

# سنتر برخی چارچوب‌های فلز-آلی Cr-BTC و Sr-BTC، V-BTC، MIL-100(Fe) با لیگاند بنزن ۱،۳،۵-تری کربوکسیلیک اسید و مطالعه نقش کاتالیستی آن‌ها در فرایند استری شدن اولئیک اسید در تولید بیودیزل

هانیه حسن‌زاده خلفی، مریم حقیقی\*، مینا غیاثی

گروه شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، چارچوب‌های فلز-آلی با مراکز فلزی گوناگون از جمله آهن، کروم، استرانسیوم و وانادیم با لیگاند بنزن ۱،۳،۵-تری کربوکسیلیک اسید با روش هیدروترمال، سنتز شدند. نانوبلورها و نانوکاتالیستهای سنتز شده به کمک فناوری‌های پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف فروسرخ (FT-IR) شناسایی شدند. در ادامه واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول برای تولید بیودیزل با استفاده از این چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای گوناگون واکنش مانند دما، زمان، نسبت مولی متانول به اولئیک اسید و مقدار و نوع کاتالیست مورد مطالعه قرار گرفته و بهینه شد. نتیجه‌ها نشان داد که چارچوب فلز-آلی MIL-100(Fe) با بازده ۷۷٪ تحت شرایط ۰/۳ گرم کاتالیست، نسبت مولی اولئیک اسید به متانول ۱:۱۰، میزان گرما ۷۰°C و زمان ۲۴ ساعت بیش‌ترین فعالیت کاتالیستی را بین کاتالیست‌های سنتز شده داشت. پس از آن به ترتیب کاتالیست‌های Sr-BTC، Cr-BTC و V-BTC با بازدهی ۵۲٪، ۴۴٪ و ۴۲٪ بیش‌ترین فعالیت را در واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول داشتند.

**واژگان کلیدی:** چارچوب فلز-آلی، هیدروترمال، بیودیزل، استری شدن.

**KEYWORDS:** Metal-organic Framework, Hydrothermal, Biodiesel, Esterification.

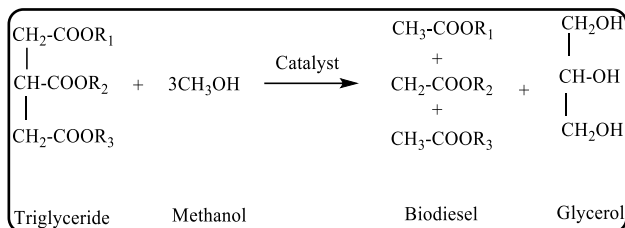
## مقدمه

بسیاری را در سراسر جهان به خود جلب کرده‌اند [۲،۱]. چارچوب‌های فلز-آلی پلیمرهای کئوردیناسیونی هستند که به وسیله کئوردینه شدن واحدهای یون فلزی یا کلاستر به عنوان گره و لیگاندهای آلی به عنوان اتصال دهنده در یک، دو یا سه بعد رشد نموده و تشکیل

در سال‌های اخیر، مطالعه‌های فراوانی بر روی چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان شاخه جدیدی از ساختارهای متخلخل بلوری انجام گرفته است. این ساختارها به دلیل پتانسیل بالا در فعالیت‌های کاتالیستی، ارزان قیمت بودن و پایداری گرمایی بالا توجه پژوهشگران

\*Email: m.haghighi@alzahra.ac.ir, m.haghighi2010@gmail.com

\*عهدہ‌دار مکاتبات



شکل ۱ - واکنش استری شدن تری گلیسرید

سوخت‌های فسیلی و کاهش اثرهای زیست محیطی نامطلوب بر سلامت انسان بازی کند [۸، ۹]. در واقع بیودیزل عبارت است از مونو آلکیل استرهای مشتق شده از منابع تجدیدپذیر مانند روغن‌های گیاهی، چربی حیوانی و پساب‌ها و زباله‌های دارای منابع آلی که در نتیجه واکنش ترانس استری شدن تری گلیسرید موجود در این منابع با یک الکل مانند متانول یا اتانول در حضور کاتالیست مناسب به دست می‌آید [۱۰].

بیودیزل را می‌توان به صورت مستقیم یا مخلوط با سوخت‌های دیگر با نسبت‌های گوناگون استفاده کرد؛ که در این صورت استفاده از آن در موتورهای دیزلی بدون فرایند تصفیه صورت می‌گیرد. این سازگاری باعث شده که بیودیزل به یکی از خوش آتیه‌ترین جایگزین‌های سوخت اتومبیل مطرح شود [۱۱].

در این پروژه هدف، سنتز چارچوب‌های فلز-آلی با مرکز فلزی گوناگون به عنوان کاتالیست ناهمگن و استفاده از آن‌ها در واکنش‌های استری شدن اولئیک اسید با متانول به منظور تولید بیودیزل و مقایسه فعالیت کاتالیستی آن‌ها با یک‌دیگر می‌باشد [۱۴-۱۲].

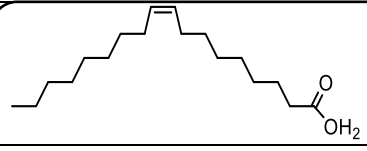
در نتیجه به منظور مقایسه دقیق‌تر فعالیت کاتالیستی چارچوب‌های فلز-آلی گوناگون سنتز شده از اولئیک اسید خالص به عنوان ماده اولیه تولید بیودیزل استفاده شده زیرا استفاده از اولئیک اسید خالص سبب می‌شود تنها یک نوع استر در فرآورده نهایی وجود داشته باشد در نتیجه محاسبه درصد تبدیل و بازدهی، مقایسه نتیجه‌ها و انتخاب کاتالیست با بازده بالاتر آسان‌تر شود. در جدول ۱ برخی از مشخصه‌های اولئیک اسید ارایه شده است. در ادامه شرایط واکنش استری شدن شامل دما، نسبت مولی الکل به اولئیک اسید و مقادیرهای متفاوت کاتالیست بهینه شد. همچنین با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکار جرمی بر اساس تفاوت در جرم مولکولی فرآورده و واکنش دهنده شناسایی شدند.

### بخش تجربی

#### مواد اولیه و دستگاه‌ها

نمک‌ها و اکسیدهای فلزی مورد استفاده در این پژوهش مانند

جدول ۱ - ویژگی‌های اولئیک اسید

	فرمول ساختاری
$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	فرمول مولکولی
۲۸۲/۴۶	جرم مولکولی (g/mol)
۰/۸۹۵	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )
۲۸۶	دمای ذوب (K)
۶۳۳	دمای جوش (K)
مایع روغنی زرد کم‌رنگ یا مایل به قهوه‌ای	شکل ظاهری
نامحلول	انحلال پذیری در آب
محلول	انحلال پذیری در متانول

می‌شوند. این ترکیب‌ها معمولاً بلوری بوده و دارای چارچوب باز و روزنه‌های بالقوه هستند. تداخل بسیار بالا، مساحت سطح چشمگیر و روزنه‌های یکنواخت با اندازه مشخص از جمله ویژگی‌های این ساختارها می‌باشد که آن‌ها را به گونه‌های مناسب در بسیاری از صنایع شیمیایی از جمله سامانه‌های انتقال دارو، سامانه‌های ذخیره‌سازی هیدروژن و کاتالیست مناسب برای تولید سوخت زیستی و بیودیزل تبدیل کرده است. ویژگی‌های کاتالیستی چارچوب‌های فلز-آلی به ساختار متخلخل آن‌ها، ساختار بلوری و اندازه آن‌ها، یون‌های فلزی و اتصال دهنده آلی بستگی دارد. در این تحقیق تأثیر یون‌های فلزی گوناگون بر عملکرد کاتالیستی چارچوب‌های فلز-آلی در واکنش‌های تولید بیودیزل مورد بررسی قرار گرفته است [۳-۵].

عامل‌های بسیاری از جمله توسعه صنایع و نیاز روز افزون به انرژی، بحران کاهش منابع انرژی، افزایش قیمت و انحصاری بودن منابع انرژی جوامع بشری را وادار به ارایه منابع غیرنفتی نوین و تجدید پذیر انرژی کرده است و اکنون این موضوع از اولویت‌های کشورهای گوناگون به شمار می‌رود. در حال حاضر میزان تقریبی حجم ذخیره نفتی جهان به اندازه‌ای است که چنانچه روند تکیه بر سوخت‌های فسیلی ادامه یابد در آینده نزدیک جهان با مشکل‌های زیست محیطی بسیار و کمبود مواد اولیه روبه‌رو خواهد شد. در نتیجه، توسعه سوخت‌های پاک جایگزین سازگار با محیط زیست که استفاده از آن‌ها به لحاظ فنی امکان پذیر بودن باشد مورد توجه قرار گرفته است [۶، ۷]. یکی از این سوخت‌های پاک و تجدیدپذیر سوخت بیودیزل است. بیودیزل به دلیل عملکردی همانند سوخت دیزل و سازگاری با محیط زیست یکی از بهترین انتخاب‌ها است. استفاده از بیودیزل در موتورهای احتراق درونی می‌تواند نقش مهمی در کاهش تقاضا برای

نیم مولار افزوده شد تا pH محیط به ۸/۶ برسد. مخلوط واکنش به درون اتوکلاو منتقل شد و اتوکلاو درون کوره در دمای ۱۶۰°C به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت. پس از گذشت این مدت مخلوط واکنش به اهستگی سرد شد و بلورهای سفید سوزنی شکل و نازک پس از تصفیه و شست و شو با آب مقطر جمع آوری و در معرض هوا خشک شد. این آزمایش در دمای ۱۸۰°C و زمان ۷۲ ساعت تکرار شد که در نتیجه آن بلورهای مکعبی شکلی تشکیل شدند که پایداری شیمیایی بالاتری از خود نشان دادند بدین صورت که بلورهای مکعبی پس از گذشت یک هفته درون محلول اتوکلاو باقی مانده بودند اما در مورد بلورهای سوزنی شکل پس از گذشت این زمان بلورها درون محلول اتوکلاو حل شده و از بین رفته بودند و این امر شاید به دلیل پایداری بیش تر ساختارهای مکعبی که از تقارن بیش تری برخوردار هستند اتفاق افتاده است [۱۷].

#### سنتر V-BTC

نخست ۰/۴۵۴۷ گرم از اکسید وانادیم و ۱/۰۵ گرم از لیگاند تری مزیک اسید و ۰/۳ میلی لیتر از محلول یک مولار سدیم هیدروکسید در ۱۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده حل شدند. مخلوط به دست آمده به مدت یک ساعت در دمای اتاق با کمک هم زن مغناطیسی یکنواخت شد. سپس مخلوط واکنش به اتوکلا منتقل شده و درون کوره با دمای ۱۶۰°C به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت. پس از این مدت محلول واکنش به اهستگی سرد و فراورده با آب یون زدایی شده شست و شو داده شد و سپس در مجاورت هوا خشک شد [۱۸].

#### سنتر Cr-BTC

نخست مخلوط ۵۲ میلی گرم از نیترات کروم، ۱۵۰ میلی گرم از لیگاند تری مزیک اسید و ۰/۴ میلی لیتر از محلول سدیم هیدروکسید یک مولار در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل می شوند. همه مرحله‌های واکنش همانند روش سنتر چارچوب فلز-آلی V-BTC انجام شد [۱۹].

#### تولید بیودیزل

برای تولید بیودیزل از واکنش ترانس استری شدن اولئیک اسید با متانول بهره گرفته شده است. به این منظور ۱۰ میلی مول متانول و ۱۰۰ میلی مول اولئیک اسید به همراه ۰/۳ گرم از کاتالیست‌های سنتر شده در بخش‌های پیشین، درون یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری همراه با مگنت در شرایط بازروانی قرار داده شدند. واکنش به مدت ۲۴ ساعت در حمام روغن با دمای ۷۰°C و در شرایط هم‌زدن

آهن نیترات نه آبه ۹۹٪، وانادیم اکسید، استرانسیوم نیترات و کروم نیترات از شرکت سیگما آلدیج تهیه شد. سایر مواد اولیه شامل بنزن، ۱،۳،۵-تری کربوکسیلیک اسید، هیدروفلوریک اسید ۴۰-۳۸٪، نیتریک اسید ۶۵٪ و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک تهیه شدند. اولئیک اسید و متانول مورد نیاز در آزمایش‌ها نیز از فراورده‌های شرکت کیمیا اکسیر می باشند.

به منظور تهیه طیف‌های IR از دستگاه طیف سنج فروسرخ مدل Bruker FT-IR model Tensor 27 Spectrometer در بازه طول موج  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شده است. همچنین برای مطالعه ریخت شناسی و ساختار ترکیب‌های سنتر شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SEM, model EM 3200, kyky و دستگاه پراش پرتوی ایکس مدل Rigaku Ultima IV بهره گرفته شده است. دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent 6890 Series, GC System و دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکارساز جرمی مدل 5973N Mass selective detector برای تعیین مقدار و نوع ترکیب‌ها استفاده شده‌اند.

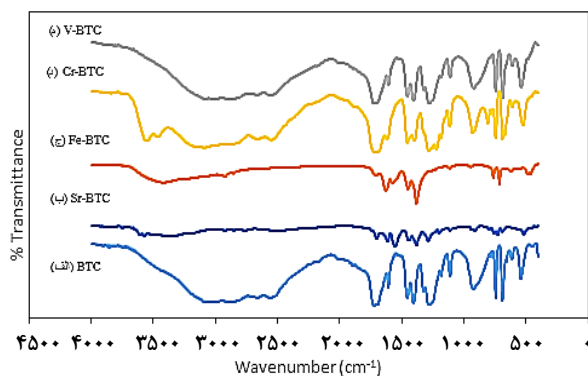
#### سنتر کاتالیست‌ها

##### سنتر MIL-100(Fe)

نخست ۰/۸۳ گرم از نمک آهن نیترات نه آبه و ۲/۰۶ گرم از لیگاند تری مزیک اسید وزن شد و به یک بشر منتقل شد. به این مخلوط مقدار ۰/۶ میلی لیتر اسید فلوریک ۴۰-۳۸٪ و ۱/۱۴ میلی لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ اضافه و در ۸۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده حل شد. محلول واکنش به مدت دو ساعت در دمای محیط با هم زن مغناطیسی به آرامی یکنواخت شد. سپس محلول به دست آمده به یک اتوکلاو استیل با پوشش تفلوم به حجم ۱۰۰ میلی لیتر انتقال یافت. اتوکلاو در کوره با دمای ۱۶۰°C به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت. پس از گذشت این مدت و پایان کار کوره مخلوط واکنش به اهستگی سرد شد. بلورهای تشکیل شده پس از تصفیه و شست و شو با آب یون زدایی شده، جمع آوری شده و سرانجام در معرض هوا خشک شد [۱۵، ۱۶].

##### سنتر Sr-BTC

نخست مخلوطی از ۲۱۰ میلی گرم تری مزیک اسید و ۱۵۸ میلی گرم از نمک استرانسیوم نیترات در ۱۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده حل شد. مخلوط به دست آمده با کمک همزن مغناطیسی در دمای محیط و در مجاورت هوا به مدت ده دقیقه بهم خورد. سپس به محلول در حال هم خوردن قطره قطره از محلول سدیم هیدروکسید



شکل ۲ - طیف فرسرخ مربوط به کاتالیستهای سنتز شده (الف) BTC (ب) MIL-100(Fe) (ج) Cr-BTC (د) V-BTC (ه) Sr-BTC

### مطالعه نتیجه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی

ریخت‌شناسی سطح و اندازه مواد سنتز شده با روش میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار می‌گیرد. بسته به نوع فلز مورد استفاده، دما و شرایط سنتز هیدروترومال ریخت‌شناسی و سایز مواد گوناگون سنتز شده با یکدیگر متفاوت هستند. شکل ۳ (الف). هر چند در تصویر میکروسکوپ الکترونی ساختار MIL-100(Fe) ذره‌هایی با اندازه ۶۰-۸۰ نانومتر مشاهده می‌شود، ولی میانگین اندازه ذره‌ها در حدود ۵۰۰ نانومتر می‌باشد. همچنین دیده می‌شود که ذره‌ها در ساختار اوکتاهدرال تشکیل شده‌اند. ریخت‌شناسی این ساختار به دما و زمان واکنش بستگی دارد به طوری که در دماهای پایین‌تر ساختارهای مکعبی گوشه دار نیز دیده شده است [۲۰].

شکل ۳ (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی ساختار Cr-BTC را نشان می‌دهد که در آن ذره‌هایی با اندازه ۵۰-۱۰۰ نانومتر دیده می‌شود و ذره‌ها به صورت مکعب‌های به تقریب یکنواخت در این ساختار تشکیل شده‌اند. شکل ۳ (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی ساختار V-BTC را نشان می‌دهد که در آن‌ها قطر صفحه در حدود ۲۰۰ نانومتر می‌باشد و ذره‌هایی با ساختار سوزنی شکل ایجاد شده‌اند. شکل ۳ (د) تصویر میکروسکوپ الکترونی ساختار Sr-BTC را نشان می‌دهد که در آن ذره‌هایی با اندازه ۵۰-۱۰۰ نانومتر دیده می‌شود. مشخص است که ذره‌هایی به صورت مکعب‌های به تقریب یکنواخت در این ساختار تشکیل شده‌اند.

### بررسی نتیجه‌های پراش پرتوی ایکس

فناوری پراش پرتوی ایکس برای بررسی ساختار بلوری و خلوص ترکیب‌های گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این

با سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه ادامه پیدا کرد. پس از پایان زمان واکنش، محتویات بالن را به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۲۲۵۰ rpm سانتریفیوژ کرده و کاتالیست جامد از مخلوط اولئیک اسید باقی‌مانده، متانول و بیودیزل جدا می‌شود. در ادامه مقادیر اجزای گوناگون فرآورده برای محاسبه درصد تبدیل و بازدهی با دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه‌گیری می‌شود [۲۰].

## نتیجه‌ها و بحث

### بررسی طیف IR کاتالیست‌های سنتز شده

طیف به دست آمده از آنالیز طیف سنجی فرسرخ مربوط به ترکیب‌های BTC، V-BTC، Sr-BTC، Cr-BTC و MIL-100(Fe) در شکل ۲ نشان داده شده است که برای به دست آوردن اطلاعات دقیق‌تر در مورد ساختار این کاتالیست‌ها تهیه شده است. برای نمونه‌های MIL-100(Fe)، V-BTC، Cr-BTC و Sr-BTC پیک‌های جذبی دیده شده در عدد‌های موجی ۴۸۳، ۵۳۷، ۵۲۲ و  $421 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی Fe-O، V-O، Cr-O و Sr-O می‌باشد. در طیف‌های فرسرخ کلیه نمونه‌ها، نوارهای جذبی در اعداد موجی  $3400$  و  $3670 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند که به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن آب (به دست آمده از وجود مقادیر جزئی حلال که روی سطح کاتالیست جذب شده است) و OH موجود در ساختار لیگاند (نشان دهنده سایت اسید برونستد) می‌باشد. نوارهایی که در اعداد موجی  $1100-1000$ ،  $800$  و  $715-780 \text{ cm}^{-1}$  در همه نمونه‌ها ظاهر می‌شوند، به ترتیب بیانگر ارتعاش‌های داخل صفحه‌ای گروه‌های C-H، ارتعاش‌های کششی گروه‌های C-C و ارتعاش‌های خارج صفحه‌ای گروه‌های C-H در حلقه بنزن می‌باشد. از آنجایی که تنها تغییری که در ساختار لیگاند به دست می‌آید کنوردینه شدن یون فلزی به گروه کربوکسیلات لیگاند است، در مقایسه با نوار جذبی  $1720 \text{ cm}^{-1}$  در لیگاند BTC که مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C=O می‌باشد پیک‌های جذبی در اعداد موجی  $1627$ ،  $1705$ ،  $1704$  و  $1699 \text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به نمونه‌های Fe-BTC، V-BTC، Cr-BTC و Sr-BTC و همین ارتعاش می‌باشند به سمت طول موج بلندتر شیفت پیدا کرده‌اند. این امر نشان‌دهنده پدیده باتوکرومیک بوده و ثابت می‌کند یون فلزی ما به اتم اکسیژن کنوردینه شده است. نوارهایی که در گستره  $1550-1620$  و  $1380-1450 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود، به ترتیب بیانگر ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن گروه کربوکسیلات می‌باشد [۱۶-۲۲].

۲۹/۵ درجه دیده می‌شود. شکل ۴ (د) نمودار آنالیز پراش پرتو ایکس ساختار Sr-BTC را نشان می‌دهد. مانند نمونه پیشین وجود پیک‌های تیز در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب نشان‌دهنده ساختار به طور کامل بلوری آن می‌باشد. ولی از آن جایی که این ترکیب در یک ساختار بلوری جدید متبلور شده است داده‌های استاندارد مرجعی برای شناسایی نوع بلور پیدا نشد. پیک‌های مربوط به این ترکیب در زاویه‌های کم‌تر از ۴۰ درجه و در بازه بین ۳۵-۵ درجه ظاهر شده است. پیک‌های شاخص در الگوی پراش پرتو ایکس ساختار Sr-O در ۲۵/۲۸ و ۳۴/۶۳ درجه ظاهر شده است.

### فعالیت کاتالیستی

#### بررسی پارامترهای مؤثر بر روی واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول

فعالیت کاتالیستی چهار کاتالیست سنتز شده در این پروژه شامل فعالیت کاتالیستی MIL-100(Fe)، V-BTC، Sr-BTC و Cr-BTC با انجام واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول به منظور تولید بیودیزل بررسی شد. منظور از پارامترهای مؤثر بر واکنش استری شدن اولئیک اسید پارامترهایی مانند دما، زمان واکنش، نسبت اولئیک اسید به متانول و مقدار و نوع کاتالیست می‌باشد که بر روی مقدار درصد تبدیل اولئیک اسید و بازدهی فرآورده واکنش مؤثر هستند. منظور از بازدهی تولید فرآورده در واقع مقدار فرآورده تولید شده به اسید چرب اولیه (خوراک) است.

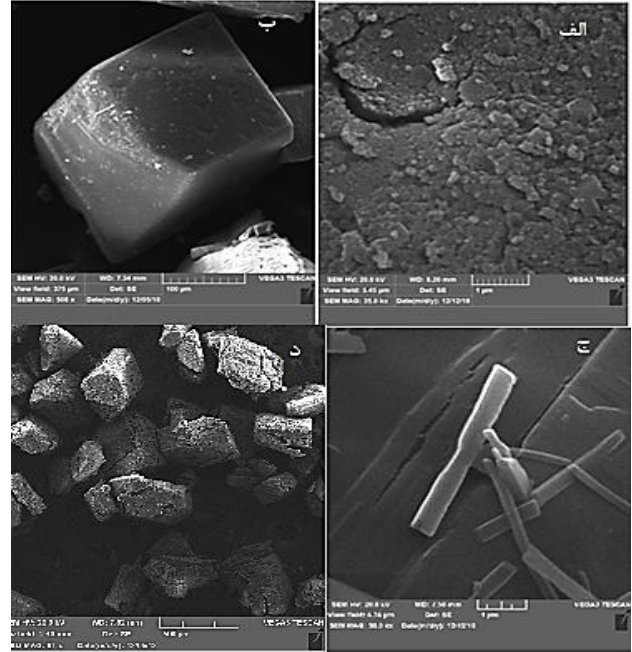
$$\% \text{ بازدهی} = \frac{C_p}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

ولی درصد تبدیل نشان‌دهنده مقدار اسید چرب مصرف شده به مقدار اولیه اسید چرب (ماده اولیه) می‌باشد و از معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$\% \text{ درصد تبدیل} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در رابطه‌های بالا  $C_0$ ،  $C_p$  و  $C_e$  به ترتیب نشان‌دهنده غلظت فرآورده تولید شده (متیل استر)، غلظت اولیه اولئیک اسید و غلظت اولئیک اسید باقیمانده پس از انجام واکنش است.

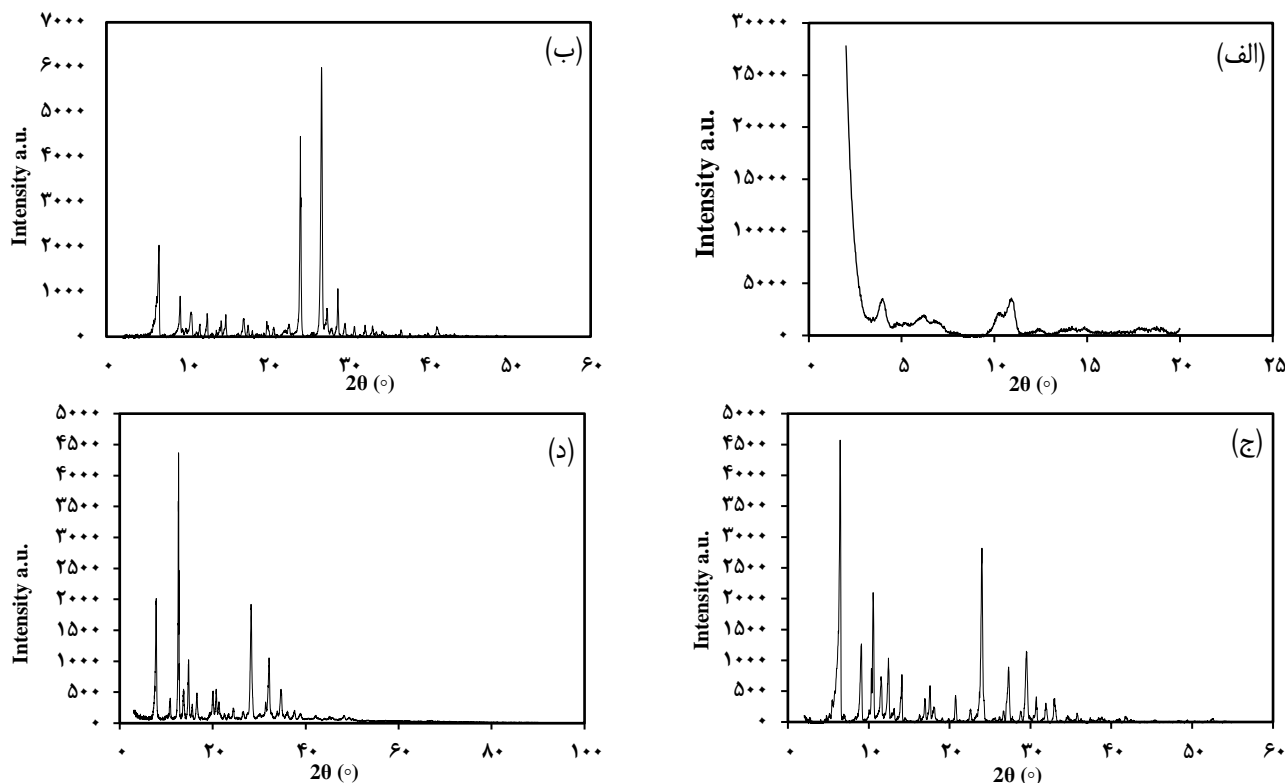
در نتیجه به منظور دستیابی به بیش‌ترین بازده و درصد تبدیل در انجام واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول لازم است این پارامترهای مؤثر بر روند پیشرفت واکنش به صورت جداگانه بهینه شود. برای به دست آوردن شرایط بهینه برای هر پارامتر، سایر پارامترهای واکنش ثابت در نظر گرفته می‌شود. بهینه‌سازی شرایط واکنش برای کاتالیست Sr-BTC مطابق با روش مطرح شده انجام شده است که با توجه به یکسان بودن روند واکنش قابل تعمیم به سایر کاتالیست‌ها می‌باشد. تأثیر این پارامترها در شکل ۵ نشان داده شده است. شکل ۵ (الف) تأثیر مقدار کاتالیست بر روی بازده فرآورده



شکل ۳ - تصویرهای میکروسکوپ الکترونی (الف) MIL-100(Fe) (ب) Cr-BTC (ج) V-BTC (د) Sr-BTC

پژوهش از سه نمونه کاتالیستی Cr-BTC، V-BTC، Sr-BTC و MIL-100(Fe) با پراش پرتو ایکس آنالیز شده‌اند. شکل ۴ الگوی پراش پرتوی ایکس برای این نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

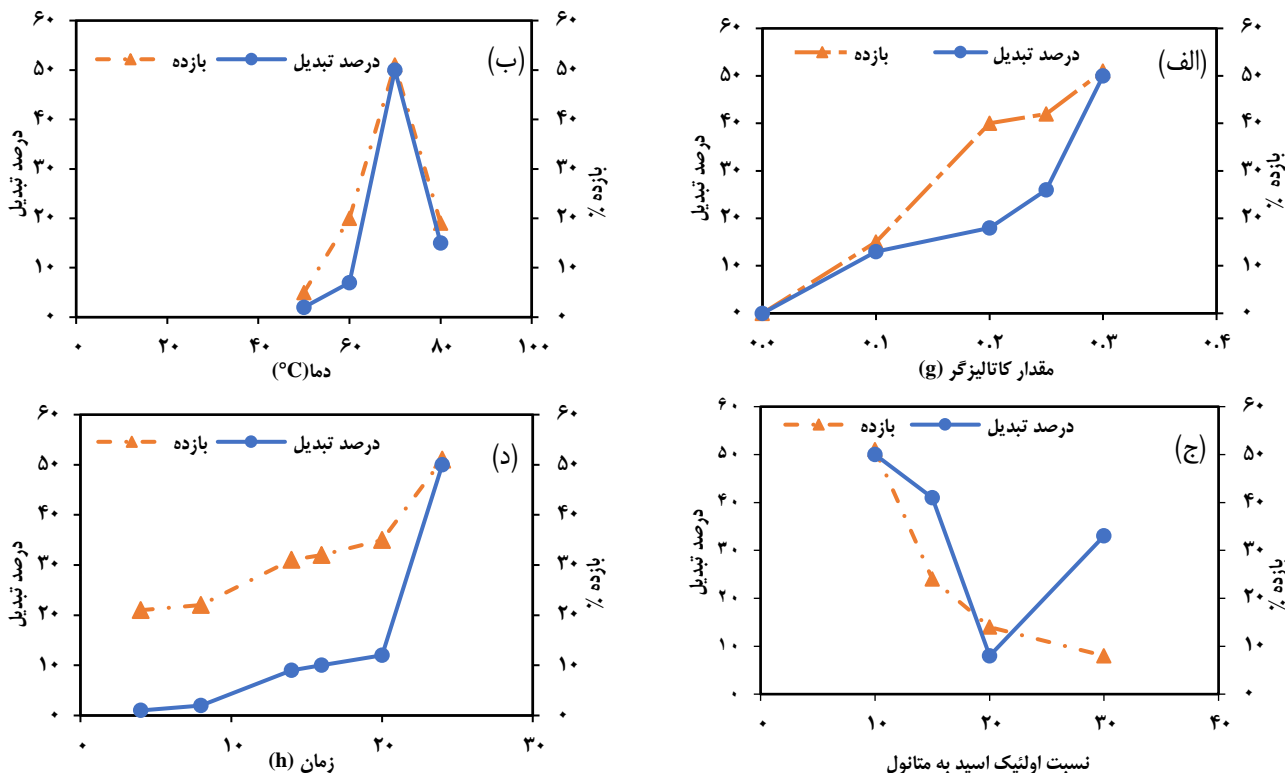
شکل ۴ (الف) الگوی پراش پرتو ایکس ساختار MIL-100(Fe) را نشان می‌دهد. این ترکیب یک چارچوب فلز-آلی بسیار شناخته شده می‌باشد و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آن با داده‌های مرجع تطابق کامل را با این داده‌ها نشان می‌دهد. پیک‌های شاخص پرتو ایکس این ترکیب در داده‌های مرجع ۲θ برابر ۲-۵ و ۱۰-۶ درجه دیده می‌شود. پیک‌های دیده شده در ۲θهای ۴/۲ و ۱۰/۶ درجه نشان‌دهنده تطابق نمونه مورد نظر با الگوی مرجع دارد [۲۳]. شکل ۴ (ب) الگوی پراش پرتو ایکس ساختار V-BTC را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب وجود پیک‌های تیز نشان‌دهنده ساختار به طور کامل بلوری آن می‌باشد. پیک‌های مربوط به این ترکیب در ۲θهای کم‌تر از ۳۰ درجه ظاهر شده است. پیک‌های شاخص در این الگوها در ۲θ، ۲۴/۷، ۲۷/۷، ۲۸/۷ و ۵/۶ درجه ظاهر شده‌اند. شکل ۴ (ج) نمودار آنالیز پرتوی ایکس ساختار Cr-BTC را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب نیز نشان‌دهنده ساختار به طور کامل بلوری آن می‌باشد. پیک‌های مربوط به این ترکیب در زاویه‌های کم‌تر از ۴۰ درجه ظاهر شده است. پیک‌های شاخص این ترکیب در ۲θهای ۲۰/۷، ۲۳/۹ و



شکل ۴ - الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های گوناگون (الف) MIL-100(F)، (ب) V-BTC، (ج) Cr-BTC، (د) Sr-BTC

تعیین دمای بهینه در دماهای ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ درجه سلسیوس با استفاده از مقدار ۰/۳ گرم از کاتالیست Sr-BTC به مدت ۲۴ ساعت و نسبت مولی متانول به اولئیک اسید برابر با ۱۰:۱ تکرار شد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از شکل ۵ (ب) می‌توان دید که بالاترین بازده در حدود ۵۱٪ و در دمای  $70^\circ\text{C}$  به دست آمده است. همچنین در دماهای بالاتر از  $70^\circ\text{C}$  به دلیل این که اثر غلظت کاتالیست-دما وارون می‌شود و واکنش‌های جانبی مانند هیدرولیز یا صابونی شدن سریع‌تر از واکنش استری شدن رخ می‌دهند تولید بیودیزل کاهش می‌یابد. به دلیل افزایش دمای واکنش بیش از نقطه جوش متانول مقدار زیادی حباب متانول تشکیل شده و مانع انتقال جرم روی فصل مشترک فازها می‌شود و بنابراین میزان تبدیل اولئیک اسید کاهش می‌یابد. شکل ۵ (ج) تأثیر نسبت مولی الکل به اولئیک اسید بر بازده فراورده و درصد تبدیل اولئیک اسید را نشان می‌دهد. واکنش ترانس استری شدن یک واکنش دو سویه و برگشت پذیر است، در نتیجه به منظور پیشرفت واکنش به سمت تولید فراورده، طبق قاعده لوشاتلیه با افزایش مقدار یکی از واکنش دهنده‌ها، واکنش به منظور حفظ تعادل خود به سمت تولید فراورده گرایش می‌یابد. از سوی دیگر افزایش مقدار متانول

و درصد تبدیل اولئیک اسید در واکنش تبادل استری اولئیک اسید با متانول را نشان می‌دهد. واکنش مطابق با روش ذکر شده با مقادیرهای ۰/۱، ۰/۲، ۰/۲۵، ۰/۳ گرم از کاتالیست Sr-BTC در دمای  $70^\circ\text{C}$  در زمان ۲۴ ساعت و نسبت مولی متانول به اولئیک اسید برابر با ۱۰:۱ انجام شد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده مقدار ۰/۳ گرم از کاتالیست Sr-BTC به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. با توجه به این که افزایش مقدار کاتالیست سبب افزایش تعداد مکان‌های فعال برای انجام واکنش و در نتیجه تولید متیل استر (بیودیزل) بیش‌تر می‌شود، چنین نتیجه‌ای قابل پیش‌بینی بود. شکل ۵ (ب) تأثیر دما و واکنش بر روی بازده فراورده و درصد تبدیل اولئیک اسید در واکنش تبادل استری اولئیک اسید با متانول را نشان می‌دهد. در حالت کلی این واکنش‌ها دارای انرژی اکتیواسیون مثبت بوده در نتیجه گرماگیر هستند. در نتیجه انتظار می‌رود که در این گونه از واکنش‌ها افزایش دما به دلیل افزایش امتزاج پذیری واکنش دهنده‌ها با هم، سبب افزایش سرعت واکنش شود. اگر چه به منظور جلوگیری از پدیده صابونی شدن تری گلیسریدها و تغییر فاز الکل در دماهای بالا، افزایش دمای عملیاتی با توجه به نقطه جوش الکل مورد استفاده محدود می‌شود [۲۴]. واکنش مطابق با روش گفته شده به منظور

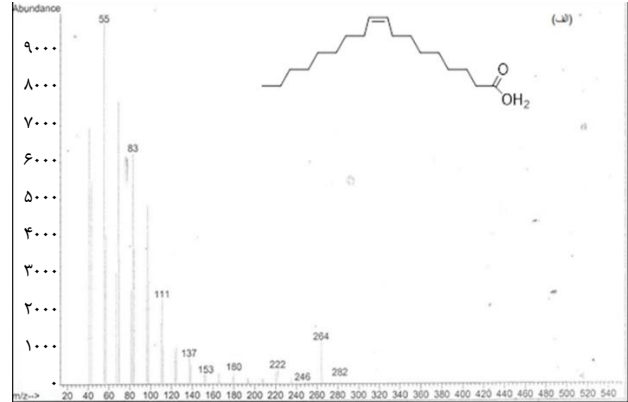
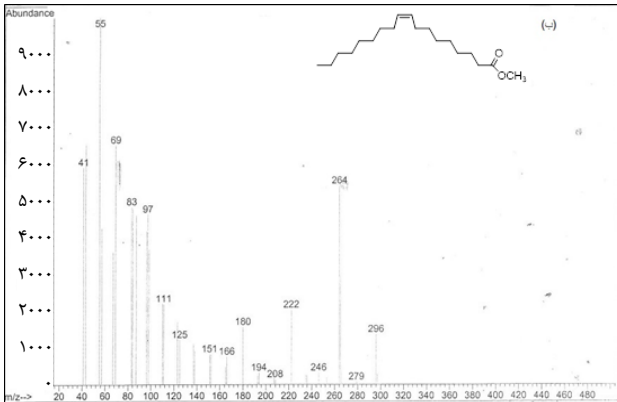


شکل ۵ - بهینه سازی واکنش استری شدن اولئیک اسید با کاتالیست SR-BTC (الف) مقدار کاتالیست (ب) دما (۲۴h، ۷۰°C، ۱:۱۰) (ب) دما (۲۴h، ۷۰°C، ۱:۱۰)، (ج) نسبت مولی متانول به اولئیک اسید (۲۴h، ۷۰°C، ۱:۱۰) (د) زمان واکنش (۲۴h، ۷۰°C، ۱:۱۰)

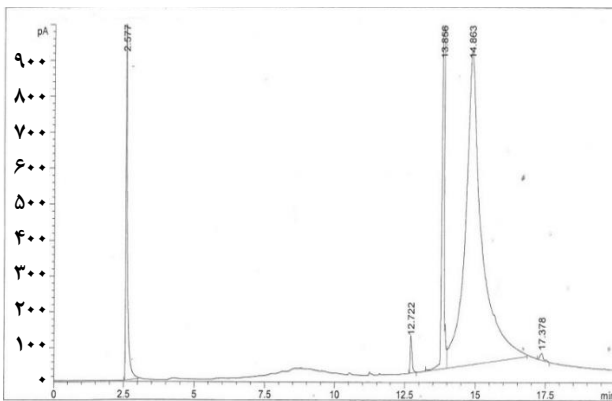
با گروه‌های هیدروکسیل قطبی سبب تعلیق سازی بیودیزل شده و این امر به واکنش برگشتی منجر می‌شود که عملکرد تولید بیودیزل را کاهش می‌دهد. شکل ۵ (د) تأثیر زمان واکنش بر روی بازده فراورده و درصد تبدیل اولئیک اسید در واکنش را نشان می‌دهد. بدین منظور، واکنش در زمان‌های گوناگون ۴، ۸، ۱۶، ۲۰، ۲۴ ساعت در دمای ۷۰°C با استفاده از مقدار ۰/۳ گرم کاتالیست Sr-BTC و نسبت مولی متانول به اولئیک اسید ۱:۱۰ تکرار شد. نتیجه‌های شکل ۵ (د) نشان می‌دهد که با افزایش زمان واکنش درصد تبدیل اولئیک اسید و بازده به میزان چشمگیری افزایش می‌یابد. در آغاز واکنش، به علت پراکندگی متانول در اولئیک اسید واکنش به آهستگی پیش می‌رود ولی با گذشت زمان سرعت واکنش افزایش یافته و در ۲۴ ساعت به بیش‌ترین بازده خود می‌رسد [۲۵-۲۹].

کروماتوگرام GC-Mass اولئیک اسید و متیل استر به دست آمده از واکنش ترانس استری کردن اولئیک اسید با متانول که به وسیله آن وجود این دو ماده به اثبات رسیده در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصویر کروماتوگرام مشخص است پیک

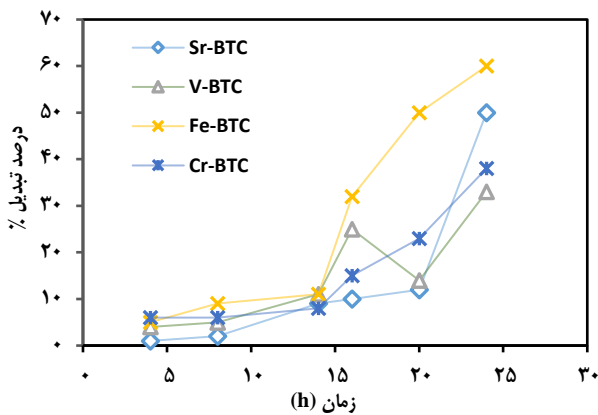
سبب کاهش گرانروی مخلوط و در نتیجه بهبود انتقال جرم و تولید بیش‌تر فراورده می‌شود. در نتیجه از افزایش نسبت مولی متانول برای پیشرفت واکنش به منظور تولید فراورده بیش‌تر استفاده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد، چنانچه نسبت مولی متانول بیش از حد افزایش یابد نتیجه عکس بر روی درصد تبدیل واکنش گذارده و میزان خلوص بیودیزل تولیدی کاهش می‌یابد. زیرا در اثر افزایش میزان متانول انحلال گلیسرین و الکل در بیودیزل افزایش یافته که تا حد محسوسی خلوص فراورده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین باید مقدار بهینه نسبت متانول به اولئیک اسید به منظور دستیابی به بالاترین بازده به دست آید. برای تعیین نسبت بهینه، واکنش تبادل استری اولئیک اسید با متانول با نسبت‌های مولی متانول به اولئیک اسید برابر با ۱:۱۰، ۱:۱۵، ۱:۲۰، ۱:۳۰ در حضور ۰/۳ گرم از کاتالیست Sr-BTC به مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۷۰°C تکرار شد. با توجه به نتیجه‌های ارائه شده در شکل ۵ (ج) می‌توان نتیجه گرفت که بالاترین بازده تولید فراورده در نسبت مولی متانول به اولئیک اسید ۱:۱۰ به دست می‌آید. در نسبت‌های بالاتر از ۱۰ ترکیب متانول اضافی



شکل ۶ - کروماتوگرام GC-Mass (الف) اولئیک اسید و (ب) متیل استر به دست آمده از واکنش ترانس استری کردن اولئیک اسید با متانول



شکل ۷ - طیف GC متیل استرهای به دست آمده از اولئیک اسید



شکل ۸ - نمودار تأثیر نوع کاتالیست بر روی درصد تبدیل واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول در مقدار ۰/۳ گرم کاتالیست، نسبت ۱:۱۰ متانول به اولئیک اسید، دما ۷۰ درجه سلسیوس و زمان‌های ۴، ۸، ۱۴، ۱۶، ۲۰ و ۲۴ ساعت

### نتیجه گیری

در این پژوهش، نخست چارچوب‌های فلز-آلی با مرکزهای فلزی گوناگون

متیل اولئات به عنوان تنها فراورده این واکنش با جرم مولکولی ۲۹۶g/mol و پیک اولئیک اسید با جرم مولکولی ۲۸۲g/mol ظاهر شده است.

در ادامه، نمونه‌ای از کروماتوگرام GC متیل اولئات به دست آمده از اولئیک اسید در شکل ۷ ارائه شده است.

### مقایسه فعالیت کاتالیستی، کاتالیست‌های MIL-100(Fe)، V-BTC، Sr-BTC و Cr-BTC

در بخش‌های پیشین شرایط بهینه برای واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول در حضور کاتالیست Sr-BTC تعیین شد. به منظور مقایسه فعالیت کاتالیستی سایر چارچوب‌های فلز-آلی شامل V-BTC، Cr-BTC، MIL-100(Fe) با کاتالیست Sr-BTC برای واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول، واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول با کاتالیست‌های ذکر شده دوباره در شرایط بهینه یعنی مقدار ۰/۳ گرم کاتالیست، نسبت ۱:۱۰ متانول به اولئیک اسید، دما ۷۰ درجه سلسیوس و زمان‌های ۴، ۸، ۱۴، ۱۶، ۲۰ و ۲۴ ساعت انجام شد. آزمایش‌ها نشان می‌دهد، کاتالیست MIL-100(Fe) در شرایط بهینه بالاترین بازده تولید را با مقدار ۷۸٪ دارد و پس از آن ترتیب کاتالیست‌های Sr-BTC، Cr-BTC و V-BTC با بازدهی ۵۲، ۴۴ و ۴۲٪ بیش‌ترین فعالیت را در واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول از خود نشان می‌دهند. در ادامه در شکل ۸ نمودار مقایسه تأثیر نوع کاتالیست‌ها بر روی درصد تبدیل واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول در شرایط بهینه و شکل ۹ نمودار مقایسه تأثیر نوع کاتالیست بر روی بازده این واکنش آورده شده است. همچنین در جدول ۲ خلاصه‌ای از فعالیت کاتالیستی کاتالیست‌های گوناگون برای تولید بیودیزل در شرایط عملیاتی متفاوت آورده شده است.



جدول ۲ - خلاصه‌ای از فعالیت کاتالیستی کاتالیست‌های گوناگون برای تولید بیودیزل در شرایط عملیاتی متفاوت

ردیف	نوع کاتالیست	شرایط عملیاتی فرایند	بازده %	مرجع
۱	MIL-100(Fe)	نسبت اولئیک اسید به متانول ۱:۱۰، زمان: ۲۴ ساعت، دما: ۷۰°C مقدار کاتالیست: ۰/۳ گرم	۷۸	کار حاضر
۲	Sr-BTC	نسبت اولئیک اسید به متانول ۱:۱۰، زمان: ۲۴ ساعت، دما: ۷۰°C مقدار کاتالیست: ۰/۳ گرم	۵۲	کار حاضر
۳	Cr-BTC	نسبت اولئیک اسید به متانول ۱:۱۰، زمان: ۲۴ ساعت، دما: ۷۰°C مقدار کاتالیست: ۰/۳ گرم	۴۴	کار حاضر
۴	V-BTC	نسبت اولئیک اسید به متانول ۱:۱۰، زمان: ۲۴ ساعت، دما: ۷۰°C مقدار کاتالیست: ۰/۳ گرم	۴۲	کار حاضر
۵	NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr)-Sal-Zr	نسبت اولئیک اسید به متانول ۱:۱۰، زمان: ۴ ساعت، دما: ۶۰°C مقدار کاتالیست: ۴ درصد وزنی	۶۴/۱	[۳۰]
۶	UIO-66	نسبت لوریک اسید به متانول ۱:۲۶، زمان: ۲ ساعت، دما: ۶۰°C مقدار کاتالیست: ۸ درصد وزنی	۹۴	[۳۱]
۷	UIO-66-NH <sub>2</sub>	نسبت لوریک اسید به متانول ۱:۲۶، زمان: ۲ ساعت، دما: ۶۰°C مقدار کاتالیست: ۸ درصد وزنی	۹۹	[۳۱]
۸	ZMS-5	نسبت گلیسرول به ایزوبوتن ۱:۴، زمان: ۴-۲۴ ساعت، دما: ۷۵°C مقدار کاتالیست: ۰/۵ گرم	۷۱-۹۱	[۳۲]

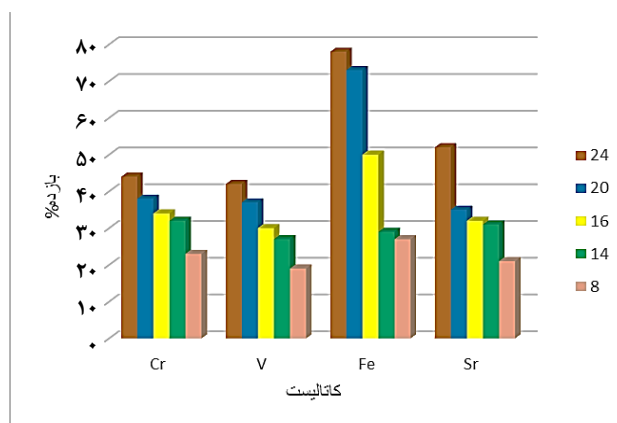
به کار گرفته شد. تصویرهای SEM برای نشان دادن ریخت و سطح ذره‌ها و ساختار ذره‌ها و اندازه آن‌ها انجام شد. با توجه به این تصویرها همه کاتالیست‌های سنتز شده به شکل بلوری درآمده‌اند که برای بررسی ساختار بلوری آن‌ها از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شد. در ادامه از چارچوب‌های فلز-آلی سنتز شده در این پروژه به عنوان کاتالیست ناهمگن در واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول به منظور تولید بیودیزل استفاده شد.

بیش‌ترین میزان بیودیزل با استفاده از چارچوب فلز-آلی MIL-100(Fe) در دمای ۷۰°C مقدار ۰/۳ g از کاتالیست، نسبت مولی متانول به اولئیک اسید ۱:۱۰ و زمان واکنش ۲۴ ساعت به دست آمد. پس از آن به ترتیب کاتالیست‌های Sr-BTC، Cr-BTC و V-BTC بیشترین فعالیت را در واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول از خود نشان دادند.

### قدردانی

نویسندگان، بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه الزهرا (س) اعلام می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۱۵



شکل ۹ - نمودار تأثیر نوع کاتالیست بر روی بازدهی واکنش استری شدن اولئیک اسید با متانول در مقدار ۰/۳ گرم کاتالیست، نسبت ۱:۱۰ متانول به اولئیک اسید، دما ۷۰ درجه سلسیوس و زمان‌های ۴، ۸، ۱۴، ۲۰، ۲۴ ساعت

مانند آهن، کروم، وانادیم و استرانسیوم با استفاده از لیگاند ۱،۳،۵-بنزن تری کربوکسیلیک اسید و روش هیدروترمال سنتز شده است. در ادامه مشخصه‌یابی این چارچوب‌های فلز-آلی سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FT-IR، SEM و XRD انجام شد. آنالیز FT-IR برای اثبات وجود گروه‌های کربونیل، OH و پیوندهای C-C در ساختار لیگاند و همچنین پیوند فلز-اکسیژن در ساختار چارچوب فلز-آلی

### مراجع

- [1] Rowsell J.L.C., Yaghi O.M., *Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials, Microporous Mesoporous Mater*, **73(1-2)**: 3-14 (2004).
- [2] Anumah A., Louis H., Zafar S., Hamzat A., Amusan O., Pigweh A., Akakuru O., Adeleye A., Magu T., *Metal-Organic Frameworks (MOFs): Recent Advances in Synthetic Methodologies and Some Applications, Chemical Methodologies*, **3(3)**: 276-391 (2019).

- [3] Gascon J., Corma A., Kapteijn F., Llabres i Xamena F.X., [Metal Organic Framework Catalysis: Quo Vadis](#), *ACS Catal.*, **4(2)**: 361–378 (2013).
- [4] Rodenas T., Luz I., Prieto G., Seoane B., Miro H., Corma A., Kapteijn F., [Metal–Organic Framework Nanosheets in Polymer Composite Materials for Gas Separation](#), *Nat. Mater.*, **14(1)**: 48 (2015).
- [5] Cirujano F.G., Corma A., Llabrés I Xamena F.X., [Zirconium-Containing Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for the Esterification of Free Fatty Acids: Synthesis of Biodiesel and other Compounds of Interest](#), *Catalysis Today*, **257**: 213–220 (2015).
- [6] Mofijur M., Masjuki H.H., Kalam M.A., Atabani A.E., [Evaluation of Biodiesel Blending, Engine Performance and Emissions Characteristics of Jatropha Curcas Methyl Ester: Malaysian Perspective](#), *Energy*, **55**: 879–887 (2013).
- [7] Coronado C.R., de Carvalho J.A.Jr, Silveira J.L., [Biodiesel CO<sub>2</sub> Emissions: A Comparison with the Main Fuels in the Brazilian Market](#), *Fuel Process. Technol.*, **90(2)**: 204–211 (2009).
- [8] Atabani E., Silitonga A.S., Badruddin I.A., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Mekhilef S., [A Comprehensive Review on Biodiesel as an Alternative Energy Resource and Its Characteristics](#), *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16(4)**: 2070–2093 (2012).
- [9] Ma F., Hanna M.A., [Biodiesel Production: A Review](#), *Bioresour. Technol.*, **70(1)**: 1–15 (1999).
- [۱۰] تحویل‌داری ک، امانی م.ع، تولید بیودیزل از روغن گلرنگ و بررسی ویژگی‌های مخلوط ۲۰ درصد آن با سوخت دیزل، نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، **(۴)۱۳**: ۵۷ تا ۶۵ (۱۳۸۹).
- [۱۱] یزدانی آ، ادیبی م، چالش‌های تولید و استفاده بیودیزل به عنوان جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی، مجله علمی ترویجی فرایند نو، **(۱۰)۵۱**: ۵ تا ۲۴ (۱۳۹۴).
- [12] Wan H., *et al.*, [Encapsulation of Heteropolyanion-based Ionic Liquid within the Metal–Organic Framework MIL-100 \(Fe\) for Biodiesel Production](#), *Chem. Cat. Chem.*, **7(3)**: 441–449 (2015).
- [13] Pangestu T., *et al.*, [The Synthesis of Biodiesel Using Copper Based Metal-Organic Framework as a Catalyst](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7(4)**: 103277 (2019).
- [14] Nikseresht A, Daniyali A, Alimohammadi M, Afzalinia A, Mirzaie A., [Ultrasound-Assisted Biodiesel Production by A Novel Composite of Fe\(III\)-based MOF and Phosphotangestic Acid as Efficient and Reusable Catalyst](#), *Ultrasonic Sonochemistry*, **37**: 203-207 (2017).
- [15] Petit C., Badosz T.J., [Synthesis, Characterization, and Ammonia Adsorption Properties of Mesoporous Metal–Organic Framework \(MIL \(Fe\)\)–Graphite Oxide Composites: Exploring the Limits of Materials Fabrication](#), *Adv. Funct. Mater.*, **21(11)**: 2108–2117 (2011).
- [16] Nozarie A., [Metal-Organic Framework MIL-53\(Fe\) as a Highly Efficient Reusable Catalyst for the Synthesis of 2-Aryl-1H-Benzimidazole](#), *Chemical Methodologies.*, **3(6)**: 684–795 (2019).
- [17] Sun Q.-Z., *et al.*, [pH-Dependent Two Novel Heteronuclear Cu \(II\)/Sr \(II\) Coordination Polymers Constructed from 1, 3, 5-Benzenetricarboxylic Acid: Synthesis, Crystal Structures and Properties](#), *J. Mol. Struct.*, **1106**: 64–69 (2016).

- [18] Wang Y., Cao R., Sun D., Bi W., Li X., Li X., *Syntheses and Crystal Structures of Three Novel Coordination Polymers: [M<sub>2</sub>(bpy)(btc)(OH)]<sub>n</sub> (M= Ni, Co) and {[Co<sub>1.5</sub>(bpy)(btc)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (bpy= 2, 2'-Bipyridine, btc= 1, 3, 5-Benzenetricarboxylate)*, *J. Mol. Struct.*, **657(1)**: 301–309 (2003).
- [19] Férey G., *et al.*, *A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction*, *Angew. Chemie.*, **116(46)**: 6456–6466 (2004).
- [20] Han M., *et al.*, *Efficient Confinement of Ionic Liquids in MIL-100 (Fe) Frameworks by the 'Impregnation-Reaction-Encapsulation' Strategy for Biodiesel Production*, *RSC Adv.*, **6(43)**: 37110–37117 (2016).
- [21] Songolzadeh M., Soleimani M., Ravanchi M.T., *Evaluation of Metal Type in MIL-100 Structure to Synthesize a Selective Adsorbent for the basic N-Compounds Removal from Liquid Fuels*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **274**: 54–60 (2019).
- [22] Francisco G.-C., Juan B.-M., *Combustion Synthesis Process for the Rapid Preparation of High-Purity SrO powders*, *Mater. Sci.*, **32(4)**: 682–687 (2014).
- [23] Horcajada P., *et al.*, *Synthesis and Catalytic Properties of MIL-100 (Fe), an Iron (III) Carboxylate with Large Pores*, *Chem. Commun.*, **27**: 2820–2822 (2007).
- [24] Noureddini H., Zhu D., *Kinetics of Transesterification of Soybean Oil*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74(11)**: 1457–1463 (1997).
- [۲۵] نجفی ب.، مدل‌سازی سینتک شیمیایی تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند رستوران، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۰: ۲۵ تا ۳۳ (۱۳۹۰).
- [26] Salamatinia B., Hashemizadeh I., Zuhairi A., *Alkaline Earth Metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production from Palm Oil: Elucidation of Process Behaviors and Modeling using Response Surface Methodology*, *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **32(1)**: 113-126 (2013)
- [27] Haq Nawaz B., Hanif M., Faruq U., Sheikh M., *Acid and Base Catalyzed Transesterification of Animal Fats to Biodiesel*, *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **27(4)**: 41-48 (2008)
- [28] Amusan O., Louis H., Hamzat A., Oluwatobi Omotola A., O. Oyebanji, Alagbe A., Magu T., *Synthesis and Characterization of CaO Catalyst Obtained from Achatina Achatina and Its Application in Biodiesel Production*, *Asian Journal of Nanosciences and Materials.*, **2(3)**: 271–277 (2019).
- [29] Jabbari H., *Production of Methyl Ester Biofuel from Sunflower Oil via Transesterification Reaction*, *Asian Journal of Nanosciences and Materials.*, **1(2)**: 52–55 (2018).
- [30] Hassan H.M.A., Betiha M.A., Mohamed S.K., El-Sharkawy E.A., *Salen-Zr (IV) Complex Grafted into Amine-Tagged MIL-101 (Cr) as a Robust Multifunctional Catalyst for Biodiesel Production and Organic Transformation Reactions*, *Appl. Surf. Sci.*, **412**: 394–404 (2017)
- [31] Cirujano F.G., Corma A., Xamena F.X.L.I., *Zirconium-Containing Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for the Esterification of Free Fatty Acids: Synthesis of Biodiesel and other Compounds of Interest*, *Catal. Today*, **257**: 213–220 (2015).

- [32] González M.D., Salagre P., Taboada E., Llorca J., Cesteros Y., [Microwave-Assisted Synthesis of Sulfonic Acid-Functionalized Microporous Materials for the Catalytic Etherification of Glycerol with Isobutene](#), *Green Chem.*, **15(8)**: 2230–2239 (2013).