

ĐIỀU CHẾ BIODIESEL TỪ MỠ CÁ TRA VỚI XÚC TÁC KOH/ γ -Al₂O₃ SỬ DỤNG SỰ KHUẤY TRỘN CỦA SÓNG SIÊU ÂM

Lê Thị Thanh Hương⁽¹⁾, Huỳnh Phương Ngân⁽¹⁾, Phan Minh Tân⁽²⁾, Trần Thị Việt Hoa⁽³⁾

(1)Trường Đại học Công nghiệp Tp.Hồ Chí Minh; (2) Sở Khoa học và Công nghệ Tp.HCM

(3)Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

TÓM TẮT: Trong nghiên cứu này phản ứng metanol phân mỡ cá tra sử dụng xúc tác dị thể KOH/ γ -Al₂O₃ đã được thực hiện với sự hỗ trợ của thiết bị siêu âm tần số thấp (20 kHz). Mục tiêu của nghiên cứu là khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất điều chế biodiesel như tỷ lệ metanol:mỡ cá, hàm lượng xúc tác, thời gian và nhiệt độ phản ứng, biên độ dao động và năng lượng của sóng siêu âm. Ngoài ra nghiên cứu cũng khảo sát ảnh hưởng của sóng siêu âm đối với thành phần acid béo của biodiesel và tính chất của xúc tác dị thể KOH/ γ -Al₂O₃.

Từ khóa: Biodiesel, Phản ứng trao đổi este, Siêu âm, Xúc tác dị thể, KOH/ γ -Al₂O₃

1. GIỚI THIỆU

Phản ứng trao đổi este điều chế biodiesel xúc tác dị thể diễn ra trong môi trường có ba pha không tan vào nhau là metanol, dầu mỡ và xúc tác do đó vận tốc phản ứng thấp, thời gian phản ứng kéo dài. Để tăng khả năng tiếp xúc giữa các pha cần phải tăng cường mức độ khuấy trộn của phản ứng. Thời gian gần đây, sóng siêu âm tần số thấp (28-40 kHz) đã được sử dụng nhiều trong nghiên cứu điều chế biodiesel vì nó có khả năng tạo ra nhũ tương từ các chất lỏng ít tan vào nhau [1,2]. Tuy nhiên các nghiên cứu này chỉ tập trung khảo sát ảnh hưởng của xúc tác đồng thể và các thông số phản ứng trao đổi este[3,4,5]. Xúc tác dị thể và các thông số của hệ thống phản ứng như nhiệt độ phản ứng, biên độ và năng lượng của sóng siêu âm vẫn chưa được đề cập. Nghiên cứu này khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất điều chế biodiesel từ mỡ cá tra xúc tác dị thể

KOH/ γ -Al₂O₃ sử dụng sóng siêu âm tần số thấp (20 kHz).

2. NGUYÊN LIỆU VÀ THIẾT BỊ

Mỡ cá tra do Xí nghiệp đông lạnh thủy sản - Công ty xuất nhập khẩu Nông sản thực phẩm An Giang (Afifex) cung cấp. Các hóa chất khác gồm có Al(OH)₃, KOH 86 % (Trung Quốc), MeOH 90 % (công nghiệp). Các chất chuẩn và nội chuẩn sử dụng để phân tích metyleste (ME) của Sigma (Mỹ) và Fluka (Đan Mạch). Thiết bị siêu âm Ultrasonic Processor VC 750 hiệu của Sonics, tần số 20 kHz và 750 W được lắp đặt như hình 1 với công suất cài đặt 100 %. Thanh siêu âm bằng hợp kim titan có chiều dài 136 mm và đường kính 13 mm. Chế độ pulse được cài đặt cố định là 5 giây/5 giây (on/off). Năng lượng của sóng siêu âm và nhiệt độ của phản ứng được ghi nhận trên màn hình của thiết bị và nhiệt kế khi thay đổi biên độ sóng và thời gian phản ứng. Biodiesel được làm khô bằng lò

vi sóng gia đình SANYO Fan-Assisted 1200 W.

3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

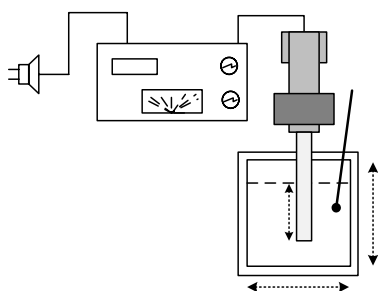
3.1. Điều chế xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃

Chất mang γ -Al₂O₃ thu được sau khi nung Al(OH)₃ ở 650 °C trong 6 giờ. Xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ được điều chế từ KOH và γ -Al₂O₃ bằng phương pháp tẩm ướt ở nhiệt độ thường với tỷ lệ KOH/ γ -Al₂O₃ là 7 mmol/g, thời gian tẩm 3 giờ, sau đó sấy ở 120 °C trong 24 giờ. Trước khi sử dụng, KOH/ γ -Al₂O₃ được sàng qua rây (90 μ m) tiêu chuẩn ASTM E11 (Retsch) và nung ở 550 °C trong 2,5 giờ. Xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ được đánh giá bằng các thông số sau: độ baz (phương pháp chỉ thị Hammett-acid benzoic), mức độ phân bố của KOH trên chất mang γ -Al₂O₃ (phương pháp XRD trên thiết bị D8 Advance - Bruker, sử dụng ống phát tia X bằng Cu với bước sóng $K_{\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$, điện

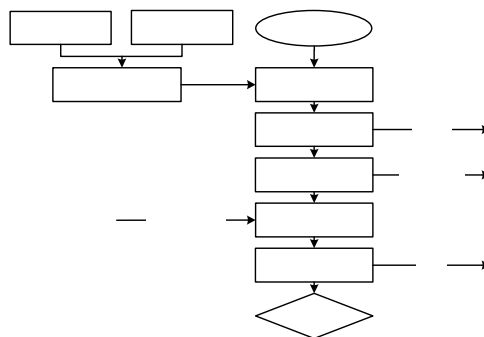
áp 40 Kv, cường độ dòng điện 40 mA, nhiệt độ 25 °C góc quét $2\theta = 2^{\circ} - 75^{\circ}$, bước quét 0,03 °), cấu trúc bề mặt của xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ (chụp bằng hiển vi điện tử quét trên thiết bị 7410F - JMS - JEOL với độ phóng đại 500 - 100.000 lần), liên kết phân tử (phương pháp IR với thiết bị Bruker EQUINOX 55). Sau phản ứng trao đổi este, xúc tác được lọc, rửa với metanol và hoạt hóa bằng cách nung ở 700 °C trong 3 giờ sau đó được kiểm tra các tính chất đặc trưng.

3.2. Điều chế biodiesel

Tiến hành phản ứng trao đổi este mỡ cá tra với metanol, xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ theo quy trình ở hình 2 [6,7]. Thời gian tách pha của hỗn hợp sau phản ứng là 2 giờ đối với phương pháp khuấy trộn siêu âm và 4 giờ với phương pháp khuấy trộn truyền thống.



Hình 1. Hệ thống phản ứng siêu âm



Hình 2. Quy trình điều chế biodiesel

3.3. Phân tích hàm lượng FAME có trong biodiesel bằng phương pháp GC

Hàm lượng các methyl este (FAME) được phân tích bằng phương pháp GC trên thiết bị HP 6890N, cột mao quản HP INNOWAX (30 m x 0,53 mm x 1 μ m), khí mang heli, tỷ lệ chia

dòng 50:1, nhiệt độ buồng tiêm 250 °C, nhiệt độ đầu dò 250 °C, nhiệt độ lò 210 °C, chế độ nhiệt của cột bắt đầu ở 120 °C giữ 2 phút, sau đó tăng đến 230 °C (7 °C/phút), giữ 15 phút. Hiệu suất điều chế biodiesel (H) được tính theo công thức sau:

$$H (\%) = \frac{m_{\text{biodiesel}} \times C}{\frac{3m}{M} \times M_{\text{FAME}}} \times 100\%$$

- C: hàm lượng các metyl este.
- $m_{\text{biodiesel}}$: khối lượng biodiesel.
- m: khối lượng mỡ cá tra.
- M và M_{FAME} : khối lượng phân tử trung bình của mỡ cá tra và của FAME.

4. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

4.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol metanol:mỡ

Phản ứng được thực hiện với xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ là 5 %, thời gian phản ứng 15 phút, biên độ sóng siêu âm 80 %. Tỷ lệ mol metanol:mỡ được khảo sát từ 10:1 đến 14:1. Kết quả cho thấy khi tăng tỷ lệ mol metanol:mỡ cá thì độ chuyển hóa tăng. Điều này là do khi hàm lượng MeOH trong môi trường phản ứng tăng thì làm tăng khả năng tiếp xúc pha giữa MeOH, xúc tác và mỡ cá. Độ chuyển hóa cao nhất tương ứng với hiệu suất biodiesel là 91,66 % khi tỷ lệ metanol:mỡ là 12:1. Nếu tiếp tục tăng tỷ lệ này thì MeOH sẽ tạo huyền phù với glycerin sinh ra gây khó khăn cho quá trình tách pha, rửa sản phẩm và

làm giảm hiệu suất biodiesel. Như vậy tỷ lệ mol metanol:mỡ tốt nhất là 12:1.

4.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Phản ứng được thực hiện với tỷ lệ mol metanol:mỡ là 12:1, thời gian phản ứng 15 phút, biên độ sóng siêu âm 80 %. Hàm lượng xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ được khảo sát từ 5 % đến 8 %. Kết quả cho thấy khi tăng xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ từ 5 - 6 %, hiệu suất biodiesel tăng từ 91,66 - 91,8 %. Khi hàm lượng xúc tác lớn hơn 7%, mật độ xúc tác trong bình phản ứng tăng làm giảm mức độ khuấy trộn do đó giảm khả năng tiếp xúc pha giữa MeOH, mỡ cá và xúc tác dẫn đến độ chuyển hóa giảm. Tóm lại, hiệu suất biodiesel cao nhất (91,8 %) khi sử dụng hàm lượng xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ 6 %.

4.3. Ảnh hưởng của biên độ sóng siêu âm và thời gian phản ứng

Biên độ và năng lượng của sóng siêu âm, thời gian và nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất điều chế biodiesel. Kết quả khảo sát ở điều kiện tỷ lệ metanol:mỡ là 12:1 và hàm lượng xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ 6 % được trình bày ở bảng 1 đã cho thấy rõ điều này.

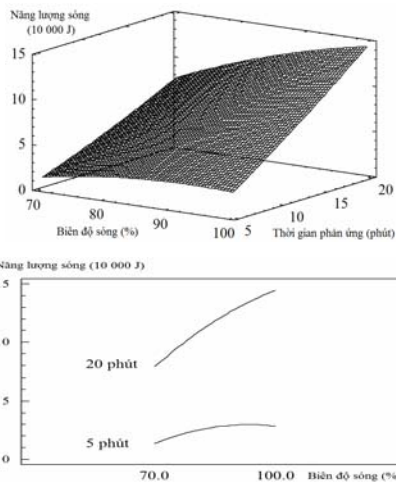
Bảng 1. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất biodiesel được điều chế bằng phương pháp khuấy trộn siêu âm

Biên độ sóng (%)	Thời gian phản ứng (phút)	Hiệu suất biodiesel (%)	Năng lượng sóng (J)	Nhiệt độ phản ứng (°C)
70	5	87,0	15679	45
80	5	89,1	20612	47
90	5	91,2	25273	48
100	5	91,3	29966	50
70	10	90,4	37632	47
80	10	90,5	49122	48
90	10	90,1	62615	50
100	10	89,6	71445	54

70	15	90,8	49818	50
80	15	91,8	79342	49
90	15	89,4	89332	51
100	15	87,0	95265	56
70	20	92,3	79634	51
80	20	90,4	102000	54
90	20	86,6	139601	55
100	20	81,7	141981	60

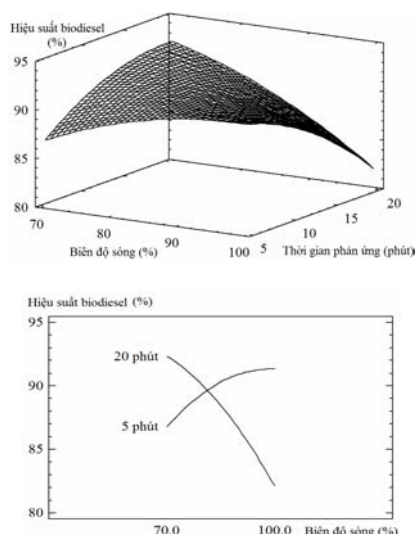
Khi thay đổi biên độ sóng và thời gian phản ứng thì nhiệt độ phản ứng, năng lượng và hiệu suất biodiesel thay đổi. Tuy nhiên ảnh hưởng của sự thay đổi này chỉ rõ nét nhất đối với năng lượng của sóng và hiệu suất biodiesel.

Ảnh hưởng của biên độ sóng siêu âm và thời gian phản ứng đối với năng lượng của sóng vẽ bằng phần mềm Statgraphics Centurion XV.II được trình bày ở hình 3. Kết quả trên cho thấy năng lượng của sóng tăng khi thời gian phản ứng dài và biên độ sóng lớn. Cùng một biên độ sóng, thời gian phản ứng càng dài thì độ tăng của năng lượng sóng càng lớn.

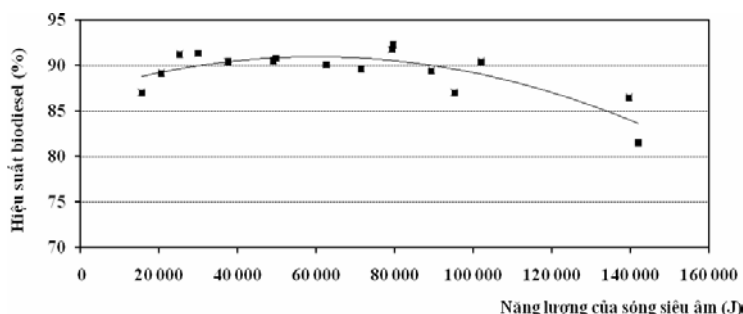


Hình 3. Ảnh hưởng của biên độ sóng và thời gian phản ứng đến năng lượng sóng

Ảnh hưởng của biên độ sóng siêu âm và thời gian phản ứng đối với hiệu suất điều chế biodiesel được trình bày ở hình 4. Kết quả này cho thấy hiệu suất biodiesel phụ thuộc đồng thời vào biên độ sóng và thời gian phản ứng. Ở biên độ 70 %, thời gian phản ứng càng dài thì hiệu suất biodiesel càng cao. Tăng biên độ sóng lớn hơn 80 %, thời gian phản ứng dài lại làm giảm nhanh hiệu suất phản ứng. Đặc biệt là với biên độ sóng 100 %, thời gian phản ứng 20 phút, hiệu suất biodiesel đạt được thấp nhất là 81,7 %. Điều này có thể do ở biên độ sóng cao, thời gian phản ứng dài sự vỡ nổ bong bóng xảy ra liên tục tạo ra năng lượng lớn (141981 J) làm xảy ra các phản ứng phụ như cracking và sau đó là oxy hóa các FAME thành andehit, xeton hoặc các hợp chất hữu cơ mạch ngắn khác. Ngoài ra biên độ sóng cao, năng lượng sóng lớn và tác dụng khuấy trộn mạnh sẽ xảy ra hiện tượng xà phòng hóa do KOH bị bong ra làm giảm hiệu suất của phản ứng. Như vậy với thời gian phản ứng ngắn (5 phút), hiệu suất biodiesel cao khi biên độ sóng cao. Hiệu suất biodiesel đạt cao nhất (92,3 %) ở điều kiện biên độ sóng 70 % và thời gian phản ứng 20 phút tương ứng với nhiệt độ đo được là 51 °C và năng lượng sóng là 79 634 J.



Hình 4. Ảnh hưởng của biên độ sóng và thời gian phản ứng đến hiệu suất biodiesel



Hình 5. Ảnh hưởng của năng lượng sóng siêu âm đến hiệu suất biodiesel

4.4.Ảnh hưởng của năng lượng sóng siêu âm

Ảnh hưởng của năng lượng sóng siêu âm đối với hiệu suất biodiesel được trình bày ở hình 5. Dễ dàng nhận thấy khi tăng năng lượng sóng, lúc đầu hiệu suất biodiesel tăng lên đến cực đại và sau đó giảm dần. Khi năng lượng sóng càng lớn thì hiệu suất giảm càng mạnh. Điều này có thể do xảy ra hiện tượng cracking, phân hủy hoặc oxy hóa các FAME. Hiệu suất biodiesel lớn hơn 90 % đạt được trong dải năng lượng của sóng từ 25 000 J đến 81 000 J.

4.5.So sánh với xúc tác KOH đồng thể và phương pháp khuấy trộn truyền thống

Kết quả so sánh xúc tác KOH đồng thể và xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ dị thể đối với cả hai

phương pháp khuấy trộn truyền thống và khuấy trộn siêu âm được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. So sánh phương pháp điều chế biodiesel bằng xúc tác KOH và KOH/ γ -Al₂O₃

Thông số	Xúc tác KOH		Xúc tác KOH/ γ -Al ₂ O ₃	
	Khuấy cơ	Khuấy siêu âm	Khuấy cơ	Khuấy siêu âm
Tỷ lệ mol metanol:mỡ	6:1	12:1	8:1	12:1
Xúc tác (%)	0,8	0,8	6	6
Thời gian phản ứng (phút)	45	20	90	20
Nhiệt độ phản ứng (°C)	50	47	60	51
Biên độ sóng (%)		70		70
Năng lượng sóng (J)		73 248		79 634

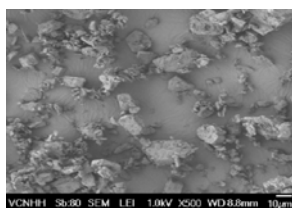
Thông số	Xúc tác KOH		Xúc tác KOH/ γ -Al ₂ O ₃	
	Khuấy cơ	Khuấy siêu âm	Khuấy cơ	Khuấy siêu âm
Hiệu suất biodiesel (%)	92,7	92,7	92,6	92,3

Các kết quả nhận được cho thấy khuấy trộn siêu âm có tác dụng thúc đẩy phản ứng trao đổi este nhanh hơn do đó rút ngắn được đáng kể thời gian phản ứng. Đặc biệt là với xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ dị thể, thời gian phản ứng giảm 77 %, thời gian tách pha cũng giảm 50 %. Quá trình tinh chế sản phẩm nhanh và dễ dàng. Ngoài ra không có xà phòng tạo ra khi thực hiện phản ứng trao đổi este ở các biên độ sóng thấp từ 70 – 80 %.

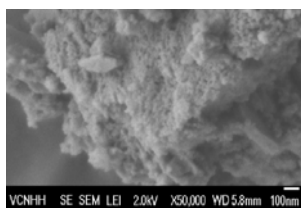
4.6. Ảnh hưởng của sóng siêu âm đến tính chất của xúc tác

Để đánh giá ảnh hưởng của sóng siêu âm đối với xúc tác, sau phản ứng (điều kiện tỷ lệ

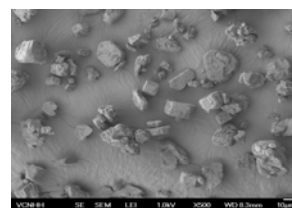
mol metanol:mỡ 12:1, hàm lượng KOH/ γ -Al₂O₃ 6%, biên độ sóng 70 % và thời gian 20 phút) KOH/ γ -Al₂O₃ được khảo sát lại các tính chất đặc trưng. Ảnh SEM (Hình 6) cho thấy bề mặt tinh thể γ -Al₂O₃ (8a) được thay đổi rõ rệt sau khi được tẩm KOH. KOH phủ đơn lớp và được thiêu kết trên bề mặt tinh thể γ -Al₂O₃ (8b). Sau khi tham gia phản ứng trao đổi este dưới tác dụng của sóng siêu âm bề mặt của xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ bị thay đổi nhiều và gần giống như hình ảnh của chất mang γ -Al₂O₃ (8c).



a. Chất mang γ -Al₂O₃



b. KOH/ γ -Al₂O₃

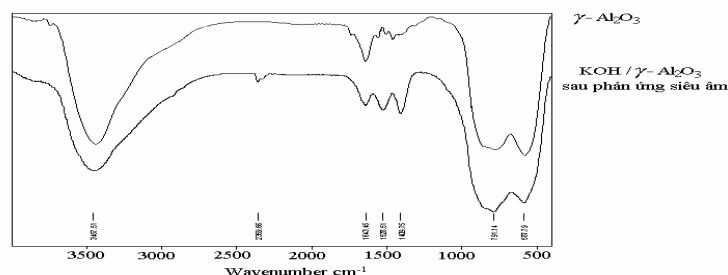


c. KOH/ γ -Al₂O₃ sau phản ứng

Hình 6. Ảnh SEM của γ -Al₂O₃, KOH/ γ -Al₂O₃ và KOH/ γ -Al₂O₃ sau phản ứng

Phổ IR của γ -Al₂O₃ và xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ sau phản ứng được trình bày ở hình 7. Dễ dàng nhận thấy hai phổ đồ này có những pic đặc trưng tương tự nhau. Pic rộng và lớn ở

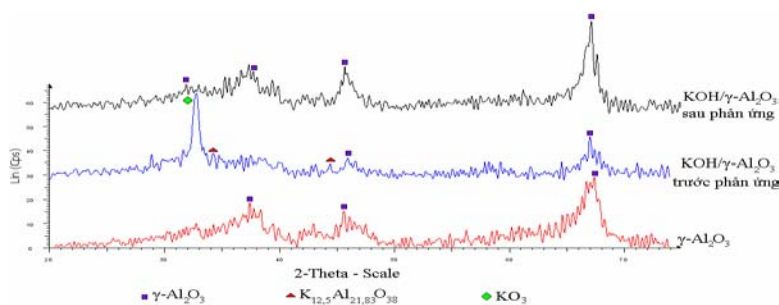
bước sóng 3457,51 cm⁻¹ - 3440,93 cm⁻¹ được cho là ứng với dao động của liên kết γ -Al₂O₃. Hai pic ở bước sóng 580,04 cm⁻¹ và 778,62 cm⁻¹ là dao động của liên kết Al-O [9].



Hình 7. Phổ IR KOH/γ-Al₂O₃ sau phản ứng

Phổ XRD của γ-Al₂O₃, KOH/γ-Al₂O₃ và KOH/γ-Al₂O₃ sau phản ứng được trình bày ở hình 8. Không tìm thấy KOH trong thành phần của xúc tác KOH/γ-Al₂O₃ sau phản ứng. Điều này là do KOH đã bị bong ra dưới tác dụng

khuấy trộn mạnh của sóng siêu âm. Độ baz của xúc tác KOH/γ-Al₂O₃ trước và sau phản ứng là 3,37 (mmol/g) và 0,303 (mmol/g). Độ baz giảm đáng kể là do KOH đã bị bong ra dưới tác dụng khuấy trộn mạnh của sóng siêu âm.

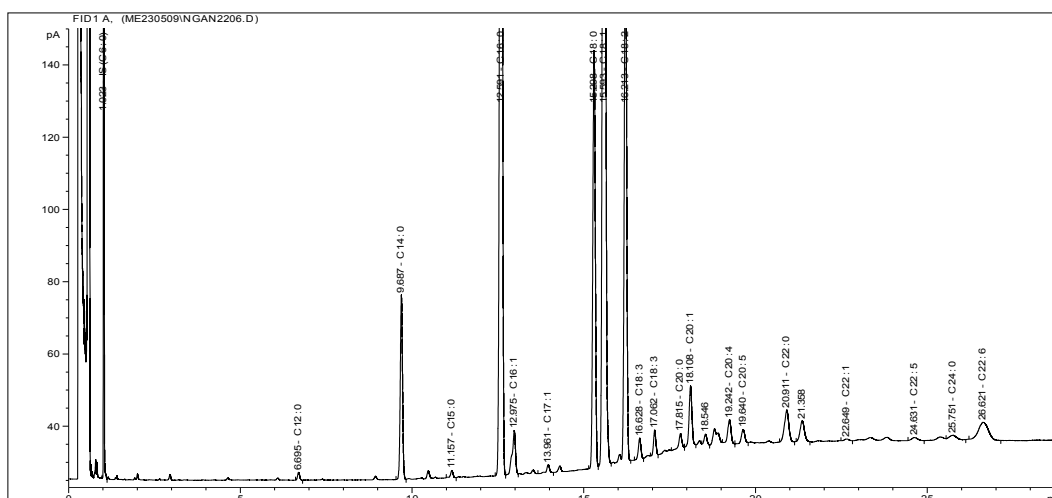


Hình 8. Phổ XRD của γ-Al₂O₃, KOH/γ-Al₂O₃ và KOH/γ-Al₂O₃ sau phản ứng

4.7. Ảnh hưởng của sóng siêu âm đến tính chất của biodiesel

Các tính chất hóa lý quan trọng của biodiesel điều chế từ mỡ cá tra xúc tác dị thể KOH/γ-Al₂O₃ dưới điều kiện khuấy trộn của sóng siêu âm không khác biệt so với biodiesel được điều chế từ xúc tác KOH đồng thể bằng cả hai phương pháp khuấy trộn truyền thống và

siêu âm (được điều chế ở các điều kiện có hiệu suất cao nhất). Phổ GC của biodiesel điều chế từ mỡ cá tra xúc tác KOH/γ-Al₂O₃ bằng phương pháp khuấy trộn siêu âm được trình bày ở hình 9.



Hình 9: Phổ GC của biodiesel điều chế bằng phương pháp khuấy trộn siêu âm

Kết quả này cũng tương đương với phổ GC của nguyên liệu mỡ cá và biodiesel được điều chế từ mỡ cá tra xúc tác KOH bằng phương pháp khuấy trộn cơ học truyền thống trong các nghiên cứu của chúng tôi trước đây [6,7]. Như vậy sóng siêu âm chỉ có tác dụng làm tăng vận tốc phản ứng chuyển hóa mà không làm thay đổi thành phần các axit béo của biodiesel.

5.KẾT LUẬN

Sóng siêu âm tần số thấp là phương tiện hiệu quả để điều chế biodiesel do tiết kiệm thời gian tách pha, thời gian phản ứng, dễ dàng cho quá trình tách rửa và tinh chế sản phẩm. Ảnh hưởng đến hiệu suất biodiesel gồm có hai thành phần: các yếu tố của phản ứng trao đổi este (tỷ lệ mol metanol:mỡ, hàm lượng xúc tác, thời gian và nhiệt độ phản ứng) và các yếu tố của hệ

thống phản ứng (biên độ và năng lượng của sóng siêu âm). Với xúc tác dị thể KOH/ γ -Al₂O₃, hiệu suất biodiesel được điều chế bằng phương pháp khuấy trộn siêu âm tần số thấp (20 kHz) đạt cao nhất là 92,3 % ở điều kiện: tỷ lệ mol metanol:mỡ là 12:1, thời gian phản ứng 20 phút và hàm lượng xúc tác 6 %. So với phương pháp khuấy trộn truyền thống, thời gian phản ứng giảm 77 %, thời gian tách pha giảm 50 %. Sóng siêu âm không làm ảnh hưởng đến thành phần axit béo của biodiesel nhưng làm giảm hoạt tính của xúc tác. Tuy nhiên việc tái tạo lại xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ bằng cách bổ sung KOH sau mỗi lần phản ứng có thể thực hiện được dễ dàng.

BIODIESEL FROM FAT OF TRA CATFISH VIA KOH/ γ -Al₂O₃ CATALYST USING ULTRASONIC MIXING

Le Thi Thanh Huong⁽¹⁾, Huynh Phuong Ngan⁽¹⁾, Phan Minh Tan⁽²⁾, Tran Thi Viet Hoa⁽³⁾

(1)Trường Đại học Công nghiệp Tp.Hồ Chí Minh; (2) Sở Khoa học và Công nghệ Tp.HCM

(3)University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: In the present study, the methanolysis of tra fat using KOH/ γ -Al₂O₃ as heterogenous catalyst was performed with the help of low frequency ultrasonic processor (20 kHz). The main object of this study was to investigate the influences of parameters like methanol to fat molar ratio, catalyst concentration, time and temperature of reaction, wave amplitudes, and energy input on the yield of biodiesel. Moreover, this research also examined the influences of ultrasonic wave on the fatty acid composition and the properties of KOH/ γ -Al₂O₃ catalyst.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. U. Schuchardt, R. Serchelia, R. Vargas, *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*, Journal of Brazilian of Chemical Society, 9(1), 199-210, (1998).
- [2]. O.S. Stamenkovic', M.L. Lazic', et al, *The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil*, Bioresource Technology, 98, 2688–2699 (2007).
- [3]. Stavarache C, Vinatoru M, Maeda Y, Bandow H, *Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification*, Ultrasonics Sonochemistry, 14, 413–417 (2007).
- [4]. H.D. Hanh, N.T. Dong, K.Okitsu, R.Nishimura, Y. Maeda, *Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition*, Renewable Energy 34(3), 780-783 (2009).
- [5]. H. Ma, S. Li, B. Wang, R. Wang, S. Tian, *Transesterification of rapeseed oil for synthesizing biodiesel by K/KOH/ γ -Al₂O₃ as heterogenous base catalyst*, J. AOCS, 85, 263-270 (2008).
- [6]. L. T. T. Huong, P. M. Tan, T. T. V. Hoa, S. Lee, *Biodiesel production from fat of Tra catfish and Basa catfish*, Journal of the Korean Oil Chemists' Society, 25(3), 418-428 (2008).
- [7]. L. T. T. Huong, P. M. Tan, T. T. V. Hoa, *Biodiesel production from fat of tra catfish with KOH catalyst assisted by microwave*, Tạp chí Hóa học, 47(2A), 440-446, (2009).