

PAPER DETAILS

TITLE: KALSIYUM ASETAT YÜKLENMİS DOLOMIT KATALİZÖRÜ İLE KANOLA YAGI VE
METANOLDEN BIYODİZEL ÜRETİMİ

AUTHORS: Oguzhan ILGEN

PAGES: 413-421

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/224356>

KALSIYUM ASETAT YÜKLENMİŞ DOLOMIT KATALİZÖRÜ İLE KANOLA YAĞI VE METANOLDEN BİYODİZEL ÜRETİMİ

Oğuzhan İLGEN

Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, 41380 Kocaeli, Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada, kanola yağı ve metanolün transesterleşme tepkimesi kalsiyum asetat ile kalsiyum oksit içeriği zenginleştirilen dolomit katalizöründe heterojen sistemde gerçekleştirilmiştir. Katalizörler kalsiyum asetat sulu çözeltisinin dolomit üzerine kuruluğa kadar emdirilmesi ile hazırlanmıştır. XRD sonuçları kalsiyum asetatın ve dolomit içerisindeki kalsiyum karbonatın kalsinasyon sonrasında kalsiyum oksite dönüştüğünü göstermektedir. Kalsiyum asetat yükleme miktarı, katalizör miktarı, metanol/kanola yağı mol oranı ve tepkime süresi gibi parametrelerin biyodizel üretimine etkisi incelenmiştir. Dolomit üzerine %7,5 kalsiyum asetat yüklemesinin en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiği görülmüştür. En yüksek biyodizel verimi % 3 katalizör oranı, 6:1 metanol/kanola yağı mol oranı, 67,5 °C tepkime sıcaklığı ve 3 saat tepkime süresi koşullarında % 93,8 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Kanola yağı, Transesterleşme, Heterojen katalizör, Dolomit

BIODIESEL PRODUCTION FROM CANOLA OIL AND METHANOL WITH CALCIUM ACETATE LOADED DOLOMITE CATALYST

ABSTRACT

In this study, transesterification of canola oil with methanol has been investigated in a heterogeneous system, using CaO-dolomite catalysts. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of dolomite with aqueous solution of CaAc. The XRD results showed that all the CaAc and CaCO₃ in dolomite were transformed to CaO after calcination. The effects of CaAc loading, catalyst amount, methanol/canola oil molar ratio, and reaction time in biodiesel production were investigated. The catalyst with 7.5 wt.% CaAc loaded on dolomite gave the highest catalytic activity for this reaction. The highest FAME yield of 93.76 % was obtained under optimum conditions of 6:1 molar ratio of methanol to canola oil, catalyst amount of 3 wt.%, 67.5 °C reaction temperature and 3 h of reaction time.

Keywords: Biodiesel, Canola oil, Transesterification, Heterogeneous catalyst, Dolomite

1. GİRİŞ

Biyodizel gıda olarak kullanılabilen ve kullanılmayan bitkisel yağlar ile atık bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen yenilenebilir bir yakıt olarak tanımlanabilir [1]. Yağların temel bileşiği olan trigliserit ile metanol gibi kısa zincirli alkollerin transesterleşme tepkimesi sonucu elde edilen yağ asidi metil esterlerin (YAME) karışımını içerir. YAME, biyodizel olarak da ifade edilir. Trigliseritler ve metanol, sodyum ve potasyum hidroksit gibi bazik katalizörler veya sülfirik ve hidroklorik asit gibi asit katalizörlerin varlığında tepkimeye girerek YAME ve gliserin oluştururlar [2]. Bazik katalizörler, tepkime koşullarının daha tercih edilebilir ve tepkime sürelerinin daha kısa olması nedeni ile asit katalizörler karşısında endüstriyel olarak daha fazla tercih edilmektedir. Homojen bazik katalizörlü süreçlerde, sabun oluşumuna neden olacağı için yağ ve alkol su içermemelidir. Yağın fazla miktarda su ve serbest yağ asidi (SYA) içermesi durumunda asit katalizörler tercih edilir. Ham bitkisel yağlar, atık yemeklik yağlar ve hayvansal yağlar gibi yüksek SYA içeren yağlar asit katalizör kullanılması

*Sorumlu Yazar: oilgen@kocaeli.edu.tr

gerektiren biyodizel hammaddeleridir. Tepkime sürelerinin daha uzun olması asit katalizörlü sürecin en önemli dezavantajıdır [3,4].

Homojen katalizörlü süreçlerde yüksek dönüşüm elde edilebilmesine rağmen bazı dezavantajları vardır. Tepkime sonucu biyodizelden katalizörün temizlenmesi sürecinde fazla miktarda atık su açığa çıkmaktadır [5]. Ayrıca yan ürün olan gliserinin geri kazanımı da zordur. Bu dezavantajları içermeyen ve çevre dostu olarak değerlendirilen heterojen katalizörlerin kullanıldığı süreçler dikkat çekmektedir [6]. Heterojen katalizörlerin kullanıldığı süreçlerde katalizörün ürünlerden filtre edilerek ayrılması nedeni ile nötralizasyon aşaması yoktur. Yüksek aktivite gösteren, uzun kullanım ömrü olan heterojen katalizörlerin geliştirilmesi mümkündür [7]. Biyodizel üretiminde heterojen katalizörlerin kullanılması ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Katalizörler arasında toprak alkali metal oksitler yüksek bazikliği ve düşük çözünürlükleri dolayısı ile dikkat çekmektedirler [8]. Kalsiyum oksit (CaO) ucuz hammaddelerden elde edilebilir olması nedeni ile daha avantajlı heterojen katalizör olarak tercih edilmektedir. Kalsiyum kaynağı olarak değerlendirebilen doğal maddeler biyodizel üretiminde ekonomik olmaları neden ile son zamanlarda sıklıkla tercih edilmekte ve araştırmalara konu olmaktadır. Tavuk yumurtası kabuğu [9], yengeç kabuğu [10], salyangoz kabuğu [11], deniz kabuğu [12-13] ve dolomit [6, 14-18] gibi maddelerin biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanımına yönelik araştırmalar dikkat çekmektedir.

Dolomit, kalsiyum karbonat (CaCO₃) ve magnezyum karbonat (MgCO₃) içeren doğal bir maddedir. Dolomitin ısıl bozunması sonucu magnezyum oksit (MgO) ile biyodizel üretiminde heterojen katalizör olarak kullanılabilen kalsiyum oksit (CaO) elde edilir. Kalsine edilmiş dolomitin heterojen katalizör olarak kanola yağı ile metanolün transesterleşme tepkimesinde kullanıldığı bir çalışmada [15] 850 °C’de 2 saat süre ile kalsine edilen dolomit ile % 91,78 YAME verimi elde edilmiştir. MgCO₃ yaklaşık 300 °C’de MgO ve CO₂ olarak [19], CaCO₃ ise 825 °C’de CaO ve CO₂ olarak [20] bozunduğu için dolomitin 850 °C’de kalsinasyonu, CaO ve MgO karışımı elde edilmesi için yeterli bir sıcaklıktır. Bozunma tepkimesi şu şekildedir [21]:



Bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler arasında CaO oldukça aktif bir katalizör olarak değerlendirilmiş olmasına rağmen, MgO hemen hemen hiç aktivite göstermemiştir [22-24]. Bu çalışmada, kalsiyum asetat (Ca(CH₃COO)₂), (makalede CaAs şeklinde kısaltılmıştır) kullanılarak dolomitin CaO içeriğinin ve katalitik aktivitesinin artırılması amaçlanmıştır. CaAs 380-400 °C sıcaklık aralığında aşağıda gösterilen tepkimeye göre aseton (CH₃COCH₃) ve CaCO₃’a bozunur [25]:



Bu nedenle, 850 °C CaAs’ın bozunması ile oluşan CaCO₃ ve dolomit içerisindeki CaCO₃’ın CaO’e dönüşmesi için yeterlidir. Bu çalışmada, CaAs ile CaO içeriği zenginleştirilen dolomitin kalsine edilmesi ile edilen heterojen katalizör kullanılarak kanola yağı ve metanolden biyodizel üretim sürecinin tepkime parametrelerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. CaAs yükleme miktarı, katalizör miktarı, metanol/kanola yağı mol oranı ve tepkime süresinin YAME verimi üzerine olan etkileri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Dolomit Rızalar Mozaik Ltd. Şti. (Gebze-Kocaeli) firmasından temin edilmiştir. Yonca marka kanola yağı kullanılmıştır. Merck marka CaAs ve metanol kullanılmıştır.

Farklı miktarlarda CaAs sulu çözeltisinin dolomit üzerine kuruluğa kadar emdirilmesi ile katalizörler hazırlanmıştır. Emdirme sonrası, dolomit miktarına göre ağırlıkça %2,5 ile %12,5 aralığında CaAs içeren çözelti 120 °C’de 16 saat kurutularak suyu uzaklaştırılmıştır. Kuruma sonrasında 850 °C’de 2

saat süre ile kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsine edilmiş katalizörlerin X-ışınları kırınımı (XRD) analizi Rigaku D/MAXUltima+/PC X-ray ile 2 °C/dakika tarama hızında yapılmıştır.

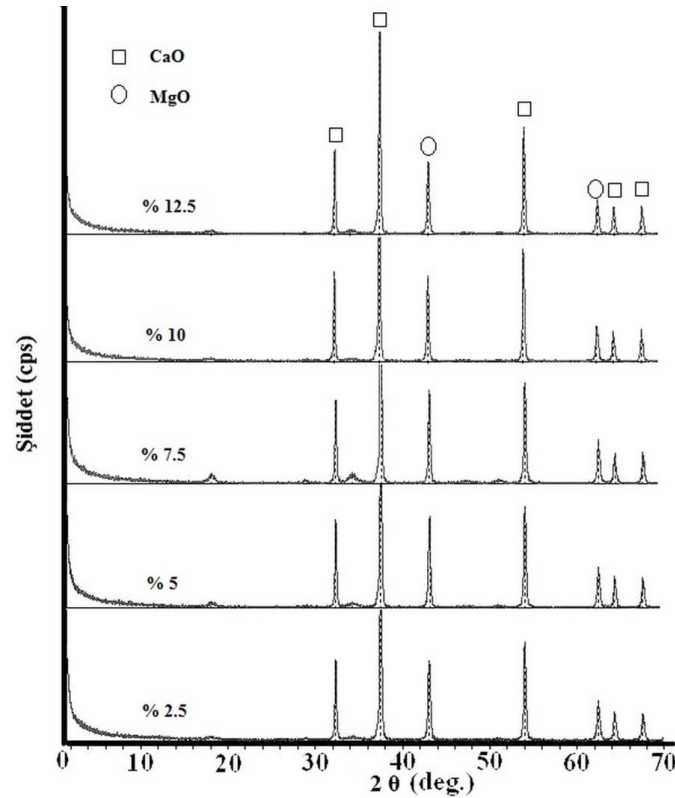
Bu çalışmada, katalizör miktarı yağ ağırlığına göre % 0,5 ile % 6 aralığına kadar olan miktarlar kullanılarak tepkime verimine etkisi incelenmiştir. Metanol/yağ mol oranının etkisi 3:1, 6:1, 9:1 ve 12:1 oranlarında incelenmiştir. Tepkime süresinin ise 1 saatlik ara ile 5 saate kadar örnek alınarak değerlendirilmiştir. Tüm deneyler 67,5 °C’de gerçekleştirilmiştir.

Transesterleşme tepkimeleri, su soğutmalı yoğusturucu eklenmiş 250 mL hacimli üç boyunlu cam reaktörde ısıtıcıli manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 50 g kanola yağı, gereken miktarlarda metanol karışımının istenen sıcaklığa ulaşmasının ardından gereken miktarlarda katalizör ilave edilerek tepkime başlatılmıştır. Tepkime sonrası katalizör filtre edilerek ayrılmış sıvı karışım faz ayrımı için ayırma hunisi içerisine alınmıştır. 24 saat sonrası gözlenen faz ayrımında üst faz YAME alt faz gliserin şeklindedir. Alt fazdan alınan numunenin YAME içeriği EN 14103 metoduna uygun olarak Agilent 6890 marka INNOWax kapiler kolon içeren gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Katalizör Karakterizasyonu

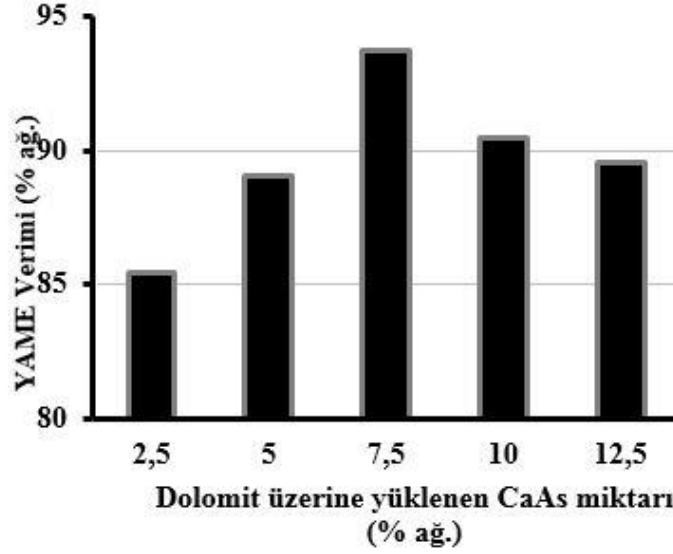
Katalizörlerin 850 °C’de kalsine edilmesi sonrasında elde edilen XRD grafikleri Şekil 1’de görülmektedir. Dolomit yapısındaki $MgCO_3$ ’in kalsinasyon sonrası dönüştüğü MgO kristaline ait 43.11° ve 62.5° değerlerinde iki adet karakteristik pik tüm katalizörler için görülmektedir [26]. $CaAs$ ’ın bozunması sonucu ortaya çıkan $CaCO_3$ ve dolomit yapısındaki $CaCO_3$ ’ün kalsinasyon sonrası dönüştüğü CaO yapısına ait pik değerleri 32.2 , 37.35 , 53.85 , 64.15 ve 67.3° değerlerinde gözlenmiştir [27]. Ayrıca, kalsinasyon sonrası bir miktar CaO ’in hidrasyonu sonucu ortaya çıkan kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) yapısına ait 17.9 , 28.6 , 34.1 , 46.9 ve 50.7° değerlerinde ortaya çıkan küçük pikler görülmüştür [28].



Şekil 1. Katalizörlerin XRD spektrumları

3.2. CaAs Miktarının Etkisi

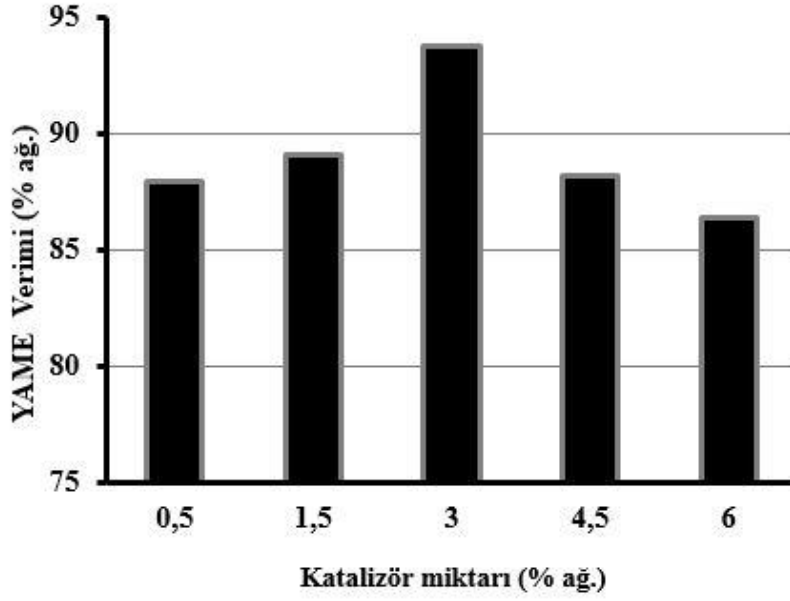
Dolomit üzerine yüklenen CaAs miktarının katalizör aktivitesine etkisini incelemek amacı ile dolomite ağırlığına göre % 2,5 ile % 12,5 aralığında CaAs ilave edilerek hazırlanan katalizörler ile tepkimeler gerçekleştirilmiştir. CaAs miktarının etkisi, metanol/yağ mol oranı 6:1, katalizör miktarı % 3 (ağ.), tepkime süresi 3 saat, sıcaklık 67,5 °C tepkime koşulları sabit tutularak incelenmiştir. Şekil 2’de görüldüğü üzere % 7,5 CaAs miktarına kadar YAME verimi artarak % 93,8’e ulaşmış olup daha fazla CaAs ilave edildiğinde azalmıştır. Katalitik aktivitenin azalma nedeni, % 7,5’in üzerinde CaAs yüklenmesi durumunda aktif bölgelerin bir kısmının bloke olması olarak değerlendirilmiştir [29].



Şekil 2. CaAs miktarının YAME verimine etkisi (Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1; katalizör miktarı % 3 (ağ.); tepkime süresi 3 saat; sıcaklık 67,5 °C)

3.3. Katalizör Miktarının Etkisi

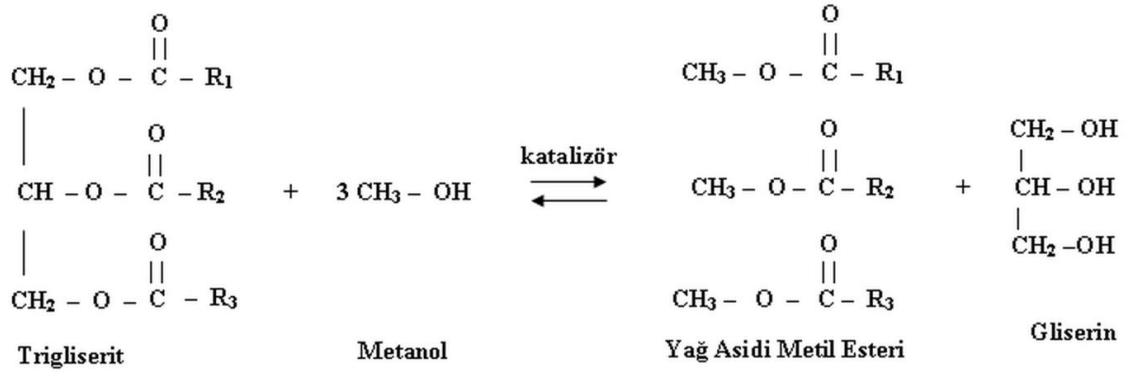
Biyodizel üretim tepkimelerinde katalizör miktarının verime etkisinin önemli olduğu bilinmektedir. Katalizör yokluğunda tepkimenin hemen hemen hiç gerçekleşmediği gözlenmiştir [30]. Katalizör miktarının etkisi, metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime süresi 3 saat, sıcaklık 67,5 °C tepkime koşulları sabit tutularak incelenmiştir. Katalizör miktarının % 3’e kadar artırılmasının tepkime verimini arttırdığı Şekil 3’de görülmektedir. % 3’ün üzerindeki miktarlardaki katalizör miktarı kullanımının tepkime verimini azaltıcı yönde etkilediği görülmektedir. Katalizör miktarının aşırı olması durumunda tepkime karışımı içerisinde karıştırmanın yeterince etkili olamamasından dolayı katalizör ile tepkimeye giren maddeler yeterince etkileşemezler. Bu nedenle de tepkime verimi azalır. Az miktarda katalizör kullanımında ise tepkime verimi istenilen değerlere ulaşamaz. O nedenle uygun katalizör miktarının araştırılması gerekmektedir. Literatürde benzer sonuçların elde edildiği çalışmalar bulunmaktadır [31-33]. Bu çalışmada, %3 katalizör miktarı kullanımının yeterli olduğu görülmüştür.



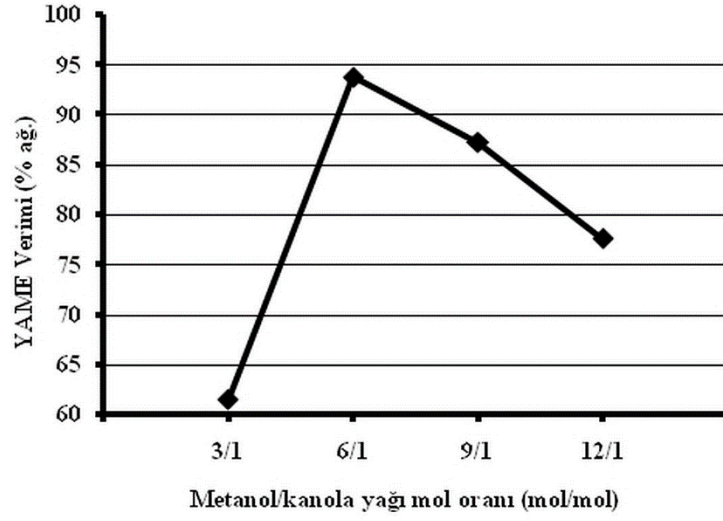
Şekil 3. Katalizör miktarının YAME verimine etkisi (Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1; tepkime süresi 3 saat; sıcaklık 67,5 °C)

3.4. Metanol/kanola Yağı Mol Oranının Etkisi

Biyodizel üretim maliyetine doğrudan etkisine ek olarak YAME verimine etki eden en önemli parametrelerden biri metanol/yağ mol oranıdır. Stokiyometrik olarak üç mol metanol ile bir mol trigliseritin tepkimeye girmesi sonucunda üç mol YAME oluşur.



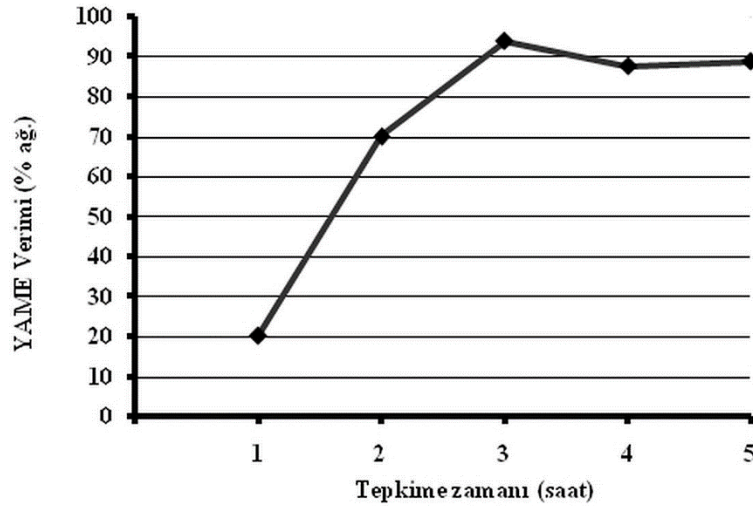
Denge tepkimesi olması nedeni ile YAME veriminin artırılması için stokiyometrik miktardan daha fazla metanol kullanılarak denge ürünler yönüne ilerlemesi sağlanır. Metanol/kanola yağı mol oranının etkisi, katalizör miktarı % 3 (ağı.), tepkime süresi 3 saat, sıcaklık 67,5 °C tepkime koşulları sabit tutularak incelenmiştir. Şekil 4’de görüldüğü gibi metanol/yağ mol oranının 3:1’den 6:1’e artırılması sonucunda YAME veriminin de % 61,5’den % 93,8’ye artmıştır. Daha sonrasında 9:1 ve 12:1 mol oranına artırılması sonucunda YAME veriminin azaldığı görülmüştür. YAME verimindeki azalmanın nedeni olarak artan metanol miktarının toplam hacmi arttırması, bunun sonucu olarak da tepkime ortamındaki katalizör konsantrasyonundaki azalmanın etkili olabileceği öngörülmüştür.



Şekil 4. Metanol/yağ mol oranının YAME verimine etkisi (Tepkime koşulları: katalizör miktarı % 3 (ağ.); tepkime süresi 3 saat; sıcaklık 67,5 °C)

3.5. Tepkime Süresinin Etkisi

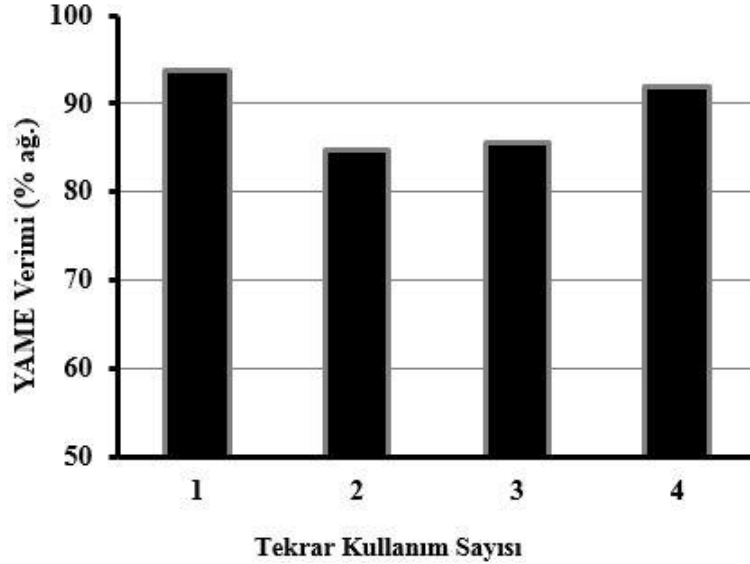
Biyodizel üretim sürecinde enerji tüketimi ile doğrudan ilişkili olduğu için yeterli tepkime süresinin belirlenmesi önemlidir. Bu çalışmada, tepkime süresi birer saat ara ile 5 saate kadar değerlendirilmiştir. Tepkime süresinin etkisi, metanol/yağ mol oranı 6:1, katalizör miktarı % 3 (ağ.), sıcaklık 67,5 °C tepkime koşulları sabit tutularak incelenmiştir. Şekil 5’de görüldüğü gibi YAME verimi 3 saate kadar hızlı bir şekilde artmaktadır. Sonrasında 4 saat ve 5 saat sonunda ise YAME veriminin bir miktar azaldığı görülmektedir. Dolomit ve modifiye edilmiş dolomit katalizörü ile çeşitli bitkisel yağlar kullanılarak gerçekleştirilen diğer çalışmalarda en yüksek YAME veriminin 3 saat sonunda elde edildiği belirtilmiştir [6,14].



Şekil 5. Tepkime süresinin YAME verimine etkisi (Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1; katalizör miktarı % 3 (ağ.); sıcaklık 67,5 °C)

3.6. Katalizörün Tekrar Kullanımı

Katalizörün tepkime sonrası ortamdan ayrılarak sonraki tepkimeler de kullanımı sürecin ekonomisi ve çevresel etkileri açısından önemlidir. Bu çalışmada, tepkime sonrasında katalizör filtre edilerek ayrılması sonrasında doğrudan diğer tepkimede kullanılmıştır. Katalizörün tekrar kullanımı, metanol/yağ mol oranı 6:1, katalizör miktarı % 3 (ağ.), sıcaklık 67,5 °C, tepkime süresi 3 saat tepkime koşulları sabit tutularak incelenmiştir. Şekil 6'da görüldüğü gibi, katalizörün ilk kullanımından sonra doğrudan ikinci ve üçüncü tepkimelerde kullanılması sonucunda katalitik aktivitesinde bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu aktivite azalmasının nedeni olarak tepkime ortamından adsorbe etmiş olduğu ürünlerin veya ara ürünlerin aktif yüzeyleri tıkanması olarak değerlendirilmiştir. Üçüncü kullanım sonrasında katalizör yeniden 850 °C 'de 2 saat süre ile kalsine edilerek aynı tepkime koşullarında dördüncü kullanımı gerçekleştirilmiştir. Tekrarlı kullanımlar esnasındaki aktarmalar nedeni ile meydana gelen katalizör kayıplarının etkisinin azaltılması amacı ile katalizör tartılarak başlangıçtaki tepkime koşullarına uygun miktarda tepkenler kullanılmıştır. İlk kullanım sonucunda % 93,8 elde edilen YAME veriminin dördüncü kullanım sonucunda % 92 elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlara göre ikinci ve üçüncü kullanımlar sonucunda gözlenen YAME verimindeki azalmanın aktif yüzeylerin tıkanması sonucu olduğu, katalizörün yeniden kalsinasyonu sonrasında katalitik aktivitesinin hemen hemen aynı kaldığı ifade edilebilir.



Şekil 6. Katalizörün tekrar kullanımı. (Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1; katalizör miktarı % 3 (ağ.); sıcaklık 67,5 °C; tepkime süresi 3 saat)

4. SONUÇLAR

CaO içeriği zenginleştirilmiş kalsine dolomit katalizörü ile kanola yağı ile metanolün tranesterleşme tepkimesine etki eden parametreler incelenmiştir. Süreç için en uygun tepkime parametreleri, dolomit üzerine emdirilen CaAs miktarı % 7,5, metanol/yağ mol oranı 6:1, katalizör miktarı % 3, tepkime sıcaklığı 67,5 °C ve tepkime süresi 3 saat olarak elde edilmiştir. Belirtilen koşullarda YAME verimi % 93,8 olarak elde edilmiştir. Katalizörün filtre edilerek yeniden kullanımının aktivite kaybına neden olduğu, kalsine edilerek kullanımında ise katalitik aktivitesinin hemen hemen aynı kaldığı görülmüştür. YAME veriminin artırılması için CaAs dışındaki farklı kaynakların kullanılması önerilebilir. Ayrıca tepkimenin yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilmesi değerlendirilebilir. Heterojen katalizör ile biyodizel üretiminin mevcut duruma alternatif olabilmesi için, katalizörün tekrarlanabilir kullanıma sahip olması ile birlikte mol oranı, sıcaklık ve tepkime süresi başta olmak üzere diğer tepkime parametrelerinin uygunluğunun da değerlendirilmesi önemlidir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Agarwal AK. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines Prog. Energy Combust. Sci., 33: 233–71, 2007.
- [2] Karavalakis G, Stournas S, Karonis D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends Fuel, 89: 2483–89, 2010.
- [3] Alba-Rubio AC, Santamaria-Gonzalez J, Merida-Robles JM, Moreno-Tost R, Martin-Alonso D, Jimenez-Lopez A, Maireles-Torres A. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts Catal. Today, 149: 281–87, 2010.
- [4] Kulkarni MG, Dalai AK. Waste cooking oil-an economical source for biodiesel: A review Ind. Eng. Chem. Res., 45: 2901 -13, 2006.
- [5] Kim HJ, Kang BS, Kim MJ, Park YM, Kim DK, Lee JS, Lee KY. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst Catal. Today, 93–95: 315–20, 2004.
- [6] Ngamcharussrivichai C, Wiwatnimit W, Wangnoi S. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification J. Mol. Catal. A: Chem., 276: 24–33, 2007.
- [7] Liu X, Piao X, Wang Y, Zhu S. Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel Energy Fuels, 22: 1313–17, 2008.
- [8] Liang X, Gao S, Wu H, Yang J. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil Fuel Process. Technol., 90: 701–04, 2009.
- [9] Wei Z, Xu C, Li B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production Bioresour. Technol., 100: 2883–85, 2009.
- [10] Boey PL, Maniam GP, Hamid SA. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst Bioresour. Technol, 100: 6362–68, 2009.
- [11] Viriya-empikul N, Krasae P, Puttasawat B, Yoosuk B, Chollacoop N, Faungnawakij K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts Bioresour. Technol., 101: 3765–67, 2010.
- [12] Nakatani N, Takamori H, Takeda K, Sakugawa H. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst Bioresour. Technol, 100: 1510–13, 2009.
- [13] Jaiyen S, Naree T, Ngamcharussrivichai C. Comparative study of natural dolomitic rock and waste mixed seashells as heterogeneous catalysts for the methanolysis of palm oil to biodiesel Renew. Energy. 74: 433-40, 2015.
- [14] Ngamcharussrivichai C, Nunthasanti P, Tanachai S, Bunyakiat K. Biodiesel production through transesterification over natural calciums, Fuel Process. Technol., 91: 1409–15, 2010.
- [15] İlgen O. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil Fuel Process. Technol., 92: 452–55, 2011.
- [16] Wilson K, Hardacre C, Lee AF, Montero JM, Shellard L. The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis Green Chem., 10: 654–59, 2008.

- [17] Correia LM, de Sousa Campelo N, Novaes DS, Cavalcante CL, Cecilia JA, Rodríguez-Castellón E, Vieira RS. Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production *Chem. Eng. J.*, 269: 35–43, 2015.
- [18] Niu SL, Huo MJ, Lu CM, Liu MQ, Li H. An investigation on the catalytic capacity of dolomite in transesterification and the calculation of kinetic parameters *Bioresour. Technol.*, 158: 74–80, 2014.
- [19] Lee S. *Oil Shale Technology*. Boca Raton, Florida: CRC Press; 1991.
- [20] Patnaik P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York: McGraw-Hill; 2003.
- [21] Lingling X, Min D. Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agent *Cem. Concr. Res.*, 35: 1480–85, 2005.
- [22]. Granados ML, Alonso DM, Alba-Rubio AC, Mariscal R, Ojeda M, Brettes P. Transesterification of triglycerides by CaO: increase of the reaction rate by biodiesel addition *Energy Fuels*, 23: 2259–63, 2009.
- [23] Cantrell DG, Gillie LJ, Lee AF, Wilson K. Structure–reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis *Appl. Catal. A: Gen.*, 287: 183–90, 2005.
- [24] Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts *Bioresour. Technol.*, 70: 249–53, 1999.
- [25] Adanez J, de Diego LF, Garcia-Labiano F. Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate: effect of the reacting atmosphere *Fuel*, 78: 583–92, 1999.
- [26] Duan G, Yang X, Chen J, Huang G, Lu L, Wang X. The catalytic effect of nanosized MgO on the decomposition of ammonium perchlorate *Powder Technol.*, 172: 27–29, 2007.
- [27] Martavaltzi CS, Pampaka EP, Korkakaki ES, Lemonidou AA. Hydrogen production via steam reforming of methane with simultaneous CO₂ capture over CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ *Energy Fuels*, 24: 2589–95, 2010.
- [28]. Lopez GM, Zafra Poves MD, Martín Alonso D, Mariscal R, Galisteo FC, Moreno-Tost R, Santamaría J, Fierro J.L.G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide *Appl. Catal. B: Env.*, 73: 317–326, 2007.
- [29] Zabeti M, Wan DWMA, Aroua MK. Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology *Appl. Catal. A: Gen.*, 366: 154–59, 2009.
- [30] İlgen O, Akin AN. Development of alumina supported alkaline catalysts used for biodiesel production *Turk. J. Chem.*, 33: 281–87, 2009.
- [31] Xie W, Peng H, Chen L. Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 246: 24–32, 2005.
- [32] Xie W, Peng H, Chen L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst *Appl. Catal. A: Gen.*, 300: 67–74, 2006.
- [33] Kim HJ, Kang BS, Kim MJ, Park YM, Kim DK, Lee JS, Lee KY. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst C.