



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Biodiesel Production by a Novel Composite of Fe (III)-based MOF and Phosphomolybdic Acid as an Efficient and Heterogeneous Catalyst

Soraya Parak^a, Ahmad Nikseresht^{b,*}, Mohammad Alikarami^a

^aDepartment of Chemistry, Ilam Branch, Islamic Azad University, Ilam, Iran

^bDepartment of Chemistry, Payame Noor University (PNU), P.O.Box: 19395-4697 Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 28/Apr/2022

Revised: 14/Oct/2022

Accepted: 05/Nov/2022

Keywords:

Phosphomolybdic acid, Biodiesel, Metal-organic framework, PMA@MIL-53(Fe), Heteropoly acid, Heterogeneous catalyst.

ABSTRACT

The synthesis of MIL-53(Fe) samples and encapsulation process of phosphomolybdic acid implemented using ultrasound at ambient temperature and atmospheric pressure. Characterization of newly synthesized nanocomposite was carried out using various techniques such as XRD, FT-IR, SEM, EDS, BET and ICP. The catalytic activity of the prepared nanocomposites, PMA@MIL-53(Fe), was tested through the esterification reaction of oleic acid with ethanol under ultrasonic irradiation. Biodiesel production process using certain molar ratio of oleic acid/ethanol, PMA@MIL-53(Fe) as catalyst (10-200 mg) containing different amounts of PMA (0-40%), at different reaction times (5-20 minutes), total energy consumption (in watts, W) and ambient temperature under ultrasound conditions. The operating conditions of each of parameters were varied to study their effects on product yield. The results indicated that the synthesized composites show excellent catalytic activity. by encapsulating heteropoly acids in the MOF network, the challenges of using heteropoly acids, such as low contact surface and high solubility, are largely eliminated. The use of heteropoly acids in the industrial scales shows promise, provided the mentioned problems can be overcome.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.27186.2072>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Organic Chemistry. E-mail address: ahmad.nikseresht@pnu.ac.ir

How to cite this article: Parak, S., Nikseresht, A., & Alikarami, M. (2023). Biodiesel production by a novel composite of Fe (III)-based MOF and phosphomolybdic acid as an efficient and heterogeneous catalyst. *Applied Chemistry*, (18)67, 31-50. (in Persian)

تولید بیودیزل با استفاده از نانوکامپوزیت جدیدی از چارچوب آلی-فلزی مبتنی بر

Fe (III) و اسید فسفومولیبدیک به عنوان یک کاتالیزور سبز و ناهمگن

ثریا پرک^۱، احمد نیک سرشت^{۲*}، محمد علی کرمی^۱^۱گروه شیمی، واحد ایلام، دانشگاه آزاد اسلامی، ایلام، ایران^۲گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۳/۰۳

تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۶/۲۸

تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۶/۳۰

چکیده

این مطالعه، سنتز نمونه‌های چارچوب آلی-فلزی بر پایه آهن (III)، $MIL-53(Fe)$ همراه با فرآیند محصورسازی اسید فسفومولیبدیک با تابش فراصوت در دمای محیط و فشار اتمسفر انجام شد. آنالیز و تحلیل دقیق نتایج نشان داد که ساختار کگینی هتروپلی اسید H_3PMo برهمکنش‌های الکتروستاتیک قوی با شبکه آهن (III) ایجاد کرده، که نقش مهمی را در کاهش لیچینگ (شسته شدن) از ترکیب ایفای نمایند. ساختار نانوکامپوزیت تهیه شده‌ی جدید، با استفاده از تکنیک‌های پراش پرتوی ایکس، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، آنالیز توزین حرارتی، طیف‌سنج نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و میکرو سکوپ الکترونی روبشی شنا سایی شد. فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، فسفومولیبدیک اسید کپسوله شده در چارچوب آلی-فلزی بر پایه آهن (III)، $PMA@MIL-53(Fe)$ از طریق واکنش استری شدن اسید اولئیک با اتانول تحت تابش فراصوت مورد آزمایش قرار گرفت. فرآیند تولید بیودیزل با استفاده از مقادیر مشخصی از نسبت مولی اسید اولئیک و اتانول، نانوکامپوزیت $PMA@MIL-53(Fe)$ به عنوان کاتالیزور (۵۰-۲۰۰ میلی گرم) که حاوی مقادیر مختلف اسید فسفومولیبدیک، PMA (۴۰-۰٪) است، با میزان مشخصی از انرژی مصرفی برحسب وات، در زمان‌های مختلف (۵-۲۵ دقیقه) در دمای محیط، تحت شرایط اولتراسوند بهینه سازی شد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که نمونه‌های کامپوزیت سنتز شده فعالیت کاتالیزوری عالی را نشان می‌دهند. و همچنین کارایی کاتالیزورهای ناهمگن همراه با تابش فراصوت برای تولید بیودیزل بطور چشمگیری افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد که افزایش همه پارامترها موجب افزایش بازدهی فرآیند تا مقادیر ۹۸ درصد می‌گردد.

کلمات کلیدی: کاتالیزور ناهمگن، اسید فسفومولیبدیک، چارچوب آلی-فلزی، $PMA@MIL-53(Fe)$ ، واکنش استری شدن، بیودیزل.

۱- مقدمه

امروزه بیودیزل به عنوان سوختی تجدیدپذیر، دوستدار محیط زیست، با پتانسیل اقتصادی بالا که از نظر فنی امکان پذیر و منابع برای تولید آن به راحتی در دسترس است، شناخته شده است. از سوی دیگر، آلودگی‌های شدید زیست‌محیطی، محدود بودن منابع، افزایش نوسانات قیمت سوخت‌های فسیلی، و رهایی از وابستگی‌ها به واردات خارجی نفت خام سبب شده است، که بیودیزل به عنوان کاندیدای قوی جایگزین سوخت‌های فسیلی، مورد توجه قرار گیرد. این مسئله، بویژه در محیط‌های کوچک، که پایین بودن سطح آلودگی، اهمیت قابل توجهی دارد مانند موقعیت‌های کاری در معادن یا دریا، استفاده از بیودیزل بسیار

مفید است [۱ و ۲]. بطور کلی شش روش متفاوت برای بیودیزل گزارش شده است. این روش‌ها عبارتند از: روش فوق بحرانی غیر کاتالیزوری[□] [۳]، فرایند بیوکس[□] [۴-۵]، تقطیر واکنشی[□] [۶-۷]، روش مایکروویو [۸-۹]، تکنولوژی غشاء[□] [۱۰] و تکنولوژی فراصوت[□] [۱۱-۱۴].

از میان این روش‌ها به نظرمی‌رسد که روش فراصوت به عنوان یک روش نویدبخش و نوظهور توجه محققین را به خود معطوف کرده است [۱۳]. از سوی دیگر، گزارش‌هایی در مورد نقش کاتالیزور اسیدی ناهمگن در تولید بیودیزل به کمک اشعه فراصوت هنوز هم نسبتاً کمیابند [۱۵-۱۶]. واکنش استری شدن، متداولترین فرایند برای تولید بیودیزل در حضور اسید، قلیا یا آنزیم به عنوان کاتالیزورهای همگن یا ناهمگن به شمارمی‌آید. واکنش روغن‌ها و الکل‌ها به علت امتزاج‌ناپذیری بین روغن‌ها و الکل‌ها یک فرایند کند و تدریجی است. از این‌رو برای واکنش استری شدن به منظور سرعت‌بخشیدن به انجام واکنش و رسیدن به بازده بهتر و بالاتر در تولید بیودیزل، به یک کاتالیزور مفید و روشی مناسب (با توجه به جنبه‌های زیست‌محیطی و اقتصادی) بطور حیاتی نیازاست. در واکنش استری شدن در حضور کاتالیزور ناهمگن، کاتالیزور برخلاف روغن و الکل که در فاز مایع امتزاج‌ناپذیر هستند، در فاز جامد خواهد بود. بنابراین کل سیستم سه فاز (مایع/مایع/جامد) در نظر گرفته می‌شود [۱۷]. ویژگی سیستم واکنش ناهمگن، چالش‌هایی را در محدودیت انتقال جرم اعمال می‌کند. از آنجایی که بکارگیری اشعه فراصوت سبب افزایش ناحیه‌ی سطح مشترک واکنش‌دهنده‌های امتزاج‌ناپذیر می‌گردد، می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از این روش تا حد رضایت‌بخشی می‌تواند بر چالش محدودیت انتقال جرم غلبه کند [۱۳]. علاوه بر این، می‌تواند برخوردهای مؤثر و گرما بین فازهای مختلف (روغن و الکل) در فرایند الکل‌کافت را افزایش دهد. بنابراین هزینه عملیاتی و مصرف انرژی کاهش پیدامی‌کند. همچنین می‌توانیم به کاهش پارامترهایی نظیر نسبت الکل به روغن، مقدار کاتالیزور، زمان واکنش و دمای واکنش دست‌یابیم [۱۳] و [۱۵]. طی دو دهه گذشته، چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs)[□] به دلیل خواص بی‌نظیر و غیرمعمول مانند: خواص بافتی استثنایی[□] [۱۸]، نظیر اندازه حفره (در محدوده چندین آنگستروم تا نزدیک ۱۰ نانومتر)، اثر تنفسی[□]، مساحت سطح (در محدوده ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰ m²/g) و تنوع ساختار حفره (قفس مانند یا کانال مانند) سبب شده‌است، که MOFs یک نمونه خوب از کاتالیزورهای ناهمگن باشند [۱۹]. از سویی دیگر، هتروپلی‌اسیدها را می‌توان به عنوان کاتالیزور اسیدی ایده‌آل برای واکنش استری شدن بکارگرفت [۱۱]، زیرا این ترکیبات دارای غلظت بالایی از مکان‌های اسیدی قوی می‌باشند. استفاده از

^a Non-Catalytic Supercritical Method

^b Biox Process

^c Reactive Distillation

^d Membrane Technology

^e Ultrasound Illumination

^f Metal-Organic Framework

^g Exceptional Textural Properties

^h Breathing Effect

هتروپولی‌اسیدها با دو اشکال، پایین بودن سطح تماس و حلالیت بالا مواجهه‌است که سبب محدودیت کاربرد صنعتی آنها شده است. محصور سازی (ان‌کپسوله کردن) هتروپولی‌اسیدها در ساختار MOFs به عنوان نانوذرات غیر سمی از اهمیت حیاتی برای کاربردهای زیست‌محیطی (سنتز بیودیزل) و صنعتی برخوردار است. تا به امروز توجه و علاقه ویژه‌ای صرف ان‌کپسوله کردن مقادیر بهینه از هتروپولی‌اسیدها در ساختار این نانو مواد متخلخل به عنوان کاتالیزور ناهمگن سبز و دوستدار محیط‌زیست برای تولید بیودیزل شده است. علاوه بر فعالیت کاتالیزوری برای نشان دادن پایداری کاتالیزور اغلب پارامتر قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور بررسی می‌شود. این پارامتر همچنین نقش اساسی در تعیین امکان‌پذیری اقتصادی فرآیند و شیمی سبز بازی می‌کند [۲۰].

تمرکز اصلی این مطالعه، اختصاص داده شده به ایجاد مرحله شناخت علمی دقیق فناوری و نوآوری برای حمایت از دست‌رسی جهانی امن، به انرژی تمیز است. در ادامه پژوهش‌های ما در رابطه با ارتقای ساختارهای آلی-فلزی و کاربرد آنها در واکنش‌های مختلف [۱۱-۱۲، ۲۱-۲۲]، در پژوهش حاضر، به بررسی واکنش استری شدن اولئیک اسید با اتانول به کمک اشعه فراصوت در حضور کاتالیزور ناهمگن فسفومولیبدیک اسید (PMAⁱ) ان‌کپسوله شده در ساختار MIL-53(Fe)، (PMA@MIL-53(Fe))، پرداخته شده است. عوامل اصلی موثر بر بازده و کارایی واکنش استری شدن با کمک اولتراسوند مانند نسبت مولی اولئیک اسید به اتانول، میزان بارگیری کاتالیزور، زمان واکنش و درصد PMA مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین آنالیز و تحلیل برهمکنش‌های این عوامل موثر بر یکدیگر ارایه شده است. بازیافت کاتالیزور نشان داد که این کامپوزیت تهیه شده، می‌تواند برای ۵ چرخه دیگر بدون هیچگونه کاهش جدی در راندمان محصول بیودیزل، استفاده شود. با انجام این کار پیش‌بینی می‌شود، که احتمالاً تاثیر ریز جریان‌های اشعه فراصوت می‌تواند با از جاکندن سطح غیرفعال تشکیل شده که به سطح کاتالیزور چسبیده شده، به حفظ فعالیت کاتالیزوری کمک کرده، بنابراین مکانهای فعالتری برای واکنش کاتالیزوری فراهم می‌سازد [۲۳].

نانوکاتالیزور نیز دارای مزایایی از جمله سهولت در خالص‌سازی، بازیابی آسان در محیط واکنش، واکنش‌پذیری بالا، تحمل شرایط سخت واکنش و زیست‌سازگار بودن، می‌باشد [۲۴-۳۰].

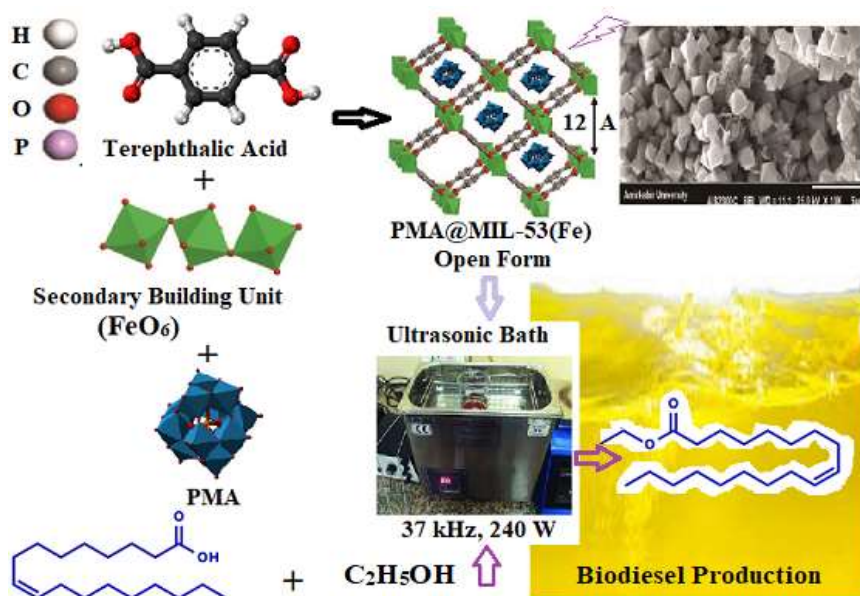
ⁱ Phosphomolybdic Acid

۲- مواد و روش‌ها

تمامی مواد شیمیایی استفاده‌شده در این مطالعه از شرکت‌های فلوکا، مرک و سیگماآلدریچ خریداری شده‌است. همه واکنش‌های خریداری‌شده، بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۱- سنتز فسفومولیبدیک‌اسید کپسوله‌شده در چارچوب آلی-فلزی بر پایه آهن (III)، نانوکامپوزیت PMA@MIL-53(Fe)، تحت شرایط فراصوت

با همان نسبت مواد مورد نیاز که قبلاً گزارش شده [۳۱]، از مخلوط کلرید آهن (III) شش‌آبه، ۴،۱-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید (BDC) و N,N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، نمونه‌های MIL-53(Fe) تحت تابش فراصوت سنتز شدند. در خصوص توسعه برنامه‌های سنتزی در حال انجام [۱۱ و ۲۰]، برای اولین بار فسفومولیبدیک‌اسید (PMA) کپسوله‌شده در چارچوب آلی-فلزی بر پایه آهن (III) کامپوزیت PMA@MIL-53(Fe)، تحت شرایط فراصوت تهیه گردید. در یک فرآیند نوعی، ۰/۲۷۰ گرم (۱ میلی مول) کلرید آهن (III) شش‌آبه (FeCl₃ 6H₂O) و ۰/۱۶۶ گرم (۱ میلی مول) BDC و مقادیر مختلف PMA (بر اساس جدول ۱) در ۱۵ میلی لیتر DMF حل شد. سپس فلاسک واکنش در دمای محیط به حمام فراصوت منتقل گردید. این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه، در معرض امواج فراصوت با فرکانس ۳۷ کیلوهرتز و قدرت خروجی معینی قرار گرفت. جامد با سانتریفیوژ بازیابی شد، با DMF، آب دی‌یونیزه (۲۰ میلی‌لیتر) و سپس با متانول (۲۰ میلی‌لیتر) شسته شد. پس از آن، به مدت ۶ روز در متانول غوطه‌ور شد. حلال آن با همان مقدار متانول تازه، سه بار تغییر یافت. مواد به‌دست‌آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد تحت خلاء خشک شد. نانوکامپوزیت سنتز شده، با راندمان ۴۶/۳٪ بدست‌آمد.



شما تیک ۱. فرایند تولید بیودیزل به همراه ساختارهای MIL-53(Fe)، PMA@MIL-53(Fe)، ترفتالیک اسید (PTA) به عنوان واحد ساختاری اولیه و FeO₆ به عنوان واحد ساختاری ثانویه.

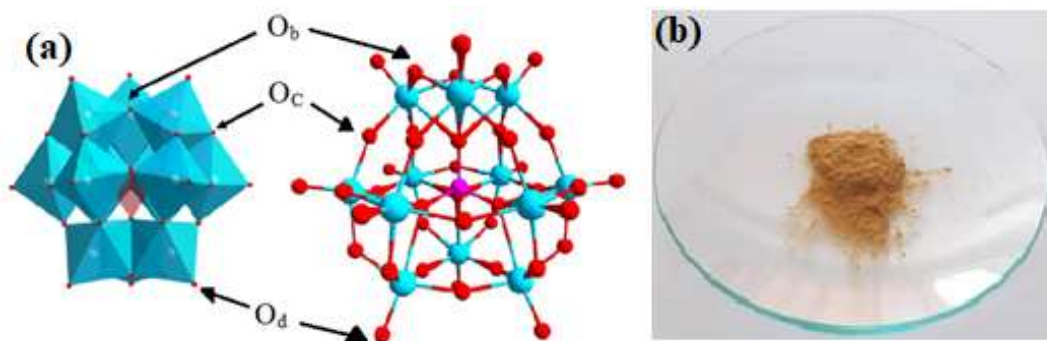
جدول ۱: اثر پنج پارامتر زمان واکنش، مقدار کاتالیزور، نسبت مولی اسید اولئیک:اتانول، درصد هتروپولی اسید و توان خروجی دستگاه فراصوت بر روی تغییرات بازده فراورده بیودیزل

ردیف	بارگذاری کاتالیزور (Wt%)	زمان واکنش (min)	مقدار کاتالیزور (mg)	نسبت مولی اسید:اتانول	توان خروجی (وات)	بازده (%)
۱	۰	۲۰	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۸
۲	۱۰	۲۰	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۲۷
۳	۲۰	۲۰	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۳۵
۴	۲۵	۲۰	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۴۱
۵	۳۰	۲۰	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۴۶
۶	۳۵	۲۰	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۴۹
۷	۴۰	۲۰	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۴۸
۸	۳۵	۵	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۲۹
۹	۳۵	۱۰	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۳۷
۱۰	۳۵	۱۵	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۴۶
۱۱	۳۵	۲۰	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۴۹
۱۲	۳۵	۲۵	۱۰۰	۱:۸	۵۰	۴۹
۱۳	۳۵	۲۰	۱۵۰	۱:۸	۵۰	۶۵
۱۴	۳۵	۲۰	۲۰۰	۱:۸	۵۰	۶۴
۱۵	۳۵	۲۰	۱۵۰	۱:۴	۵۰	۴۹
۱۶	۳۵	۲۰	۱۵۰	۱:۸	۵۰	۶۳
۱۷	۳۵	۲۰	۱۵۰	۱:۱۲	۵۰	۷۷
۱۸	۳۵	۲۰	۱۵۰	۱:۱۶	۵۰	۸۸
۱۹	۳۵	۲۰	۱۵۰	۱:۲۰	۵۰	۸۸
۲۰	۳۵	۲۰	۱۵۰	۱:۱۶	۱۰۰	۹۷
۲۱	۳۵	۲۰	۱۵۰	۱:۱۶	۱۵۰	۹۷

۲-۲- تولید بیودیزل با استفاده از نانوکامپوزیت سنتز شده PMA@MIL-53(Fe) تحت شرایط فراصوت

فعالیت کاتالیزوری کامپوزیت‌های تهیه‌شده از طریق استری‌شدن اسید اولئیک با اتانول تحت تابش فراصوت مورد آزمایش قرار گرفت. تولید بیودیزل در یک بالن ته گرد ۱۲۰ میلی‌لیتری که در یک حمام فراصوت قرار گرفته بود، انجام شد. فرآیند تولید بیودیزل با استفاده از مقادیر مشخصی از نسبت مولی اسید اولئیک و اتانول، PMA@MIL-53(Fe) به عنوان کاتالیزور (۵۰-۲۰۰ میلی‌گرم) که حاوی مقادیر مختلف PMA (۰-۴۰٪) است، در زمان‌های مختلف (۵-۲۵ دقیقه) در دمای محیط، تحت شرایط فراصوت بهینه‌سازی شد (براساس جدول ۱). از جو بی اثر استفاده نشده و تمام واکنش‌ها در تماس با هوا و در فشار و دمای محیط رخ داده است. در یک فرآیند نوعی، ۱۰۰ میلی‌گرم از کامپوزیت تهیه‌شده که حاوی PMA ۳۵٪ است، به مخلوطی از اسید اولئیک و الکل با نسبت مولی اسید اولئیک/الکل ۱:۱۶ اضافه شد، سپس به مدت ۲۰ دقیقه در شرایط تماس با هوا، بدون استفاده از اتم‌سفر خنثی، در دما و فشار محیط تحت امواج فراصوت قرار گرفت. پس از استریفیکاسیون، کاتالیزور مورد استفاده به راحتی با استفاده از سانتریفیوژ از فاز مایع جدا شد، و سپس اتانول با استفاده از تقطیر و با کاهش فشار برای

خالص سازی محصول حذف شد. راندمان تولید بیودیزل با استفاده از دستگاه GC-MS بدست آمد. به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد، کاتالیزور را می توان از طریق سانتریفیوژ بازیابی کرد، با دی اتیل اتر شستشو داده و در واکنش استری شدن بعدی بکار گرفت.



شما تیک ۲. (a) ساختار چند وجهی از نوع کگینی فسفومولیبدیک اسید [۳۲] (b) رنگ زرد خردلی کامپوزیت سنتز شده، PMA@MIL-53(Fe).

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی کاتالیزور فسفومولیبدیک اسید کپسوله شده در چارچوب آلی-فلزی MIL-53(Fe)

به منظور تأیید کپسوله شدن ترکیب PMA در ساختار چارچوب MIL-53(Fe) با استفاده از امواج فراصوت، ساختار نانوکامپوزیت ساخته شده با استفاده از تکنیک های مختلفی چون XRD, FT-IR, EDX, TGA, BET, SEM و ICP مورد بررسی قرار گرفت.

طیف FT-IR فسفومولیبدیک اسید، ۴،۱-بنزن دی کربوکسیلیک اسید، MIL-53(Fe)، PMA@MIL-53(Fe)، در شکل ۱ نشان داده شده است. به احتمال زیاد، پیک های جذبی قوی در ناحیه 1391 cm^{-1} و 1601 cm^{-1} برای MIL-53(Fe) به ترتیب به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه کربونیل [O-C-O] (ν_{sym} & ν_{asym} (CO₂)) مربوط باشند. پیک جذبی ناحیه 3428 cm^{-1} باید به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل OH- نسبت داد. پیک جذبی ارتعاش کششی گروه پل هیدروکسی (Fe-O(H)-Fe) در ناحیه 822 cm^{-1} ظاهر شده است. پیک مربوط به ارتعاشات خمشی C-H- حلقه بنزنی در ناحیه 780 cm^{-1} است. با مقایسه طیف FT-IR، MIL-53(Fe)، PMA@MIL-53(Fe)، چهار پیک اضافی مربوط به ساختار کگینی PMA در نواحی 777 cm^{-1} و $876, 938, 1114\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می گردند. این پیک ها به ترتیب به ارتعاشات در ساختار PMA، ارتعاش کششی متقارن P-O در مرکز چهاروجهی PO₄، ارتعاش کششی متقارن Mo=O در ساختار هشت وجهی MoO₆، ارتعاش کششی متقارن پل مولیبدن-اکسیژن اشتراک گو سه-مولیبدن (Mo-O_c-Mo)، ارتعاش کششی متقارن پل

^۱Corner-sharing oxygen

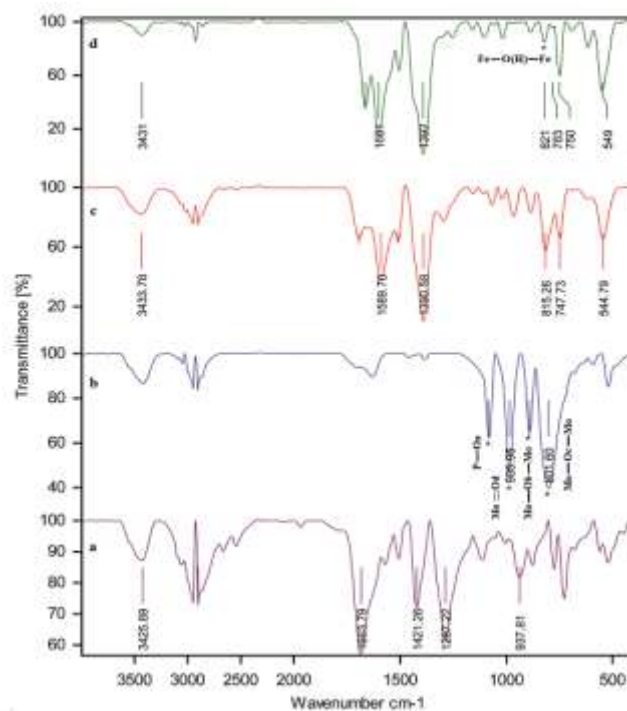
مولیبدن-اکسیژن اشتراک لبه^l-مولیبدن (Mo-Oe-Mo)، اختصاص داده می شوند (شما ۲). تغییر مکان جزئی در پیکها، در مقایسه با ساختار ترکیب هتروپلی اسید مشاهده شده است. این تغییر بیانگر اثر محصور POM در داخل جامد متخلخل است. اثر محصور در اکسیدهای فلزی واسطه و نانو ذرات نیمه هادی می تواند وجود داشته باشد. اثر محصور دلیلی برای اثبات برهمکنش قوی بین واحد کگینی و بستر MIL-53(Fe) می باشد. این مشاهدات بیانگر آن کپسوله شدن موفق PMA در ساختار MIL-53(Fe) است. لازم به ذکر است به احتمال قوی شواهد تجربی بیشتری برای روشن شدن جنبه های مختلف اثر محصور در آینده ارائه خواهد شد [۱۱، ۲۰ و ۳۳].

در شکل ۲ الگوهای XRD جسم PMA، MOF و نمونه کامپوزیت سنتز شده PMA@MIL-53(Fe) نشان داده شده است. الگو XRD کامپوزیت نشان دهنده حضور قله های شاخص MIL-53(Fe) در نمونه کامپوزیت است. شدت پیکهای شاخص پراش MOF و کامپوزیت سنتز شده، بیانگر بلورینگی بالای آنها است. الگوهای XRD جسم PMA و PMA@MIL-53(Fe) با همدیگر مقایسه شدند. در الگوی پراش اشعه X مربوط به PMA، پیکهای مشخصی در مقادیر ۳۰/۹۸، ۳۱/۸۸، ۴۰/۴۰، ۳۶/۵۸، ۲۶/۶۳، ۲۰/۱۵/۳۷ ظاهر شده است، از آنجا که هیچ یک از این قله های پراش مربوط به PMA را نمی توان برای PMA@MIL-53(Fe) مشاهده کرد، بنابراین می توان نتیجه گرفت که کلاستر PMA عمدتاً^a در حفره های MOF قرار گرفته اند. برای تاکید بر اثبات حضور PMA در محصولات کامپوزیتی، مولیبدن (Mo) بوسیله ICP مورد سنجش قرار گرفت (جدول ۳). میانگین مقادیر PMA در تمام نمونه های کامپوزیت، PMA@MIL-53(Fe) با داده های محاسبه شده نظری آنها در جدول ۱ مطابقت دارند [۱۱ و ۳۴].

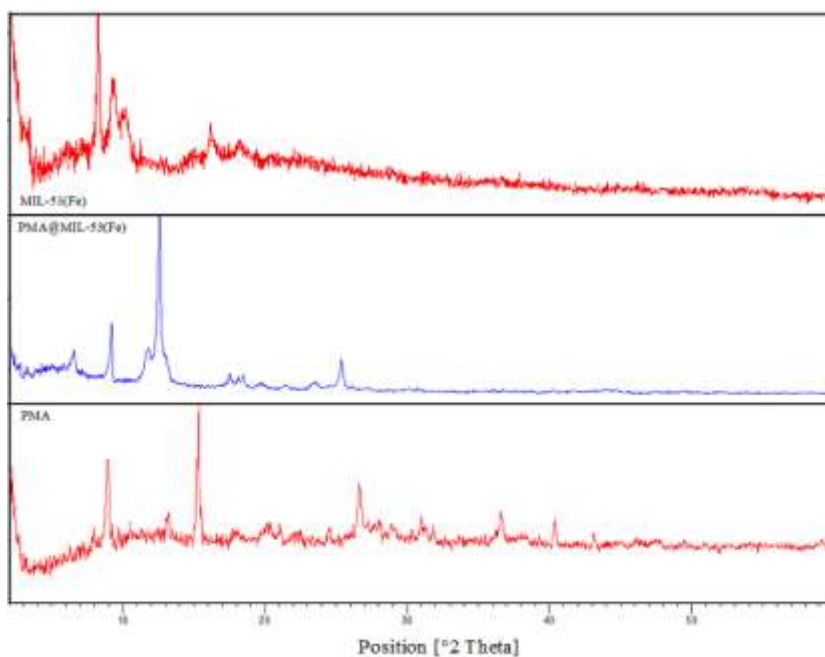
مورفولوژی و اندازه ذرات کامپوزیت و MOF توسط SEM، در شکل ۳ مشاهده شدند. شکل ۳b، یک تصویر SEM با بزرگنمایی ۵ میکرومتر از نمونه PMA@MIL-53(Fe) است. واضح است که PMA@MIL-53(Fe) از ذرات کوچک تتراهدرال تشکیل شده است. علاوه بر این هیچگونه پراکندگی خاصی برای کلاستر PMA را نمی توان در تصویر نانو کامپوزیت سنتز شده مشاهده کرد. این مشاهده بیانگر محصور شدن کلاسترهای PMA در PMA@MIL-53(Fe) است. لازم به ذکر است که بخش غیر قابل اغمازی از مورفولوژی سطح کامپوزیت سنتز شده ناهمگون است که ممکن است به دلیل وجود PMA روی سطح MIL-53(Fe) باشد. برای بررسی تجزیه و تحلیل عنصری کامپوزیت نانو ساختار از آنالیز EDX استفاده شده، که نتایج آنها در جدول ۲ ارائه گردیده است. این طیف وجود عناصر شیمیایی اصلی Mo, Fe, O, C در این نانو ساختار اثبات می کند.

تجزیه و تحلیل منحنی های آنالیز توزین حرارتی (TGA) برای آزمایش پایداری مواد تهیه شده، استفاده شد (شکل ۴). در مرحله اول (> ۲۰۰ °C) کاهش وزن ناچیز (۲/۶۰%) به دلیل تبخیر حلالی است، که به طور فیزیکی جذب شده و یا در حفرات MIL-53(Fe) قرار گرفته اند.

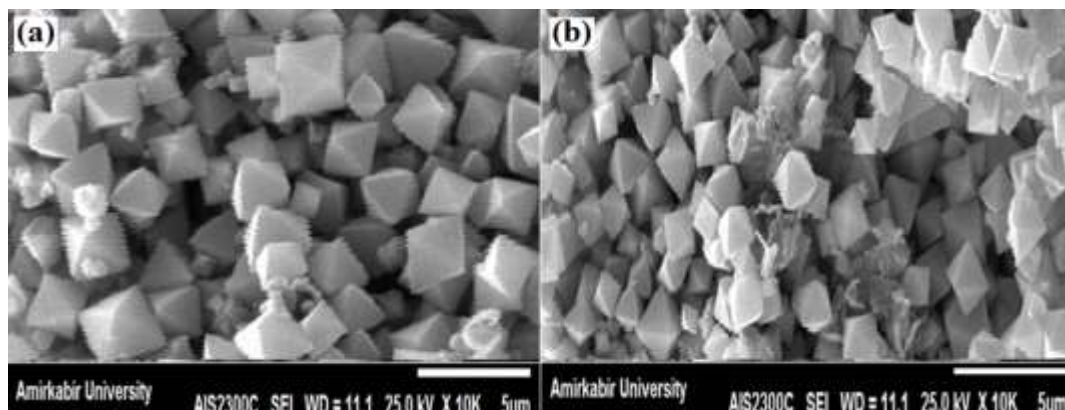
^kEdge-sharing oxygen



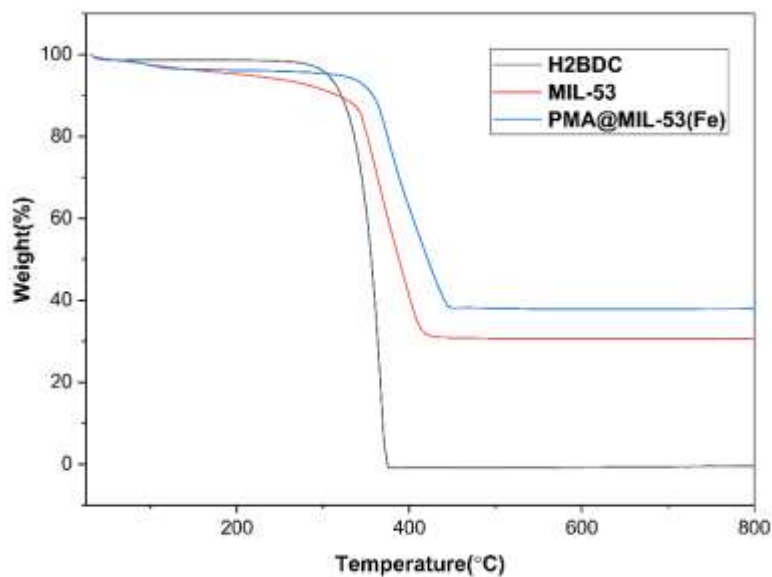
شکل (۱): طیف FT-IR مربوط به (a): ترفتالیک اسید، (b): PMA، (c): MIL-53(Fe) و (d): PMA@MIL-53(Fe)



شکل (۲): طیف XRD مربوط به PMA، MIL-53(Fe) و PMA@MIL-53(Fe)



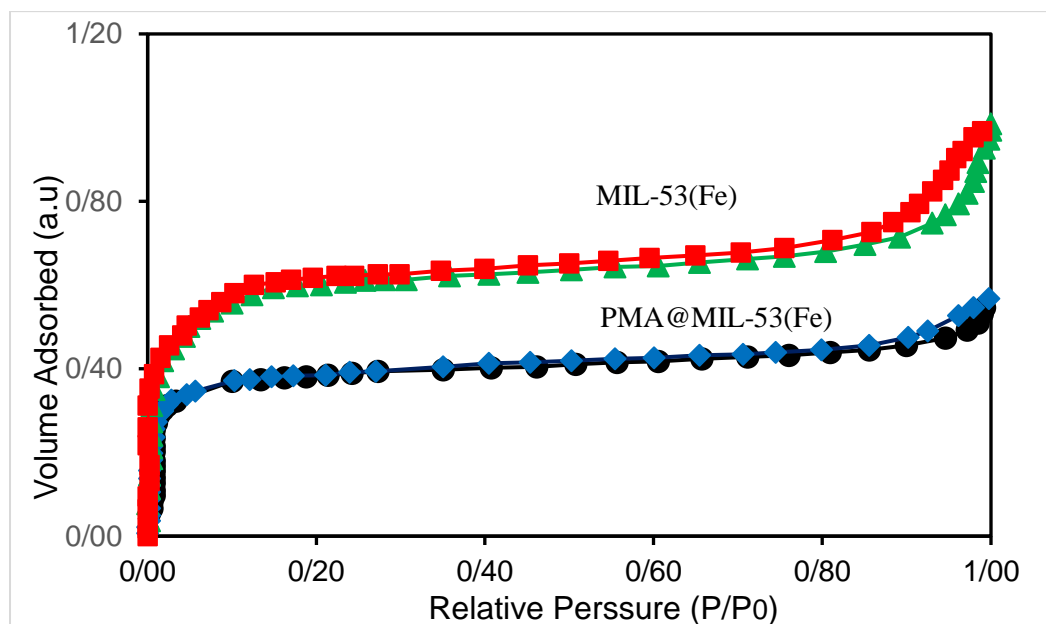
شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای (a): MIL-53(Fe) و (b): PMA@MIL-53(Fe)



شکل (۴): نمودار آنالیز حرارتی مربوط به H₂BDC و MIL-53(Fe) و PMA@MIL-53(Fe)

جدول ۲- درصد وزنی عناصر MIL-53(Fe) و PMA@MIL-53(Fe)

PMA@MIL-53(Fe)	MIL-53(Fe)	عنصر
۱۶/۹	۱۳/۱	Fe
۰/۶	—	Mo
۳۳/۲	۳۳/۱	O
۴۹/۴	۵۲/۲	C



شکل (۵): منحنی‌های همدمای جذب/واجذب نیتروژن MIL-53(Fe) و PMA@MIL-53(Fe)

جدول ۳- مقدار واقعی PMA بارگذاری شده (%) در نمونه‌های کامپوزیت

کامپوزیت	*مقدار مولیبدن (ppm)	**مقدار واقعی PMA بارگذاری شده (%)
PMA (10 wt.%) @MIL-53(Fe)	۶۱۳۰۷	۹/۷۲
PMA (20 wt.%) @MIL-53(Fe)	۱۲۲۱۷۶	۱۹/۳۷
PMA (25 wt.%) @MIL-53(Fe)	۱۵۱۵۱۲	۲۴/۰۲
PMA (30 wt.%) @MIL-53(Fe)	۱۷۶۹۹۰	۲۸/۰۶
PMA (35 wt.%) @MIL-53(Fe)	۱۹۷۱۷۳	۳۱/۲۶
PMA (40 wt.%) @MIL-53(Fe)	۲۱۳۱۷۳	۳۳/۸۴

* روش تهیه نمونه‌های کامپوزیت برای آزمون آنالیز پلاسمای جفت شده القایی: ۵ میلی گرم از PMA@MIL-53(Fe) در ۲ میلی لیتر محلول آبی اسیدنیتریک ۶۵٪ حل شد. بعد به مدت ۲ ساعت، تحت تابش امواج مایکروویو قرار گرفت. سپس نمونه تا حجم ۱۰ میلی لیتر با آب دی‌یونیزه رقیق گردید.

** به منظور محاسبه مقدار واقعی PMA بارگذاری شده (%) در کامپوزیت، مقدار مولیبدن (ppm) که از طریق آزمون آنالیز پلاسمای جفت شده القایی بدست آمده، به ۶۳/۰۷۵ تقسیم و در ۱۰۰ ضرب گردید. (مقدار Mo در $H_3PMO_{12}O_{40}$ معادل ۶۳/۰۷۵ wt. %).

با افزایش دما تا $420^\circ C$ ساختار PMA@MIL-53(Fe) حفظ می‌شود. تخریب ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، مولکول‌های لینکر آلی (H_2BDC)، در دمای $398-422^\circ C$ برای MIL-53(Fe) و $431-450^\circ C$ برای PMA@MIL-53(Fe)، رخ می‌دهد. با مقایسه طیف TGA مربوط به MOF عاری و نمونه کامپوزیت، به خوبی مشخص است که کاهش وزن مربوطه PMA@MIL-53(Fe) به میزان ۷/۷۵% کمتر از MIL-53(Fe) است. سپس هیچ کاهش وزن اضافی از کامپوزیت تهیه شده در دمای $450^\circ C >$ مشاهده نشد. احتمالاً به دلیل پایداری حرارتی بالا در ساختار کگینی، شبیه به سایر کاتالیزورهای جامد مبتنی بر هتروپلی‌اسیدها است. مجموعه این مشاهدات نشان می‌دهد که هتروپلی‌اسید در حفرات چارچوب قرار گرفته است.

همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، جذب N_2 نمونه‌های MIL-53 (Fe) و PMA@MIL-53 (Fe) نشان‌دهنده ایزوترم های جذب نوع (II) است. کل ظرفیت جذب کامپوزیت حدوداً $360 \text{ cm}^3/\text{g}$ است، که بسیار بالاتر از MOF باکره (حدود cm^3/g ۵۰) است. نتایج بدست‌آمده از BET نشان‌داد که حجم منافذ از 0.08 به $0.068 \text{ cm}^3/\text{g}$ و مساحت سطح از $17/39$ به $16/78$ کاهش یافته است، که ممکن است با پر کردن منافذ چارچوب آلی-فلزی، MOF، توسط مولکول‌های PMA توضیح داده شود.

۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری کامپوزیت سنتز شده در فرایند تولید بیودیزل

فعالیت کاتالیزوری نمونه‌های کامپوزیت تهیه شده با واکنش استری شدن اسیداولئیک به کمک امواج فراصوت مورد ارزیابی قرار گرفت. فرایند تولید بیودیزل با کمک اولتراسوند با استفاده از آزمایشات کنترل شده، بهینه شد. و نتایج به دست‌آمده در جدول ۱ نشان داده شده است.

به منظور درک اثر زمان واکنش بر بازده کاتالیزوری، آزمایش‌های کنترل در زمان‌های مختلف (۵ تا ۲۵ دقیقه) انجام شد. نتایج به دست‌آمده نشان داد که بازده واکنش با افزایش زمان، افزایش می‌یابد (شکل ۶). امواج فراصوت را می‌توان به عنوان یک ابزار کارآمد برای کاهش زمان واکنش در این سیستم کاتالیزوری استفاده کرد. با توجه به نتیجه، زمان بهینه، برای این واکنش ۲۰ دقیقه است (جدول ۱).

تأثیر مقدار PMA@MIL-53(Fe) بر تولید بیودیزل با مقادیر مختلف کاتالیزور (در محدوده ۱۰۰-۲۰۰ میلی‌گرم) که حاوی ۳۵ درصد وزنی PMA بود با اتاتول ارزیابی شد (جدول ۱). نتایج به دست‌آمده نشان داد که بارگذاری کاتالیزور به مقدار بیش از ۳۵ درصد وزنی، سبب می‌شود که بازده واکنش کاهش یابد (مدخل ۷ جدول ۱). این مشاهده ممکن است به دلیل کاهش کل سطح جذب در دسترس، برای مواد جاذب، ناشی از همپوشانی مکان‌های فعال باشد. با توجه به این نتایج، ۱۵۰ میلی‌گرم کامپوزیت به عنوان مقدار بهینه کاتالیزور انتخاب شد (شکل ۶).

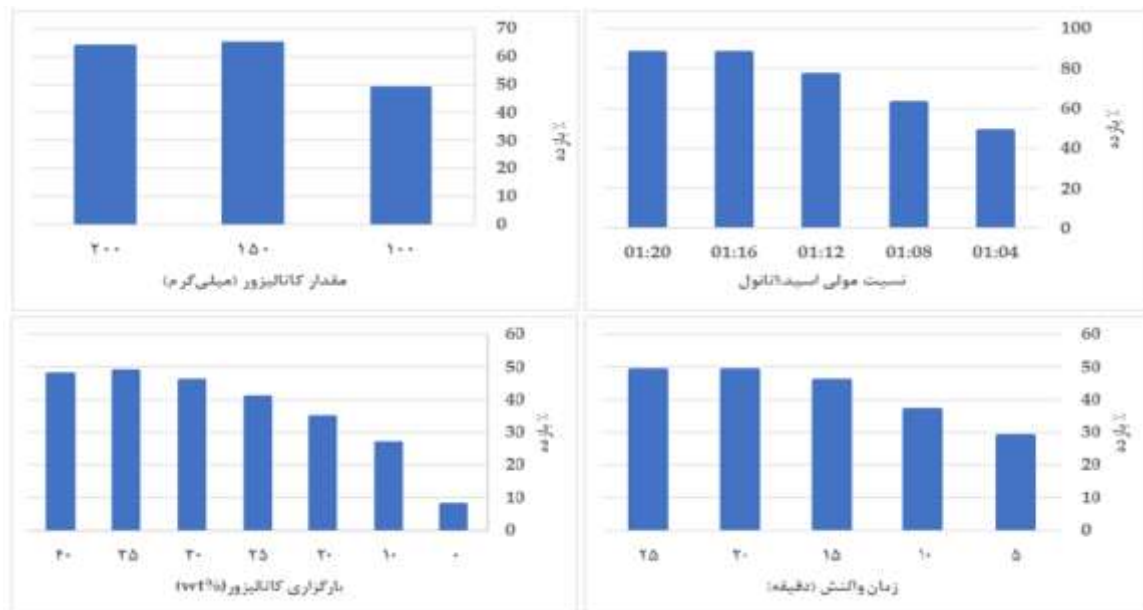
به منظور مقایسه اثر کپسوله‌سازی گونه‌های فعال بر بازده تولید بیودیزل، استری شدن اسیداولئیک با مقادیر مختلف PMA انجام شد. واکنش با چارچوب آلی-فلزی خالی و کامپوزیت سنتز شده با مقادیر مختلف PMA در شرایط بهینه، که در مرحله قبل به دست آمده، انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که استری شدن با چارچوب آلی-فلزی خالی، پایین‌ترین مقدار بازده را به همراه دارد. داده‌های آزمایش نشان داد که: (۱) افزایش مقدار PMA منجر به افزایش سرعت تبدیل اسیداولئیک به بیودیزل می‌شود. (۲) فرآیند تولید بیودیزل انجام شده با ۳۵ درصد وزنی PMA بهترین نتیجه را به همراه دارد. (۳) مقدار اضافی PMA منجر به بهبود پیشرفت واکنش نمی‌شود. توجیه مشاهده این نتایج را می‌توان چنین بیان نمود: با افزایش مقدار PMA، غلظت مکان‌های اسیدی قوی و فعال افزایش می‌یابد، که یکی از مهمترین ویژگی‌های کاتالیزورهای اسیدی جامد ایده‌آل می‌باشد. لازم به ذکر است، در

¹ Brunauer Emmett-Teller

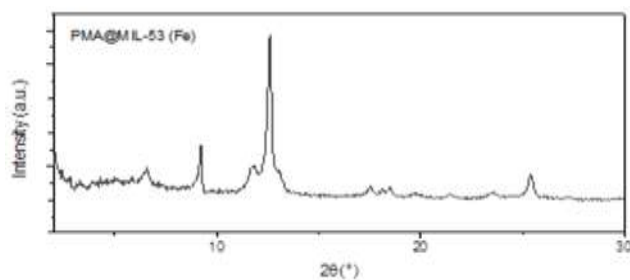
استریفیکاسیون ناهمگن، با افزایش میزان بارگیری کاتالیزور، تعداد ذرات کاتالیزور و مکان‌های فعال افزایش یافته، از اینرو دسترس پذیری اولئیک اسید و اتانول به سطح کاتالیزور افزایش می‌یابد. افزایش بیشتر بارگذاری کاتالیزور فراتر از مقدار بهینه، به دلیل کاهش فضای مؤثر بین مولکول‌های اولئیک‌اسید و الکل باعث کاهش راندمان یا اثر ناچیز در تبدیل بیودیزل خواهد شد. به عبارت دیگر این نتایج را می‌توان به پوشیده شدن مکان‌های فعال با کاتالیزور مازاد در نظر گرفت. داده‌ها نشان داد که بهترین عملکرد با ۱۵۰ میلی‌گرم کاتالیزور با ۳۵ درصد وزنی PMA به دست آمد (جدول ۱). بر اساس نتایج، PMA نقش اصلی را در فرآیند استری شدن ایفا کرد. با این حال، همپوشانی مکان‌های فعال توسط مقادیر اضافی PMA منجر به کاهش سطح کل در دسترس برای واکنش دهنده‌ها می‌شود (شکل ۶).

تأثیر مقدار الکل نیز با استفاده از نسبت‌های مختلف مولی اسید اولئیک/اتانول مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱). با توجه به نتایج، تولید بیودیزل بهترین بازده کاتالیزوری زمانی بدست آمد که نسبت مولی اولئیک اسید/اتانول ۱:۱۶ استفاده شد. استری شدن اسیدهای چرب یک واکنش برگشت پذیر است که مقدار اضافی اتانول می‌تواند ثابت تعادل را افزایش دهد که باعث افزایش بازده واکنش می‌شود. با این حال، رقیق کردن محیط واکنش با مقدار بیش از حد الکل منجر به تأثیر نامطلوب بر بازده واکنش شد (شکل ۶).

فاز کاتالیزور به شدت بر روی نسبت مولی مناسب و بهینه اتانول به اولئیک‌اسید تأثیر می‌گذارد. با مطالعه نتایج حاصل از گزارشات چندین گروه از محققین (جدول ۴)، مشاهده می‌گردد، که کاتالیزورهای ناهمگن نسبت به کاتالیزورهای همگن نیاز به نسبت مولی نسبتاً بیشتری دارند. زیرا کاتالیزورهای ناهمگن به دلیل محدودیت انتقال جرم از سرعت کمتری نسبت به کاتالیزور همگن برخوردار است. بالاترین نسبت مولی بهینه گزارش شده برای کاتالیزورهای همگن و ناهمگن، به ترتیب برابر ۱۲:۱ و ۱۶:۱ است. نسبت مولی بهینه اتانول به اولئیک اسید برای PMA@MIL-53 (Fe) در این مطالعه، برابر ۱۶:۱ است. این مشاهده با آنچه که در رابطه با کاتالیزورهای ناهمگن تا بحال گزارش شده است، کاملاً مطابقت دارد (جدول ۴). در این تحقیق، فرآیند استری شدن در توان‌های مختلف تابش اولتراسونیک (۵۰ تا ۱۵۰ وات) انجام شد، نتایج نشان داد که توان خروجی به‌طور معنی‌داری بر تبدیل روغن تأثیر ندارد (جدول ۱). هنگامی که توان خروجی حمام فراصوت افزایش یافت، متعاقباً تعداد حباب‌های کاپیتاسیون فعال افزایش می‌یابد و شوک امواج به شدت در مایع منبسط می‌شوند. حرکت قوی ایجاد شده توسط حباب در حال فروپاشی منجر به کاهش اندازه ذرات و شکستن آگلومرها می‌شود. این تغییر می‌تواند انتقال جرم در سطح کاتالیزور را در طی واکنش استری شدن بهبود بخشد.



شکل (۶): اثرات پارامترهای مختلف: مقدار کاتالیزور، نسبت مولی اسید:اتانول، بارگذاری کاتالیزور و زمان واکنش، بر روی بازدهی کاتالیزور در فرایند تولید بیودیزل.



شکل (۷): طیف XRD مربوط به PMA@MIL-53(Fe) بعد از ۵ بار بازیافت

جدول ۴: میزان تولید بیودیزل در شرایط بهینه با استفاده از کاتالیزورهای مختلف اسید ایزوآمکن و ناهمکن

مرجع	راندمان (%)	زمان (دقیقه)	نوع الکترولیت	نسبت مولی بهینه	دما (کلوین)	میزان بارگذاری کاتالیزور (درصد وزنی /)	نوع کاتالیزور	ماده اولیه	فرکانس (کیلوهرتز)	نوع راکتور فراصوت	مدت زمان (کیلوهرتز)
کار حاضر	۹۷	۲۰	اتانول	۱:۱۶	دمای اتاق	۲۵	PMA-MOF	اولئیک اسید	۳۷	امواج غیر مستقیم فراصوت	۳۷
[۱۱]	۹۶	۱۵	اتانول	۱:۱۶	دمای اتاق	۳۰	PTA-MOF	اولئیک اسید	۳۷	امواج غیر مستقیم فراصوت	۳۷
[۱۱]	۹۸	۱۵	پوتانول	۱:۱۶	دمای اتاق	۳۰	PTA-MOF	اولئیک اسید	۳۷	امواج غیرمستقیم فراصوت	۳۷
[۳۵]	۹۲	۹۰	متانول	۱:۶	۳۲۳	۳	K ₃ PO ₄	WCO ^۱	۲۲	امواج مستقیم فراصوت	۲۲
[۳۶]	۹۳/۵	۳۰	متانول	۱:۹	۳۳۳	۱	CaDG	WCO	۲۲	امواج مستقیم فراصوت	۲۲
[۳۷]	۹۴/۱	۱۲۰	متانول	۱:۱۲	۳۳۳	۵	CaO	روغن کازابی ^۲	۲۰-۲۰	امواج مستقیم فراصوت	۲۰-۲۰
[۳۸]	۹۸	۶۰	متانول	۱:۱۲	۳۲۳	۱	K ₃ PO ₄	روغن چاندروفا ^۳	۲۰	امواج غیرمستقیم فراصوت	۲۰
[۳۹]	۹۰/۸	۸/۸	متانول	۱:۲۰	۳۹۰	۱/۱۵	SO ₃ H-CD	WCO	۲۵	امواج مستقیم فراصوت	۲۵
[۴۰]	۹۸	۴۵	متانول	۱:۱۲	۳۱۸	۱	NaOH	روغن سویا و کازابی ^۴	۲۰	امواج مستقیم فراصوت	۲۰
[۴۱]	۹۶/۸	۲	متانول	۱:۹	—	۱/۲۵	NaOH	WCO	۲۰	امواج مستقیم فراصوت	۲۰
[۴۲]	—	۱	متانول	۱:۷	۳۲۳	۱	KOH	WCO	۲۰	امواج مستقیم فراصوت	۲۰

¹ Waste cooking oil

² Karabi oil

³ Jatropa oil

⁴ Karanja and soybean oil

نتایج به دست آمده نشان داد که توان خروجی ۱۰۰ وات و فرکانس ۳۷ کیلوهرتز بهترین نتیجه را به دست می دهد. بنابراین، استری شدن به کمک امواج فراصوت به کمترین میزان انرژی برای تولید بیودیزل نیاز دارد. نتایج به دست آمده نشان داد که تبدیل اسید اولئیک به بیودیزل پس از ۲۰ دقیقه در شرایط بهینه محیط به ۹۷ درصد می رسد (جدول ۴). بازیافت یک کاتالیزور یک عامل بسیار مهم، برای کاربرد صنعتی و سبز بودن کاتالیزور است. قابلیت استفاده مجدد کامپوزیت PMA@MOF تهیه شده نیز

مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، تاثیر اشعه فراصوت بر پایداری نمونه‌های کامپوزیت تهیه‌شده، از نظر لیچینگ (ذشت کاتالیزور) مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها بیانگر این است که این کاتالیزور پایداری کاتالیزوری خوبی را با رفتار لیچینگ کم نشان می‌دهد. و با توجه به نتایج، کاتالیزور را می‌توان ۵ بار در طول تبدیل روغن بازیافت کرد (شکل ۷). الگوهای XRD نشان داد که ساختار کاتالیزور در طول چرخه‌های استری شدن پایدار است. تجزیه و تحلیل ICP نشان داد که تقریباً ۵ درصد وزنی PMA در طول فرآیند بازیابی شسته شده است. این نتایج نشان داد که یون‌های PMA به شبکه MIL-53 (Fe) چسبیده‌اند. برهمکنش الکترواستاتیکی بین آنیون‌های PMA و شبکه MIL-53 (Fe)، می‌تواند نقش مهمی در حفاظت از کامپوزیت در فرآیند لیچینگ داشته باشد.

۴- نتیجه گیری

این مطالعه، به تهیه و استفاده از PMA@MIL-53(Fe) به عنوان کاتالیزور ناهمگن سبز برای تولید بیودیزل پرداخته است. این یافته‌ها نشان داد که کامپوزیت تهیه‌شده، فعالیت کاتالیزوری خوبی برای تبدیل اسید اولئیک با اتانول به بیودیزل دارد. علاوه بر این، به منظور دستیابی به تبدیل حداکثر، پارامترهای مختلف واکنش استری شدن بهینه شده، و با بهینه سازی تبدیل ۹۷٪ را می‌توان به دست آورد. ساختار این کاتالیزور توسط تکنیک‌های مختلفی چون پراش اشعه ایکس، آنالیز پلاسمای القایی، طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی و آنالیز توزین حرارتی شناسایی شد. مدارک و شواهد علمی حاصله از این تکنیک‌ها، کسوله شدن موفقیت‌آمیز هتروپلی اسید PMA را در ساختار چارچوب آلی-فلزی تایید کردند.

در این فرایند، ضمن توجه به جنبه‌های زیست‌محیطی برای تولید بیودیزل، بازیافت کاتالیزور و روش ارائه شده در کاهش هزینه عملیاتی و کاهش مصرف انرژی خیلی مؤثر است. از میان شش روش گوناگون که برای تولید بیودیزل گزارش شده است، هزینه عملیاتی روش فراصوت، به دلیل عدم نیاز به منبع حرارتی، چگالنده (کندانسور) و همزن مکانیکی یا مغناطیسی، کمتر است. کاهش این هزینه، شانس سرمایه‌گذاری را در حوزه تولید بیودیزل به روش فراصوت را، افزایش می‌دهد. در روش فراصوت انرژی کاتالیزور تولید شده، سبب مخلوط شدن مواد اولیه و ایجاد گرما می‌گردد. علاوه بر این انتقال جرم را بین فازهای مختلف در فرایند استری شدن افزایش می‌دهد [۷، ۱۵ و ۴۳-۴۶]. مصرف انرژی کل، روش فراصوت را با روش سنتی گرمایش الکتریکی گزارش شده، مقایسه گردید. دستگاه فراصوت با منبع تغذیه‌ای ۱۲۰ ولت با ۱۵ آمپر کار می‌کند. براساس معادله $P=VI$ ، ولتاژ بر حسب ولت (V) و I جریان بر حسب آمپر (A) است، توان مصرفی، P، بر حسب واحد وات (W) بدست می‌آید. میزان مصرف انرژی، E بر حسب ژول (J) از طریق رابطه $E=Pt$ ، که P توان بر حسب وات و t، زمان بر حسب ثانیه، قابل حصول است. در این مطالعه، شرایط بهینه برای تولید بیودیزل با توان خروجی ۱۰۰ وات و زمان ۲۰ دقیقه بدست آمد. با توجه به رابطه ذکر شده، برای این شرایط بهینه میزان مصرف انرژی معادل ۱۲۰ کیلوژول است. در مقایسه با روش سنتی گرمایش الکتریکی، این میزان انرژی

مورد نیاز، خیلی پایین است. زیرا آون با منبع تغذیه ۱۱۵ ولت و ۱۲ آمپر، تقریباً ۲۵۰۰ کیلوژول انرژی برای رسیدن به دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد نیاز دارد. با توان ۱/۲ کیلووات، میزان انرژی مصرفی برای یک ساعت کار آون در دمای تعیین شده، معادل ۴۳۲۰ کیلوژول می‌باشد. لازم به ذکر است، در برخی مطالعات، صرفاً برای سنتز چارچوب آلی-فلزی با روش سنتی گرمایش الکتریکی، آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ ساعت، گزارش شده است [۳۱].

همچنین این پژوهش، در واقع ارایه یک راهکار مناسب و مفید است، برای رفع چالش محدودیت استفاده از هتروپلی‌اسیدها، که سبب محدودیت کاربرد صنعتی آنها شده است. با این وجود می‌توانیم نانوکامپوزیت PMA@MIL-53(Fe)، به عنوان کاتالیزور ناهمگن سبز و دوستدار محیط زیست در تولید بیودیزل معرفی کنیم. به طور خلاصه، ما با موفقیت کامپوزیت PMA-MOF را به عنوان یک کاتالیزور جدید با روشی امکان‌پذیر ساخته‌ایم که برای تولید بیودیزل با اسیداولئیک مناسب است. استری شدن اسیداولئیک توسط اتانول با بازده بالا تحت تابش فراصوت و شرایط کاملاً ناهمگن به دست می‌آید. کامپوزیت سنتز شده، کارایی کاتالیزوری بالایی از خود نشان می‌دهد، و همچنین به راحتی از محیط واکنش جدامی شود.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه پیام نور به خاطر حمایت از این کار تحقیقاتی قدردانی خود را ابراز می‌دارند.

۶- منابع و مآخذ

- [1] Mujtaba, M.A., Muk Cho Haeng, Masjuki, H.H., Masjuki, M.A., Ong, H.C., Gul, M., Harith, M.H., Yusoff, M.N.A.M. (2020). Critical review on sesame seed oil and its methyl ester on cold flow and oxidation stability. *Energy Rep.* 6, 40-54.
- [2] Ma, F., Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 70 (1), 1-15.
- [3] Aransiola, E., Ojumu, T., Oyekola, O., Madzimbamuto, T., Ikhu-Omoregbe, D. (2014). A Review of Current Technology for Biodiesel Production: State of the Art. *Biomass Bioenergy* 61, 276-297.
- [4] Meira, M., Quintella, C.M., Ribeiro, E.M.O., Silva, H.R.G., Guimarães, A.K. (2015). Overview of the challenges in the production of biodiesel. *Biomass Conv. Bioref.* 5, 321-329.
- [5] Abbasi, S., Diwekar, U.M. (2014). Characterization and stochastic modeling of uncertainties in the biodiesel production. *Clean Technol Environ Policy* 16, 79-94.
- [6] Mohapatra, S., Das, P., Swain, D., Satapathy, S., Sahu, S.R. (2016). A review on rejuvenated techniques in biodiesel production from vegetable oils. *Int. J. Curr. Eng. Technol.* 6, 100-111.
- [7] Oh, P.P., Lau, H.L.N., Chen, J., Chong, M.F., Choo, Y.M. (2012). A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 16 (7), 5131-5145.
- [8] Vyas, A.P., Verma, J.L., Subrahmanyam, N. (2010). A review on FAME production processes. *Fuel.* 89 (1), 1-9.

- [9] Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N.A.S., Mazaheri, H. (2013). A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Energy* 104, 683-710.
- [10] Saleh, J., Tremblay, A.Y., Dubé, M.A. (2010). Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel* 89 (9), 2260-2266.
- [11] Nikseresht, A., Daniyali, A., Ali-Mohammadi, M., Afzalnia, A., Mirzaie, A. (2017). Ultrasound-assisted biodiesel production by a novel composite of Fe (III)-based MOF and phosphotungstic acid as efficient and reusable catalyst. *Ultrason. Sonochem.* 37, 203-207.
- [12] Afzalnia, A., Mirzaie, A., Nikseresht, A., Musabeygi, T. (2017). Ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of liquid fuel by phosphotungstic acid encapsulated in a interpenetrating amine-functionalized Zn (II)-based MOF as catalyst. *Ultrason. Sonochem.* 34, 713-720.
- [13] Maddikeri, G.L., Pandit, A.B., Gogate, P.R. (2012). Intensification Approaches for Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (45), 14610-14628.
- [14] D'Alessandro, B., Bidini, G., Zampilli, M., Laranci, P., Bartocci, P., Fantozzi, F. (2016). Straight and waste vegetable oil in engines: Review and experimental measurement of emissions, fuel consumption and injector fouling on a turbocharged commercial engine. *Fuel* 182, 198-209.
- [15] Tan, S.X., Lim, S., Ong, H.C., Pang, Y.L. (2019). State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. *Fuel*. 235, 886-907.
- [16] Ramachandran, K., Suganya, T., Gandhi, N.N., Renganathan, S. (2013). Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 22, 410-418.
- [17] Choudhury, R., Goswami, P.P., Malani, R.S., Moholkar, V.S. (2014). Ultrasonic biodiesel synthesis from crude *Jatropha curcas* oil with heterogeneous base catalyst: Mechanistic insight and statistical optimization. *Ultrason. Sonochem.* 21 (3), 1050-1064.
- [18] Furukawa, H., Ko, N., Go, Y.B., Aratani, N., Choi, S.B., Choi, E., Yazaydin, A.O., Snurr, R.Q., O'Keeffe, M., Kim, J., Yaghi, O.M. (2010). Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science* 329, 424-428.
- [19] Sánchez-Sánchez, M., Getachew, N., Díaz, K., Díaz-García, M., Chebude, Y., Díaz, I. (2015). Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources. *Green Chem.* 17, 1500-1509.
- [20] Nikseresht, A., Aderang, E. (2021). Encapsulation of phosphotungstic acid in the nanostructure of metal-organic framework as a heterogenous catalyst used for Fries rearrangement of *O*-acyloxy benzenes in para-situation. *J. Of Applied Chemistry* 16 (61), 25-38. in Persian.
- [21] Nikseresht, A., Ghasemi, S., Parak, S. (2018). [Cu₃(BTC)₂]: A metal-organic framework as an environment-friendly and economically catalyst for the synthesis of tacrine analogues by Friedländer reaction under conventional and ultrasound irradiation. *Polyhedron* 151, 112-117.

- [22] Ghasemi, S., Yousefi, M., Nikseresht, A., Omid, H. (2021). Covalent binding and in-situ immobilization of lipases on a flexible nanoporous material. *Process Biochem.* 102, 92-101.
- [23] Gaikwad, N.D., Gogate, P.R., (2015). Synthesis and application of carbon based heterogeneous catalysts for ultrasound assisted biodiesel production. *Green Process Synth.* 4, 17-30.
- [24] Mahmoudi, J., Lotfollahi, M. N., Haghghi Asl, A. (2014). Experimental investigation of benzene alkylation in benzene cut by propylene over ZSM-5 zeolite as catalyst. *J. Of Applied Chemistry*, 31, 19-30, in Persian.
- [25] Hossaini, Z., Shafaei, F., Sheikholeslami-Farahani, F., Ghasemi, N. (2020). Fe₃O₄-magnetic nanoparticles from essential oil of Orange peel catalyzed Green synthesis of pyridine derivatives: study of antioxidant activity of some synthesized compounds. *J. Of Applied Chemistry*, 54, 243-256, in Persian.
- [26] Haghghi Asl, A., Ahmadpour, A., Fallah, N. (2017). Synthesis of Nano N-TiO₂ for modeling of petrochemical industries spent caustic wastewater photocatalytic treatment in visible light using DOE method. *J. Of Applied Chemistry*, 42, 253-286, in Persian.
- [27] Veisi, H., Nikseresht, A., Ahmadi, N., Khosravi, K., Saeidifar, F. (2019). Suzuki–Miyaura reaction by heterogeneously supported Pd nanoparticles on thio-modified multi walled carbon nanotubes as efficient nanocatalyst. *Polyhedron*, 162, 240-244.
- [28] Veisi, H., Nikseresht, A., Mohammadi, S., Hemmati, S. (2018). Facile in-situ synthesis and deposition of monodisperse palladium nanoparticles on polydopamine-functionalized silica gel as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for aerobic oxidation of alcohols. *Chinese J. Catal.* 39, 1044-1050.
- [29] Lotfi, S., Nikseresht, A., Rahimi, N. (2019). Synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂/isoniazid/Cu (II) magnetic nanocatalyst as a recyclable catalyst for a highly efficient preparation of quinolines in moderate conditions. *Polyhedron*, 173, 114148.
- [30] Veisi, H., Nikseresht, A., Rostami, A., Hemmati, S. (2019) Fe₃O₄@PEG core/shell nanoparticles as magnetic nanocatalyst for acetylation of amines and alcohols using ultrasound irradiations under solvent-free conditions. *Res. Chem. Intermed.* 45, 507-520.
- [31] Gordon, J., Kazemian, H., Rohani, S. (2012). Rapid and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwave irradiation. *Micropor. Mesopor. Mat.* 162, 36-43.
- [32] Jing, X., Li, Z., Lu, B., Han, Y., Chi, Y., Hu, C. (2020). Assembly of polyoxometalate with graphene foam as a compressible monolithic catalyst for biodiesel production. *APPL. CATAL. A-GEN.* 598, 117613.
- [33] Masoumi, S., Farshchi Tabrizi, F., Sardarian, A. R. (2020). Efficient tetracycline hydrochloride removal by encapsulated phosphotungstic acid (PTA) in MIL-53 (Fe): Optimizing the content of PTA and recycling study. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 103601.

- [34] Zhang, Q., Yue, C., Pu, Q., Yang, T., Wu, Z., Zhang, Y. (2019). Facile Synthesis of Ferric-Modified Phosphomolybdic Acid Composite Catalysts for Biodiesel Production with Response Surface Optimization. *ACS Omega*. 4, 9041-9048.
- [35] Pukale, D.D., Maddikeri, G.L., Gogate, P.R., Pandit, A.B., Pratap, A.P. (2015). Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst. *Ultrason. Sonochem.* 22, 278-286.
- [36] Gupta, A.R., Yadav, S.V., Rathod, V.K. (2015). Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound. *Fuel* 158, 800-806.
- [37] Yadav, A.K., Khan, M.E., Pal, A., Singh, B. (2018). Ultrasonic-assisted optimization of biodiesel production from Karabi oil using heterogeneous catalyst. *Biofuels*, 1, 101-112.
- [38] Jogi, R., Murthy, Y.S., Satyanarayana, M., Rao, T.N., Javed, S. (2016) Biodiesel production from degummed *Jatropha curcas* oil using constant-temperature ultrasonic water bath. *Energy Sources Part A* 38, 2610-2616.
- [39] Maneechakr, P., Samerjit, J., Karnjanakom, S. (2015). Ultrasonic-assisted biodiesel production from waste cooking oil over novel sulfonic functionalized carbon spheres derived from cyclodextrin *via* one-step: a way to produce biodiesel at short reaction time. *RSC Adv.* 5, 55252-55261.
- [40] Parida, S., Sahu, D.K., Misra, P.K. (2016). A rapid ultrasound-assisted production of biodiesel from a mixture of Karanj and soybean oil. *Energy Sources Part A* 38, 1110-1116.
- [41] Martinez-Guerra, E., Gude, V.G. (2015). Continuous and pulse sonication effects on transesterification of used vegetable oil. *Energy Convers. Manage.* 96, 268-276.
- [42] Khosravi, E., Shariati, A., Nikou, M.R.K. (2016). Instant biodiesel production from waste cooking oil under industrial ultrasonic irradiation. *Int J Oil Gas Coal Technol.* 11, 308-317.
- [43] Kiss, A.A. (2009). Novel process for biodiesel by reactive absorption. *Sep. Purif. Technol.* 69, 280-287.
- [44] Baskar, G., Aiswarya, R. (2016). Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 57, 496-504.
- [45] Parak, S., Nikseresht, A., Alikarami, M., Ghasemi, S. (2022). RSM optimization of biodiesel production by a novel composite of Fe (III)-based MOF and phosphomolybdic acid. *Res Chem Intermed.* 48, 3773-3793.
- [46] Nikseresht, A., Mirzaei, N., Masoumi, S., Azizi, H.R. (2022). Response Surface Methodology Optimization of Friedel–Crafts Acylation Using Phosphotungstic Acid Encapsulation in a Flexible Nanoporous Material. *ACS Mater. Au* 3, 123-131.