



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

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



Research Article

Synthesis and Characterization of Cobalt Doped Zinc Oxide Nanoparticles by Microwave Method and Its Application as Catalyst for Biodiesel Production from Soybean Oil

Mahdieh Mohsenpour^a, Hamid Emadi^{b,*}, Hamid Golchoubian^a

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

^bDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 14/Feb/2022

Revised: 30/May/2022

Accepted: 11/Jun/2022

Keywords:

Biodiesel,
Transesterification,
Microwave, Nanocatalyst

ABSTRACT

Today, biodiesel is being produced and consumed around the world as one of the main sources for replacing fossil fuels. In current research, cobalt doped zinc oxide was used as nanocatalyst to produce biodiesel from soybean oil by transesterification reaction. The nanocatalysts used were first prepared by microwave method and identified by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and x-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). In the next step, the prepared catalysts were used in the reaction of biodiesel production from soybean oil. The produced biodiesel was characterized using nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). Optimal reaction conditions of biodiesel production with cobalt doped zinc oxide nanocatalyst obtained, at 3 h, temperature 60 °C, catalyst concentration 3% by weight, and molar ratio of oil to methanol 1 to 41 resulted in 98% conversion. In another part of this research, microwave radiation with a power of 250 W was used as a source of energy in the biodiesel production reaction which in the presence of 4% by weight of catalyst and molar ratio of oil to methanol 1 to 20 resulted in 91% conversion in 180 s.

© 2023 Published by Semnan University Press.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.26304.2053>

*.Corresponding author: Assistant Professor of Applied Chemistry. E-mail address: h.emadi@umz.ac.ir

How to cite this article: Mohsenpour, M., Emadi, H., & Golchoubian, H. (2023). Synthesis and characterization of cobalt doped zinc oxide nanoparticles by microwave method and its application as catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Applied Chemistry*, 18(66), 27-44. (in Persian)

تهیه و شناسایی نانو ذرات روی اکسید دوپه شده با کبالت به روش مایکروویو و

کاربرد آن به عنوان کاتالیزگر برای تولید بیودیزل از روغن سویا

مهديه محسن پور^۱، حمید عمادی^{۲*}، حمید گلچوبیان^۱^۱گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران^۲گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۱۱/۲۵

تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۳/۰۹

تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۳/۲۱

چکیده

امروزه سوخت بیودیزل به عنوان یکی از منابع اصلی برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی در حال تولید و مصرف در سراسر دنیا است. در این پژوهش از روی اکسید دوپه شده با کبالت به عنوان نانوکاتالیزگر برای تولید بیودیزل از روغن سویا به روش تبادل استری استفاده شده است. در ابتدا نانوکاتالیزگرهای مورد استفاده با روش مایکروویو تهیه شدند و به وسیله روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف بینی انرژی پخش اشعه ایکس (EDS) شناسایی گردیدند. در مرحله بعد کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش تولید بیودیزل از روغن سویا مورد استفاده قرار گرفتند. بیودیزل تولید شده با استفاده از طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و کروماتوگرافی گازی-طیف نگار جرمی (GC-MS) شناسایی شده است. شرایط بهینه واکنش تولید بیودیزل با نانوکاتالیزگر روی اکسید دوپه شده با کبالت، در زمان ۳ ساعت، دمای ۲۰۰ °C، ۶۰٪ غلظت کاتالیزگر ۳٪ وزنی و نسبت مولی روغن به متانول ۱ به ۴۱ به درصد تبدیل ۹۸٪ منجر شد. در بخش دیگری از این پژوهش، از تابش مایکروویو با توان ۲۵۰ وات به عنوان منبع تامین انرژی در واکنش تولید بیودیزل استفاده گردید که در حضور ۴٪ وزنی کاتالیزگر و نسبت مولی روغن به متانول ۱ به ۲۰ منجر به درصد تبدیل ۹۱٪ در ۱۸۰ ثانیه شد.

کلمات کلیدی: بیودیزل، ترانس استری شدن، مایکروویو، نانوکاتالیزگر.

۱- مقدمه

با افزایش جمعیت استفاده از منابع سوختی به ویژه در بخش حمل و نقل در حال افزایش است. از طرفی کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای از جمله دی اکسید کربن و افزایش قیمت سوخت، نیاز به یافتن منابع جایگزین پایدار و تجدید پذیر را بیشتر می‌کند. بیودیزل یکی از مناسب‌ترین سوخت‌های زیستی است که می‌تواند جایگزین مناسبی برای سوخت‌های مایع مانند دیزل باشد. بیودیزل به سوخت‌هایی گفته می‌شود که از انواع روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی به روش استری کردن تهیه می‌شوند. امروزه روغن‌های گیاهی علاوه بر مصارف غذایی، از منظر تولید انرژی و تهیه مواد خام صنعتی نیز اهمیت بسیاری دارند. این نوع سوخت‌ها از حیث تجزیه پذیری، جایگزینی سریع مواد اولیه و سازگاری زیست محیطی از اهمیت بالایی برخوردارند. مزیت اصلی بیودیزل در مقایسه با سوخت‌های مرسوم بالا بودن عدد ستان، قابلیت آن‌ها در کاهش آلودگی به علت عدم وجود گوگرد و مقدار کم هیدروکربن‌های واکنش ندادن یا نسوخته است [۱ و ۲].

از عوامل مهم و تاثیر گذار در تهیه بیودیزل بحث اقتصادی تولید این سوخت است. در این بین روغن سویا که از دانه‌های گیاه سویا استخراج می‌شود و در دهه اخیر کشت و بهره برداری از آن رو به رشد بوده است، با توجه به میزان سطح زیر کشت آن و اقتصادی بودن تولید، بیشتر در آمریکا به عنوان منبع تولید بیودیزل استفاده می‌شود. در سطح جهانی نیز روغن سویا یکی از روغن‌های اصلی تولید بیودیزل است و از این روغن برای تولید متیل استرهای بیودیزل از طریق واکنش با الکل‌ها مانند متانول و اتانول استفاده می‌شود [۳-۵].

رایج‌ترین روش برای تولید بیودیزل روش تبادل استری است که در کارخانه‌های تولید بیودیزل، در کشورهای مختلف از این روش استفاده می‌شود. این روش نسبت به دو روش پیرولیز و میکروامولسیون مزیت‌های بیشتری دارد از جمله اینکه تولید با این روش به امکانات کمتر و شرایط ساده‌تری نیاز داشته و بازده تولید بالایی دارد. از سوی دیگر، با تبادل استری روغن‌ها، اتم‌های اکسیژن موجود در مولکول بیودیزل حفظ می‌شود. وجود اکسیژن در مولکول بیودیزل یکی دیگر از مزیت‌های این سوخت است به طوری که به این سوخت‌ها، سوخت‌های اکسیژن‌دار نیز می‌گویند. اما در روش پیرولیز اکسیژن از مولکول بیودیزل خارج می‌شود. در فرآیند تولید بیودیزل، استری سه عاملی از اسید چرب (روغن) با یک الکل اغلب متانول در حضور کاتالیزگر اسیدی، قلیایی یا آنزیمی تبدیل به سه منو آلکیل استر (بیودیزل) و یک مولکول گلیسرول می‌شود [۶ و ۷].

کاتالیزگرها نقش مهمی در تبادل استری روغن‌های گیاهی دارند و در این بین کاتالیزگرهای همگن نسبت به اسیدهای چرب حساسیت بیشتری داشته و موجب تولید کف و حباب در مخلوط واکنش می‌شوند و از طرفی جداسازی و بازیابی آن‌ها دشوار است. گروه دیگری از کاتالیزگرها، کاتالیزگرهای آنزیمی می‌باشند که در بین آن‌ها، آنزیم لیپاز که قدرت بالایی در کاتالیز واکنش‌ها در محیط‌های آبی و غیر آبی دارد در واکنش‌های استری شدن و تبادل استری بین الکل‌ها و تری گلیسیریدها مورد استفاده قرار گرفته که مزیت مهم سازگاری با محیط زیست و انجام واکنش در دمای پایین را دارد [۸]. با این وجود، کاتالیزگرهای آنزیمی، به نسبت واکنش پذیری کمتری دارند و در فرآیند تبادل استری غیر فعال می‌گردند [۹ و ۱۰]. از این رو استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن به دلیل جداسازی ساده و سریع آنها از مخلوط واکنش بدون نیاز به استفاده از عوامل خنثی کننده و استفاده مجدد آن‌ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، کاتالیزگرهای بازی همگن به لحاظ سرعت واکنش و تولید بیودیزل بهتر از کاتالیزگرهای اسیدی عمل می‌کنند. از طرفی کاتالیزگرهای اسیدی نسبت به اسیدهای چرب آزاد و آب مقاوم هستند و قادرند هر دو واکنش ترانس استری شدن و استری شدن را همزمان انجام دهند اما زمان انجام واکنش آن‌ها بسیار بیشتر از کاتالیزگرهای بازی است [۱۱ و ۱۲].

تلاش‌های زیادی برای استفاده از نانوکاتالیزگرهای در تولید بیودیزل توسط محققان مختلف صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به استفاده از نانوذرات روی اکسید اشاره کرد [۱۳]. از جمله مزایای استفاده از این کاتالیست می‌توان به غیرسمی بودن،

مقرون به صرفه بودن، تاثیر کمتر بر محیط زیست، بازده بالای تولید بیودیزل و حلالیت کم آن در بیودیزل اشاره داشت. از آنجایی که روی اکسید سطح بستر مناسبی برای حضور عناصر واسطه است، می توان با افزودن این فلزات به آن، در میزان بازی یا اسیدی بودن آن تغییراتی ایجاد نمود. با افزودن فلزات واسطه سری اول مانند Mn^{2+} ، Ni^{2+} ، Fe^{2+} ، Co^{2+} و Cr^{2+} به روی اکسید می توان خاصیت اسیدی در آن ایجاد کرد. علاوه بر این جذب سطحی روی اکسید افزایش یافته که این عامل سبب افزایش بازده فعالیت کاتالیزگری در واکنش می شود [۱۴].

تولید بیودیزل با روش تبدیل استری روغن با کمک یک الکل کوتاه زنجیر، روش مناسبی است که امروزه با روغن گیاهی و در حضور کاتالیزگر مناسب انجام می شود. در این واکنش متیل الکل برای تولید متیل استر استفاده می شود که پس از واکنش دو لایه مایع غیر قابل امتزاج تشکیل می شود، که یکی متیل استر و دیگری گلیسرین است. متداولترین الکل های زنجیره کوتاه مورد استفاده در تبدیل استری متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول می باشند. متانول به علت قیمت پایین تر به طور تجاری مورد استفاده قرار می گیرد. نظر به برگشت پذیر بودن واکنش، بازده بیودیزل حاصل به طور مستقیم تحت تاثیر نسبت واکنشگرها، میزان کاتالیزگر و شرایط واکنش قرار می گیرد [۱۵].

یکی از روش های تامین انرژی برای انجام واکنش شیمیایی که در سال های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده استفاده از تابش امواج میکروویو است. روش ماکروویو به علت ویژگی هایی مطلوب مانند سرعت بالای افزایش دما و توزیع همگن دما در محیط واکنش مورد توجه است [۱۶]. آن چه در حضور تابش میکروویو برای ترکیب و انجام واکنش شیمیایی اتفاق می افتد، گرم شدن بر اثر گرمای دی الکتریک میکروویو است. نحوه جذب و دریافت انرژی میکروویو در یک ماده خاص و تبدیل آن به گرما با دو مکانیسم قطبش مواد دو قطبی و هدایت یونی انجام می گیرد. اگر ماده دارای ممان دو قطبی باشد می تواند با امواج میکروویو از طریق مکانیسم قطبش مواد دو قطبی برهمکنش داشته و از این راه گرما تولید نماید. مطابق با مکانیسم هدایت یونی، هنگام تابش امواج میکروویو، ذرات باردار درون محلول (یون ها) به تحرک وادار شده و با اتم ها و مولکول های مجاور برخورد می کنند. این برخوردها باعث افزایش سرعت مولکول ها شده و انرژی جنبشی ناشی از آن به صورت گرما ظاهر می گردد [۱۷]. به عبارتی، می توان گفت که استفاده از امواج میکروویو باعث تقویت سنتز بیودیزل می شوند زیرا مخلوط روغن گیاهی و متانول حاوی پیوندهای قطبی بوده و انتشار میکروویو در بالا بردن سریع دمای واکنش موثر و سبب صرفه جویی در زمان و هزینه واکنش می شود [۱۷].

در این پژوهش، بررسی تولید بیودیزل از روغن سویا به عنوان یکی از اصلی ترین منابع تولید این سوخت، با استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن سنتز شده روی اکسید دوپه شده با کبالت مورد مطالعه قرار می گیرد. در ادامه عوامل مهم در واکنش تبادل استری؛ یعنی نسبت مولی روغن به متانول، زمان واکنش و دمای انجام واکنش و همچنین درصد وزنی کاتالیزگر و شرایط

بهینه برای دستیابی به حداکثر مقدار تبدیل مورد بررسی قرار می‌گیرد. علاوه بر این، در بخش دیگری از این کار پژوهشی تاثیر سنتز با استفاده از تابش امواج میکروویو بررسی می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

در این پروژه از روغن سویا شرکت ویونی استفاده شده است. ترکیب درصد اسیدهای چرب موجود در روغن سویا بطور متوسط شامل لینولئیک (۴۶/۶٪)، اولئیک (۲۱/۷٪)، پالمیتیک (۱۹/۳٪)، لینولنیک (۶/۱٪)، استئاریک (۳/۶٪)، دوکوسانیک اسید (۲/۳٪) و است. متانول استفاده شده با خلوص ۹۹/۵٪، روی استات دو آبه، کبالت کلرید شش آبه، اتیلن گلیکول با خلوص ۹۹٪ و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک (آلمان) تهیه و بدون خالص سازی مجدد، مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

جهت تبخیر حلال از دستگاه روتاری ساخت شرکت Heidolph آلمان مدل Hei-vap استفاده گردید. تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) توسط دستگاه ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک مدل MIRA 3 مجهز به طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) تهیه گردید. الگوی پراش پرتو X (XRD) با استفاده از دستگاه ساخت شرکت Philips هلند مدل PW1730 بدست آمد. کلیه طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) با استفاده از دستگاه طیف سنجی NMR ساخت شرکت Bruker آمریکا مدل Ultrashield Avance III تهیه شدند. در تهیه کرواتوگرام‌های گازی-طیف نگار جرمی از دستگاه Agilent ساخت آمریکا مدل GC7890-MS5975 مجهز به ستون غیر قطبی HP-5 استفاده شد. تابش امواج میکروویو از دستگاه Milestone ساخت ایتالیا تامین گردیده است.

۲-۳- تهیه نانو کاتالیزگر

۲-۳-۱- تهیه نانو کاتالیزگر روی اکسید

در یک بشر ۰/۲۱ مول روی استات دو آبه در ۱۵ میلی لیتر اتیلن گلیکول در دمای ۵۰ °C حل گردید. سپس مقداری محلول حاوی ۰/۰۲ مول سود حل شده در اتیلن گلیکول به صورت قطره قطره به آن افزوده شد. محلول پایانی پس از هم خوردن، تحت تابش امواج میکروویو با قدرت ۴۵۰ W به مدت ۳ دقیقه قرار گرفت. پس از جدا سازی و سه بار شستشو رسوب تشکیل شده با آب مقطر و اتانول، به مدت ۳ ساعت در کوره با دمای ۶۰۰ °C کلسینه گردید.

۲-۳-۲- تهیه نانو کاتالیزگر روی اکسید دوپه شده با کبالت

در یک بشر ۰/۲۱ مول روی استات دو آبه در ۱۵ میلی لیتر اتیلن گلیکول در دمای ۵۰ °C حل گردید. در بشری دیگر ۰/۰۱۲ مول از کبالت (II) کلرید شش آبه در ۱۵ میلی لیتر اتیلن گلیکول حل شد. در ادامه این دو محلول با هم مخلوط شده و به آن مقداری محلول حاوی ۰/۰۲ مول سود حل شده در اتیلن گلیکول بصورت قطره‌ای افزوده گردید. محلول پایانی پس از هم

خوردن، تحت تابش امواج مایکروویو با قدرت 450 W به مدت ۳ دقیقه قرار داده شد. پس از جدا سازی و سه بار شستشو رسوب تشکیل شده با آب مقطر و اتانول، به مدت ۳ ساعت در کوره با دمای $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ کلسینه گردید.

۴-۲- تهیه بیودیزل

۴-۲-۱- تولید بیودیزل از روغن سویا به روش گرمایی

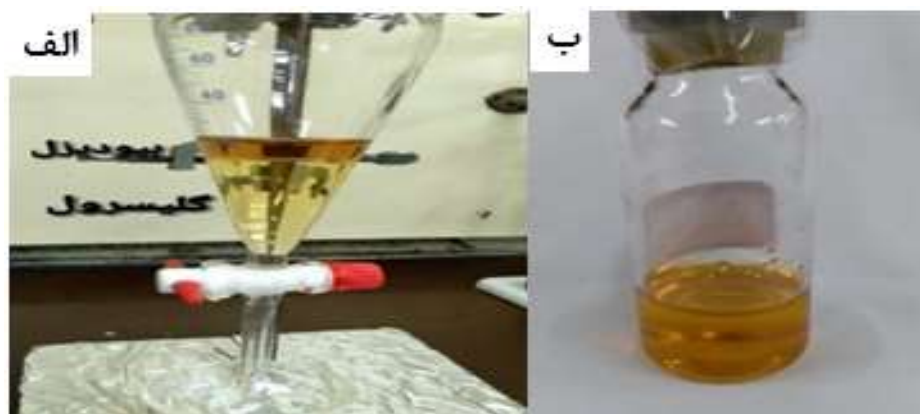
ابتدا روغن برای انجام واکنش آماده سازی شده و به دمای مطلوب برای انجام واکنش می‌رسد. کاتالیزگر مورد نظر در مقدار مشخصی از متانول با استفاده از حمام فراصوت به مدت ۲۰ دقیقه پخش شده و سپس به آرامی و تحت هم خوردن به روغن اضافه می‌گردد. در ادامه این مخلوط در مدت زمان مشخص در دمای معین در شرایط بازروانی قرار می‌گیرد و در پایان محصول بدست آمده جداسازی می‌شود. شرایط استفاده از کاتالیزگرهای مختلف و نسبت مولی روغن به الکل مصرفی در تولید بیودیزل به روش تبادلی استری در جدول ۱ نشان داده شده است.

۴-۲-۲- تولید بیودیزل از روغن سویا به روش مایکروویو

ابتدا، روغن سویا برای انجام واکنش آماده سازی می‌شود. سپس، کاتالیزگر که با استفاده از حمام فراصوت به مدت ۲۰ دقیقه در متانول پخش شده است، به آرامی و تحت هم خوردن به روغن اضافه می‌گردد. این مخلوط بعد از ۲۰ دقیقه هم خوردن به اتوکلاو تفلونی مخصوص منتقل می‌شود. در ادامه اتوکلاو در شرایط مختلف، تحت تابش امواج مایکروویو با قدرت 250 W قرار می‌گیرد. در پایان محصول به دست آمده جداسازی شده و مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴-۲-۳- جداسازی و خالص سازی بیودیزل

بعد از اتمام واکنش ابتدا با کمک سانتریفیوژ کاتالیزگر واکنش جداسازی و آبشویی می‌شود که در ادامه می‌تواند مجدداً مورد استفاده قرار گیرد. شکل ۱ جداسازی بیودیزل از گلیسرول را نشان می‌دهد. گلیسرول به خاطر چگالی بالاتر از بیودیزل، ته نشین و جدا سازی می‌شود. زمان لازم برای جداسازی به کیفیت واکنش هم بستگی دارد. پس از گذشت زمان مناسب، لایه زیرین که همان گلیسرول است از لایه فوقانی که حاوی بیودیزل ناخالص است جدا می‌شود. برای خالص سازی بیودیزل ابتدا با کمک روتاری حلال واکنش خارج و در ادامه با توجه به حساسیت واکنش به رطوبت و برگشت پذیر شدن آن در حضور آب، با استفاده از سدیم سولفات بدون آب، از محصول پایانی تا حد امکان رطوبت زدایی می‌گردد.

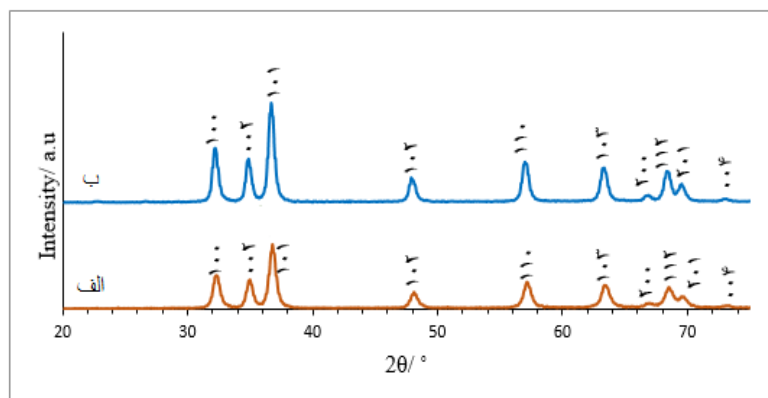


شکل ۱. الف- جداسازی بیودیزل از گلیسرول و ب- محصول نهایی بیودیزل

۳- بحث و نتیجه گیری

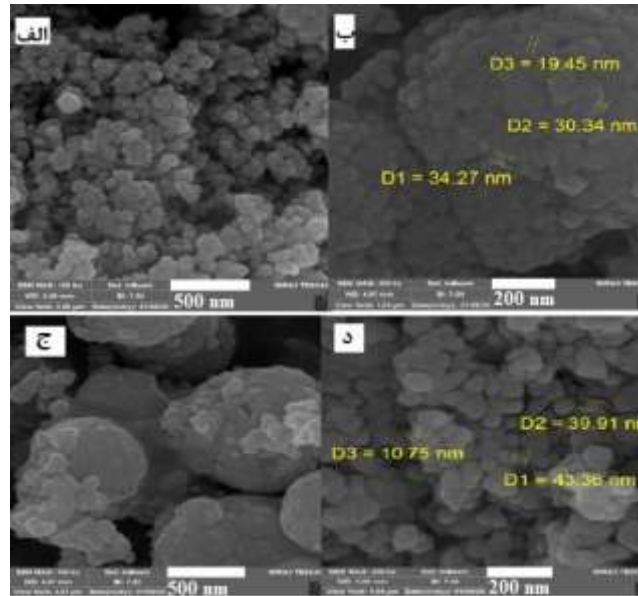
۳-۱- شناسایی نانو ذرات سنتز شده

شکل ۲ الگوی XRD محصول های به دست آمده را نمایش می دهد که نشان دهنده ی تک فازی بودن محصول پایانی است. این محصول شامل ساختار شش گوشه ای ZnO ($a = 5.2066$, $b = 3.2598$, $c = 3.2498$ Å) (JCPDS No. 89-0510) است. از الگوهای پراش نانو ذرات روی اکسید دوپه شده با کبالت حفظ ساختار روی اکسید و عدم بهم ریختگی ساختار پس از فرایند دوپه شدن قابل تشخیص است. همچنان که مشاهده می شود، نانوذره های تهیه شده از بلورینگی خوبی برخوردار هستند زیرا پیک های تیز و شاخص مورد نظر در الگوی پراش وجود دارد [۱۸].



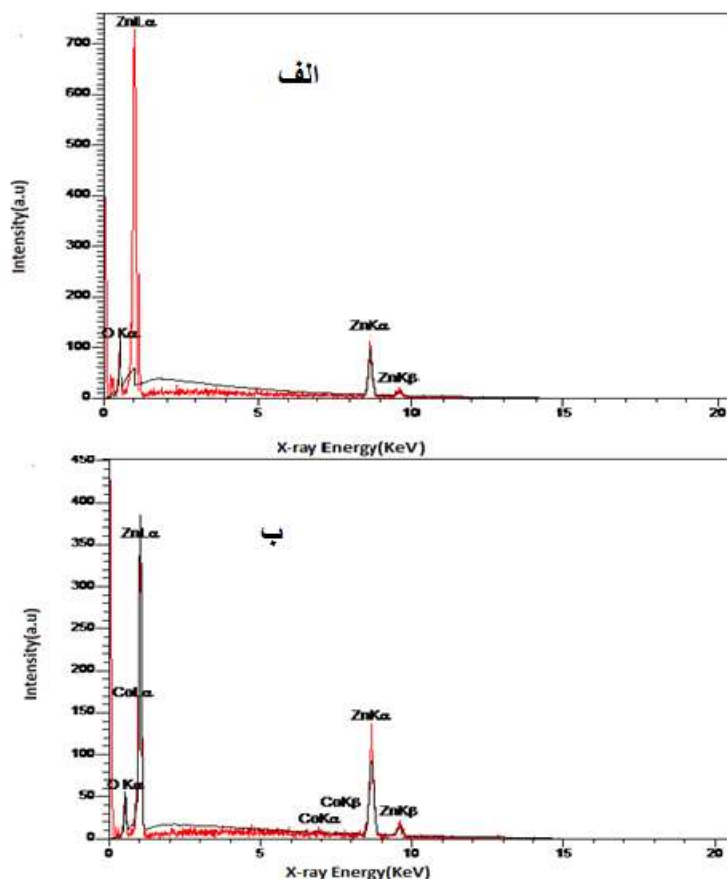
شکل ۲. الگوهای XRD کاتالیزگرهای نانوکاتالیزگر الف- ZnO و ب- ZnO-Co

ریخت شناسی نانوکاتالیزگر ZnO و ZnO-Co توسط SEM در بزرگنمایی های ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر در شکل ۳ نشان داده شده است. آنچه در این تصاویر مشخص می باشد توزیع اندازه یکنواخت ذرات است. علاوه بر این، اندازه ذرات کمتر از ۵۰ نانومتر می باشد.



شکل ۳. تصاویر SEM نانو ذرات روی اکسید (الف و ب) و روی اکسید دوپه شده با کبالت (ج و د) در بزرگنمایی های ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر

طیف‌های EDX نانوکاتالیزگرهای ZnO و ZnO-Co به ترتیب در شکل ۴ (الف و ب) نشان داده شده است. طیف EDS نانوکاتالیزگر ZnO حضور Zn و O را به خوبی نشان می‌دهد. همچنین در طیف EDX نانوکاتالیزگر ZnO-Co پیک‌های مربوط به کبالت قابل رویت است. در طیف‌های بدست آمده پیک اضافی که ناشی از آلودگی یا حضور سایر عناصر باشد مشاهده نمی‌شود که موید عدم آلودگی کاتالیزگر سنتز شده است.



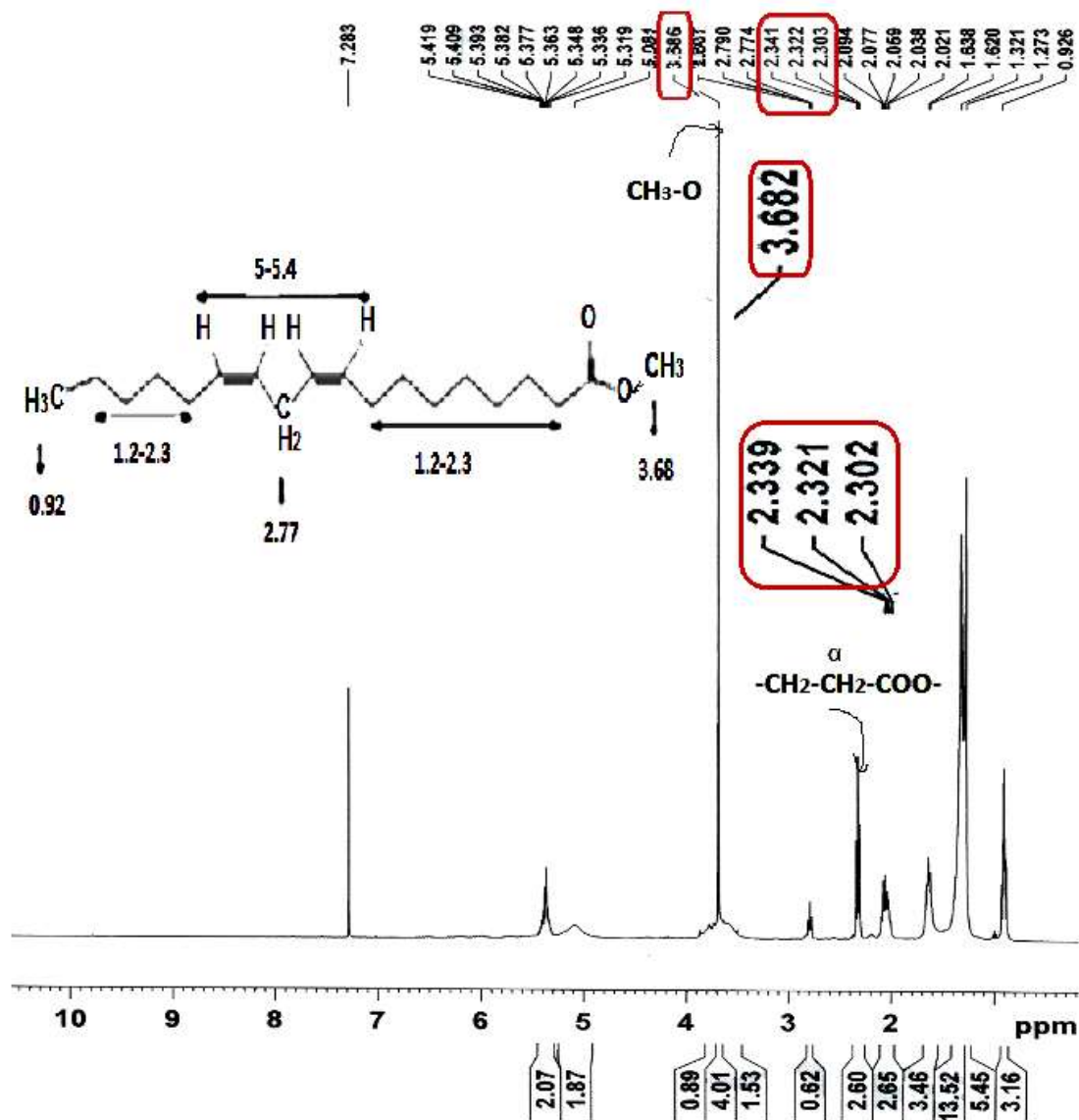
شکل ۴. طیف EDX نانوکاتالیزگر الف- ZnO و ب- ZnO-Co

۳-۲- بررسی نتایج تولید بیودیزل

در طیف NMR محصولات بدست آمده، پیک‌های مربوط به پروتون متیلن تری‌گلیسیرید در ۲/۳ ppm و پیک مربوط به پروتون متیل استر در ۳/۶ ppm مشاهده می‌گردد. معادله ۱ درصد تبدیل تری‌گلیسیرید به متیل استر را نشان می‌دهد که در آن C، درصد تبدیل تری‌گلیسیرید به متیل استر و A₁ و A₂ به ترتیب مساحت سطح پیک‌های پروتون‌های متوکسی در متیل استر و پروتون‌های α-متیلن می‌باشند [۱۵].

$$C(\%) = (2A_1CH_3) / (3A_2CH_2) \times 100 \quad \text{معادله ۱}$$

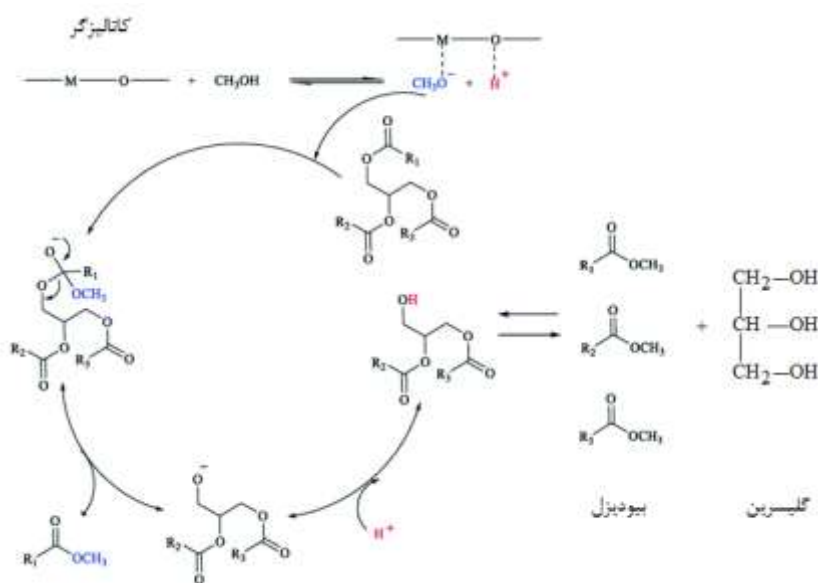
با توجه به معادله ۱ و بررسی محاسبات، و طیف H-NMR حاصل از محصول واکنش تولید بیودیزل در حضور کاتالیزگر ZnO-Co (شکل ۵)، درصد تبدیل متیل استر (بیودیزل) در شرایط مختلف بررسی و محاسبه شد و نتایج در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، در شرایط آزمایش شماره ۵ که شامل نسبت مولی روغن به متانول ۱ به ۴۱، غلظت کاتالیزگر ۳ درصد وزنی، دمای °C ۶۰ و زمان ۳ ساعت بوده است، درصد تبدیل ۹۸٪ حاصل شد و این شرایط به عنوان شرایط بهینه برای انجام واکنش تعیین گردید.



شکل ۵. طیف $^1\text{H-NMR}$ بیودیزل تهیه شده با روش تبادل استری

در ابتدای بررسی واکنش تولید بیودیزل، از نانو ذرات روی اکسید به عنوان کاتالیزگر واکنش استفاده شد. با وجود بررسی واکنش با این کاتالیزگر در زمان و غلظت‌های مختلف از کاتالیزگر و واکنش دهنده‌ها، محصولی مشاهده نشد در حالی که با استفاده از روی اکسید دوپه شده با کبالت و با تغییر شرایط واکنش، مقادیر مختلفی از محصول بدست آمد. روی اکسید می‌تواند بستری از اسید لوئیس و باز لوئیس را فراهم کند که به ترتیب نقش کاتالیزگری در استری سازی و ترانس استری سازی دارند (شکل ۶). به طور کلی اعتقاد بر این است که اتم‌های O محل پایه را فراهم می‌کند، در حالی که یون‌های فلزی محل اسیدی را به وجود می‌آورند. اگر محل فعال پراکندگی بیشتری داشته باشد، مانند شرایطی که با دوپه کردن بدست می‌آید، اثر کاتالیزگری بهتری

خواهد داشت [۲۰ و ۱۹]. عدم پیشرفت واکنش در حضور روی اکسید دوپه نشده موید تاثیر عامل دوپه کننده که همان کبالت است می باشد.



شکل ۶ مکانیسم تولید بیودیزل با روش تبادل استری در حضور کاتالیزگر ناهمگن اکسید فلزی

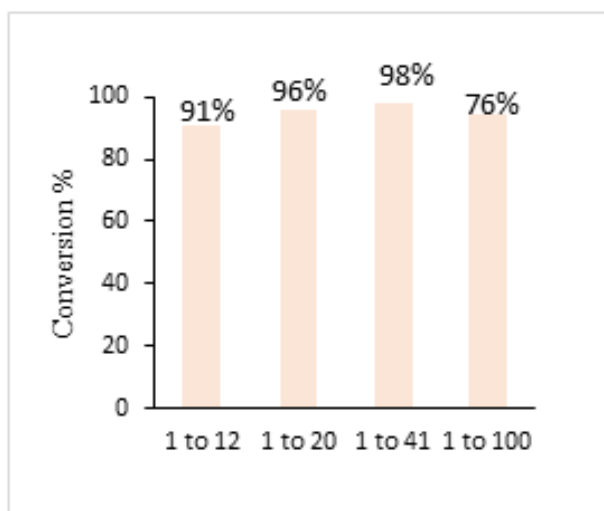
برای بررسی تولید بیودیزل در حضور روی اکسید دوپه شده با کبالت، چهار متغیر نسبت مولی روغن به متانول، درصد وزنی کاتالیزگر و زمان واکنش بررسی شد که شرایط این واکنش ها به همراه درصد تبدیل هر واکنش در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. شرایط انجام واکنش تولید بیودیزل

شماره آزمایش	نسبت مولی روغن به الکل	درصد وزنی کاتالیزگر	زمان واکنش (h)	تبدیل
۱	۱ به ۱۲	۸	۳	۹۱٪
۲	۱ به ۲۰	۸	۳	۹۶٪
۳	۱ به ۴۱	۸	۳	۹۸/۵٪
۴	۱ به ۱۰۰	۸	۳	۷۶٪
۵	۱ به ۴۱	۳	۳	۹۸٪
۶	۱ به ۴۱	۲	۳	۶۳٪
۷	۱ به ۴۱	۳	۲	۸۲٪
۸	۱ به ۴۱	۳	۶	۹۱٪

یکی از عوامل مهم در واکنش تبادل استری برای تولید بیودیزل نسبت مولی روغن به الکل است. برای این که این واکنش به سمت محصول پیش رود به ازای هر سه مول الکل یک مول روغن نیاز است. به طور معمول در شرایط عملیاتی بیشتر از این نسبت مورد استفاده قرار می گیرد تا انحلال و برخورد های مولکول های روغن و الکل راحت تر انجام شود و این موضوع به شدت به نوع کاتالیزگر هم بستگی دارد [۲۲ و ۲۱]. در این مرحله برای بررسی نسبت مولی روغن به متانول با استفاده از کاتالیزگر

ZnO-Co بر راندمان تبدیل بیودیزل، این مولفه در چهار سطح ۱:۱۲، ۱:۲۰، ۱:۴۱ و ۱:۱۰۰ بررسی گردید (شکل ۷)؛ در حالی که سایر شرایط واکنش نظیر مقدار کاتالیزگر، دمای واکنش و زمان آن به ترتیب در مقادیر ۸٪، ۶۰ °C و ۳ ساعت ثابت بوده است. آنچه از نتایج این بررسی به دست آمد این است که با افزایش نسبت مولی از ۱:۱۲ به ۱:۲۰ و سپس به ۱:۴۱ مقدار تبدیل به ترتیب از ۹۱٪ به ۹۶٪ و ۹۸٪ افزایش پیدا کرده است در حالی که این مورد با افزایش نسبت مولی از ۱:۴۱ به ۱:۱۰۰، از ۹۸٪ به ۷۶٪ کاهش پیدا کرده است. بهبود درصد تبدیل با افزایش مقدار الکل را می توان به ماهیت ویسکوز بودن روغن و سخت بودن اختلاط مواد اولیه نسبت داد. با افزایش این نسبت هم خوردن مخلوط واکنش و اختلاط مواد راحت تر صورت می پذیرد که منجر به بهبود راندمان تولید می گردد. با افزایش بیشتر این نسبت نرخ برخوردهای موثر و تولید محصول کاهش می یابد که در میزان تبدیل به متیل استر اثر خود را نشان می دهد.



شکل ۷. تاثیر نسبت مولی روغن به متانول

علاوه بر این، با توجه به برگشت پذیر بودن واکنش تبادل استری نسبت مولی بیش از حد باعث کاهش میزان تبدیل می شود زیرا در اختیار بودن مقدار بیش از حد از واکنش دهنده، خود باعث برگشت پذیر بودن واکنش و تولید محصول های جانبی می شود [۲۱]. از سوی دیگر با افزایش بیش از اندازه متانول، میزان انحلال پذیری محصول جانبی که گلیسرول است، افزایش می یابد که در نتیجه منجر به سخت تر شدن فرایند تخلیص محصول می شود [۲۲]. با توجه به این موارد می توان نتیجه گرفت که افزایش مقدار الکل به روغن تا حدی باعث افزایش تولید بیودیزل می شود اما افزایش بیش از حد این نسبت موجب کاهش تولید بیودیزل شده و از طرفی هم خالص سازی واکنش را دچار مشکل می کند [۲۳].

عامل دیگری که بر راندمان تولید بیودیزل تاثیر می‌گذارد درصد وزنی کاتالیزگر است. برای این منظور مقادیر مختلفی از کاتالیزگر در شرایطی که نسبت مولی روغن به الکل در ۱ : ۴۱ تثبیت شده و دما و زمان واکنش به ترتیب در 60°C و ۳ ساعت ثابت بوده است، استفاده گردید. در این شرایط درصد وزنی کاتالیزگر ZnO-Co مورد استفاده، در مقادیر ۲، ۳ و ۸ درصد وزنی گردید. با توجه به نتایج، با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۲ درصد به ۳ درصد راندمان تبدیل به متیل استر از ۶۳٪ به ۹۸٪ افزایش پیدا کرد. همچنین بیشترین میزان تبدیل در مقدار کاتالیزگر ۸ درصد وزنی بدست آمد. اما چون در بهینه سازی بیودیزل افزایش مقدار کاتالیزگر به معنای افزایش هزینه تولید است، مقدار ۳ درصد وزنی با نرخ تبدیل ۹۸٪ به عنوان مقدار بهینه در این قسمت انتخاب گردید. افزایش بیش از حد مقدار کاتالیزگر در واکنش باعث می‌شود این کاتالیزگر وارد واکنش با سایر اجزای درگیر در واکنش مانند تری گلیسیریدها، متانول و حتی گلیسرول شود و باعث امولسیون شدن واکنش و تولید کف و صابونی شدن محیط واکنش شود. همچنین افزایش درصد کاتالیزگر از یک حد آستانه، باعث افزایش ویسکوزیته می‌گردد که اختلاط را دچار مشکل کرده و در نتیجه تولید محصول کاهش می‌یابد [۲۴].

واکنش تبادل استری یک واکنش تعادلی و برگشت پذیر است. بنابراین، نیاز به زمان کافی دارد تا واکنش تا حد قابل قبولی پیشرفت داشته باشد [۲۵ و ۲۶]. برای بررسی زمان واکنش با استفاده از کاتالیزگر ZnO-Co، در شرایطی که نسبت روغن به الکل برابر با ۱ : ۴۱، مقدار کاتالیزگر مورد استفاده ۳٪ و دمای واکنش 60°C بوده، زمان‌های واکنش در سه سطح ۲، ۳ و ۶ ساعت بررسی شد. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که افزایش زمان واکنش از ۲ ساعت به ۳ ساعت باعث افزایش تولید بیودیزل از ۸۳٪ به ۹۸٪ گردید و افزایش زمان به ۶ ساعت منجر به کاهش به ۹۱٪ گردید. از این رو بهترین زمان برای این واکنش ۳ ساعت در نظر گرفته شده است. نکته حائز اهمیت در این قسمت این است که واکنش تبادل استری یک تری گلیسیرید با متانول در چند مرحله صورت می‌پذیرد بدین معنی که ابتدا تری گلیسیرید به دی گلیسیرید و در ادامه به مونو گلیسیرید، گلیسرول و بیودیزل تبدیل می‌گردد [۸]. از این رو ضروری است تا زمان کافی جهت طی شدن این چرخه به واکنش داده شود. از سوی دیگر توجه به برگشت پذیر بودن واکنش تبادل استری اگر مقدار زمان واکنش از حد بهینه بیشتر شود، واکنش در جهت عکس پیش رفته و میزان تولید محصول کاهش می‌یابد.

۳-۳- بررسی تولید بیودیزل با استفاده از تابش امواج مایکروویو

واکنش تولید بیودیزل در حضور تابش امواج مایکروویو به عنوان منبع تامین انرژی مورد بررسی قرار گرفت. شرایط انجام واکنش در جدول ۲ آمده است. با توجه به ماهیت واکنش و محدودیت‌های دستگاهی و محیط بسته ب راکتور واکنش، و به منظور جلوگیری از بروز خطای مربوط به افزایش فشار، تمامی واکنش‌ها در توان ۲۵۰ وات انجام گرفت و سایر عوامل موثر بر تولید محصول نظیر نسبت روغن به الکل، مقدار کاتالیزگر و زمان واکنش بهینه شدند.

جدول ۲. شرایط انجام واکنش تولید بیودیزل با استفاده از تابش مایکروویو

شماره آزمایش	نسبت مولی الکل به روغن	درصد وزنی کاتالیزگر	توان (w)	زمان واکنش (s)	تبدیل
۱	۱ به ۱۵	۲	۲۵۰	۱۸۰	٪۴۲
۲	۱ به ۲۰	۲	۲۵۰	۱۸۰	٪۵۸
۳	۱ به ۳۰	۲	۲۵۰	۱۸۰	٪۵۳
۴	۱ به ۲۰	۴	۲۵۰	۱۸۰	٪۹۱
۵	۱ به ۲۰	۸	۲۵۰	۱۸۰	٪۶۳
۶	۱ به ۲۰	۴	۲۵۰	۱۵۰	٪۶۹
۷	۱ به ۲۰	۴	۲۵۰	۲۱۰	٪۷۲

رابطه بین نسبت مولی روغن-متانول و میزان بیودیزل تولید شده در زمان ۱۸۰ ثانیه و مقدار کاتالیزگر دو درصد وزنی بررسی و مشخص گردید که افزایش مقدار متانول، منجر به انتقال فرآیند به سمت محصول می‌شود. از آنجایی که متانول قطبی است توانایی بالایی در جذب امواج مایکروویو دارد و می‌تواند سبب افزایش سرعت واکنش گردد [۲۷]. با تغییر نسبت مولی روغن به متانول از ۱۵ تا ۳۰ درصد وزنی مشخص شد که بیشترین نرخ تبدیل محصول ۵۸٪ است که در نسبت مولی ۱ : ۲۰ به دست آمده است و پس از آن با افزایش مقدار متانول این مقدار کاهش یافته است. می‌توان نتیجه گرفت که برای کنترل محصول‌ها و تولید هدفمند بیودیزل نسبت مولی نیز از عوامل موثر بوده و افزایش متانول به بیشتر از ۲۰ می‌تواند باعث افزایش بیش از حد دمای واکنش در اثر جذب بیشتر امواج مایکروویو شده، که همین عامل باعث کاهش میزان متانول در فاز مایع می‌شود و در نتیجه سبب کاهش برخورد موثر بین اجزای درگیر در واکنش و کاهش میزان تبدیل در واکنش می‌گردد. همچنین بالاتر بردن بیش از حد این نسبت با توجه به ماهیت برگشت پذیر بودن واکنش می‌تواند منجر به کاهش تولید محصول گردد [۲۱].

در ادامه افزایش مقدار کاتالیزگر در شرایطی که نسبت مولی روغن-متانول در ۱ : ۲۰ تثبیت شده و زمان تابش ۱۸۰ ثانیه است مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۲ به ۴ درصد، منجر به افزایش تولید محصول می‌گردد و افزایش بیشتر به ۸ درصد سبب کاهش تولید محصول شده است که دلیل این امر می‌تواند ناشی از تسریع انجام واکنش‌های جانبی نظیر صابونی شدن و نیز افزایش ویسکوزیته محیط واکنش باشد [۲۷ و ۲۴].

رابطه بین زمان تابش امواج مایکروویو و تولید بیودیزل تولید شده نیز مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که واکنش تبادل استری سریع‌تر از واکنش صابونی شدن است، زمانی که واکنش تبادل استری کامل شود واکنش صابونی شدن اتفاق می‌افتد [۲۷]. بنابراین قبل از شروع واکنش صابونی شدن واکنش باید خاتمه یابد که مطابق با این نتایج بهترین زمان ۱۸۰ ثانیه بدست آمد. در تابش مایکروویو افزایش این زمان از ۱۸۰ ثانیه به بالا منجر به کاهش تبدیل مواد اولیه به محصول شده است که دلیل آن می‌تواند ناشی از انجام واکنش‌های صابونی شدن پس از این زمان باشد.

از مقایسه دو روش انجام گرفته در تولید بیودیزل در این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت تابش مایکروویو در مقایسه با حرارت دهی معمولی در زمان به مراتب کمتری به نرخ تبدیل قابل توجهی منجر می‌شود. همچنین با کنترل عوامل موثر بر واکنش در

هر دو روش می‌توان به محصولی با خلوص بیشتری دست یافت. در مقام مقایسه با سایر کارهای انجام شده در این زمینه، پژوهش حاضر از نظر درصد تبدیل، زمان و شرایط انجام واکنش منجر به نتایج مطلوبی شده است [۲۸ و ۱۹-۲۱ و ۱۵ و ۱۳]. محصول بدست آمده از فرایندهای تولید بیودیزل با بالاترین درصد تبدیل، پس از خالص سازی و جداسازی، جهت شناسایی گونه‌های موجود، با کمک کروماتوگرافی گازی-طیف نگار جرمی نیز مورد بررسی قرار گرفت. سوخت بیودیزلی که از تبادل استری گلیسیریدهای موجود در روغن‌های گیاهی تولید می‌شود حاوی انواع مختلف اسیدهای چرب است. نتایج این بررسی نشان داد که متیل لینولات و متیل هگزا دکونوات (متیل پالمیتات) بیشترین بخش محصول سنتزی را تشکیل می‌دهند و در کنار آن‌ها مقادیری گلیسیرین به عنوان محصول جانبی و اسیدهای چرب واکنش نداده به عنوان ناخالصی وجود دارند.

جدول ۳. متیل استرهای سنتز شده

متیل استرهای موجود در بیودیزل تولید شده	درصد وزنی %
Methyl octanoate	۰.۳۳
Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester	۰.۱۲
Tetradecanoic acid, methyl ester	۰.۷۹
Methyl palmitate	۱۸.۵۱
Methyl linoleate	۴۴.۳۶
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	۰.۳۱
10-Nonadecenoic acid, methyl ester	۰.۱۷
7,10-Octadecadienoic acid, methyl ester	۰.۱۵
Methyl 12-hydroxy-9-octadecenoate	۰.۴۸
Eicosanoic acid, methyl ester	۱.۰۷
Docosanoic acid, methyl ester	۰.۶۵

۳-۴- نتیجه‌گیری

تولید بیودیزل از روغن سویا به عنوان جایگزین سوخت دیزل در حضور نانو کاتالیزگر روی اکسید دوپه شده با کبالت انجام شد و در ادامه بهینه سازی شرایط سنتز مورد بررسی قرار گرفت. نانو ذرات روی اکسید دوپه شده با کبالت که به روش میکروویو سنتز شدند از خاصیت کاتالیزگری خوبی برخوردار بوده و جداسازی آن‌ها بعد از اتمام واکنش به راحتی صورت می‌گیرد و تا چند مرحله قابلیت جداسازی و استفاده مجدد را دارند. شرایط بهینه برای تولید بیودیزل در حضور کاتالیزگر روی اکسید دوپه شده با کبالت پس از بهینه سازی نسبت مولی واکنشگرها، مقدار کاتالیزگر و زمان واکنش تعیین گردید که در این بین در نسبت مولی روغن به الکل ۱ : ۴۱، مقدار کاتالیزگر ۳ درصد وزنی و زمان واکنش ۳ ساعت راندمان تبدیل ۹۸٪ حاصل شد. تولید بیودیزل با استفاده از همین کاتالیزگر و در حضور تابش امواج میکروویو نیز صورت پذیرفت که در شرایط بهینه شامل توان تابش ۲۵۰W، نسبت مولی روغن به الکل ۱ : ۲۰، مقدار کاتالیزگر ۴ درصد وزنی و زمان واکنش ۱۸۰ ثانیه، راندمان تبدیل ۹۱٪ حاصل شد. استفاده از میکروویو به دلیل انتقال مستقیم انرژی تولید شده به مولکول‌های واکنشگر، در تولید بیودیزل

باعث بهبود نرخ تولید و کاهش زمان واکنش می‌شود و نسبت به روش‌های سنتی، تولید بیودیزل را بهبود می‌بخشد. گلیسرین تولید شده به عنوان یک محصول جانبی ارزشمند در توجیه اقتصادی فرایند تولید بیودیزل نقش بسزایی دارد.

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه مازندران بابت حمایت‌های مالی انجام این پژوهش ابراز می‌دارند.

۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., & Muraleedharan, C. (2005). Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, 84(4), 335-340.
- [2] Alamu, O. J., Akintola, T. A., Enweremadu, C. C., & Adeleke, A. E. (2008). Characterization of palm-kernel oil biodiesel produced through NaOH-catalysed transesterification process. *Scientific Research and Essay*, 3(7), 308-311.
- [3] Encinar, J. M., González, J. F., Martínez, G., Sánchez, N., & Pardal, A. (2012). Soybean oil transesterification by the use of a microwave flow system. *Fuel*, 95, 386-393.
- [4] Suppes, G. J., Dasari, M. A., Daskocil, E. J., Mankidy, P. J., & Goff, M. J. (2004). Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 257(2), 213-223.
- [5] Farzaneh, F., Moghzi, F., & Rashtizadeh, E. (2016). Zn (II) coordination polymer as a bifunctional catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 118, 509-521.
- [6] Belyani, S., Behzad, M., & Tamaddon, F. (2013). Synthesis of biodiesel using KOH/Borax as suitable mixed catalyst via transesterification of waste sesame oil. *Applied Chemistry*, 8(29), 15-18.
- [7] Xie, W., Peng, H., & Chen, L. (2006). Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246(1-2), 24-32.
- [8] Kazemi, E., & Aghaei, H. (2022). Immobilization of lipase on Na-montmorillonite and modified montmorillonite: Investigation of biocatalytic activity of immobilized lipases in biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Chemistry*, 17(63), 9-22.
- [9] Kulkarni, M. G., & Dalai, A. K. (2006). Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(9), 2901-2913.
- [10] Norjannah, B., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Juan, J. C., & Chong, W. T. (2016). Enzymatic transesterification for biodiesel production: a comprehensive review. *RSC advances*, 6(65), 60034-60055.
- [11] Yoo, S. J., Lee, H. S., Veriansyah, B., Kim, J., Kim, J. D., & Lee, Y. W. (2010). Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. *Bioresource technology*, 101(22), 8686-8689.

- [12] Dorado, M. P., Ballesteros, E., Mittelbach, M., & López, F. J. (2004). Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy & Fuels*, 18(5), 1457-1462.
- [13] Baskar, G., & Soumiya, S. (2016). Production of biodiesel from castor oil using iron (II) doped zinc oxide nanocatalyst. *Renewable Energy*, 98, 101-107.
- [14] Glaspell, G., Dutta, P., & Manivannan, A. (2005). A room-temperature and microwave synthesis of M-doped ZnO (M= Co, Cr, Fe, Mn & Ni). *Journal of cluster science*, 16, 523-536.
- [15] Baskar, G., Gurugulladevi, A., Nishanthini, T., Aiswarya, R., & Tamilarasan, K. J. R. E. (2017). Optimization and kinetics of biodiesel production from Mahua oil using manganese doped zinc oxide nanocatalyst. *Renewable energy*, 103, 641-646.
- [16] Jacob, J., Chia, L. H. L., & Boey, F. Y. C. (1995). Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *Journal of materials science*, 30, 5321-5327.
- [17] Kappe, C. O. (2008). Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chemical Society Reviews*, 37(6), 1127-1139.
- [18] Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7(4), 2833-2881.
- [19] Yan, S., Salley, S. O., & Ng, K. S. (2009). Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 353(2), 203-212.
- [20] Zhang, H., Li, H., Hu, Y., Rao, K. T. V., Xu, C. C., & Yang, S. (2019). Advances in production of bio-based ester fuels with heterogeneous bifunctional catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114, 109296.
- [21] Baskar, G., Selvakumari, I. A. E., & Aiswarya, R. J. B. T. (2018). Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst. *Bioresource technology*, 250, 793-798.
- [22] Ghaffari Nazifi, A., & Behzad, M. (2019). Kanemite from rice husk ash as an efficient, cheap and recoverable base catalyst for production of biodiesel. *Applied Chemistry*, 14(50), 155-166.
- [23] Yang, Z., & Xie, W. (2007). Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel processing technology*, 88(6), 631-638.
- [24] Weisz, P. B., Haag, W. O., & Rodewald, P. G. (1979). Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. *Science*, 206(4414), 57-58.
- [25] Azcan, N., & Danisman, A. (2007). Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*, 86(17-18), 2639-2644.
- [26] Ramos, M. J., Casas, A., Rodríguez, L., Romero, R., & Perez, A. (2008). Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General*, 346(1-2), 79-85.
- [27] Encinar, J. M., González, J. F., Martínez, G., Sánchez, N., & Pardal, A. (2012). Soybean oil transesterification by the use of a microwave flow system. *Fuel*, 95, 386-393.

[28] Albuquerque, M. C., Jiménez-Urbistondo, I., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J. M., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón, E., & Maireles-Torres, P. (2008). CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, 334(1-2), 35-43.