remained at 100% after reusing the catalyst for three times. Reaction selectivity shows appropriate values for the production of p-toluene benzyl (about 50%). Due to the above mentioned subject, it can be said that  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  spinel has good catalytic ability in alkylation reaction of toluene with benzyl chloride.

### Conclusions

$\text{MgFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinels were synthesized with High-Speed Ball-Milling method which is fast, easy and economical. The results of different analysis showed that  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  spinel has much larger crystals and also particle size than  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Also, samples have been synthesized with non-porous structures. Larger particles and crystal size and also non-porous structures have caused less surface area of both syntheses samples, especially  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . By using these two samples as catalyst in alkylation reaction, it revealed that  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  does not have catalytic ability to carry out this reaction. And unlike this sample,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  spinel is suitable catalyst for alkylation of toluene with benzyl chloride. Reaction conversion with this catalyst was 100% that after three reuse time no change was observed in conversion and selectivity. These results are because of too much Lewis acid sites centers in this catalyst. Accordance to the mentioned subjects and also having good magnetic sensitivity of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  spinel for easy separation from the reaction mixture, it can be hoped that this sample has high economic ability and it can be used as a catalyst.

### References

- Rahmani Vahid, B., Haghghi, M. (2017). Biodiesel production from sunflower oil over  $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nanocatalyst: Effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance, *Energy Conversion and Management*, 134: 290-300.
- Navaei Alvar; E., Rezaei; M., Navaei Alvar; H., Feyzallahzadeh; H., Yan; Z. F. (2009). Synthesis of nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel by using ethylene diamine as precipitation agent, *Chemical Engineering Communications*, 196(11). 1417-1424.
- Yadav, R. S., Havlica, J., Hnatko, M., Šajgalík, P., Alexander, C., Palou, M., Bartoničková, E., Boháč, M., Frajkorová F, Masilko J, Zmrzlý M, Kalina L, Hajdúchová M, Enev V. (2015).

Magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378, 190-199. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.027>.

4. Zhang, J., Zhang, J., Cai, W., Zhang, F., Yu, L., Wu,

Z., Zhang, Z. (2012). Improving electrochemical properties of spinel lithium titanate by incorporation of titanium nitride via high-energy ball-milling, *Journal of Power Sources*, 211, 133-139. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.088>.