

بررسی و بهینه‌سازی تولید بایودیزل در حضور نانوساختار چارچوب ایمیدازولی زئولیتی ۸- (ZIF-8) با روش سطح پاسخ

عارفه معتمد سبزواری^۱، سیمین امام وردی^۲، مهدی نیکنام شاه‌رک^{۳*} و محبوبه قهرمانی نژاد^{۴*}

- ۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران
- ۲- کارشناسی مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران
- ۳- استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران
- ۴- دکترای تخصصی شیمی آلی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۸، بازنگری: شهریور ۱۳۹۸، پذیرش: مهر ۱۳۹۸

چکیده: در سال‌های اخیر، یافتن یک سوخت جایگزین به دلیل محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی، افزایش قیمت نفت‌خام و اهمیت نشر گازهای گلخانه‌ای بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین، تلاش برای کشف و بهره‌برداری از سوخت‌های سبز به‌طور پیوسته افزایش یافته است. بایودیزل از مهم‌ترین اعضای این خانواده از سوخت‌ها است. در این پژوهش، فرایند استری شدن تولید بایودیزل برای نخستین بار با نانوساختار چارچوب ایمیدازولی زئولیتی ۸- (ZIF-8) تهیه شده با روش سبزی، صنعتی و سازگار با محیط زیست، مورد بررسی قرار گرفت. چارچوب مذکور (ZIF-8) که زیرمجموعه‌ای از خانواده بزرگ چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) است به دلیل پایداری گرمایی و شیمیایی بالا و سطح تماس بسیار بالا به‌عنوان کاتالیست ناهمگن در فرایند تولید بایودیزل انتخاب شد. شرایط عملیاتی شامل زمان، دمای واکنش و نسبت مولی الکل به اسید چرب مربوط به تولید بایودیزل با روش سطح پاسخ بهینه شد. تحت شرایط بهینه واکنش یعنی دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، زمان حدود ۷۰ دقیقه، مقدار ۰.۰۵ گرم از نانوکاتالیست ZIF-8 و کمترین مقدار ممکن نسبت مولی الکل به اسید چرب: ۱۵ به ۱، بیشترین بازده تولید بایودیزل ۵۷٪ به‌دست آمد. همچنین، مقدار انرژی فعال‌سازی در حضور کاتالیست مورد نظر، ۶۳۷۵ کیلوژول بر مول محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: چارچوب ایمیدازولی زئولیتی، تهیه سبزی، بایودیزل، طراحی آزمایش‌ها

مقدمه

می‌یابد و پیش‌بینی می‌شود، در ۵۰ سال آینده ذخایر این سوخت‌ها تمام و تخریب محیط‌زیست به علت انتشار گازهای گلخانه‌ای به‌طور چشمگیری موجب بروز مشکل می‌شود [۲]. به دلیل اینکه قسمت اعظم آلاینده‌ها ناشی از ترکیباتی مانند نیتروژن، کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید و ذرات جامد معلق از گاز خروجی

به‌تازگی، به دلیل محدودیت منابع انرژی فسیلی و افزایش نگرانی‌های محیط‌زیستی، نیاز به منابع انرژی جایگزین، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱]. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که در سال ۲۰۳۰ نیاز جهان به انرژی، ۵۰ درصد نسبت به حال افزایش

این چارچوب‌ها به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی بی‌همتا مانند سطح ویژه بالا، پایداری گرمایی، انعطاف‌پذیری و آماده‌سازی آسان توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند و کاربردهای متنوعی در زمینه‌های نوری غیرخطی، ذخیره‌سازی گاز، جداسازی، حسگر و کاتالیست نشان داده شده است. با توجه به مزایای بی‌نظیر، MOFها می‌توانند به‌عنوان یک کاتالیست ناهمگن قوی یا یک حامل کاتالیست مناسب مورد استفاده قرار گیرند [۱۰]. دسته‌ای از ساختارهای MOF به نام چارچوب‌های ایمیدازولی زئولیتی که از آن‌ها با نام چارچوب‌های فلز-آلی-زئولیتی (ZIFs)^۶ نیز یاد می‌شود، شامل پیوندهای ایمیدازولیت و یون‌های فلزی هستند و از ثبات گرمایی و شیمیایی ویژه‌ای برخوردارند. در بین ساختارهای ZIF، چارچوب ایمیدازولی زئولیتی ۸- (ZIF-8) در زمینه‌های بسیاری استفاده شده است [۱۱].

چارچوب ایمیدازولی زئولیتی ۸- (ZIF-8) به‌عنوان یک گروه از نانوذرات متخلخل کاربردهایی در زمینه‌های دارورسانی [۱۵]، ذخیره‌سازی گازهایی مانند هیدروژن و کربن‌دی‌اکسید و نیز حسگرها و کاتالیست‌ها [۱۲ تا ۱۷] را شامل می‌شود. ساختار ZIF-8 در آب و محلول‌های سدیم هیدروکسید بسیار پایدار است اما در محلول‌های اسیدی به سرعت تجزیه می‌شود و نشان‌دهنده حساسیت آن به pH است که می‌تواند در توسعه سامانه‌های رهاسازی دارویی مبتنی بر ZIF کمک کند [۱۲].

افزون‌براین، ساختار ZIF-8 به‌عنوان یک اسید لوئیس، در گروه کاتالیست‌های اسیدی ناهمگن قرار می‌گیرد. یون‌ها Zn (II) بیشتر به‌عنوان محل‌های اسید لوئیس در سطح خارجی ZIF-8 واقع شده‌اند [۱۸]. ZIF-8 می‌تواند به‌عنوان کاتالیست ناهمگن برای ترانس‌استری شدن روغن‌های گیاهی [۱۹ و ۲۰]، واکنش‌های اکسایش^۸ [۲۱] و اپوکسید شدن^۹، واکنش فریدل کرافتس^{۱۰} [۲۲] و همچنین، برای افزایش عملکرد در واکنش‌های تراکمی نوونانگل^{۱۱} استفاده شود [۲۳].

در این پژوهش، با به‌کارگیری اسید و اتانول صنعتی در حضور نانوکاتالیست ZIF-8 از راه واکنش استری شدن (شکل ۱)، فرآورده

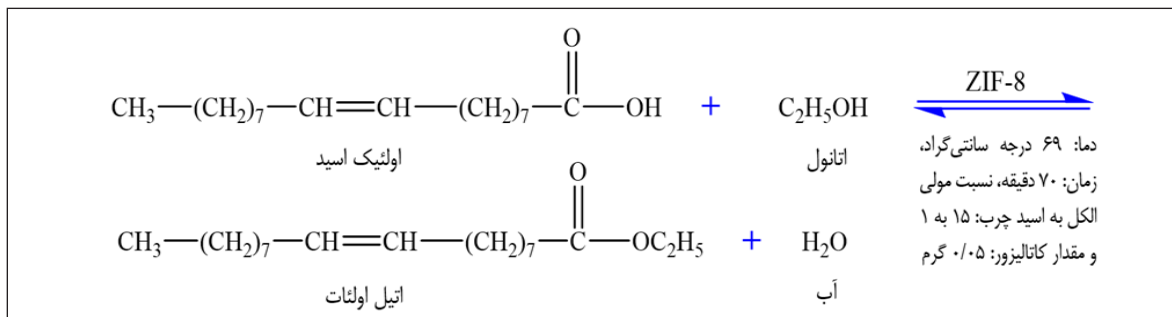
آگروز موتورهای دیزل هستند، بررسی استفاده از سوخت بایودیزل به‌عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت دیزل، بسیار مهم است [۳]. پژوهش‌های علمی در مورد بایودیزل از اواخر دهه ۷۰ و اوایل دهه ۸۰ میلادی در کشورهای آمریکا و اروپا با هدف تولید آن شروع شد. در سال ۱۹۸۸ میلادی نخستین فرآورده تجاری بایودیزل از دانه کلزا تهیه و نام بایودیزل نخستین بار در آمریکا در سال ۱۹۹۲ میلادی، توسط موسسه پژوهش‌های ملی بایودیزل به این فرآورده نهاده شد [۴]. سوخت بایودیزل منجر به انتشار کمتر گازهای آلاینده هوا مانند کربن مونوکسید، گوگرد دی‌اکسید، ذرات جامد و هیدروکربن‌ها می‌شود. به منظور تولید بایودیزل روش‌های متفاوت مانند رقیق‌سازی یا ریزنامیزه^۱، تفکافت^۲، استری شدن^۳ اسیدهای چرب و ترانس‌استری شدن^۴ روغن‌ها به‌کارگرفته می‌شود. روش‌های استری شدن و ترانس‌استری شدن به لحاظ سادگی بیشترین کاربرد را دارند و به‌عنوان بهترین روش‌ها برای تولید بایودیزل باکیفیت بالا بشمار می‌روند. استری شدن شامل واکنش یک اسیدچرب با الکل در حضور کاتالیست است ولی ترانس‌استری شدن یک واکنش شیمیایی بین تری‌گلیسریدها و الکل‌ها در حضور کاتالیست برای تولید مونواستر است. در فرایندهای استری شدن و ترانس‌استری شدن به‌طور معمول الکل‌های متانول، اتانول و پروپانول به‌کارگرفته می‌شود [۵ تا ۷]. با ترانس‌استری شدن روغن‌ها، اتم‌های اکسیژن در مولکول بایودیزل حفظ و از آن جدا نمی‌شوند. وجود مولکول اکسیژن در مولکول بایودیزل یکی از مزایای این سوخت است به‌طوری‌که به این سوخت‌ها، سوخت‌های اکسیژن‌دار نیز می‌گویند [۸].

در سال ۲۰۱۳، اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی آیوپاک^۵ اصطلاح چارچوب فلز-آلی (MOF)^۶ را تحت عنوان "یک شبکه هماهنگ با لیگاند‌های آلی حاوی حفره بالقوه" معرفی کرد [۹]. چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) گروه جدیدی از مواد متخلخل بلورین هستند که با یون‌های فلزی و پیوند لیگاند‌های آلی ساخته می‌شوند. با توجه به انواع گوناگون هر دو واحد ساختمانی، MOFهای متعدد با ساختارهای متنوع تهیه شده است.

1. Microemulsion 2. Pyrolysis 3. Esterification 4. Transesterification 5. IUPAC 6. Metal-organic frameworks
7. Zeolitic imidazolate frameworks 8. Oxidation 9. Epoxidation 10. Friedel-Crafts 11. Knoevenagel

فرایند استری شدن، جداسازی ساده و سریع آن را از مخلوط واکنش بدون نیاز به عامل خنثی کننده فراهم می‌کند. از مزایای تولید بایودیزل به کمک روش ارائه شده در این پژوهش، هزینه کم تولید بایودیزل به دلیل استفاده از واکنشگر صنعتی و سبب بودن روش تولید بایودیزل به دلیل استفاده از اتانول است.

بایودیزل تولید شد. شرایط تولید بایودیزل در مقدار ثابتی از کاتالیست با روش سطح پاسخ و نرم‌افزار طراحی آزمایش، بهینه شد. از مزایای کاتالیست ZIF-8 نسبت به سایر کاتالیست‌ها می‌توان به استفاده از واکنشگر ارزان قیمت و در دسترس، آسانی شرایط و سبب بودن روش تهیه آن، اشاره کرد. به کارگیری کاتالیست ناهمگن (جامد) در



شکل ۱ واکنش استری شدن اولئیک اسید برای تولید بایودیزل

دستگاه تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) ۱، Perkin Elmer, Pyris 1 با سل پلاتین، شیب ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و در گستره دمایی ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن، دستگاه گریزانه^۴ مدل EBA200, Germany Company (Hettich) با حداکثر سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه، ترازو دیجیتالی مدل WB-ESJ182-4, Hong Kong Company (LAB-KITS) با قابلیت سنجش وزن نمونه تا دقت ۰/۰۰۰۱ گرم، آون خلاء، برای خشک کردن نهایی نمونه‌های تهیه شده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

روش تهیه چارچوب ایمیدازولی-ژئولیتی (ZIF-8)

برای تهیه چارچوب فلز-آلی-ژئولیتی ZIF-8، ابتدا محلول حاوی ۳۹ میلی‌مول روی نیترات شش آب در حلال آمونیاک ۲۵ درصد تهیه شد. سپس، محلول حاوی ۸۰/۵ میلی‌مول ۲-متیل‌ایمیدازول در حلال اتانول به محلول اول به تدریج افزوده شد. به محض افزودن به محلول اول، رسوب سفید رنگی پدیدار شد. محلول حاوی رسوب در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت بر همزن مغناطیسی تا تکمیل شدن واکنش باقی می‌ماند. پس از

بخش تجربی

مواد

واکنشگر مورد نیاز شامل روی نیترات شش آب $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ صنعتی (۹۸ درصد) به عنوان هسته فلزی ساختار پیونددهنده، ۲-متیل‌ایمیدازول به عنوان پیونددهنده آلی ساختار و حلال‌های آمونیاک (۲۵ درصد) و اتانول (۹۸ درصد) هستند که از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. همچنین، از اولئیک اسید و اتانول صنعتی (۹۶ درصد) و سدیم هیدروکسید (مرک) و فنل‌فتالین در فرایند تولید بایودیزل استفاده شد.

دستگاه‌ها

دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، D8-ADVANCE با تابش Cu-K α (1.54178 Å)، طیف‌سنج فروسخ تبدیل فوریه (FTIR)، مدل AVATAR (Therma Nicolet Spectrometer, USA) 370، طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (^{13}C NMR) مدل BRUKER 300MHZ AVANCE III، طیف‌سنج فرابنفش مرئی UV-Vis^۲ مدل Lambda35, Perkin Elmer spectrophotometer.

1. Carbon-13 (C13) nuclear magnetic resonance 2. Ultraviolet-visible spectroscopy 3. Thermal gravimetry analysis 4. Centrifuge

تولید بایودیزل در شکل ۲ نشان داده شده است.

= درصد بازده تولید

$$[(x-y) \times M_{OA} / [x M_{OA} + y(M_{EO} - M_{OA})]] \times 100 \quad (1)$$

که در آن، x جرم محلول واکنش (برحسب گرم) بعد از گرمادهی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، y جرم اولئیک اسید (برحسب گرم) به‌دست آمده با تیتراژ شدن در حضور تیتراژ سدیم هیدروکسید ۰.۱ مولار، M_{OA} جرم مولی اولئیک اسید و M_{EO} جرم مولی اتیل‌اولئات است.

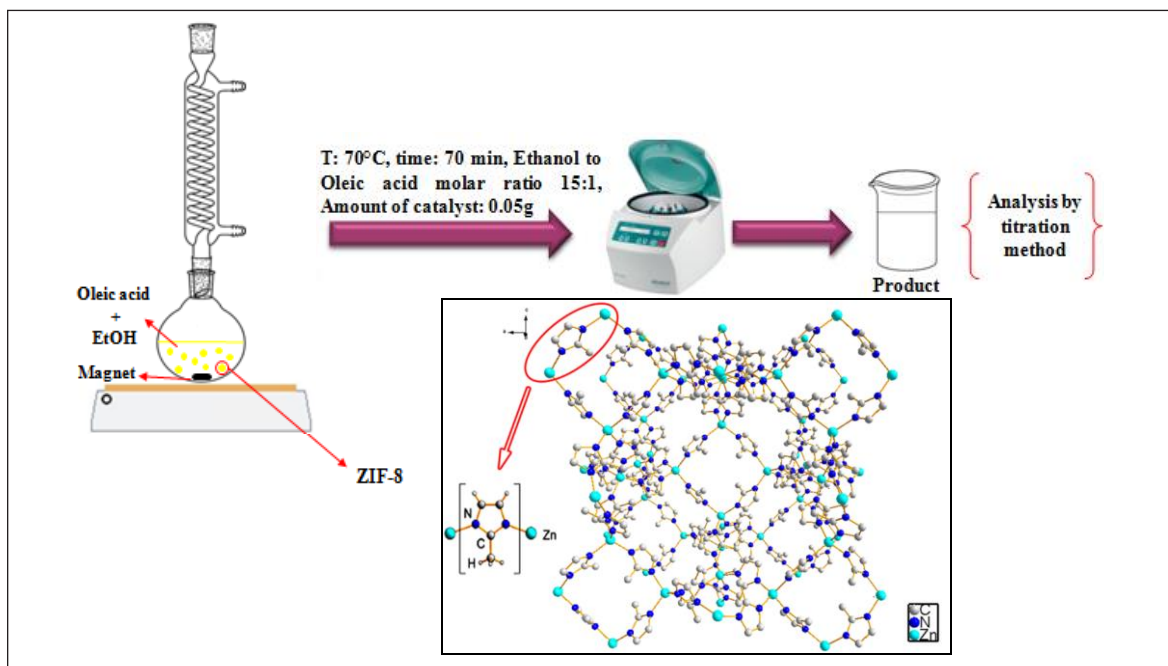
شناسایی و تعیین ساختار ZIF-8

درستی تهیه این نانوکاتالیست با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی (^{13}C -NMR)، طیف‌سنجی UV-Vis و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) بررسی شد.

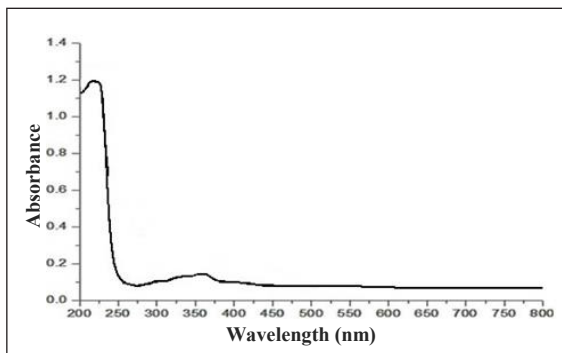
انجام واکنش، فراورده‌های سفید رنگ به‌دست آمده گریزانه و چند مرتبه با اتانول شسته شد. پودر سفید رنگ ZIF-8 پس از خشک شدن در آن خلأ به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست می‌آید [۲۴].

روش کلی فرایند تولید بایودیزل

مقادیری مشخص از اولئیک‌اسید و اتانول صنعتی در حجم معین به ۰.۵ گرم کاتالیست ZIF-8 افزوده شدند و واکنش در دمای معین تحت بازروانی قرار گرفت. پس از پایان واکنش، مقدار تولید بایودیزل با آزمون تیتراژ شدن مورد بررسی قرار گرفت. به منظور انجام این کار، در فواصل زمانی متفاوت، ۴ میلی‌لیتر از محلول واکنش پس از جداسازی کاتالیست با گریزانه، در حمام پارافین با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت. پس از تبخیر مقداری الکل و آب، محلول باقی‌مانده با سدیم هیدروکسید با غلظت ۰.۱ مولار و شناساگر فنل‌فتالین برای به‌دست آوردن بازده تولید، بایودیزل تیتراژ شد. سپس، بازده تولید بایودیزل با معادله ۱ محاسبه شد [۲۵]. طرح‌واره مراحل



شکل ۲ طرح‌واره مراحل تولید و شناسایی بایودیزل در حضور نانوکاتالیست ZIF-8



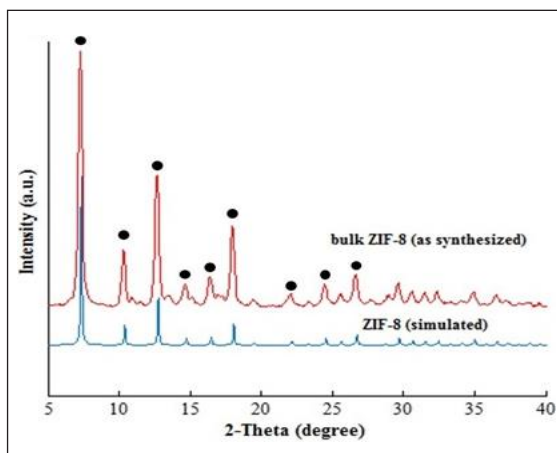
شکل ۵ طیف الکترونی (UV-Vis) نانوساختار تهیه شده ZIF-8

طراحی آزمایش و تجزیه و تحلیل آماری

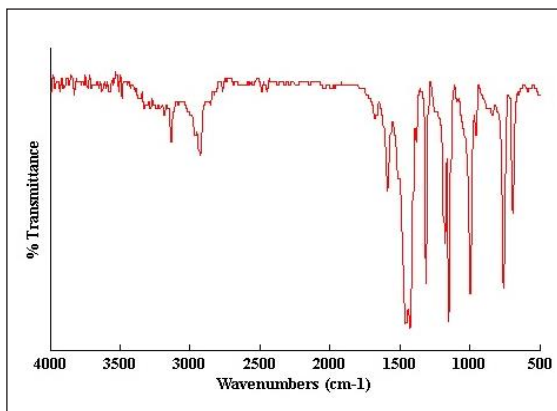
نرم افزار Design-Expert 10.0.7.1 به منظور بهینه‌سازی اثر عامل‌های استری شدن برای به دست آوردن بیشترین بازده تولید بایودیزل استفاده شد. در این پژوهش، روش سطح پاسخ (RSM) با طراحی باکس-بهدون (BBD) برای بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در تولید بایودیزل استفاده شد. روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری را شامل می‌شود که برای توسعه و بهینه‌سازی فرایندهایی کاربرد دارد که در آن‌ها سطح مورد نظر تحت تأثیر متغیرهای بسیاری قرار گرفته و هدف بهینه‌کردن پاسخ مورد نظر با کمترین تعداد آزمایش است. به عبارت دیگر، این روش به کمک نرم افزار طراحی آزمایش با روابط آماری و ریاضی پیشرفته، عامل معینی را برپایه ورودی‌های مورد نظر مدل می‌کند. به طوری که تعداد مجموعه داده‌های ورودی و خروجی در کمترین حد ممکن قرار گیرد. بنابراین، در مواردی که امکان داده‌برداری مشکل بوده یا هزینه‌بر است، به خوبی کاربرد دارد [۲۶]. در این پژوهش، هدف از بهینه‌سازی فرایند تولید بایودیزل، بیشینه‌کردن مقدار اتیل استر و در عین حال کمینه‌کردن هزینه تمام شده مربوط به نسبت مولی الکل به اسید چرب مصرفی بود. به این منظور تأثیر زمان، دمای واکنش و نسبت مولی الکل به اسید چرب در بازده تولید بایودیزل در حضور کاتالیست ZIF-8 مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر متغیرهای

نتیجه‌ها و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس ساختار ZIF-8 تهیه شده در شکل ۳ با الگوی استاندارد شبیه‌سازی شده مقایسه شده است. این مقایسه بیانگر تشکیل موفق ساختار ZIF-8 است. شکل‌های ۴، ۵ و ۶ به ترتیب طیف‌های UV-Vis، FTIR و $^{13}\text{C-NMR}$ نمونه تهیه شده را نشان می‌دهد. برای وضوح بهتر، محل پیک‌ها در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ بزرگ‌تر شده است. بررسی این طیف‌ها نیز تشکیل ساختار ZIF-8 را تأیید می‌کند.



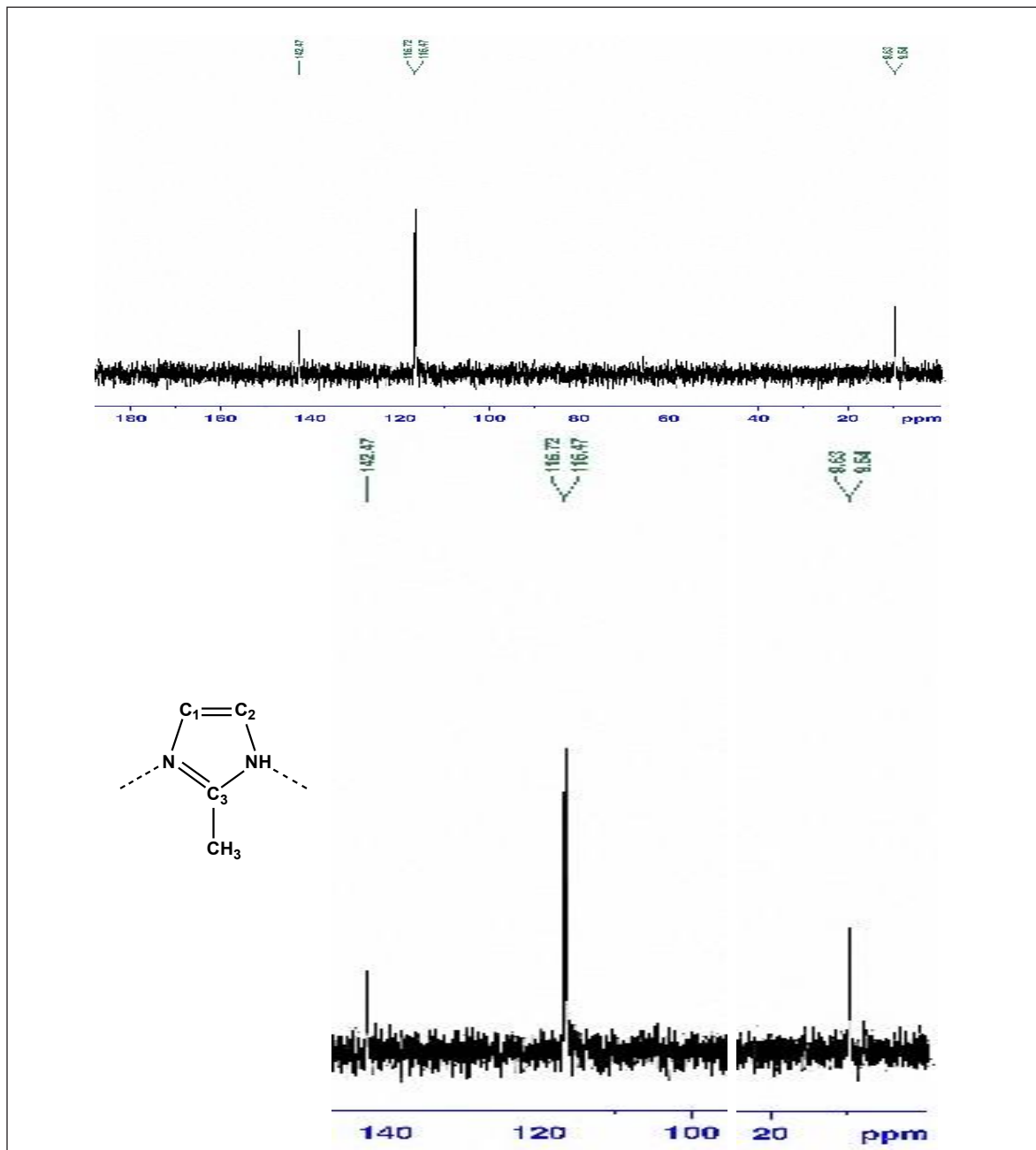
شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس ساختار ZIF-8 تهیه شده در مقایسه با الگوی استاندارد شبیه‌سازی شده



شکل ۴ طیف FTIR نمونه ZIF-8 تهیه شده

مورد بررسی قرار گرفت که این ۱۷ آزمایش با نرم‌افزار مذکور طراحی شد. همچنین، بازه تولید بایودیزل مربوط به هر کدام از آزمایش‌های انجام شده، محاسبه و در جدول ۲ گزارش شده است.

واکنش در سه سطح، بالا (+۱)، متوسط (۰) و کم (-۱) در جدول ۱ و شرایط مورد نیاز استری شدن در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. برپایه مقادیر سطوح بالا، متوسط و کم، ۱۷ آزمایش تجربی



شکل ۶ طیف ¹³C-NMR نمونه ZIF-8 تهیه شده (برای وضوح بهتر، محل پیک‌ها بزرگ‌تر شده است).

تفسیر نتایج روش سطح پاسخ برای تولید بایودیزل در حضور کاتالیست ZIF-8

برپایه جدول ۳، مقادیر P و F اهمیت متغیرها را برای این مدل نشان می‌دهند. مقدار P به‌عنوان یک ابزار برای بررسی اهمیت هر ضریب استفاده می‌شود. مقادیر P پایین و F بالاتر، نشان‌دهنده اهمیت نسبی‌ترم مربوط به آن متغیر است [۲۷]. جدول ANOVA^۱ برای مدل مربع‌های سطح پاسخ با مقدار F برابر ۶۳٫۳۰ و مقدار $p < ۰٫۰۰۰۱$ ، اهمیت و معنی‌دار بودن مدل را نشان می‌دهد.

جدول ۳ تخمینی از ضرایب دویبعدی متغیرهای مؤثر در فرایند تولید بایودیزل در حضور کاتالیست ZIF-8

عنوان	درجه آزادی	مجموع مربعات خطا	مقدار P Probe > F	مقدار F	میانگین مربعات خطا
مدل	۹	۱۵۷۹٫۲۸	< ۰٫۰۰۰۱	۶۳٫۳۰	۱۷۵٫۴۸
A°	۱	۳۷۰٫۶۰	< ۰٫۰۰۰۱	۱۳۳٫۶۹	۳۷۰٫۶۰
B**	۱	۱۱٫۸۸	< ۰٫۰۷۷۲	۴٫۲۹	۱۱٫۸۸
C***	۱	۷۰۶٫۱۳	< ۰٫۰۰۰۱	۲۵۴٫۷۲	۷۰۶٫۱۳
AB	۱	۱۵٫۱۳	۰٫۰۵۲۱	۵٫۴۶	۱۵٫۱۳
AC	۱	۵٫۲۲	۰٫۲۱۲۳	۱٫۸۸	۵٫۲۲
BC	۱	۹٫۷۰	۰٫۱۰۳۵	۳٫۵۰	۹٫۷۰
A ^۲	۱	۱۰۲٫۹۸	۰٫۰۰۰۵	۳۷٫۱۵	۱۰۲٫۹۸
B ^۲	۱	۱۹۸٫۷۵	< ۰٫۰۰۰۱	۷۱٫۷۰	۱۹۸٫۷۵
C ^۲	۱	۱۱۱٫۸۰	۰٫۰۰۰۴	۴۰٫۳۳	۱۱۱٫۸۰
باقی‌مانده	۷	۱۹٫۴۰			۲٫۷۷

* دما ** زمان *** نسبت مولی الکل به اسید چرب

فرمول تجربی برای یافتن شرایط بهینه تولید بایودیزل برپایه نتایج آزمایش‌ها و به کمک داده‌های ارائه شده در جدول طراحی آزمایش‌ها به‌دست آمد (معادله ۲).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 AB + \beta_5 AC + \beta_6 BC + \beta_7 A^2 + \beta_8 B^2 + \beta_9 C^2 \quad (2)$$

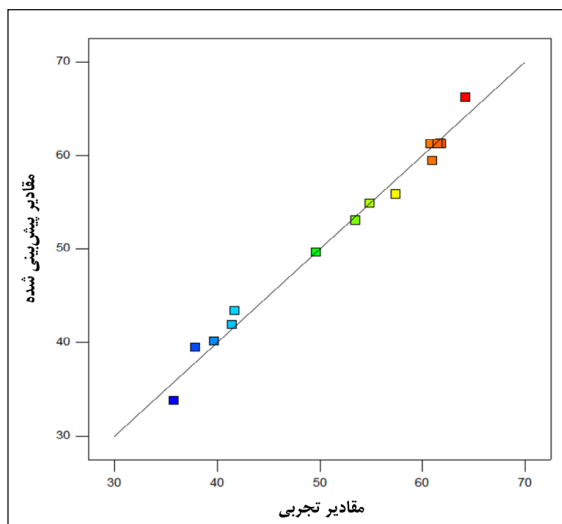
جدول ۱ سطوح کدبندی شده برای متغیرهای مورد استفاده در طراحی آزمایش

شماره	متغیرها	نمادها	سطوح تغییرات		
			۱	۰	-۱
۱	دما (°C)	A	۷۵	۵۰	۲۵
۲	زمان (دقیقه)	B	۱۲۰	۶۲٫۵	۵
۳	نسبت مولی الکل به اسید چرب	C	۳۰	۲۰	۱۰

جدول ۲ شرایط مورد نیاز استری شدن بایودیزل در حضور کاتالیست ZIF-8 با نرم افزار طراحی آزمایش

شماره	بازده تجربی بایودیزل (%)	C: نسبت مولی الکل به اسید چرب	B: زمان (دقیقه)	A: دما (°C)
۱	۴۰	۱۰	۵۰	۵۰
۲	۶۱	۲۰	۶۲٫۵	۵۰
۳	۶۲	۲۰	۶۲٫۵	۵۰
۴	۵۵	۳۰	۶۲٫۵	۲۵
۵	۶۱	۲۰	۶۲٫۵	۵۰
۶	۳۶	۱۰	۶۲٫۵	۲۵
۷	۵۰	۱۰	۶۲٫۵	۷۵
۸	۶۱	۲۰	۶۲٫۵	۵۰
۹	۴۲	۲۰	۵۰	۲۵
۱۰	۵۳	۲۰	۵۰	۷۵
۱۱	۶۲	۳۰	۱۲۰٫۰	۵۰
۱۲	۳۸	۱۰	۱۲۰٫۰	۵۰
۱۳	۶۱	۲۰	۱۲۰٫۰	۷۵
۱۴	۴۱	۲۰	۱۲۰٫۰	۲۵
۱۵	۶۱	۲۰	۶۲٫۵	۵۰
۱۶	۶۴	۳۰	۶۲٫۵	۷۵
۱۷	۵۸	۳۰	۵۰	۵۰

1. Analysis of variance



شکل ۷ مقایسه مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده بازده تولید بایودیزل در حضور کاتالیست ZIF-8

نمودارهای سه‌بعدی^۴ شکل ۸ اثر عامل‌های دما، زمان واکنش و نسبت مولی الکل به اسید چرب را بر بازده تولید بایودیزل نشان می‌دهند. نمودارهای آورده شده در شرایط فرایندی کاتالیست ZIF-8 (دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد، مدت ۶۲٫۵ دقیقه، نسبت مولی الکل به اسید چرب ۲۰ به ۱) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. شکل ۸a-، برهم‌کنش بین عامل‌های دما و زمان واکنش را در فرایند تولید بایودیزل نشان می‌دهد. به ازای مقادیر ثابت دما، با افزایش زمان تا ۷۴ دقیقه، بازده تولید بایودیزل افزایش می‌یابد اما پس از این زمان بازده کاهش می‌یابد زیرا واکنش استری شدن یک واکنش تعادلی است. پس از ۷۴ دقیقه با کاهش غلظت واکنشگرها واکنش استری شدن در جهت عکس و مصرف بایودیزل پیش می‌رود. این در حالی است که در مقادیر ثابت زمان، بازده تولید بایودیزل با افزایش دما افزایش یافته است. روند مشاهده شده با مقالات مشابه همخوانی دارد [۲۹ تا ۳۱]. به ازای حداقل مقدار زمان و دما، درصد تبدیل به پایین‌ترین مقدار خود می‌رسد زیرا دمای پایین برای انجام واکنش مناسب نیست و انرژی واکنش را نمی‌تواند تأمین کند و در نتیجه واکنش به صورت ناقص صورت

که در آن، Y درصد تولید بایودیزل، A، B و C متغیرهای مستقل کد شده هستند، β_0 تا β_9 ضرایب ثابت متغیرهای مستقل هستند [۲۸]. این ضرایب در معادله ۳ آورده شده‌اند.

$$Y = +61.21 + 6.81 \times A + 1.22 \times B + 9.40 \times C + 1.56 \times BC - 4.95 \times AC + 1.95 \times AB - 1.14 \times A^2 - 6.87 \times B^2 - 5.15 \times C^2 \quad (3)$$

که در آن A، B و C شکل‌های کد شده از دما، زمان و نسبت مولی الکل به اسید چرب هستند. AB، AC و BC بیانگر برهم‌کنش متغیرها و A^2 ، B^2 و C^2 بیانگر مربع متغیرهای مستقل است. جدول ۳ ضرایب و ابازش^۱ فرایند استری شدن تولید بایودیزل را نشان می‌دهد. مطابق جدول ۴ مقدار R^2 برابر با ۰٫۹۸۷۹ برای این مدل به دست آمده است. همچنین، مطابق شکل ۷ سازگاری میان مقدار R^2 پیش‌بینی شده و مقدار R^2 تنظیم شده وجود دارد. بنابراین، تجزیه و تحلیل بالا نشان می‌دهد که مدل درجه دوم پیش‌بینی شده دارای سازگاری با پاسخ‌های تجربی داشته و مورد تأیید است. این موضوع نشان می‌دهد که مدل به خوبی با داده‌ها مطابقت دارد و نتیجه‌گیری خوبی از پاسخ برای سامانه در گستره مطالعه شده است. در نتیجه سازگاری مدل را برای استفاده در بهینه‌سازی شرایط مورد نیاز به منظور تولید بایودیزل با کاتالیست ZIF-8 نشان می‌دهد. نتایج تجزیه و تحلیل وردایی^۲ (ANOVA) نشان داد که مقادیر پیش‌بینی شده و تجربی متغیرهای واکنش تفاوت زیاد و معناداری را نشان نمی‌دهند، در نتیجه دقت مدل را پشتیبانی می‌کنند.

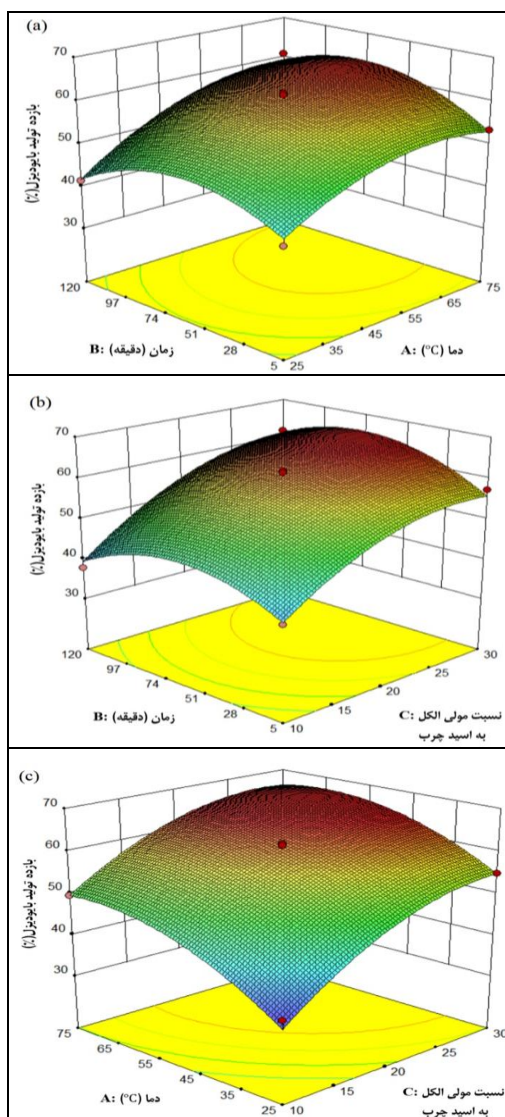
جدول ۴ ضرایب و ابازش فرایند استری شدن تولید بایودیزل در حضور کاتالیست ZIF-8

مقدار	وابازش
۰٫۹۸۷۹	R^2
۰٫۹۷۲۳	R^2 تنظیم شده
۰٫۸۱۳۱	R^2 پیش‌بینی شده
٪۳٫۱۳	ضریب وردایی

1. Regression 2. Variance 3. Analysis of variance (ANOVA) 4. 3D Surface

شکل (a-8) برهم‌کنش میان نسبت مولی الکل به اسید چرب و زمان واکنش را نشان می‌دهد. به ازای مقادیر ثابت نسبت مولی الکل به اسید چرب، با افزایش زمان تا ۷۴ دقیقه، بازده تولید بایودیزل افزایش می‌یابد اما پس از این مدت بازده کاهش می‌یابد. این در حالی است که به ازای مقادیر ثابت زمان، بازده بایودیزل با افزایش نسبت مولی الکل به اسید چرب افزایش می‌یابد [۳۲] که تغییرات این روند با مقالات مشابه همخوانی دارد. در واکنش استری شدن با توجه به نسبت استوکیومتری به ازای یک مول اولئیک‌اسید و یک مول اتانول، یک مول اتیل استر تولید می‌شود با افزایش نسبت مولی الکل به اسید چرب مقدار تولید اتیل استر بیشتر خواهد بود، افزایش نسبت مولی الکل به اسید چرب نقش مهمی در راندن تعادل به سمت فراورده‌ها دارد. به عبارت دیگر، با افزایش نسبت مولی الکل به اسید چرب مقدار تبدیل اولئیک‌اسید به اتیل استر افزایش می‌یابد و واکنش برگشت محدود می‌شود. زمانی که از تری‌گلیسریدها به جای اسید چرب استفاده می‌شود افزایش درصد تبدیل اتیل استر به دلیل افزایش نسبت مولی الکل به اسید چرب محدود است، زیرا اگر این نسبت مولی از یک حدی بیشتر شود، مقدار خلوص بایودیزل تولید شده کاهش پیدا می‌کند. به بیان دیگر، افزایش مقدار اتانول یا متانول در مخلوط واکنش منجر به انحلال بیشتر گلیسرین و الکل در بایودیزل تولید شده می‌شود و تا حد محسوسی خلوص آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۰] در نتیجه با توجه به شکل b-8 در زمان ۷۴ دقیقه و نسبت مولی الکل به اسید چرب برابر ۳۰ بیشترین مقدار درصد تبدیل یعنی ۶۵ درصد به دست آمده است. شکل c-8 نیز برهم‌کنش میان دما و نسبت مولی الکل به اسید چرب را نشان می‌دهد. به ازای مقادیر ثابت دما، بازده تولید بایودیزل با افزایش نسبت مولی الکل به اسید چرب افزایش یافته و به ازای مقادیر ثابت نسبت مولی الکل به اسید چرب، بازده تولید بایودیزل با افزایش دما، افزایش می‌یابد. بنابراین، در نسبت مولی الکل به اسید چرب برابر با ۳۰ و دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد بیشترین مقدار درصد تبدیل یعنی ۶۷ درصد به دست آمده است.

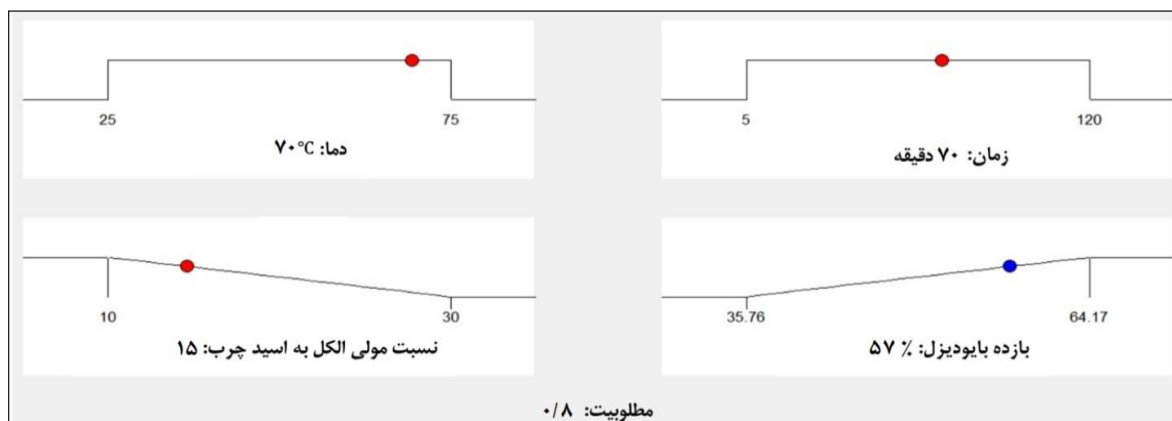
می‌گیرد، افزایش دما منجر به افزایش سرعت و کوتاه‌شدن مدت واکنش شده است. بنابراین، با توجه به شکل (a-8) درصد تبدیل اسید چرب به اتیل استر در این پژوهش با افزایش دما رابطه مستقیم دارد. به طوری که در زمان ۷۴ دقیقه و دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد بیشترین مقدار درصد تبدیل یعنی ۶۱ درصد به دست آمده است.



شکل ۸ نمودارهای سطح پاسخ اثر متغیرهای متفاوت در مقدار تولید بایودیزل در حضور کاتالیست ZIF-8 (شرایط فرایند: دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۲٫۵ دقیقه و نسبت مولی الکل به اسید چرب ۲۰ به ۱)

هدف از این بهینه‌سازی، تولید بیشترین مقدار بایودیزل با کمترین نسبت مولی الکل به اسید چرب است. کاهش مقدار نسبت مولی الکل به اسید چرب منجر به کاهش هزینه‌ها می‌شود. بیشترین بازده تولید بایودیزل یعنی ۵۷ درصد، در دمای واکنش برابر با ۷۰ درجه سانتی‌گراد، زمان واکنش برابر با ۷۰ دقیقه و نسبت مولی الکل به اسید چرب برابر با ۱۵ در حضور ۰٫۰۵ گرم کاتالیست به‌دست آمده است. در جدول ۵ مقایسه‌ای بین کاتالیست‌های متفاوت به‌کارگرفته

بهینه‌سازی روش سطح پاسخ فرایند تولید بایودیزل در حضور کاتالیست ZIF-8 برپایه شکل ۹ در مقدار ثابتی از کاتالیست دو عامل ورودی مدل یعنی دما و زمان واکنش به‌صورت خط راست افقی هستند که نشان می‌دهد، مقادیر عامل‌های مورد نظر در گستره تعیین شده قابل تغییر هستند. نسبت مولی الکل به اسید چرب با شرط کمترین و خروجی مدل یعنی بازده تولید بایودیزل با شرط بیشترین تنظیم شده است.



شکل ۹ بهینه‌سازی الگوی سطح پاسخ برای یافتن شرایط مناسب به منظور دستیابی بیشترین بازده تولید بایودیزل با کمترین مقدار نسبت مولی الکل به اسید چرب مصرفی

جدول ۵ مقایسه بازده تولید بایودیزل در حضور کاتالیست‌های متفاوت

ردیف	کاتالیست	نوع الکل	زمان (دقیقه)	دما (°C)	بازده تولید بایودیزل (%)	مرجع
۱	ZIF-8	اتانول صنعتی	۷۰	۶۹	۵۷	کار حاضر
۲	UiO-66-NH ₂	متانول مرک	۱۲۰	۶۰	۹۹	[۳۴]
۳	UiO-66	متانول مرک	۱۲۰	۶۰	۹۴	[۳۴]
۴	c-NENU-3a	اتانول مرک	۹۰۰	۷۵	۹۹	[۱۰]
۵	o-NENU-3a	اتانول مرک	۹۰۰	۷۵	۸۶	[۱۰]
۶	ZIF-8	متانول مرک	۴۸۰	۱۳۰	۹۰	[۳۵]
۷	MIL-125	متانول مرک	۴۸۰	۱۳۰	۶۸	[۳۵]
۸	MOF-808	متانول مرک	۴۸۰	۱۳۰	۸۸	[۳۵]
۹	KNa/ZIF-8	متانول مرک	۲۱۰	۱۰۰	۹۸	[۱۹]
۱۰	K(0.05)Na/ZIF-8@GO	متانول مرک	۱۸۰	۱۰۰	۹۸	[۲۰]
۱۱	Amberlyst 15	اتانول مرک	۳۶۰	۷۵	۴۲	[۳۶]
۱۲	Cu-SA	متانول مرک	۱۸۰	۷۰	۷۲	[۳۷]
۱۳	Zr(SO ₄) ₂	متانول مرک	۱۸۰	۶۵	۹۸	[۳۸]
۱۴	MC-4-SO ₃ H	متانول مرک	۱۸۰	۷۰	۹۵	[۲۵]

بهینه کاتالیست و در مدت کوتاه ۳۰ دقیقه به ۸۰ درصد بازدهی مربوط به زمان بهینه ۷۰ دقیقه رسیده است. در این صورت سرعت واکنش همانند معادله ۵ نشان داده می‌شود.

$$r_A = KC_A^m C_B^n \quad (5)$$

به منظور ساده‌تر شدن معادله ۵ می‌توان C_{Bn} را به دلیل زیاد بودن اتانول نسبت به اولئیک اسید ثابت در نظر گرفت. با توجه به سازوکار ریدل به دلیل اینکه اتانول نسبت به واکنشگر دیگر به مقدار زیادی در واکنش وجود دارد، سرعت واکنش تابع غلظت واکنشگر دیگر یعنی اولئیک اسید است، در این صورت $K' = KC_B^n$ است. در نتیجه معادله ۵ به شکل معادله ۶ ساده می‌شود [۳۹، ۴۰ و ۴۰].

$$r_A = K' C_A^m \quad (6)$$

به دلیل تعداد زیاد آزمایش‌ها در دماهای متفاوت، بررسی سینتیک واکنش در شرایط بهینه کاتالیست ZIF-8 انجام شده است. به منظور تعیین ثابت سرعت و انرژی فعال‌سازی واکنش نیاز به تعیین مرتبه سرعت است. معادله‌های ۷، ۸ و ۹ به ترتیب مربوط به درجه صفر، درجه اول و درجه دوم معادله سرعت هستند. در این معادله‌ها، C_0 بیانگر غلظت اولیه، C_a غلظت در زمان t ، X_a مقدار تبدیل واکنش‌دهنده‌ها به فراورده‌ها در زمان t و K ثابت سرعت واکنش است. برای تعیین ثابت سرعت واکنش و ضریب همبستگی، معادله‌های ۷، ۸ و ۹ با استفاده از نرم‌افزار اکسل رسم شده‌اند. جدول ۶ نتایج مربوط به سینتیک واکنش تولید بایودیزل در شرایط بهینه کاتالیست ZIF-8 را نشان می‌دهد. به منظور محاسبه انرژی فعال‌سازی، ثابت سرعت واکنش باید در دو دما متفاوت با معادله آرنیوس محاسبه شود. بنابراین، جدول ۷ نیز عامل‌های سینتیکی مربوط به دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد این کاتالیست را مشخص می‌کند.

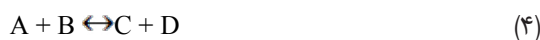
$$C_a = C_0 (1 - X_a) = C_0 - Kt \quad (7)$$

1. Activation Energy

شده در زمینه تولید بایودیزل آورده شده است. اتانول و متانول رایج‌ترین الکل‌ها در فرایند تولید بایودیزل هستند. تولید بایودیزل در حضور اتانول با توجه به سبب بودن و سمی بودن کمتر نسبت به متانول از نظر محیط‌زیست مهم است، ولی درصد تولید بایودیزل با اتانول نسبت به متانول پایین‌تر است. متانول به دلیل قطبیت بیشتر و کوتاه‌تر بودن زنجیره کربنی بازده بالاتری نسبت به اتانول در مدت مشابه ایجاد می‌کند [۳۳]. از مزایای تولید بایودیزل در این پژوهش نسبت به پژوهش‌های دیگر، استفاده از اولئیک اسید و الکل صنعتی اتانول در فرایند تولید بایودیزل و مدت و دمای به نسبت پایین واکنش است.

بررسی ثابت‌های کلی سرعت و انرژی فعال‌سازی

در سینتیک واکنش، عامل سرعت فرایندهای شیمیایی مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین، سینتیک شیمیایی ساخت مدلی ریاضی از واکنش است که می‌توان با آن، ویژگی‌های یک واکنش شیمیایی را بیان کرد. سرعت واکنش تغییر غلظت هر یک از واکنشگرها یا فراورده‌ها را نسبت به زمان انجام واکنش نشان می‌دهد. انرژی فعال‌سازی^۱ نیز حداقل انرژی لازم برای شروع واکنش‌های شیمیایی است، این انرژی برای تمام واکنش‌های شیمیایی گرماگیر و گرماده وجود دارد. مناسب‌ترین روش تولید بایودیزل استفاده از روش استری شدن است که نوعی واکنش تعادلی است. سازوکار واکنش تولید بایودیزل با معادله ۴ تعریف می‌شود.



که در آن، A اسید چرب، B اتانول، C اتیل استر و D آب را نشان می‌دهد.

اگرچه واکنش استری شدن برگشت‌پذیر است اما به منظور بررسی سینتیک واکنش، این واکنش را می‌توان به عنوان یک واکنش برگشت‌ناپذیر نیز تلقی کرد، زیرا مقدار بازدهی در شرایط

$$-\ln(C_a/C_0) = -\ln(1 - X_a) = Kt \quad (8)$$

همبستگی بالاتری نسبت به درجه صفر و درجه دو دارد. در نتیجه،

$$(1/C_a) - (1/C_0) = X_a/(C_0(1 - X_a)) = K_1 \quad (9)$$

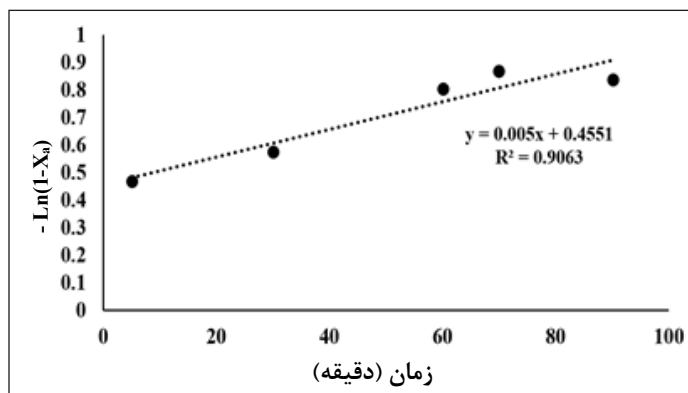
درجه یک به‌عنوان درجه مطلوب سرعت در نظر گرفته می‌شود.

شکل ۱۱ نشان‌دهنده نمودار درجه یک مربوط به دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به جدول ۶ در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد

با توجه به شکل ۱۰، معادله سرعت درجه یک ضریب

جدول ۶ عامل‌های سینتیکی تولید بیودیزل در شرایط بهینه کاتالیست ZIF-8 (شرایط واکنش: دما ۶۹ درجه سانتی‌گراد، نسبت مولی الکل به اسید چرب ۱۵ به ۱ و مقدار کاتالیست ۰.۰۵ گرم)

درجه سرعت واکنش	معادله	ثابت سرعت واکنش (K')	ضریب همبستگی (R ²)
درجه صفر	$y = 0.0021x + 0.5013$	$0.0021 \text{ (mol/lit).min}^{-1}$	۰.۸۶۹۹
درجه یک	$y = 0.005x + 0.4551$	0.005 min^{-1}	۰.۹۰۶۳
درجه دو	$y = 0.0198x + 2.9929$	$0.0198 \text{ (mol/lit)}^{-1}.\text{min}^{-1}$	۰.۸۷۸۲



شکل ۱۰ بررسی سینتیک واکنش درجه یک در شرایط بهینه کاتالیست ZIF-8 (شرایط واکنش: دما ۶۹ درجه سانتی‌گراد، نسبت مولی الکل به اسید چرب ۱۵ به ۱ و مقدار کاتالیست ۰.۰۵ گرم)

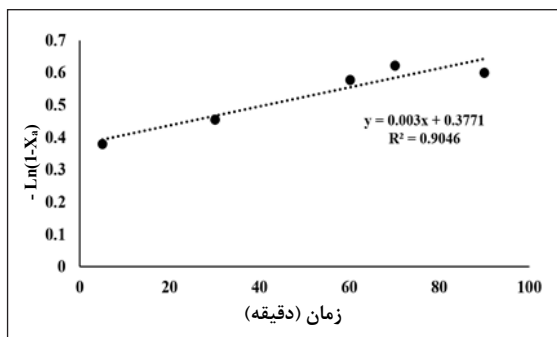
جدول ۷ عامل‌های سینتیکی تولید بیودیزل با کاتالیست ZIF-8 (شرایط واکنش: دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مولی الکل به اسید چرب ۱۵ به ۱ و مقدار کاتالیست ۰.۰۵ گرم)

درجه سرعت واکنش	معادله	ثابت سرعت واکنش (K')	ضریب همبستگی (R ²)
درجه صفر	$y = -0.0015x + 0.544$	$0.0015 \text{ (mol/lit).min}^{-1}$	۰.۸۵۹۱
درجه یک	$y = 0.003x + 0.3771$	0.003 min^{-1}	۰.۹۰۴۶
درجه دو	$y = 0.0053x + 1.800$	$0.0053 \text{ (mol/lit)}^{-1}.\text{min}^{-1}$	۰.۸۳

۶۳۷۵ کیلوژول بر مول به دست آمد. انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای کاتالیست مورد نظر در فرایند تولید بایودیزل نسبت به پژوهش‌های انجام شده دیگر در حضور کاتالیست‌های متفاوت، مقدار کمی است. در جدول ۸ مقایسه‌ای بین انرژی فعال‌سازی پژوهش حاضر با پژوهش‌های دیگر در زمینه‌ی تولید بایودیزل انجام شده است.

نتیجه‌گیری

فرایندهای استری‌شدن و ترانس‌استری‌شدن از رایج‌ترین روش‌های تولید بایودیزل بشمار می‌آیند. در این پژوهش، پس از تهیه یک نانوکاتالیست با نام ZIF-8 با روشی سبز و آسان، مقدار تولید این سوخت سبز به کمک فرایند استری‌شدن در حضور نانوکاتالیست مورد نظر، واکنشگرهای صنعتی و با روش سبز مورد بررسی قرار گرفت. عامل‌های عملیاتی مؤثر در فرایند تولید بایودیزل مانند زمان، دمای واکنش، نسبت مولی الکل به اسید چرب با نرم‌افزار طراحی آزمایش بهینه شدند. به منظور کاهش هزینه‌های تولیدی، نسبت مولی الکل به اسید چرب در بهینه‌سازی با این نرم‌افزار در کمترین مقدار ممکن قرار گرفت. در نتیجه بیشترین بازده تولید بایودیزل در این پژوهش (۵۷ درصد) در دمای واکنش ۷۰ درجه سانتی‌گراد، زمان واکنش ۷۰ دقیقه، نسبت مولی الکل به اسید چرب ۱۵ و در حضور ۰٫۰۵ گرم از نانوکاتالیست ZIF-8 به دست آمد.



شکل ۱۱ بررسی سینتیک واکنش درجه یک با کاتالیست ZIF-8 (شرایط واکنش: دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مولی الکل به اسید چرب ۱۵ به ۱ و مقدار کاتالیست ۰٫۰۵ گرم)

از معادله‌های ۱۰ و ۱۱ برای محاسبه انرژی فعال‌سازی استفاده شد. در این معادله‌ها A فاکتور احتمال شکل مولکول و عوامل دخیل در برخورد و جاذبه‌های مولکولی، R ثابت جهانی گازها و T دما مطلق برحسب کلوین هستند.

$$K = A e^{-E/(RT)} \quad (10)$$

$$\ln(K_1/K_2) = ((-E)/R) \times ((T_2 - T_1)/(T_1 T_2)) \quad (11)$$

ثابت سرعت واکنش در دو دمای ۶۹ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد محاسبه شد. مقدار انرژی فعال‌سازی با استفاده از معادلات فوق،

جدول ۸ مقایسه انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای تولید بایودیزل در حضور کاتالیست‌های متفاوت

مرجع	انرژی فعال‌سازی (Kj/mol)	نوع اسید چرب یا روغن	نوع کاتالیست
کار حاضر	۶۴	اولئیک اسید	ZIF-8
[۳۶]	۷۴٫۴	اولئیک اسید	Amberlyst 15
[۳۹]	۴۹٫۸	اولئیک اسید	30%SiW ₁₂ /Hβ
[۴۱]	۳۰٫۷	روغن سویا	CaO/Al ₂ O ₃
[۴۲]	۶۴٫۱	پسماند روغن آشپزی	(PW ₁₁) ₃ /MCM-41

مراجع

- [1]* * یزدانی، آرین؛ ادیبی، مینا؛ فصلنامه تخصصی علمی ترویجی فرایند نو، شماره ۵۱، ۵-۲۴، ۱۳۹۴.
- [2] Sani, Y.M.; Daud, W.M.A.W.; Aziz, A.A.; Journal of Environmental Chemical Engineering 1, 113-121, 2013.
- [3]* * کریمی، پریسا؛ نجفی، بهمن؛ دومین همایش ملی مدیریت انرژی‌های نو و پاک، همدان، دانشکده شهید مفتح، ۲۲ مرداد، ۱۳۹۴.
- [4]* * نجفی، بهمن؛ نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۳۰، ۳۳-۲۵، ۱۳۹۰.
- [5] Chai, M.; Tu, Q.; Lu, M.; Yang, Y.J.; Fuel Processing Technology 125, 106-113, 2014.
- [6] Ali, E.N.; Tay, C.I.; Procedia Engineering 53, 7-12, 2013.
- [7]* * قلی‌پور زنجانی، نوشین؛ فلاح کلاریجانی، عظمت؛ کامران پیرزما، آرش؛ پانزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تهران، دانشگاه تهران، ۲۸-۳۰ بهمن، ۱۳۹۳.
- [8]* * فانعی، روح‌الله؛ خلیلی درمنی، رضا؛ صالحی، سید یونس؛ محمدی، محسن؛ دومین همایش بیوانرژی ایران، تهران، دانشگاه تهران، ۲۱ مهر، ۱۳۹۰.
- [9] Railey, P.; Song, Y.; Liu, T.; Li, Y.; Materials Research Bulletin 96, 385-394, 2017.
- [10] Liu, Y.; Liu, S.; He, D.; Li, N.; Ji, Y.; Zheng, Z.; Luo, F.; Liu, S.; Shi, Z.; Hu, C.; J. Am. Chem. Soc. 137, 12697-12703, 2015.
- [11] Huo, J.B.; Xu, L.; Yang, J.C.E., Cui, H.J.; Yuan, B.; Fu, M.L.; Colloids Surf. A. 539, 59-68, 2018.
- [12] Chen, B.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Xia, Y.; Journal of Materials Chemistry A 2, 16811-16831, 2014.
- [13] Quang Khieu, D.; Thi Thanh, M.; Vinh Thien, T.; Hai Phong, N.; Hoang Van, D.; Dinh Du, P.; Phi Hung, N.; Journal of Chemistry 2018, 2018.
- [14]* * نیکنام شاهرک، مهدی؛ قهرمانی نژاد، محبوبه؛ عیدی فراش، محسن؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، پذیرش جهت چاپ، ۱۳۹۷.
- [15] Phan, A.; Doonan, C.J.; Uribe-Romo, F.J.; Knobler, C.B.; O'keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Acc. Chem. Res. 43, 58-67, 2010.
- [16] Zhang, K.; Nalaparaju, A.; Chen, Y.; Jiang, J.; Physical Chemistry Chemical Physics 16, 9643-9655, 2014.
- [17] Hoop, M.; Walde, C.F.; Riccò, R.; Mush-taq, F.; Terzopoulou, A.; Chen, X.Z.; Doonan, C.J.; Falcaro, P.; Nelso, B.J.; Puigmarti-Luis, J.; Pané, S.; Applied Materials Today 11, 13-21, 2018.
- [18] Kubarev, A.V.; Roeffaers, M.B.J.; CrystEngComm. 19, 4162-4165, 2017.
- [19] Saeedi, M.; Fazaeli, R.; Aliyan, H.; Journal of Sol-Gel Science and Technology 77, 404-415, 2016.
- [20] Fazaeli, R.; Aliyan, H.; Russian Journal of Applied Chemistry 88, 1701-1710, 2015.
- [21] Liu, L.; Zhou, X.; Yan, Y.; Zhou, J.; Zhang, W.; Tai, X.; Polymers 10, 1089-1095, 2018.
- [22] Guan, Y.; Shi, J.; Xia, M.; Zhang, J.; Pang, Z.; Marchetti, A.; Wang, X.; Cai, J.; Kong, X.; Applied Surface Science 423, 349-353, 2017.
- [23] Tran, U.P.; Le, K.K.; Phan, N.T.; Acs Catalysis 1, 120-127, 2011.
- [24] Shahrak, M.N.; Ghahramaninezhad, M.; Eydifarash, M.; Environ. Sci. Pollut. R. 24, 9624-9634, 2017.
- [25] Chang, B.; Fu, J.; Tian, Y.; Dong, X.; RSC

- Advances 3, 1987-1994, 2013.
- [26]*
*جوادی کیا، حسین؛ نصرتی، یوسف؛ مصطفایی، مصطفی؛ ندرلو، لیلا؛ طباطبایی، میثم؛ نشریه‌ی ماشین‌های کشاورزی، شماره ۷، ۲۶۹-۲۶۰، ۱۳۹۶.
- [27] Ferella, F.; Di Celso, G.M.; De Michelis, I.; Stanisci, V.; Vegliò, F.; Fuel 89, 36-42, 2010.
- [28] Sreedhar, N.; Bioresources and Bioprocessing 1, 19-28, 2014.
- [29] Omar, W.N.N.W.; Amin, N.A.S.; Biomass and Bioenergy 35, 1329-1338, 2011.
- [30]*
*حسین زاده سامانی، بهرام؛ فیاضی، ابراهیم؛ قبادیان، برات؛ رستمی، سجاد؛ نشریه ماشین‌های کشاورزی، شماره ۶، ۴۵۰-۴۴۰، ۱۳۹۵.
- [31] Ma, Y.; Wang, Q.; Sun, X.; Wu, C.; Gao, Z.; Renewable Energy 107, 522-530, 2017.
- [32] Bagherpour, H.; Ghobadian, B.; Tavkoli Hashjin, T.; Mohammadi, A.; FeizolahN-ejad, M.; Zonozi, A.; Journal of Biosystem Engineering of Iran 41, 37-43, 2010.
- [33] Hossain, A.B.M.S.; Boyce, A.N.; Salleh, A.; Chandran, S.; African Journal of Agricultural Research 5, 1851-1859, 2010.
- [34] Cirujano, F.G.; Corma, A.; Ixamena, FL.; Catalysis Today 257, 213-220, 2015.
- [35] Zhou, K.; Chaemchuen, S.; International Journal of Environmental Science and Development 8, 251-254, 2017.
- [36] Shahid, A.; Jamal, Y.; Khan, S.J.; Khan, J.A.; Boulanger, B; Arabian Journal for Science and Engineering 43, 5701-5709, 2018.
- [37] Zhang, Q.; Wei, F.; Zhang, Y.; Wei, F.; Ma, P.; Zheng, W.; Zhao, Y.; Chen, H.; Journal of Oleo Science 66, 491-497, 2017.
- [38] Senoyamak Tarakc, M.I.; Ilgen, O.; Chemical Engineering & Technology 41, 845-852, 2018.
- [39] Narkhede, N.; Patel, A.; Ind. Eng. Chem. Res. 52, 13637-13644, 2013.
- [40] Kumar, G.R.; Ravi, R.; Chadha, A.; Energy and Fuels 25, 2826-2832, 2011.
- [41] Pasupulety, N.; Gunda, K.; Liu, Y.; Rempel, G.L.; Ng, F.T.; Applied Catalysis A: General 452, 189-202, 2013.
- [42] Singh, S.; Patel, A.; Fuel 159, 720-727, 2015.

Investigation and optimization of biodiesel production in the presence of Zeolitic Imidazolate Framework -8 (ZIF-8) Nano-structure by response surface method

A. Moatamed Sabzevar¹, S. Emamverdi², M. Niknam Shahrak^{3,*} and M. Ghahramaninezhad^{4,*}

1. M.Sc. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran
2. Bachelor of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran
3. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran
4. Ph.D of Organic Chemistry, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran

Received: April 2019, Revised: September 2019, Accepted: October 2019

Abstract: In recent years, the discovery of an alternative fuel due to the limited availability of fossil fuels, rising of crude oil prices, and the importance of greenhouse gas emissions has been highlighted. So, demands to discovery and utilizing green fuels have been continually increased. Biodiesel is one of the most important members of this family of fuels. In this research, we have tried to study and evaluate the process of esterification of biodiesel production using ZIF-8 nano-structure synthesized by green, industrial and environmentally friendly method for the first time. The Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) was selected of a subset of the large family of Metal-Organic Frameworks (MOFs), due to its high thermal and chemical stability and high contact surface as heterogeneous catalyst in the production process of biodiesel. Operating conditions including time, reaction, temperature, and molar ratio of alcohol to fatty acid related to the production of biodiesel were optimized by the response surface methodology using Design Expert software. The maximum yield of biodiesel production of 57.62% has been achieved under reaction temperature 70 °C, reaction time 70 min, 0.05 g of ZIF-8 nano catalyst and minimum possible molar ratio of alcohol to fatty acid 14/65:1. Furthermore, the amount of activation energy in the presence of the ZIF-8 was calculated 6.375 kJ/mol.

Keywords: Zeolitic Imidazolate Framework, Green Synthesis, Biodiesel, Design Expert Software