

Acidic Polymer-Boehmite Composite as an Efficient Catalyst for Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose

Samah Sadjadi and Sara Tarighi*

Department of Gas Conversion, Faculty of Petrochemicals, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 21 December 2024, accepted: 14 June 2025

ABSTRACT

Hypothesis: In order to achieve an efficient protocol for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) through the modification of different catalytic systems and the design of a heterogeneous catalyst with likely acidic properties for the conversion of fructose to HMF, it is essential and of great importance to investigate the heterogenization of homogeneous acidic polymers by natural compounds as catalyst bases. The use of low-cost, available, biocompatible and thermally stable supports for the design of heterogeneous catalysts will be desirable from an economic and environmental point of view because heterogeneous catalysts have advantages such as high reusability, easy product/catalyst separation, and low cost.

Methods: In order to design an efficient and economical acidic heterogeneous catalyst for fructose dehydration and HMF production, boehmite was considered as support for an acidic polymer composition. The acidity of boehmite was improved by covalently linking an acidic polymer. More precisely, boehmite was first functionalized with vinyl group and then polymerized with acrylic acid (AA) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) monomers.

Findings: Boehmite-acidic polymer composite, as a heterogeneous catalyst, was studied and identified by various methods such as XRD, SEM, TGA, etc. Investigating the efficiency of the prepared catalyst for the production of HMF and optimizing the reaction variables showed that catalyst loading of 20% (by wt) at a temperature of 85°C and after 60 min leads to the production of 5-hydroxymethylfurfural with an efficiency of 88%. Notably, the prepared catalyst showed high recyclability, and after six consecutive reaction cycles, a slight change in HMF production efficiency was observed. Comparing the performance of the catalyst with the counterpart without boehmite confirmed the role of boehmite in improving the catalytic activity and recyclability.

Keywords:

acidic polymer,
boehmite,
heterogeneous catalyst,
5-hydroxymethylfurfural,
fructose

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s.tarighi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Sadjadi S. and Tarighi S., Acidic Polymer-Boehmite Composite as an Efficient Catalyst for Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 525-536, 2025.

کامپوزیت پلیمر اسیدی-بوهمیت به عنوان کاتالیزگر کارآمد در تولید ۵-هیدروکسی متیل فورفورال از فروکتوز

سماحه سجادی، سارا طریقی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی، گروه تبدیل گاز، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱، پذیرش: ۱۴۰۴/۳/۲۴

چکیده

فرضیه: در راستای تلاش برای دستیابی به شیوه‌های کارآمد در سنتز ۵-هیدروکسی متیل فورفورال (HMF) با اصلاح سامانه‌های کاتالیزی مختلف و طراحی کاتالیزگر ناهمگن با خاصیت اسیدی مطلوب برای تبدیل فروکتوز به HMF، ناهمگن‌سازی پلیمرهای اسیدی همگن به کمک ترکیبات طبیعی به عنوان پایه کاتالیزگر اهمیت چشمگیری دارد. استفاده از پایه‌های ارزان قیمت، در دسترس، زیست‌سازگار و با پایداری گرمایی مناسب به منظور طراحی کاتالیزگرهای ناهمگن از لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی مطلوب خواهد بود. زیرا، کاتالیزگرهای ناهمگن مزایایی چون قابلیت بازیافت آسان دارند.

روش‌ها: به منظور طراحی کاتالیزگر ناهمگن اسیدی کارآمد و به صرفه از لحاظ اقتصادی، در آگیری از فروکتوز و تولید HMF، بوهمیت به عنوان پایه برای ترکیب پلیمر اسیدی در نظر گرفته شد. اسیدیته بوهمیت با پیوند کووالانسی پلیمری اسیدی بهبود یافت. به طور دقیق‌تر، بوهمیت ابتدا با گروه وینیل عامل‌دار شد و سپس با مونومرهای آکریلیک اسید (AA) و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) پلیمر شد.

یافته‌ها: کامپوزیت پلیمر اسیدی-بوهمیت که کاتالیزگر با ماهیت ناهمگن است، با روش‌های مختلف مانند گرمایزن سنجی (TGA)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و پراش سنجی پرتو X (XRD) مطالعه و تأیید شد. بررسی کارایی کاتالیزگر تهیه شده برای تولید HMF و بهینه‌سازی متغیرهای واکنش نشان داد، بارگذاری ۲۰٪ وزنی کاتالیزگر در دمای ۸۵ °C و پس از مدت ۶۰ min، به تولید ۵-هیدروکسی متیل فورفورال با بازده ۸۸٪ منجر می‌شود. گفتنی است، کاتالیزگر تهیه شده قابلیت بازیافت زیادی نشان داد و پس از شش چرخه متوالی واکنش تغییر جزئی در بازده تولید HMF مشاهده شد. مقایسه عملکرد کاتالیزگر با همتای بدون بوهمیت نقش بوهمیت در بهبود فعالیت کاتالیزی و قابلیت بازیافت را تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی

پلیمر اسیدی،
بوهمیت،
کاتالیزگر ناهمگن،
۵-هیدروکسی متیل فورفورال،
فروکتوز

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
s.tarighi@ippi.ac.ir

مقدمه

صنعتی شدن و رشد جمعیت، بحران‌های اجتماعی و زیست‌محیطی را به دنبال خواهد داشت [۱] که در این میان افزایش تقاضای انرژی و کاهش منابع انرژی تجدیدناپذیر از اهمیت زیادی برخوردار است [۲]. برای مقابله با این موضوع و ارائه راهکاری برای نگرانی‌های زیست‌محیطی مانند گرم شدن کره زمین، استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر، به‌ویژه سوخت‌های زیستی مشتق‌شده از زیست‌توده توجه زیادی را جلب کرده است [۳،۴]. با توجه به ماهیت خوراکی و ورودی و فناوری تولید، سوخت‌های زیستی به چهار نسل دسته‌بندی می‌شوند [۵]. نسل سوم و چهارم سوخت‌های زیستی هنوز در مراحل ابتدایی هستند، در حالی که نسل اول، یعنی سوخت‌های الکلی معایب بسیاری چون چگالی انرژی کمتر در مقایسه با سوخت فسیلی، هزینه تولید زیاد و اختلاط ضعیف با سوخت دیزل دارند [۶]. نسل دوم سوخت‌های زیستی، سوخت‌های زیستی مبتنی بر فوران هستند که می‌توان آن‌ها را از منابع زیست‌توده لیگنوسلولوزی بسیار در دسترس و کم‌هزینه به دست آورد. اولین قدم به سوی سوخت‌های زیستی مبتنی بر فوران، تولید ترکیبات پایه‌ای مانند ۵-هیدروکسی متیل فورفورال (HMF) از مواد طبیعی است که نه تنها برای تولید سوخت‌های زیستی استفاده می‌شود، بلکه برای سنتز مواد شیمیایی مختلف [۷] مانند دی‌متیل فوران، ۵،۲-فوران-دی‌کربوکسیلیک اسید، ۵،۲-دی‌فرمیل فوران و سایر مواد قابل استفاده خواهد بود [۸].

HMF بیشتر از قندهای شش‌تایی [۹] مانند فروکتوز، گالاکتوز و گلوکوز با استفاده از کاتالیزگرهای اسیدی [۱۰] مانند زئولیت در شکل هیدروژن، Amberlyst-15، کاتالیزگرهای اسید لوئیس، پلی‌اکسومتالات‌ها و مایعات یونی [۱۱] تهیه می‌شود [۱۲،۱۳].

گروه‌های پژوهشی زیادی تلاش کردند تا شیوه‌های کارآمد در سنتز HMF را با اصلاح سامانه‌های کاتالیزگری مختلف توسعه دهند. تا به امروز، کاتالیزگرهای مختلفی مانند کاتالیزگرهای اسید لوئیس برای این واکنش که با اسید کاتالیز می‌شود، ارائه و گزارش شده است. در این راستا، پلیمرهای اسیدی می‌توانند به‌عنوان انتخابی بالقوه بدین منظور به کار روند [۱۴-۱۸]. با وجود جذابیت پلیمرهای اسیدی به‌عنوان کاتالیزگرهای اسیدی، گاهی به‌دلیل ماهیت همگن این ترکیبات، سامانه‌های کاتالیزی همگنی حاصل می‌شوند که در آن‌ها بازیافت و استفاده دوباره از کاتالیزگر با محدودیت‌هایی همراه است. برای رفع این معضل، تهیه کامپوزیت پلیمر با یک ترکیب معدنی به‌عنوان پایه کاتالیزگر، در تهیه کاتالیزگر ناهمگن پیشنهاد می‌شود. بدین ترتیب، استفاده از پایه‌های ارزان‌قیمت، در دسترس، زیست‌سازگار و با پایداری گرمایی مناسب به‌منظور طراحی کاتالیزگرهای ناهمگن

از لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی مطلوب خواهد بود. در این راستا، بوهمیت به‌عنوان انتخاب مناسب در طراحی و تهیه گونه‌های کاتالیزی ناهمگن در نظر گرفته می‌شود [۲۱-۱۹]. این کانی به‌عنوان ترکیب آلومینیم اکسید هیدروکسید و با فرمول کلی AIO (OH) دارای مزایای مختلفی از جمله ساختار پایدار، سمی نبودن، سطح ویژه زیاد و در دسترس بودن است [۲۲،۲۳].

به‌دنبال پژوهش‌های انجام‌شده [۲۴،۲۵] در گروه پژوهشی حاضر در راستای به‌کارگیری ترکیبات طبیعی برای تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن، در این پژوهش کامپوزیت جدید، متشکل از پلیمر اسیدی و بوهمیت به‌عنوان کاتالیزگر اسیدی معرفی می‌شود. کاتالیزگر مدنظر از عامل دارکردن بوهمیت با گروه وینیل و به‌دنبال آن پلیمرشدن با آکرلیک اسید و ۲-آکریل-آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید، تهیه شد و عملکرد کاتالیزی کاتالیزگر تهیه‌شده برای تبدیل فروکتوز به HMF ارزیابی شد. اثر متغیرهای واکنش نیز بررسی شده و شرایط بهینه واکنش مشخص شد. همچنین، قابلیت بازیافت و پایداری کاتالیزگر کامپوزیت طراحی‌شده تأیید شد و مطالعه مقایسه‌ای برای تأیید اثر هم‌افزایی بین بوهمیت و پلیمر اسیدی انجام شد. در واقع، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌ها و نوآوری این پژوهش، استفاده از مواد در دسترس و نسبتاً ارزان‌قیمت مانند بوهمیت در طراحی و سنتز کاتالیز اسیدی به‌منظور تبدیل فروکتوز به HMF است. سنتز پلیمر اسیدی نیز نسبتاً ساده است و می‌توان اسیدینگی کامپوزیت نهایی را با تغییر فرایند سنتز تنظیم کرد.

تجربی

مواد

مواد اولیه و حلال‌های استفاده‌شده برای سنتز کاتالیزگر و انجام واکنش تولید HMF عبارت‌اند از: بوهمیت (۹۹٪)، استون، وینیل تری‌متوکسی سیلان (۹۸٪)، آمونیوم پرسولفات (۹۸٪، APS)، آکرلیک اسید (AA) با خلوص ۹۸٪، تری‌تانول آمین (۹۹٪)، ۲-آکریل-آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (۹۹/۷٪، AMPS)، تولوئن و دی‌متیل سولفوکسید (DMSO، ۹۹٪). تمام مواد شیمیایی از Sigms-Aldrich خریداری شده و بدون انجام فرایندهای خالص‌سازی استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

کامپوزیت بوهمیت-پلیمر تهیه‌شده (Boeh-P)، با روش‌های مختلف

اتمام واکنش، جامد حاصل شده با مرکزگریزی جدا شده، سه مرتبه با تولوئن شست‌وشو داده شد و یک شب درون آن در دمای 60°C خشک شد.

تهیه کامپوزیت بوهمیت-پلیمر (Boeh-P)

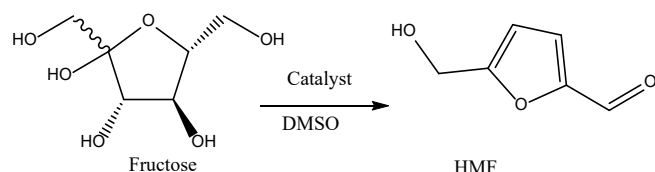
در مرحله بعد، بوهمیت عامل‌دار شده با وینیل، با استفاده از مونومرهای AA و AMPS پلیمر شد. بدین منظور، ۲ g از ترکیب Boeh-V با امواج فراصوت‌دهی (۱۰۰ W، به مدت ۱۵ min) در آب یون‌زدوده پراکنده شد و سپس ۰/۱ g از APS به‌عنوان آغازگر پلیمر شدن و ۲ g از AMPS به مخلوط اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ min هم‌زده شد و سپس AA به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط به‌دست‌آمده در جو آرگون به مدت ۲۴ h بازروانی شد. در پایان واکنش، مقدار اضافی استون به مخلوط واکنش اضافه شد و رسوب حاصل صاف شد. رسوبات صاف‌شده با آب یون‌زدوده شسته شده و درون آن در دمای 90°C خشک شد.

تولید HMF

مقدار ۰/۰۲ g از ترکیب کاتالیزی Boeh-P به محلول فروکتوز (۰/۱ g) در ۴ mL از DMSO اضافه شد. سپس، مخلوط واکنش در دمای 85°C به مدت ۶۰ min هم خورد تا ترکیب HMF با رنگ مایل به زرد تشکیل شود. پس از اتمام واکنش، Boeh-P جمع‌آوری شده و چند مرتبه با DMSO شسته شد و یک شب در دمای 190°C خشک شد. این فرایند در طرح ۱ نشان داده شده است.

خالص‌سازی HMF

خالص‌سازی HMF سنتز شده، مطابق روش‌های گزارش شده در مطالعات پیشین انجام شد [۲۷]. به‌طور معمول، پس از جداسازی کاتالیزگر، برای تشکیل دو فاز آلی و آبی، محلول واکنش با آب اشباع‌شده با NaCl رقیق شد. ترکیب HMF تولید شده در فاز آلی (فاز بالا) قرار داشته و فاز آبی (فاز پایین) دارای DMSO و مقادیر کمی از HMF است. ترکیب HMF با تبخیر چرخشی به‌سادگی استخراج



طرح ۱- تبدیل فروکتوز به HMF.

Scheme 1. Conversion of fructose to HMF.

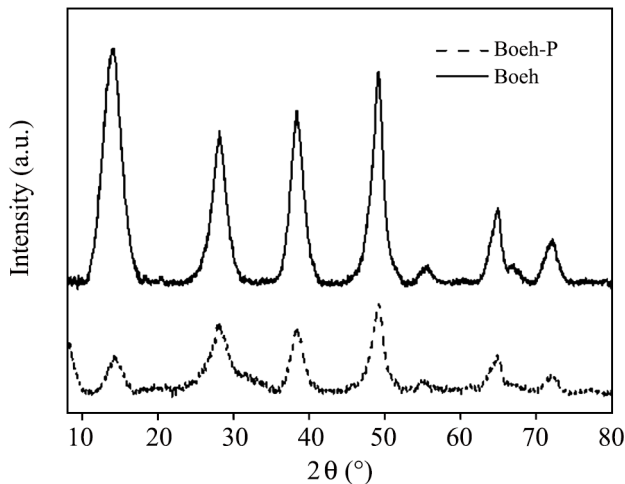
بررسی و شناسایی شد. طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای مطالعه گروه‌های عاملی سطح به‌کار گرفته شد. بدین منظور، از دستگاه PERKIN-ELMER 65 ساخت آمریکا با زمان پویش ۱ s و وضوح طیفی 2 cm^{-1} استفاده شد. قرص KBr در این طیف‌سنجی با استفاده از ۱٪ وزنی از نمونه تهیه شد. آزمون گرم‌اوزن‌سنجی (TGA) با گرم‌اوزن‌سنج METTLER TOLEDO ساخت سوئیس در جو O_2 در محدوده $25-800^{\circ}\text{C}$ و با شیب دمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد. میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و نقشه عنصری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی VEGAII TESCAN، مجهز به تحلیلگر پرتو X، (RONTEC, QX2) ساخت جمهوری چک انجام شد. دستگاه INEL, EQUINOX 1000 ساخت فرانسه برای ثبت الگوهای پراش پرتو X (XRD) به‌کار گرفته شد. برای تأیید تشکیل HMF، طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ با طیف‌سنج Bruker DRX400MHz ساخت آلمان، در دمای 25°C و حلال DMSO انجام شد. مقدار کمی HMF تولید شده با سوانگار گازی (GC) تعیین شد. دستگاه استفاده‌شده برای GC، سوانگاری گاز Agilent 6890 ساخت آمریکا با آشکارساز یونش شعله (FID) و ستون G&W HP-5 ms بود که در N_2 به‌عنوان گاز حامل با نسبت تقسیم ۱:۱۰۰ بوده است.

شرایط عملکرد آزمون‌های GC و GC-MS به شرح زیر بود: دمای ورودی روی 275°C و دمای آشکارساز روی 285°C تنظیم شد. آون به مدت ۱ min در دمای 60°C قرار گرفته و سپس دما با سرعت $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به 280°C افزایش یافت. زمان ماند در این دما به ترتیب ۵ و ۱۲ min برای زمان ۱۷ و ۲۴ min بود. بررسی و شناسایی محصولات واکنش با دستگاه HPLC (Agilent 1200 Series) ساخت آمریکا مجهز به ستون Brisa LC2 C18 ($5\ \mu\text{m}$ ، 25×46) انجام شد که در دمای 35°C براساس استاندارد خارجی کار می‌کند. ترکیبات با مقایسه زمان ماند آن‌ها با ترکیبات خالص احراز هویت شدند. از نمونه‌بر خودکار (Agilent G1329A) برای افزایش تکرارپذیری استفاده شد. HMF با آشکارساز فرابنفش (Agilent G1365C MWD) در 282 nm اندازه‌گیری شد. حلال مخلوطی از استونیتریل-آب با نسبت حجمی ۶۰:۴۰ و سرعت جریان ۱ mL/min بود.

سنتز کاتالیزگر

وینیل‌دار کردن بوهمیت: سنتز Boeh-V

به‌منظور عامل‌دار کردن بوهمیت، بوهمیت (۳ g) در ۴۰ mL تولوئن تعلیق شد و به مدت ۱۵ min با فراصوت‌دهی (قدرت ۱۰۰ W) تعلیق همگن تشکیل شد [۲۶]. پس از آن، وینیل تری‌متوکسی سیلان (۲ mL) اضافه شده و مخلوط حاصل به مدت یک شب بازروانی شد. پس از



شکل ۱- الگوهای XRD دو ترکیب Boeh و کاتالیزگر تهیه شده (Boeh-P).

Fig. 1. XRD patterns of Boeh and the as-prepared catalyst.

طیف سنجی FTIR روش مفیدی برای تأیید اتصال پلیمر روی پایه بوهمیت است. در شکل ۲ طیف FTIR دو نمونه Boeh و Boeh-P آمده است. در طیف Boeh، ارتعاش‌های کششی در ۶۳۰، ۴۸۰ و 740 cm^{-1} با ارتعاش پیوندهای Al-O در ساختار بوهمیت مطابقت دارد [۲۸]. همچنین، پیک پهن در ناحیه 3377 cm^{-1} به گروه‌های هیدروکسیل سطحی در ترکیب بوهمیت مربوط است. پیک ارتعاشی مشاهده شده در حدود 1070 cm^{-1} به ارتعاش خمشی گروه‌های هیدروکسیل پروتون‌زدایی شده در Al-O نسبت داده می‌شود که حاکی از ساختار چهاروجهی بوهمیت است [۳۱]. در طیف FTIR کاتالیزگر، پیک‌های مشاهده شده در 1065 و 1160 cm^{-1} به ارتعاش‌های خمشی متقارن اتصال Si-O نسبت داده می‌شوند. شانه مشاهده شده در 1639 cm^{-1} به حالت خمشی آب جذب شده نسبت داده می‌شود. گفتنی است، این پیک در طیف FTIR بوهمیت نیز مشاهده شد. پیک در 3369 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی -OH متصل به Al مربوط است. پیک‌های مربوط به پیوند -CH در 2864 و 2929 cm^{-1} (ارتعاش‌های کششی آلیفاتیک C-H) در طیف FTIR ترکیب Boeh-P به صورت پیک‌های ضعیف مشاهده شدند. همچنین پیک در ناحیه 1733 cm^{-1} به گروه کربونیلی در ساختار پلیمری مربوط بوده که به دلیل ماهیت کامپوزیت ترکیب مدنظر، ضعیف‌تر از انتظار ظاهر شده است. شایان توجه است، پیک مشخصه مربوط به پیوند C-O که انتظار می‌رود، در محدوده $100-1300 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده شود، با پیک‌های مربوط به بوهمیت همپوشانی دارد. این مشاهدات اصلاح موفقیت‌آمیز بوهمیت با ترکیب پلیمری را تأیید می‌کند.

شد. فاز آبی با ۳۵ mL دی‌اتیل اتر مخلوط شد تا دو فاز تشکیل شده و HMF موجود در فاز آبی به فاز آلی منتقل شده و با تقطیر جداسازی شود.

برای اندازه‌گیری بازده تولید محصول از معادله (۱) استفاده شد. در این معادله (0) Mole نشان‌دهنده مقدار غلظت اولیه فروکتوز است.

$$\text{HMF yield (\%)} = \frac{\text{Mol (HMF)}}{\text{Mol (0)}} \times 100 \quad (1)$$

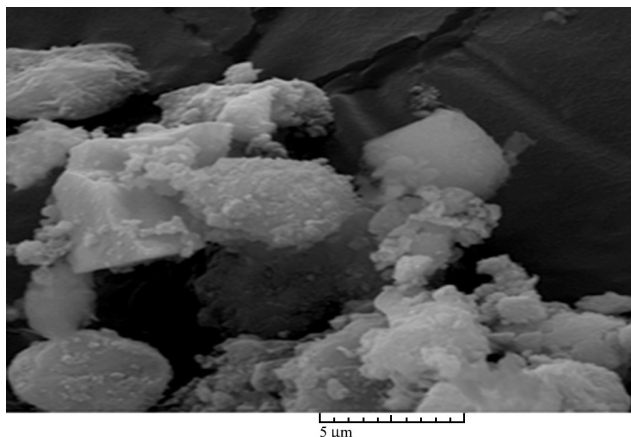
بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزگر

به منظور بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزگر Boeh-P، فرایند آب‌زدایی از فروکتوز و تولید HMF در شرایط بهینه واکنش (دما، 85°C و بارگذاری کاتالیزگر ۲۰٪ وزنی در ۶۰ min) برای شش چرخه واکنش متوالی انجام شد. در پایان هر چرخه، کاتالیزگر با روش مرکزگریزی از مخلوط واکنش جدا شده و سه مرتبه با DMSO شست‌وشو داده شد. سپس، به مدت یک شب درون آون با دمای 190°C خشک شد.

نتایج و بحث

بررسی و شناسایی کاتالیزگر

برای تأیید پایداری ساختار بوهمیت پس از پیوند پلیمر، آزمون XRD انجام شده و الگوهای پراش دو ترکیب Boeh و Boeh-P بررسی شدند. الگوهای XRD ثبت شده در شکل ۱ نشان داده شدند. طبق شکل ۱ بوهمیت پیک‌های پراش واقع در زاویه‌های 2° معادل $13/9$ ، $28/1$ ، $38/2$ ، $49/1$ ، $55/4$ و $64/9$ را نشان می‌دهد. با بررسی این پیک‌ها مشخص شد، بوهمیت استفاده شده در این پژوهش فاقد هرگونه ناخالصی است و الگوی XRD با منابع مرتبط مطابقت دارد [۲۸-۳۰]. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، Boeh-P تمام پیک‌های پراش Boeh را بدون جابه‌جایی شایان توجهی نشان می‌دهد. این مشاهده تأیید می‌کند، پیوندزدن پلیمر به بوهمیت تغییری در ساختار بوهمیت ایجاد نکرده است. همچنین عدم مشاهده جابه‌جایی مشخص پیک‌ها نشان می‌دهد، پلیمر رشد یافته روی سطح خارجی بوهمیت قرار گرفته و در فاصله بین لایه‌ها نفوذ نکرده است. با نگاهی دقیق‌تر و مقایسه دو الگوی ارائه شده می‌توان به پهن‌شدگی پیک‌های کامپوزیت در ناحیه $20-30^\circ$ رسید. این مشاهده را می‌توان به وجود پلیمر با ماهیت بی‌شکل و پیک پهن در ناحیه نام‌برده در الگوی XRD نسبت داد.



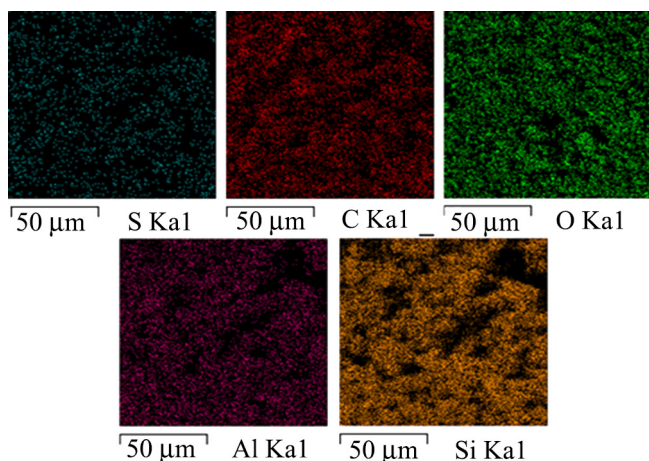
شکل ۳- تصویر SEM کاتالیزگر Boehm-P.

Fig. 3. SEM image of Boehm-P catalyst.

۳۰۰ °C مشاهده می‌شود که به پلیمر بارگذاری شده مرتبط است و درصد وزنی بارگذاری پلیمر براساس این کاهش وزن، معادل ۲۱٪ وزنی خواهد بود.

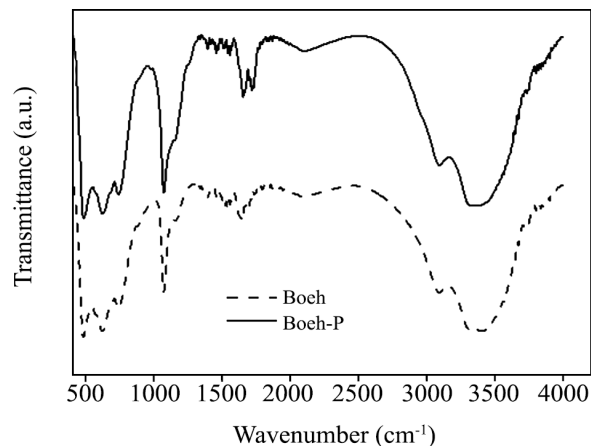
بررسی قدرت اسیدی کاتالیزگر

اسیدینگی نسبی کاتالیزگر تهیه شده به کمک طیف نورسنج مرئی UV و با استفاده از ۴-نیتروآنیلین به‌عنوان شناساگر بازی بررسی شد. بدین منظور، یک محلول آبی با ترکیب کردن ۴-نیتروآنیلین (غلظت ۵ mg/L و ۵ mg/L با نمونه‌هایی با غلظت ۵ mg/L تهیه شد. پیک جذب UV در طول موج ۳۸۲ nm شناسایی شد. مقادیر اسیدینگی با استفاده از معادلات ارائه شده در مطالعات قبلی [۳۳] محاسبه شد. براساس مطالعات انجام شده، افزایش اسیدینگی کاتالیزگر با کاهش جذب شناساگر همراه خواهد بود. شکل پرتون‌دار شده



شکل ۴- آزمون نقشه عنصری کاتالیزگر تهیه شده (Boeh-P)

Fig. 4. Elemental mapping analysis of the prepared catalyst.



شکل ۲- طیف FTIR ترکیب بوهمیت (Boeh) و کاتالیزگر تهیه شده (Boeh-P).

Fig. 2. FTIR spectra of Boehm and the catalyst.

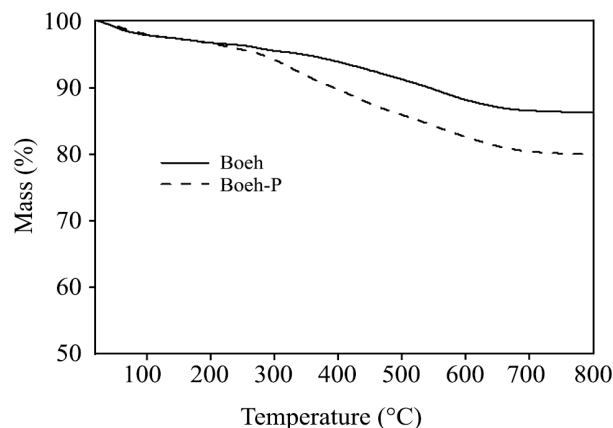
مطالعات شکل شناسی باثبات تصاویر میکروسکوپ الکترونی Boeh-P انجام شد (شکل ۳). همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، Boeh-P شکل شناسی کلوخه‌ای را نشان می‌دهد که دقیقاً مشابه شکل شناسی بوهمیت است [۲۲] و با مطالعات قبلی همخوانی دارد [۳۲]. براساس این مشاهده، رشد پلیمر روی سطح بوهمیت اثر شایان توجهی بر شکل شناسی آن نداشته است. برای بررسی نحوه توزیع و پراکندگی پلیمر متصل شده روی سطح بوهمیت، آزمون نقشه عنصری (EDS) انجام شد. براساس آزمون EDS برای Boeh-P که در شکل ۴ نشان داده شده است، عناصر شناسایی شده در کاتالیزگر شامل C, N, O, Si, Al و S هستند که در میان آن‌ها اتم‌های Al و O مربوط به بوهمیت بوده، در حالی که اتم‌های C, O, S نشان‌دهنده پلیمر متصل به بوهمیت هستند. همچنین، اتم Si را می‌توان به ترکیب وینیل تری‌متوکسی سیلان مرتبط کرد. از آنجا که اتم‌های O, C و S به‌طور یکنواخت روی پایه بوهمیت پراکنده شده‌اند، می‌توان نتیجه گرفت، پلیمر به‌طور همگن روی پایه بوهمیت پیوندخورده اتصال یافته است. آزمون TG به‌منظور بررسی مقدار بارگذاری پلیمر روی بوهمیت انجام شد (شکل ۵). منحنی TG بوهمیت شامل دو مرحله اصلی کاهش وزن است. اولین مرحله که در دمای کمتر از ۲۰۰ °C رخ می‌دهد، را می‌توان به تیخیر آب موجود در میان لایه‌ها یا سطح بوهمیت و نیز به مولکول‌های حلال که به‌صورت فیزیکی جذب شده‌اند، نسبت داد. مرحله دوم کاهش وزن که کاهش وزن اصلی نمونه است، در محدوده دمایی ۳۰۰-۵۲۰ °C و در نتیجه هیدروکسیل‌زدایی جزئی و تبدیل بوهمیت به گاما آلومیناست. با مقایسه منحنی‌های TG بوهمیت اولیه و Boeh-P سنتز شده، کاهش جرم جدیدی بین ۲۰۰ °C تا

۸۵ °C به مدت ۶۰ min انجام شد. گفتنی است، وجود کاتالیزگر برای این واکنش ضروری بود و هیچ محصولی در غیاب کاتالیزگر تولید نشد. نتایج آزمون GC نشان داد، Boeh-p به تولید HMF با بازده ۷۳٪ وزنی منجر می‌شود. شایان ذکر است، تشکیل HMF سنتز شده با روش GC/MS و طیف‌سنجی ¹H-NMR تأیید شد. گفتنی است، مطالعه فعالیت کاتالیزی بوهیمیت اصلاح‌نشده نشان می‌دهد، بوهیمیت بکر در مجاورت DMSO تنها اندکی فعال بوده و به تشکیل HMF با بازده ۱۳٪ در شرایط بیان‌شده منجر می‌شود. برای مطالعه بیشتر نقش Boeh در فعالیت کاتالیزی کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزگر Boeh-P برای واکنش مدل با کاتالیزگر کنترل (بدون وجود Boeh) و در واقع به کمک پلیمر (P) بررسی و مقایسه شد. نتایج نشان داد، با استفاده از P، HMF با بازده ۶۷٪ تولید شد که کمتر از بازده کاتالیزگر Boeh-P بود. در واقع، استفاده از ۲۰٪ وزنی پلیمر به تنهایی به تشکیل مقدار کمتر HMF در مقایسه با Boeh-P منجر شد که در آن بوهیمیت در ساختار کاتالیزگر گنجانده شده است. این موضوع به هم‌افزایی احتمالی بین بوهیمیت و پلیمر اسیدی نیز مربوط می‌شود. مطالعه قابلیت بازیافت Boeh-P، بازیافت آسان و قابلیت بازیافت زیاد را نشان داد. گفتنی ذکر است، بازیافت پلیمر اسیدی به عنوان کاتالیزگر همگن بسیار سخت‌تر و قابلیت بازیافت آن کمتر از کاتالیزگر ناهمگن Boeh-P خواهد بود. این نتایج نقش Boeh را در عملکرد کاتالیزی کاتالیزگر تأیید می‌کند.

بهبودسازی شرایط واکنش

اثر بارگذاری کاتالیزگر بر فرایند آب‌زدایی از فروکتوز

با یافتن Boeh-P به عنوان کاتالیزگر مطلوب، اثر شرایط واکنش بر بازده HMF تحت این کاتالیزگر ارزیابی شد. ابتدا اثر مقدار کاتالیزگر با انجام واکنش در مجاورت مقادیر مختلف Boeh-P در دمای ۸۵ °C در DMSO به عنوان حلال به مدت ۶۰ min بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، با استفاده از ۱۰٪ وزنی کاتالیزگر، تنها بازده HMF متوسطی به دست آمد. گفتنی است، در شرایط غیربهبوده، برخی ترکیبات فورانی نظیر فورفوریل الکل، ۲-فوروئیک اسید و ۵،۴-دی‌متیل-۲-فرمیل فوران به عنوان محصول جانبی تشکیل شدند که با آزمون GC/MS تأیید شد. افزایش بارگذاری کاتالیزگر به ۲۰٪ وزنی به بازده ۸۸٪ وزنی در تولید HMF منجر شد. در واقع، با افزایش مقدار Boeh-P، تعداد موقعیت‌های فعال کاتالیزی افزایش یافته و در نتیجه فعالیت کاتالیزگر بهبود یافت. شایان ذکر است، افزایش بارگذاری کاتالیزگر به ۲۵٪ و ۳۰٪ اثر مخربی بر بازده HMF داشت. این مشاهده می‌تواند به دلیل احتمال تجمع کاتالیزگر



شکل ۵- منحنی‌های گرم‌اوزن‌سنجی برای بوهیمیت پایه (Boeh) و کامپوزیت Boeh-P.

Fig. 5. TG curves of Boeh and Boeh-P.

شناساگر، $[HI]^+$ ، حداقل جذب مولی را نشان داد. H^0 تابع همت، برای هر کاتالیزگر، با تعیین تفاوت مقدار جذب بین غلظت I و HI^+ با استفاده از معادله (۲) تعیین شد:

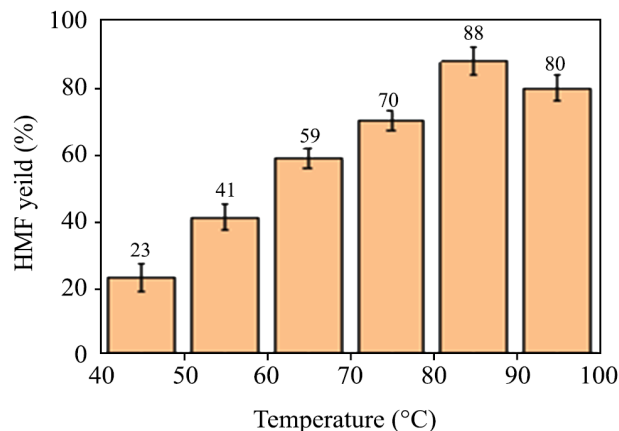
$$H^0 = Pk_a + \text{Log} [I]/[HI]^+ \quad (2)$$

مقدار pk_a در این معادله نشان‌دهنده اسیدینگی شناساگر بازی هنگام حل شدن در آب است. افزون بر این، $[I]$ و $[HI]^+$ به ترتیب نشانگر غلظت شناساگر و شکل پروتون‌دار شده آن هستند.

افزون بر این، تیتراژ اسید-باز برای اندازه‌گیری ماهیت اسیدی Boeh-P و کاتالیزگر بازیابی‌شده انجام شد [۳۴]. بدین منظور، ۵۰ mg از هر نمونه در محلول اشباعی از NaCl (۱۵ mL) به مدت ۶ h در دمای محیط هم‌زده شد. پس از آن، مایع رویی با جداسازی جامد از مخلوط جمع‌آوری شد و با محلول NaOH با غلظت ۰/۱ مولار و با استفاده از شناساگر فنول‌فتالین تیتراژ شد.

فعالیت کاتالیزی

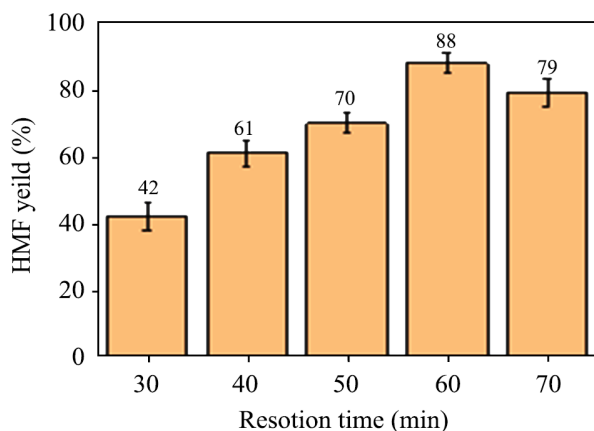
همان‌طور که گفته شد، تبدیل کربوهیدرات‌ها به HMF واکنش کاتالیز شده با اسید است که می‌تواند به کمک پلیمرهای اسیدی انجام شود. در این مطالعه، برای روشن شدن نقش پلیمر اسیدی در عملکرد کاتالیزی آن برای تبدیل کربوهیدرات‌ها به HMF، یک پلیمر اسیدی روی بوهیمیت به عنوان پایه قرار داده شد. عملکرد کاتالیزی کاتالیزگر تهیه‌شده برای تولید HMF ارزیابی شد. این واکنش مدل با وجود ۲۰٪ وزنی کاتالیزگر در DMSO به عنوان حلال در دمای



شکل ۷- اثر دمای واکنش بر بازده فروکتوز در فرایند آبزدایی از فروکتوز (شرایط واکنش: بارگذاری کاتالیزگر: ۲۰٪ وزنی، زمان ۶۰ min و حلال DMSO).

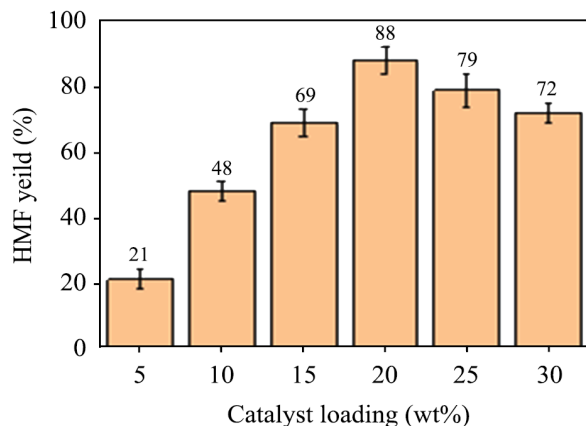
Fig. 7. Effect of the reaction temperature on yield of HMF in dehydration of fructose (reaction conditions: catalyst loading, 20 wt%; $t = 60$ min; and solvent, DMSO).

تراکم HMF به ترکیبات هومین و نیز تشکیل محصولات نامطلوب منجر شود. از این رو، کنترل زمان واکنش برای دستیابی به بازده زیاد HMF بسیار مهم است. در این راستا، زمان واکنش با نظارت بر بازده تولید HMF در فواصل واکنش مختلف بهینه شد، در شکل ۸ همان طور که نتایج نشان داد، با افزایش زمان واکنش به ۶۰ min، بازده HMF افزایش یافت. با وجود این، افزایش بیشتر زمان واکنش



شکل ۸- اثر زمان واکنش بر بازده HMF (شرایط واکنش: دما ۸۵ °C و مقدار بارگذاری کاتالیزگر ۲۰٪ وزنی).

Fig. 8. The effect of the reaction time on the yield of HMF (reaction conditions: temperature, 85 °C, and catalyst loading, 20 wt%).



شکل ۶- اثر مقدار بارگذاری کاتالیزگر بر بازده تولید HMF در فرایند آبزدایی از فروکتوز (شرایط واکنش: دما، ۸۵ °C؛ زمان، ۶۰ min و حلال، DMSO).

Fig. 6. The effect of the catalyst loading on HMF yield in dehydration of fructose (reaction conditions: temperature, 85 °C; $t = 60$ min, and solvent, DMSO).

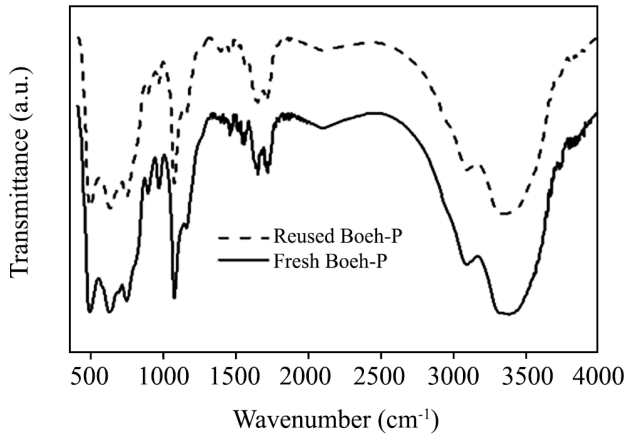
باشد که باعث پوشش موقعیت های فعال کاتالیزی می شود. محتوای زیاد کاتالیزگر اسیدی همچنین می تواند به واکنش های جانبی مانند تراکم HMF تولید شده به ترکیبات هیومن منجر شود. بدیهی است، این واکنش ها به کاهش بازده تولید HMF منجر خواهند شد.

اثر دما بر فرایند آبزدایی از فروکتوز

یکی دیگر از عوامل اثرگذار در آبزدایی از فروکتوز و تولید HMF، دمای واکنش است. برای بررسی اثر این متغیر، آبگیری فروکتوز در DMSO با استفاده از ۲۰٪ وزنی Boeh-P در دماهای مختلف انجام شد. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، بررسی بازده تولید HMF در دماهای مختلف پس از ۶۰ min تأیید می کند که این عامل می تواند به طور مؤثر بر عملکرد کاتالیزگر اثر بگذارد. به طور دقیق تر، با افزایش دمای واکنش از ۵۰ °C به ۸۵ °C، بازده HMF افزایش یافت. با وجود این، دمای بهینه واکنش ۸۵ °C بود و افزایش بیشتر این فاکتور به کاهش شایان توجه بازده HMF منجر شد. این موضوع به دلیل وقوع واکنش های جانبی مختلف در دماهای زیاد و نیز واکنش HMF با خود برای تشکیل هومین است.

اثر زمان واکنش بر فرایند آبزدایی از فروکتوز

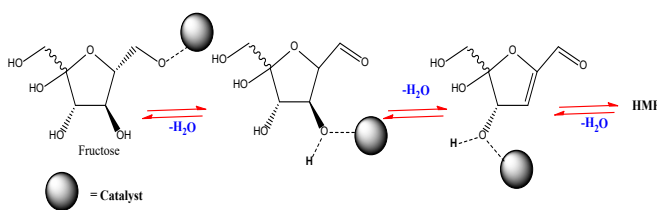
فرایند آبزدایی از فروکتوز و تولید HMF به شدت تحت تأثیر زمان واکنش است. مشخص شده است، طولانی شدن واکنش می تواند به



شکل ۱۰- مقایسه طیف‌های FTIR کاتالیزگر تازه و کاتالیزگر بازیافتی.

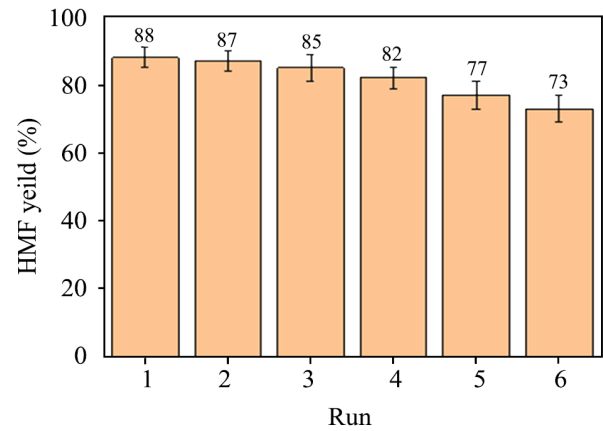
Fig. 10. Comparison of FTIR spectra of fresh and reused catalysts.

برای روشن شدن این موضوع که آیا عملکرد کاتالیزگر Boeh-P در پژوهش حاضر، قابل مقایسه با کاتالیزگرهای ارائه شده است، فعالیت آن در شرایط بهینه به دست آمده با برخی از کاتالیزگرهای گزارش شده در جدول ۱ مقایسه شد. همان طور که از جدول مشخص است، گستره وسیعی از کاتالیزگرها شامل ترکیبات مزومتخلخل، ناجورپلی اسیدها و چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) برای این فرایند به کار گرفته شده‌اند. مقایسه بازده واکنش نشان داد، فعالیت کاتالیزی کاتالیزگر Boeh-P نسبت به برخی کاتالیزگرها مانند $SBA-SO_3H$ ، $Si-3-IL-HSO_4$ و TiO_2 مزومتخلخل بیشتر است (ردیف‌های ۲، ۳ و ۸ در جدول ۱). شایان ذکر است، به دلیل تفاوت شرایط واکنش، این مقایسه را نمی‌توان مقایسه دقیقی تلقی کرد. با وجود این، چنین مقایسه‌ای می‌تواند برآوردی از اثربخشی این کاتالیزگر به دست دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، کارایی کاتالیزگر حاضر نسبت به برخی از کاتالیزگرهای گزارش شده بیشتر است. البته مواردی نیز وجود دارند که کارایی این کاتالیزگر کمتر از سایر کاتالیزگرهای به کاررفته است. با وجود این با توجه به اینکه شرایط عملیاتی با



طرح ۲- سازوکار واکنش تولید HMF

Scheme 1. Reaction mechanism for HMF production.



شکل ۹- قابلیت بازیافت کاتالیزگر Boeh-P در فرایند آب‌زدایی از فروکتوز و تولید HMF در شرایط بهینه (شرایط واکنش: دما ۸۵ °C، مقدار بارگذاری کاتالیزگر ۲۰٪ وزنی و زمان ۶۰ min).

Fig. 9. Recyclability of Boeh-P for synthesis of HMF from fructose under optimum condition) reaction condition: temperature, 85 °C; catalyst loading; 20 wt %, and t= 60 min).

اثر منفی بر تولید HMF داشت که به دلیل تشکیل ترکیبات هومین و تولید محصولات جانبی است.

قابلیت بازیافت Boeh-P

قابلیت بازیافت Boeh-P برای سنتز HMF از راه آب‌زدایی از فروکتوز در شرایط بهینه برای شش چرخه متوالی بررسی شد. خوشبختانه، Boeh-P قابلیت بازیافت زیادی را نشان داد و فعالیت کاتالیزی خود را برای چرخه دوم با تنها ۱٪ کاهش فعالیت حفظ کرد، شکل ۹ برای سایر چرخه‌ها نیز تنها کاهش جزئی در فعالیت کاتالیزی مشاهده شد و بازده تولید HMF پس از شش چرخه متوالی به ۷۳٪ کاهش یافت. برای مشخص شدن هرچه بیشتر پایداری Boeh-P در فرایند بازیافت و استفاده دوباره، طیف FTIR از Boeh-P مجدداً استفاده شده پس از چرخه ششم واکنش ثبت شد و با کاتالیزگر Boeh-P تازه تهیه شده مقایسه شد. همان طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، طیف‌های FTIR تقریباً یکسان هستند و پایداری Boeh-P به عنوان کاتالیزگر را تأیید می‌کنند.

مطالعه مقایسه‌ای

آب‌زدایی از فروکتوز و تولید HMF فرایند شیمیایی مهم است که توسط گروه‌های پژوهشی زیادی مطالعه شده است. انواع مختلفی از کاتالیزگرهای چندگانه برای این فرایند طراحی و گزارش شده‌اند.

جدول ۱- مقایسه فعالیت چند کاتالیزگر برای تبدیل فروکتوز به HMF.

Table 1. Comparison of the activity of several catalysts for the conversion of fructose to HMF.

Entry	Catalyst	Time (min)	Temperature (°C)	HMF yield (%)	Ref.
1	Boeh-P	60	85	88	This work
2	SBA-SO ₃ H	70	160	55	35
3	Mesoporous TiO ₂	2	130	82.3	36
4	PW ₁₂ -ILs-C4-HNS	120	100	93.7	37
5	MIL-101(Cr)-SO ₃ H	60	120	90	38
6	Hal-IL	100	100	98.5	39
7	Hal-IMI-SO ₃ H	73	85	88	27
8	Si-3-IL-HSO ₄	30	130	63	40

نتیجه گیری

در این پژوهش کاتالیزگر ناهمگن اسیدی جدید، Boeh-P، از راه پیوند یک گروه پلیمری اسیدی به بوهمیت ایجاد شد. مطالعه عملکرد Boeh-P برای تبدیل فروکتوز به HMF فعالیت زیاد Boeh-P را به دلیل افزایش اسیدینگی ذاتی بوهمیت تأیید کرد. متغیرهای واکنش شامل زمان واکنش، دما و مقدار بارگذاری کاتالیزگر بهینه شدند و HMF با بازده ۸۸٪ در مجاورت ۲۰٪ وزنی کاتالیزگر در DMSO در دمای ۸۵ °C به مدت ۶۰ min به دست آمد. همچنین شایان ذکر است، Boeh-P می تواند به راحتی برای شش چرخه متوالی واکنش با کاهش جزئی فعالیت پس از شش چرخه به کار رود. مقایسه عملکرد کاتالیزگر Boeh-P با همتای بدون Boeh نشان دهنده نقش بوهمیت در فعالیت کاتالیزی و قابلیت بازیافت کاتالیزگر است.

استفاده از کاتالیزگر حاضر نسبتاً ملایم و قابل مقایسه با سایر موارد گزارش شده است و نیز با در نظر گرفتن اینکه روش سنتز کاتالیزگر چندان پیچیده نیست، می توان نتیجه گرفت، این کاتالیزگر عملکرد قابل قبولی برای این فرایند دارد.

سازوکار واکنش

در طرح ۲، سازوکار تولید HMF از فروکتوز به تصویر کشیده شده است. همانطور که نشان داده شده است، ابتدا کاتالیزگر اسیدی با ایجاد برهم کنش با گروه هیدروکسیل فروکتوز باعث فعال شدن آن شده و در نتیجه حذف آب، یک حدواسط با گروه کربونیلی ایجاد می شود. حذف دو مولکول آب دیگر در نهایت به ایجاد حلقه آروماتیک فورانی و تشکیل ترکیب HMF منجر می شود.

مراجع

- Saadaoui W.H., Machut C., Rio S., Bigot S., Wiatz V., Monflier E., Ponchel A., Direct Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural over Niobium Oxide/Phosphate-Carbon Composites Derived from Hydrothermal Carbonization of Cyclodextrins, *Mol. Catal.*, **537**, 112931, 2023.
- Quevedo-Amador R.A., Escalera-Velasco B.P., Arias A.M.R., Reynel-Ávila H.E., Moreno-Piraján J.C., Giraldo L., Bonilla-Petriciolet A., Application of Waste Biomass for the Production of Biofuels and Catalysts: A Review, *Clean Technol. Environ. Policy.*, **26**, 943-997, 2024.
- Elgharbawy A.S., Osman A.I., El Demerdash A.G.M., Sadik W.A., Kasaby M.A., Ali S.E., Enhancing Biodiesel Production Efficiency with Industrial Waste-Derived Catalysts: Techno-Economic Analysis of Microwave and Ultrasonic Transesterification Methods, *Energy Conv. Manag.*, **321**, 118945, 2024.
- Zhu H., Saddler J., Bi X., An Economic and Environmental Assessment of Biofuel Produced via Microwave-Assisted Catalytic Pyrolysis of Forest Residues, *Energy Conv. Manag.*, **263**, 115723, 2022.
- Priya Deora P.S., Verma Y., Muhal R.A., Goswami C., Singh T., Biofuels: An Alternative to Conventional Fuel and Energy Source, *Mater. Today Proc.*, **48**, 1178-1184, 2022.
- Awogbemi O., Kallon D.V.V., Owoputi A.O., Biofuel Generation from Potato Peel Waste: Current State and Prospects, *Recycling*, **7**, 23, 2022.
- Castillo J.C., Martínez J.J., Becerra D., Rojas H., Macías M.A., Obtaining (5-formylfuran-2-yl)Methyl 4-Chlorobenzoate through an Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural:

- Interesting Achiral Molecule Crystallizing in a Sohncke P212121 Space Group, *J. Mol. Struct.*, **1268**, 133713, 2022.
8. Cai B., Kang R., Guo D., Feng J., Ma T., Pan H., An Eco-friendly Acidic Catalyst Phosphorus-Doped Graphitic Carbon Nitride for Efficient Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural, *Renew. Energy*, **199**, 1629-1638, 2022.
 9. Son Le H., Said Z., Tuan Pham M., Hieu Le T., Veza I., Nhanh Nguyen V., Deepanraj B., Huong Nguyen L., Production of HMF and DMF Biofuel from Carbohydrates through Catalytic Pathways as a Sustainable Strategy for the Future Energy Sector, *Fuel*, **324**, 124474, 2022.
 10. Han Y., Caillol N., Allain F., Mekki-Berrada A., Pirngruber G., Larmier K., Dehydration of Fructose to 5-HMF Catalyzed by Commercial Faujasite Zeolites: Kinetic Study and Influence of the Properties of the Catalyst, *ChemCatChem*, **16**, e202400257, 2024.
 11. Huang T., Zhang H.-X., Zhang X.-H., Peng D.-Y., Nie X.-L., Chen J., Xiong W.-M., Preparation of Functionalized Diallylimidazole Ionic Liquid and Its Application in Conversion of D-Fructose into HMF, *J. Mol. Liq.*, **345**, 118233, 2022.
 12. Chang K.-L., Huynh Q.T., Zhong C.-T., Chen W.-R., Wang H.-Y., Phitsuwan P., Lin Y.-C., Yang G.C.C., Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose by Recyclable Heteropolyacid Catalyst in Ionic Liquid, *Environ. Technol. Innov.*, **28**, 102844, 2022.
 13. Doan V.T.C., Nguyen T.H., Phan H.B., Tran P.H., Microwave-Assisted Conversion of Fructose to 5-HMF Using Carbonaceous Acidic Catalysts, *Mol. Catal.*, **549**, 113518, 2023.
 14. Sadjadi S., Akbari M., Kahangi F.G., Heravi M.M., Acidic Polymer Containing Sulfonic Acid and Carboxylic Acid Groups Heterogenized with Natural Clay: A Novel Metal Free and Heterogeneous Catalyst for Acid-Catalyzed Reactions, *Polyhedron*, **179**, 114375, 2020.
 15. Park E.J., and Bae C., Superacidic Porous Polymer Catalyst and Its Application in Esterification of Carboxylic Acid, *Struct. Chem.*, **28**, 2017.
 16. Liu F., Kong W., Qi C., Zhu L., Xiao F.-S., Design and Synthesis of Mesoporous Polymer-Based Solid Acid Catalysts with Excellent Hydrophobicity and Extraordinary Catalytic Activity, *ACS Catal.*, **2**, 565-572, 2012.
 17. Wang W., Zhuang X., Zhao Q., Wan Y., Self-Assembly Synthesis of a High-Content Sulfonic Acid Group Functionalized Ordered Mesoporous Polymer-Based Solid as a Stable and Highly Active Acid Catalyst, *J. Mater. Chem.*, **22**, 15874-15886, 2012.
 18. Zhang H., Zhang Q., Zhang L., Pei T., Dong L., Zhou P., Li C., Xia L., Acidic Polymeric Ionic Liquids Based Reduced Graphene Oxide: An Efficient and Rewriteable Catalyst for Oxidative Desulfurization, *Chem. Eng. J.*, **334**, 285-295, 2018.
 19. Lv P., Dong Y., Wang Z., Zhang M., A Highly Efficient Pd/Boehmite Catalyst for Aqueous Phase Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone, *Catal. Lett.*, **153**, 2398-2405, 2023.
 20. Wu Z., Mao Y., Song M., Yin X., Zhang M., Cu/Boehmite: A Highly Active Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol, *Catal. Commun.*, **32**, 52-57, 2013.
 21. Yan Z., Yang Z., Xu Z., An L., Xie F., Liu J., Enhanced Room-Temperature Catalytic Decomposition of Formaldehyde on Magnesium-Aluminum Hydrotalcite/Boehmite Supported Platinum Nanoparticles Catalyst, *J. Colloid Interface Sci.*, **524**, 306-312, 2018.
 22. Sadjadi S., Abedian-Dehaghani N., Heravi M.M., Pd on Cyclo-triphosphazene-Hexa Imine Decorated Boehmite as an Efficient Catalyst for Hydrogenation of Nitro Arenes under Mild Reaction Condition, *Sci. Rep.*, **12**, 15040, 2022.
 23. Abedian-Dehaghani N., Sadjadi S., Heravi M.M., Heteropolyacid on the Composite of Boehmite and Polyionic Liquid as a Catalyst for Alcohol Oxidation and Tandem Alcohol Oxidation Knoevenagel Condensation Reactions, *Sci. Rep.*, **12**, 16395, 2022.
 24. Hosseini Z., Kazemeini M., Sadjadi S., Pourebrahimi S., Silicotungstic Acid Catalyst Supported onto Functionalized Halloysite Nanotubes (HNTs) Utilized for the Production of 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) from Fructose, *Mol. Catal.*, **557**, 113992, 2024.
 25. Sadjadi S., Fahimizadeh M., Bahri-Laleh N., Bin Yeamin M., Yuan P., Poater A., New Halloysite-Supported Bio-Based Acidic Ionic Liquid as an Efficient Catalyst for Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural: A Combined Experimental and Computational Studies, *J. Mol. Liq.*, **410**, 125650, 2024.
 26. Sadjadi S., Tavakolian M., Halloysite-Poly(ionic liquid) Nano-Composite as an Efficient Catalyst Support: Study of the Effects of Ionic Liquid Nature and Content on the Catalytic Activity, *Chemistry Select*, **4**, 3369-3375, 2019.
 27. Sadjadi S., Abedian-Dehaghani N., Zhong X., Heravi M.M., Yuan P., Ionic Liquid-Functionalized Halloysite as an Efficient Catalyst for the Production of 5-Hydroxymethylfurfural, *Appl. Clay Sci.*, **237**, 106896, 2023.
 28. Vo T.K., Park H.-K., Nam C.-W., Kim S.-D., Kim J., Facile

- Synthesis and Characterization of γ -AlOOH/PVA Composite Granules for Cr(VI) Adsorption, *J. Ind. Eng. Chem.*, **60**, 485-492, 2018.
29. Baran N.Y., Baran T., Nasrollahzadeh M., Varma R.S., Pd Nanoparticles Stabilized on the Schiff Base-Modified Boehmite: Catalytic Role in Suzuki Coupling Reaction and Reduction of Nitroarenes, *J. Organomet. Chem.*, **900**, 120916, 2019.
30. Ghorbani-Choghamarani A., Tahmasbi B., Moradi P., Synthesis of a New Pd(0)-Complex Supported on Boehmite Nanoparticles and Study of Its Catalytic Activity for Suzuki and Heck Reactions in H₂O or PEG, *RSC Adv.*, **6**, 43205-43216, 2016.
31. Ghorbani-Choghamarani A., Seydyosefi Z., Tahmasbi B., Zirconium Oxide Complex Anchored on Boehmite Nanoparticles as Highly Reusable Organometallic Catalyst for C-S and C-O Coupling Reactions, *Appl. Organomet. Chem.*, **32**, e4396, 2018.
32. Kocjan A., Krnel K., Kosmač T., The Influence of Temperature and Time on the AlN Powder Hydrolysis Reaction Products, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1003-1008, 2008.
33. Dutta A.K., Gogoi P., Borah R., Synthesis of Dibenzoxanthene and Acridine Derivatives Catalyzed by 1,3-Disulfonic Acid Imidazolium Carboxylate Ionic Liquids, *RSC Adv.*, **4**, 41287-41291, 2014.
34. Karimi S., Shekaari H., Halimehjani A.Z., Niakan M., Solvent-Free Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Deep Eutectic Substrate Reaction Mixtures over a Magnetically Recoverable Solid Acid Catalyst, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 326-336, 2021.
35. Bispo C., De Oliveira Vigier K., Sardo M., Bion N., Mafrá L., Ferreira P., Jérôme F., Catalytic Dehydration of Fructose to HMF over Sulfonic Acid Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas: Role of the Acid Density, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 2235-2240, 2014.
36. De S., Dutta S., Patra A.K., Bhaumik A., Saha B., Self-Assembly of Mesoporous TiO₂ Nanospheres Viaaspartic Acid Templating Pathway and Its Catalytic Application for 5-Hydroxymethyl-Furfural Synthesis, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17505-17510, 2011.
37. An S., Wang Z., Zhang H., Miras H.N., Song Y.-F., Self-Organization of Ionic Liquid-Modified Organosilica Hollow Nanospheres and Heteropolyacids: Efficient Preparation of 5-HMF under Mild Conditions, *Chem Cat Chem*, **11**, 2526-2536, 2019.
38. Chen J., Li K., Chen L., Liu R., Huang X., Ye D., Conversion of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by Recyclable Sulfonic Acid-Functionalized Metal-Organic Frameworks, *Green Chem*, **16**, 2490-2499, 2014.
39. Yaghoubi S., Sadjadi S., Zhong X., Yuan P., Heravi M.M., Clay-Supported Bio-Based Lewis Acid Ionic Liquid as a Potent Catalyst for the Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethyl-furfural, *Sci. Rep.*, **14**, 82, 2024.
40. Sidhpuria K.B., Daniel-da-Silva A.L., Trindade T., Coutinho J.A.P., Supported Ionic Liquid Silica Nanoparticles (SILnPs) as an Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural, *Green Chem.*, **13**, 340-349, 2011.