



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0818743-6 A2



(22) Data do Depósito: 30/10/2008

(43) Data da Publicação: 07/05/2009

(54) Título: SISTEMA CATALISADOR DE ESTERIFICAÇÃO OU TRANSESTERIFICAÇÃO RECICLÁVEL, E, MÉTODOS PARA PREPARAR UM ALQUIL(C1-C5) ÉSTER DE ÁCIDO GRAXO E METIL ÉSTERES DE ÁCIDO GRAXO, E, PARA PRODUZIR SOIATO DE METILA

(51) Int. Cl.: B01J 31/02; B01J 23/02; C04B 28/04; C07C 67/03

(30) Prioridade Unionista: 16/05/2008 US
12/121918, 16/05/2008 US
12/12191830/10/2007 US 60/983875

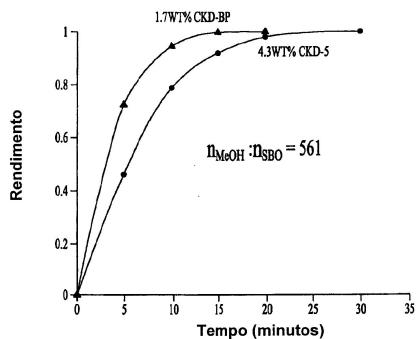
(73) Titular(es): IOWA STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION, INC., THOMAS PINNAVAIA

(72) Inventor(es): VICTOR SHANG-YI LIN;
YANG CAI; CARLA KERN; JOEL I. DULEBOHN;
JENNIFER A. NIEWEG

(74) Procurador(es): KASZNAR LEONARDOS PROPRIEDADE INTELECTUAL

(86) Pedido Internacional: PCT US2008012309
de 30/10/2008

(87) Publicação Internacional: WO
2009/058324 de 07/05/2009



“SISTEMA CATALISADOR DE ESTERIFICAÇÃO OU TRANSESTERIFICAÇÃO RECICLÁVEL, E, MÉTODOS PARA PREPARAR UM ALQUIL(C₁-C₅)ÉSTER DE ÁCIDO GRAXO E METIL ÉSTERES DE ÁCIDO GRAXO, E PARA PRODUZIR SOIATO DE METILA”

5 PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido de patente reivindica o benefício de prioridade do pedido de patente provisório U.S. No. 60/983.875 depositado em 30 de outubro de 2007 e pedido de patente U.S. No. 12/121.918 depositado em 16 de maio de 2008, cujos conteúdos estão aqui incorporados pela referência na

10 íntegra.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Biodiesel está se tornando crescentemente útil como um combustível de diesel biodegradável e não tóxico (Ma and Hanna, Bioresource Technology 1999, 70, 1-15). Exemplos de biodiesel incluem diesel de soja (soiato de metila), metil éster de semente de colza e vários metil ésteres de gordura vegetal e animal. Metil ésteres de ácido graxo de biodiesel (FAME) foram recentemente aceitos como uma alternativa viável para solventes derivados de petróleo tradicionais que são de preocupação ambiental e estão em pressão legislativa para ser substituídos por substituintes biodegradáveis que resultam em menor impacto ambiental. Embora o interesse no biodiesel esteja crescendo rapidamente, o processo pelo qual ele é sintetizado não mudou substancialmente nos últimos anos.

Diesel de soja é atualmente preparado comercialmente por um processo intensivo de energia e trabalho em que óleo de soja reage com metanol em temperatura elevada (frequentemente 140-150 °F) e frequentemente em pressão elevada, na presença de metóxido de sódio como um catalisador homogêneo. Este processo é chamado “transesterificação”. O isolamento do soiato de metila desejado do catalisador altamente cáustico (tóxico) e outros produtos, tal como glicerol, envolve um processo de

neutralização preciso com ácidos fortes, tal como ácido clorídrico (HCl) e lavagens extensivas com água para remover o sal de cloreto de sódio (NaCl) resultante. Também, glicerol deve ser separado do sal de cloreto de sódio por destilação a vácuo. Em virtude de o glicerol ter um ponto de ebulação significativamente alto, a destilação se torna uma operação custosa e intensiva de energia (ver Bender, M., Bioresource Technology 1999, 70, 81; Diasakou et al., Fuel 1998, 77, 1297; Ogoshi and Miyawaki, J. Am. Oil Chem. Soc. 1985, 62, 331; Suppes et al., J. Am. Oil Chem. Soc. 2001, 78, 139).

Processos de preparação de biodiesel atuais não permitem que o catalisador seja reciclado, devido à alta solubilidade do metóxido de sódio em metanol. Adicionalmente, o trabalho e materiais necessários para a neutralização, separação e remoção do catalisador cria preocupações econômicas e ambientais. Para contornar estes problemas, pesquisadores do mundo inteiro desenvolveram catalisadores sólidos para a transesterificação de óleos a biodiesel. Por exemplo, vários óxidos de metal básicos, tais como metóxido de magnésio, óxido de cálcio, alcóxido de cálcio e hidróxido de bário, demonstraram ser catalisadores ativos para a transesterificação (Gryglewicz, S., Applied Catalysis, A: General 2000, 192 (1), 23-28). Entretanto, estes catalisadores de base sólida têm pouca ou nenhuma reciclagem devido, pelo menos em parte, à solubilidade dos óxidos e hidróxidos de metal sólido em metanol (Gryglewicz, S., Bioresource Technology 1999, 70 (3), 249-253). Desta maneira, existe uma necessidade de catalisadores eficientes, baratos e que não afetam o meio ambiente para produção de biodiesel que não tenham problemas de solubilidade, separação e reciclagem associados aos catalisadores atualmente conhecidos. Também existe uma necessidade de métodos inéditos para produção de biodiesel eficiente, barata e que não afete o meio ambiente que não tenham problemas que são associados aos métodos atualmente conhecidos.

SUMÁRIO

A invenção fornece uma composição de poeira de forno e métodos de usar poeira de forno como um catalisador. Observou-se que poeira de forno de cimento (CKD) é um catalisador eficiente, barato e que não afeta o meio ambiente para produção de biodiesel. Outros óxidos de cálcio contendo pós, tais como poeira de forno de cal (LKD) e cimento Portland, podem ser usados no lugar de, ou em combinação com CKD, para fornecer as composições catalisadoras da invenção.

Observou-se que a simples combinação de poeira de forno de cimento, metanol e óleo de soja não eficazmente resultou na conversão do óleo de soja a soiato de metila. Mesmo depois do aquecimento esta mistura por períodos prolongados de tempo, a poeira de forno de cimento não catalisou suficientemente a reação de transesterificação desejada. Entretanto, surpreendentemente descobriu-se que dispersando a poeira de forno em um solvente alcoólico, tal como metanol e aquecendo a mistura por um período de tempo suficiente para ativar a poeira de forno forneceu um sistema catalisador de transesterificação robusto e reciclável. Uma variedade de óxido de cálcio contendo partículas pode ser ativada por este procedimento, a composição catalisadora pode catalisar reações de esterificação e/ou reações de transesterificação e o catalisador pode ser reciclado várias vezes.

Desta maneira, a invenção fornece um esterificação ou sistema catalisador de transesterificação reciclável que inclui poeira de forno ou cimento Portland e um alkanol(C₁-C₅), em que a área de superfície da poeira de forno ou cimento Portland é cerca de 0,2 m por grama a cerca de 10 m por grama e em que a poeira de forno ou cimento Portland foi ativado por contato com o alkanol(C₁-C₅). A ativação do catalisador pode ser realizada em uma temperatura de ativação adequada, tais como acima de cerca de 20°C, acima de cerca de 25°C, ou acima de cerca de 30°C. Dependendo do alkanol usado, a temperatura de ativação pode ser em cerca da temperatura de refluxo do

alcanol. Em algumas modalidades, a temperatura pode ser cerca de 65°C, cerca de 78°C, cerca de 82°C, cerca de 97°C, ou cerca de 100°C.

A área de superfície da poeira de forno pode variar dependendo do tipo selecionado para o processo de produção. Em várias 5 modalidades, a área de superfície também pode ser cerca de 0,2 m² por grama a cerca de 15 m² por grama, cerca de 0,3 m² por grama a cerca de 10 m por grama, cerca de 0,5 m por grama a cerca de 5 m por grama, cerca de 1 m por grama a cerca de 4 m por grama, ou cerca de 1 m por grama a cerca de 2 m por grama. A poeira de forno pode incluir um ou mais de óxido de cálcio 10 (CaO), calcita (CaCO₃), anidrita (CaSO₄), sódio, potássio, magnésio, ou quartzo (SiO₂). Em algumas modalidades, a poeira de forno conterá mais óxido de cálcio que qualquer outro componente de metal alcalino terroso único. A poeira de forno pode conter cerca de 10 % em massa a cerca de 80 % em massa de átomos de cálcio, cerca de 15 % em massa a cerca de 65 % em 15 massa de átomos de cálcio, cerca de 20 % em massa a cerca de 60 % em massa de átomos de cálcio, ou cerca de 10 % em massa a cerca de 50 % em massa de átomos de cálcio. A poeira de forno também pode conter cerca de 30-40 % em massa de cálcio, ou cerca de 35 % de cálcio em massa. A poeira de forno pode conter pelo menos cerca de 15 % em peso, pelo menos cerca de 20 20 % em peso, pelo menos cerca de 45 % em peso, pelo menos cerca de 50 % em peso, ou pelo menos cerca de 55 % em peso óxido de cálcio, por exemplo, tanto antes quanto depois de uma calcinação, por exemplo, na sua preparação ou mediante análise da composição. A poeira de forno pode conter até cerca de 95 % em peso óxido de cálcio, por exemplo, tanto antes quanto depois de 25 uma calcinação, por exemplo, na sua preparação ou mediante análise da composição. A poeira de forno pode ser uma poeira de forno de cimento, uma poeira de forno de cal, ou o catalisador pode ser cimento Portland, ou uma combinação dos mesmos. Adicionalmente, a poeira de forno pode ser CKD-5, CKD-BP, ou uma combinação dos mesmos.

O sistema catalisador pode incluir um ácido sólido, uma peneira molecular, ou ambos. O ácido pode ser um silicato de alumínio mesoporoso ácido misturado com partículas de óxido. As partículas da peneira molecular absorvem ou adsorvem água. Os ácidos sólidos e partículas 5 da peneira molecular podem ser usados em qualquer etapa dos métodos, dependendo das condições do material de partida e das condições do processo desejadas.

O alanol(C_1-C_5) usado no sistema catalisador pode ser metanol ou etanol, ou um alanol(C_3-C_5) de cadeia reta ou ramificada. O 10 sistema catalisador pode incluir poeira de forno de cimento, poeira de forno de cal, ou uma combinação dos mesmos. O sistema catalisador pode ainda incluir um ácido graxo ou um éster, por exemplo, um que é convertido a um biodiesel.

A invenção ainda fornece um método para preparar um 15 alquil(C_1-C_5)éster de ácido graxo que inclui colocar um óleo em contato com uma quantidade eficaz de uma poeira de forno e um álcool(C_1-C_5) para fornecer uma mistura de reação, em condições de maneira tal que a poeira de forno catalise a formação de um alquil(C_1-C_5)éster de ácido graxo correspondente. O óleo pode ser um glicerídeo contendo óleo vegetal, ou um 20 óleo animal contendo glicerídeo, em que glicerol é produzido como um subproduto da transesterificação. O óleo pode ser uma carga de alimentação de óleo de cozinha usado, e/ou a carga de alimentação óleo pode ainda incluir ácidos graxos livres, por exemplo, de gorduras animais, tal como gordura de ave doméstica. O método pode ser realizado em um reator em batelada, ou em 25 um reator por meio de fluxo de leito fixo, por exemplo, um reator de coluna. O método pode ser realizado em qualquer reator que pode fornecer contato suficiente para o óleo, álcool e catalisador. Exemplos incluem reatores de tanque agitado contínuo, bombas de alto cisalhamento, tubos mistos, reatores de leito fixo, ou reatores tubulares. Os vasos de reação podem ser operados

em um processo de batelada ou contínuo.

Várias quantidades de alanol podem ser usadas no método. Dependendo da velocidade e economia desejadas da reação, maiores ou menores razões molares do alanol podem ser empregadas. A razão molar do álcool(C₁-C₅) para o óleo pode ser cerca de 600:1 a cerca de 3:1. Por exemplo, razões adequadas incluem razões de cerca de 560:1, cerca de 100:1, cerca de 93:1, cerca de 50:1, cerca de 40:1, cerca de 37:1, cerca de 20:1, cerca de 10:1, cerca de 5:1, ou cerca de 3:1.

A poeira de forno pode ser recuperada e reutilizada em um método subsequente para preparar um alquil(C₁-C₅)éster de ácido graxo.

Vários tipos de poeira de forno podem ser reciclados e reutilizados várias vezes, por exemplo, 5, 10, 15, 17, ou 20 ou mais vezes.

A porção de ácido graxo do óleo vegetal ou animal contendo glicerídeo pode incluir uma cadeia de alquila C₁₀-C₂₄ opcionalmente insaturada e em que a cadeia de alquila C₁₀-C₂₄ opcionalmente inclui um ou mais (por exemplo, 1, 2, 3, ou 4) sítios de insaturação, epoxidação, hidroxilação, ou uma combinação dos mesmos.

A formação do éster pode ser realizada sem solvente adicionado a não ser o álcool(C₁-C₅). A formação do alquil(C₁-C₅)éster pode ser realizada em uma temperatura elevada, por exemplo, acima de cerca de 40°C. Dependendo das condições de reação, a formação pode ser realizada 50°C a cerca de 130°C, por exemplo, a cerca de 65°C, cerca de 78°C, cerca de 82°C, cerca de 97°C, ou cerca de 100°C. A formação do éster também pode ser realizada em uma pressão maior que 1 atmosfera. Por exemplo, a formação do éster pode ser realizada a cerca de 20 psi (0,13 MPa) a cerca de 150 psi (1,03 MPa), tal como a cerca de 90 psi (0,62 MPa) ou cerca de 100 psi (0,69 MPa).

A mistura de reação que inclui a poeira de forno e o álcool(C₁-C₅) pode ser preparada antes de colocar a poeira de forno de cimento e o

álcool(C₁-C₅) em contato com o óleo e/ou ácido graxo. A poeira de forno e o álcool(C₁-C₅) podem ser aquecidos antes do contato com o óleo e/ou ácido graxo.

O óleo animal contendo glicerídeo pode incluir ácidos graxos livres e opcionalmente água. Em tais casos, o método pode incluir, em qualquer ordem, secar o animal óleo colocando o animal óleo em contato com uma peneira molecular; imobilizar os ácidos graxos livres em um ácido sólido; e opcionalmente separar a peneira molecular e os ácidos graxos livres imobilizados do óleo animal contendo glicerídeo antes do contato do óleo animal contendo glicerídeo na poeira de forno.

A invenção também fornece métodos para preparar biodiesel a partir de gorduras animais. Desta maneira, a invenção fornece um método para preparar alquil(C₁-C₅)éster de ácidos graxos de uma carga de alimentação que compreende um ou mais ácidos graxos e opcionalmente um ou mais glicerol ésteres de ácido graxo. O método pode incluir combinar a carga de alimentação, um álcool(C₁-C₅), catalisadores de poeira de forno de cimento, poeira de forno de cal, ou cimento Portland; opcionalmente um ácido e opcionalmente partículas da peneira molecular, em condições em que o catalisador catalisa a formação de alquil(C₁-C₅)éster de ácidos graxos e glicerol quando um glicerol éster de ácido graxo está presente.

A invenção ainda fornece um método para preparar metil ésteres de ácido graxo a partir de uma carga de alimentação que inclui um ou mais ácidos graxos e opcionalmente um ou mais glicerol ésteres de ácido graxo preparando uma mistura que inclui poeira de forno (ou cimento Portland), um alanol, por exemplo, metanol e opcionalmente partículas da peneira molecular; aquecendo a suspensão a acima de cerca de 30°C, por exemplo, cerca de 40°C, cerca de 50°C, cerca de 60°C, cerca de 67°C, ou cerca de 70-100°C; colocando a poeira de forno em contato com a carga de alimentação para fornecer uma mistura de reação; aquecendo a mistura de

reação para fornecer os alquil ésteres de ácido graxo; e separando os alquil ésteres de ácido graxo da mistura de reação. Em várias modalidades da invenção, a poeira de forno pode ser poeira de forno de cimento ou poeira de forno de cal. Como em outras modalidades em toda esta descrição, a poeira de forno pode ser substituída por cimento Portland.

A invenção também fornece um método para preparar alquil ésteres de ácido graxo de uma carga de alimentação que inclui gordura de ave doméstica. O método pode incluir colocar gordura de ave doméstica que inclui ácidos graxos livres em contato com um ácido sólido de maneira tal a imobilizar ácidos graxos livres no ácido sólido; colocar a gordura de ave doméstica em contato com partículas da peneira molecular para fornecer gordura de ave doméstica seca; opcionalmente filtrar o ácido sólido e ácidos graxos livres imobilizados da gordura de ave doméstica e opcionalmente filtrar as partículas da peneira molecular da gordura de ave doméstica seca; colocar a gordura de ave doméstica em contato com poeira de forno ou cimento Portland e metanol para fornecer uma mistura de reação; aquecer a mistura de reação a uma temperatura elevada, por exemplo, acima de cerca de 40°C, para fornecer os alquil ésteres de ácido graxo; e separar os alquil ésteres de ácido graxo da mistura de reação.

Em uma modalidade, o alanol pode ser metanol e a temperatura elevada pode ser a temperatura de refluxo do alanol. Qualquer quantidade eficaz de poeira de forno pode ser empregada. O % em peso de poeira de forno pode ser cerca de 0,1 % em peso a cerca de 50 % em peso, cerca de 2 % em peso a cerca de 30 % em peso, cerca de 3 % em peso a cerca de 25 % em peso, cerca de 4 % em peso a cerca de 15 % em peso, ou cerca de 3 % em peso a cerca de 10 % em peso, com relação ao peso de um material de carga de alimentação, tais como um óleo vegetal ou animal contendo glicerídeo, ou uma gordura de ave doméstica seca. Em certas modalidades, 3 % em peso a cerca de 5 % em peso, ou cerca de 4 % em peso de poeira de

forno fornece uma quantidade adequada de catalisador. Em algumas modalidades, cerca de 0,5 % em peso, cerca de 1 % em peso, cerca de 3 % em peso, cerca de 4 % em peso, cerca de 5 % em peso, cerca de 10 % em peso, ou cerca de 15 % em peso de poeira de forno fornece uma quantidade adequada de catalisador. As condições de reação também podem incluir uso de pressão maior que uma atmosfera (por exemplo, cerca de 50-150 psi (0,34-1,03 MPa)), o uso de sonicação, cavitação, ultrassom, ou uma combinação dos mesmos.

Em algumas modalidades, os produtos de biodiesel podem conter quantidades residuais de cálcio detectável. O cálcio residual pode ser detectado por técnicas padrão bem conhecidas pelos versados na tecnologia, tais como espectroscopia de emissão ótica (ICP) de plasma acoplado indutivamente ou espectroscopia de ICP-Massa. O produto pode conter, por exemplo, cerca de 1 ppm a cerca de 1.000 ppm de átomos de cálcio, tipicamente cerca de 5 ppm a cerca de 500 ppm, ou cerca de 50 ppm a cerca de 500 ppm, dependendo das condições de reação e da técnica usada para separar os produtos da mistura de reação. O cálcio pode ser, por exemplo, átomos de cálcio, íons de cálcio, ou compostos de cálcio, tais como óxido de cálcio ou carbonato de cálcio.

A invenção ainda fornece um método para produzir soiato de metila que inclui colocar o óleo de soja, metanol e poeira de forno, em condições em que a poeira de forno catalisa a formação de glicerol em contato com o soiato de metila.

As condições podem incluir temperatura elevada e/ou pressão maior que uma atmosfera. As condições também podem incluir o uso de sonicação, cavitação, ultrassom, ou uma combinação dos mesmos.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Os seguintes desenhos formam parte da presente especificação e estão incluídos para ainda demonstrar certas modalidades ou vários aspectos

da invenção. Em alguns exemplos, modalidades da invenção podem ser mais bem entendidas com referência aos desenhos em anexo em combinação com a descrição detalhada apresentada aqui. A descrição e os desenhos em anexo podem destacar um certo exemplo específico, ou um certo aspecto da invenção, entretanto, um versado na tecnologia entenderá que porções do exemplo ou aspecto podem ser usadas em combinação com outros exemplos ou aspectos da invenção.

Figura 1 ilustra conversão catalítica de óleo de soja a biodiesel por catalisadores CKD de acordo com uma modalidade da invenção. CKD-5 (4,3 % em peso de catalisador sólido com relação ao peso de óleo) mostra uma conversão completa em 30 minutos. Usando 1,7 % em peso de CKD-BP, a reação foi completa em 15 minutos. Condições de reação: 7,5 mL de óleo de soja em 180 mL de MeOH; razão molar de MeOH para óleo foi 561; razão de volume de MeOH para óleo foi 24.

Figura 2 ilustra o efeito de várias quantidades de metanol na conversão de óleo de soja a biodiesel de acordo com uma modalidade.

Figura 3 ilustra um estudo de recicabilidade de CKD-5 e CKD-BP de acordo com uma modalidade. Condições de reação: 1,2 g de um CKD catalisador em 48 mL de MeOH e 30 mL óleo de soja a 64,7°C; razão molar de MeOH para óleo foi 37; razão de volume de MeOH para óleo foi 1,6.

Figura 4 mostra fotografias microscópicas de varredura de elétron (SEM) dos catalisadores CKD de acordo com uma modalidade. Uma estrutura amorfa, desordenada é observada com a amostra de CKD-5 e morfologias mais esféricas com partículas finas são demonstradas para a amostra de CKD-BP, (a) CKD-5 (5,000x); (b) CKD-BP (5,000x); (c) CKD-BP (50.000x); (d) CKD-BP depois de 17 reações em ciclo (5,000x).

Figura 5 mostra gráficos de XRD em pó de vários catalisadores CKD de acordo com uma modalidade, (a) Materiais contendo

quatro cálculos (CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 e CaSO_4) e três materiais CKD (CKD-BP, CKD-ESP, e CKD-5) que foram avaliados como catalisadores para produção de biodiesel, (b) CKD-5 antes e depois de oito ciclos de reação.

Figura 6 mostra gráficos de XRD em pó de CKD-ESP, CKD-BP, CKD-5 e cinza volante. Pode-se observar que CKD-ESP e cinza volante não têm os picos de CaO fortes que podem ser encontrados nos gráficos de CKD-BP e CKD-5 XRD.

Figura 7 ilustra um estudo de reciclagem de LKD de acordo com uma modalidade. Condições de reação: 8,7 % em peso de LKD catalisador em metanol; razão de volume de metanol (V_{MeOH}) para volume de óleo de soja (V_{SBO}) = 0,5; razão molar de metanol (n_{MeOH}) para óleo de soja (n_{SBO}) = 12; reações foram corridas a 160 °F (cerca de 71°C). Rendimentos de reação foram medidos em 2 horas.

Figura 8 mostra gráficos de XRD em pó de várias amostras de LKD de diferentes fontes, comparados ao CaO e CaCO_3 . As amostras de LKD forneceram padrões de XRD similares, cada um mostrando os picos de CaO e CaCO_3 característicos.

Figura 9 ilustra fotografias microscópicas de varredura de elétron (SEM) de uma amostra de LKD (LKD-2) em duas resoluções diferentes: (a) barra de tamanho em baixa resolução é igual a 500 nm e (b) barra de tamanho em baixa resolução é igual a 20 μm).

DESCRIÇÃO DETALHADA

Definições

Poeira de forno de cimento (“CKD”) é um subproduto da fabricação de cimentos, tal como cimento Portland. CKD é um sólido de grão fino e é um material de resíduo altamente alcalino que é removido do gás de exaustão do forno de cimento. Este material é composto de partículas finas acumuladas por sistemas de coleta de pó durante o processo de fabricação de cimento. Partículas de CKD tipicamente têm um tamanho de partícula entre

cerca de 0,1 e cerca de 100 mícrons e uma gravidade específica tipicamente na faixa de cerca de 2,6 a cerca de 2,8. Elas consistem em misturas particuladas de carga de alimentação parcialmente calcinada e não tratada, pó de escória e cinza de combustível, enriquecidos com sulfatos, haletos e outros voláteis. CKD é tipicamente disposto em unidades de descarte a base de terra, isto é, depósitos de lixo, pilhas de resíduo, ou fechamentos de superfície.

Cerca de 6 milhões de toneladas de poeira de forno são descartadas a cada ano por fornos de cimento. Cerca de 5,1 milhões de toneladas são queimadas no local e 900.000 toneladas são enviadas para fora para uso na estabilização de outros resíduos (tal como lama de esgoto) ou como um aditivo do solo em fazendas (“Report to Congress on Cement Kiln Dust,” United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Wastes, Dec. 1993.”). O potencial para poluição do ar próximo dos fornos de cimento desencadeou atividades de pesquisa dirigida à descoberta de novas aplicações para CKD durante a última década (ver Daugherty and Wist, Bull. Am. Ceram. Soc, 54 (1975) 189).

Os termos “CKD-BP”, “CKD-ESP”, “CKD-5” e referem-se aos tipos de bateladas de CKD recuperados da produção de cimento Portland. Com base na análise elementar e análise de difração em pó para raio-X, CKD-BP tipicamente tem cerca de 38 % em peso cálcio onde mais que cerca de 80% do cálcio está na forma de óxido de cálcio. CKD-ESP tipicamente tem cerca de 31 % em peso cálcio com mais que cerca de 80% do cálcio na forma de carbonato de cálcio. CKD-5 tipicamente tem cerca de 40 % em peso cálcio onde cerca de 50% do cálcio está na forma de óxido de cálcio e o cálcio remanescente está principalmente na forma de carbonato de cálcio e/ou silicatos de cálcio. Os termos “CKD de capacitor de passagem” e “CKD-BP” refere-se a poeira de forno que é recuperada do capacitor de passagem de álcali de fornos pré-calcinador, que observou-se que ser tipicamente grossoiro, mais calcinado e concentrado com álcali volátil que CKD que não é

recuperado das unidades de capacitor de passagem de álcali, tal como bateladas de CKD designados como, por exemplo, CKD-5 ou CKD-ESP. CKD-BP é recuperado de um sistema de capacitor de passagem de álcali, que é empregado para reduzir a quantidade dos componentes voláteis em um sistema pré-aquecedor do forno.

Um sistema de capacitor de passagem de álcali remove gases de exaustão de forno contendo componentes voláteis altamente concentrados do sistema forno. Gases de exaustão de forno a cerca de 1.100°C são extraídos de um forno por meio de um duto de extração. Os gases de exaustão de forno então passam em uma câmara de resfriamento e misturados nela com ar de resfriamento de um ventilador, de maneira a reduzir a temperatura dos gases a cerca de 400°C a cerca de 450°C. Componentes voláteis nos gases de exaustão de forno são então condensados na superfície do pó diminuindo a temperatura do gás. A temperatura dos gases é então abaixada para cerca de 150°C aspergindo uma mistura de água em uma torre de condicionamento. O pó nos gases é então coletado por um precipitador eletrostático e os gases remanescentes são exauridos na atmosfera por meio de um ventilador. O pó coletado pela torre de condicionamento e o precipitador eletrostático é descartado como resíduo em virtude de o pó conter componentes voláteis nas superfícies da partícula. O termo “ESP” refere-se a precipitação eletrostática, que é um dos métodos usados para a captura da poeira de forno e é um termo usado para referir-se à poeira de forno recuperado desta maneira.

Poeira de forno de cal (“LKD”) é um subproduto da fabricação de cimento de cal. LKD é mistura de pó de alimentação de calcário moído em fornos e cinza volante do combustível (por exemplo, carvão, óleo combustível, gás natural) usados para aquecer os fornos. Nos fornos, calcário (CaCO_3) é convertido a cal fraco (CaO). Poeira de forno de cal (LKD) é fisicamente similar à poeira de forno de cimento, mas quimicamente muito diferente. LKD pode variar quimicamente dependendo se o cal com alto teor

de cálcio (cal químico, cal hidratado, cal virgem) ou cal dolomítica é fabricado. O tamanho de partícula de LKD pode ser cerca de 50 nanômetros a cerca de 3 mm de diâmetro ou comprimento (dependendo da forma), tipicamente cerca de 100 nanômetros a cerca de 2 mm para a maior dimensão.

- 5 A área de superfície pode ser cerca de 0,05 m²/g a cerca de 5 m²/g, tipicamente cerca de 0,1 m²/g a cerca de 2 m²/g. As partículas podem ser de forma esferóide ou irregular.

Na terminologia de cimento e concreto (ACI Committee 116), cinza livre é definida como o resíduo finamente dividido resultante da combustão do carvão moído ou em pó, que é transportado da fornalha por meio do tanque de água quente por gases residuais.” Cinza livre é um subproduto de usinas termelétricas a carvão. Duas classificações de cinza livre são produzidas de acordo com o tipo de carvão usado.

Carvão de antracita e betuminoso produz cinza livre classificada como Classe F. Cinza livre de classe C é produzida queimando carvão de lignita ou sub-betuminoso. Cinza livre de classe C é preferível para as aplicações apresentadas no Green Building Guide e é o tipo principal oferecido para aplicações residenciais dos fornecedores de mistura pronta. Uma análise elementar de cinza livre disponibiliza os dados seguintes para sua composição:

	Cinza livre (% em peso)
SiO₂	46,8
Al₂O₃	23,9
Fe₂O₃	15,8
CaO	4,7
Na₂O	0,8
K₂O	1,6
MgO	0,9
SO₃	1,2
LOI	2,4

Os termos “para transesterificar”, “transesterificar” e “transesterificação” referem-se à alcoólise dos gliceril ésteres de uma gordura ou óleo com um álcool, tais como um alanol(C₁-C₄) ou alanol(C₁-C₅), para

formar ésteres e glicerol recém formados. O alanol do éster recém formado é derivado do álcool usado na reação de transesterificação. Com relação à transesterificação de um mono-, di-, ou triglicerídeo para fornecer um alquil(C₁-C₄)éster e glicerol correspondente, a porção de glicerol do glicerídeo é substituída por um álcool(C₁-C₄), liberando assim glicerol a partir do mono-, di-, ou triglicerídeo. Na produção de biodiesel, glicerol pode ser separado de biodiesel por assentamento gravitacional, centrifugação, destilação, ou combinações dos mesmos.

Os termos “éster”, “alquil(C₁-C₄)éster” e “alquil(C₁-C₄)éster de ácido graxo” devem ser lidos no contexto em que eles são apresentados. Um versado na tecnologia perceberá que o termo “éster” tipicamente irá se referir ao éster de material de partida, tais como de um glicerídeo, óleo vegetal, um óleo animal, ou outro óleo de carga de alimentação e o “alquil(C₁-C₄)éster” correspondente refere-se ao produto de uma transesterificação do óleo. Da mesma maneira, o termo “alquil(C₁-C₄)éster de ácido graxo” refere-se a um alquil(C₁-C₄)éster de um material de partida ácido graxo ou éster de material de partida de glicerila de ácido graxo.

Ácidos graxos podem variar no comprimento da cadeia de carbono e no número de ligações insaturadas. Óleos vegetais são tipicamente feitos de uma combinação de ácidos graxos. Óleos vegetais comuns incluem óleos de canola, coco, milho, semente de algodão, crambe, palma, amendoim, semente de colza, soja e girassol. Estes óleos contêm quantidades variadas de ácidos graxos, incluindo combinações de ácidos graxos C₁₀-C₃₀, ou ácidos graxos C₁₆-C₂₄, tipicamente com 0, 1, 2, ou 3 sítios de insaturação em cada cadeia de carbono. Alguns exemplos destes ácidos graxos incluem ácidos láurico, mirístico, palmítico, eteárico, oléico, linoléico e linolênico. Gorduras e óleos animais são tipicamente feitos da mesma maneira de combinações de ácidos graxos. Óleos animais podem ser fornecidos em várias formas, incluindo banha de porco e sebo.

O termo “carga de alimentação” refere-se a uma quantidade de um ou mais glicerol ésteres de ácido graxo, um ou mais ácidos graxos, opcionalmente outras substâncias e combinações dos mesmos. Matérias-prima incluem óleos vegetais e óleos animais, tais como gorduras animais e óleos de resíduo de restaurante. Uma carga de alimentação pode referir-se a uma grande quantidade dos ácidos e ésteres, por exemplo, cerca de um a um cem quilogramas.

O termo “alquil(C₁-C₄)éster de ácido graxo” refere-se a um ácido graxo que foi esterificado com um alanol(C₁-C₄). Em toda esta descrição, um alanol(C₁-C₄) pode ser substituído por um alanol(C₁-C₅) e vice versa, dependendo do contexto de seu uso.

O termo “óleo vegetal ou animal contendo glicerídeo” refere-se a um óleo vegetal ou animal que contém mono-, di-, ou tri-glicerol ésteres.

O termo “éster de ácido graxo C₁₀-C₂₄” refere-se ao éster de um ácido graxo C₁₀-C₂₄ em que a porção de ácido graxo da molécula pode ser saturada ou pode ter um ou mais sítios de insaturação, epoxidação, hidroxilação, ou uma combinação dos mesmos. Por exemplo, o éster de ácido graxo pode ter 1, 2, 3, 4, ou mais sítios de insaturação, epoxidação, hidroxilação, ou uma combinação dos mesmos. Em certas modalidades, exemplos específicos incluem palmitato de metila (um metil éster de ácido hexadecanóico), oleato de metila (um ácido (9Z)-octadec-9-enóico), estearato de metila (um metil éster do ácido octadecanóico), linoleato de metila (um metil éster do ácido c/s,cis-9,12-octadecadienóico), linolenato de metila, várias versões hidrogenadas destes, outros alquil ésteres destes e qualquer uma das combinações dos mesmos. Estes ésteres podem ser preparados por condensação dos ácidos e um alanol, tal como metanol. As cadeias de carbono C₁₀-C₂₄ pode ser ramificada ou não ramificada e podem ser de vários comprimentos intermediários, tais como C₁₆-C₂₄, C₁₀-C₁₈, C₁₀-C₂₀, C₁₂-C₁₈, ou C₁₂-C₂₀. Ácidos graxos de qualquer comprimento de cadeia de cerca de quatro

carbonos a cerca de trinta carbonos podem ser usados no contexto desta invenção. Os termos “mono-, di-, ou tri-glicerol éster” referem-se a uma molécula de glicerol em que um, dois ou três grupos hidroxila do glicerol perderam um átomo de hidrogênio e formaram uma ligação de éster com um número apropriado de ácidos orgânicos.

O termo “soiato de metila” refere-se a metil éstcres dos ácidos graxos ou frações de ácido graxo no óleo de soja.

O termo “porção de ácido de um éster” refere-se à fração carboxila (-C(=O)-O-) do éster.

O termo “álcool livre do/o éster” refere-se à fração de um éster depois que a porção de alanol foi hidrolisada, alcoolizada ou de outra forma livre da fração carboxila do éster.

Os termos “álcool(C₁-C₅)” e “alcanol(C₁-C₅)” referem-se a um carbono ou grupo de átomos de carbono que contém um grupo hidroxila. Exemplos incluem metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol, sec-butanol, pentanol, sec-pentanol e pivalitol. Um alanol(C₁-C₅) pode se qualque um destes grupos, ou uma combinação dos mesmos.

Um alanol(C₁-C₄) é uma categoria similar com um máximo de quatro átomos de carbono na molécula.

Um “catalisador de ácido sólido” é um material que contém sítios catalíticos que podem catalisar a esterificação do ácido graxo livre. Exemplos incluem, mas sem limitações, por exemplo, Al-MCM, zeólitos, SBA funcionalizado sulfônico ou materiais MCM e similares.

O termo “óxido misto de ácido mesoporoso de silicato de alumínio (Al-MCM)” refere-se a uma partícula, tipicamente cerca de 1 nm a cerca de 100 nm de diâmetro, frequentemente cerca de 1 nm a cerca de 20 nm de diâmetro, isto é, um compósito poroso de óxidos de alumínio e óxidos de silício e que tem sítios ácidos na superfície da partícula. Al- MCM pode ser usada como um ácido sólido, por exemplo, para sequestrar materiais alcalinos

em uma mistura de reação.

Uma “peneira molecular” é um material contendo pequenos poros de um tamanho preciso e uniforme que é usado como um adsorvente para gases e/ou líquidos. Peneiras moleculares frequentemente funcionam como um dessecante. Uma peneira molecular típica, tal como peneira molecular 4 A, pode adsorver água até 22 % de seu próprio peso. Frequentemente elas são feitas de minerais de aluminossilicato, argilas, vidros porosos, carvões microporosos, zeólitos, carbonos ativos ou compostos sintéticos que abriram estruturas por meio das quais pequenas moléculas, tais como nitrogênio e água podem difundir. Peneira molecular 3A (tamanho de poro 3 A) adsorve NH₃ e H₂O, mas não C₂H₆ e é adequado para secar líquidos polares e uma variedade de líquidos apolares. Peneira molecular 4A (tamanho de poro 4 A) adsorve H₂O, CO₂, SO₂, H₂S, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ e EtOH. Peneira molecular 4A não adsorverá C₃H₈ e hidrocarbonetos superiores e é uma peneira adequada para secar líquidos e gases apolares.

Métodos de preparar/ativar o sistema catalisador

O catalisador é um catalisador de esterificação ou transesterificação que inclui poeira de forno que tem uma área de superfície, por exemplo, de cerca de 0,05 m² por grama a cerca de 10 m por grama cerca de 0,1 m por grama a cerca de 5 m por grama cerca de 0,3 m por grama a cerca de 3 m por grama. A poeira de forno pode ser poeira de forno de cimento ou poeira de forno de cal. Um sistema catalisador de esterificação ou de transesterificação reciclável pode ser preparado combinando a poeira de forno de cimento e metanol. A reatividade da poeira de forno pode ser aumentada colocando-o em contato com metanol em uma temperatura acima da temperatura ambiente, por exemplo, cerca de 25-80°C, cerca de 35-70°C, ou cerca de 50-65°C, ou em temperatura até e/ou incluindo uma temperatura de refluxo de um álcool(C₁-C₄). A duração do período de ativação alcoólico pode ser relativamente curta, por exemplo, um, cinco ou dez, a cerca de 30

minutos em certas condições, ou ela pode ser estendida por várias horas, por exemplo, 1-3 horas, ou mais.

O éster pode ser um éster de ácido graxo C₁₀-C₂₄. Em uma outra modalidade, o éster pode ser um éster de ácido graxo C₁₆-C₂₄. A cadeia de alquila do éster de ácido graxo C₁₀-C₂₄ ou éster de ácido graxo C₁₆-C₂₄ pode ser saturada ou ela pode ter um ou mais sítios de insaturação ou epoxidação. Em uma outra modalidade, o éster de ácido graxo tem 1, 2, 3, ou 4 sítios de insaturação, epoxidação, ou uma combinação dos mesmos.

Qualquer variedade de ésteres pode ser transesterificada com o catalisador da invenção. O catalisador funciona bem em na transesterificação de ésteres de glicerídeo. O éster de glicerídeo pode ser um mono-, di-, ou triglycerol éster. Em uma modalidade específica, o éster é um triglicerídeo.

Qualquer variedade de alcoóis pode ser usada para substituir a porção de alanol do éster que é transesterificado. O álcool é tipicamente um álcool(C₁-C₄). O álcool(C₁-C₄) pode ser metanol ou etanol. Em outras modalidades, o álcool(C₁-C₄) pode ser propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol, sec-butanol, ou uma combinação dos mesmos.

Uma vantagem do catalisador aqui descrito é que além do álcool usado esterificar ou transesterificar um composto, nenhum outro solvente é requerido. Assim, a formação do produto de éster (por exemplo, biodiesel) pode ser realizada sem solvente adicionado. Em outras modalidades, um solvente orgânico pode ser adicionado para alterar a solubilidade, viscosidade ou outras propriedades do óleo de partida. Tais solventes incluem solventes etéreos, tais como éter etílico, tetraidrofurano, ou dioxano; solventes de hidrocarboneto, tais como pentano ou hexano; cetonas, tais como acetona ou t-butil metil cetona; ou uma combinação dos mesmos.

Depois que o catalisador é preparado, as partículas podem ser recuperadas da mistura de reação por uma variedade de técnicas, incluindo decantar ou filtrar, tal como por meio de um funil de vidro sinterizado. O

catalisador pode manter atividade catalítica depois de mais de cinco vezes de uso e recuperação do catalisador. Em certas modalidades, pode-se manter a atividade catalítica depois de mais de dez vezes, mais de dezesseis vezes ou mais de vinte vezes de uso e recuperação do catalisador.

5 Poeira de forno age como um catalisador eficiente não somente com óleos vegetais, mas também com óleos com teores de ácido graxo altos, que é um problema significativa com catalisadores de esterificação e transesterificação mais atualmente conhecidos. Óleos com teor de ácido graxo livre alto incluem gorduras de frango e óleos de cozinha usados. Vantagens de usar poeira de forno como um catalisador incluem que ele é um catalisador heterogêneo insolúvel que pode ser facilmente separado de uma mistura de reação sem lavagem ou neutralização. O material catalisador é facilmente reciclado para uso em subsequentes reações catalíticas. O material para o sistema catalisador é derivado do resíduo que é 10 gerado da produção de cimento, assim o catalisador é amplamente disponível e tipicamente disponível sem nenhum custo. O processo de ativação é extremamente baixo no custo. O material catalisador é estável, mesmo depois 15 do uso repetido como um catalisador nas reações. Finalmente, o catalisador é altamente ativo, produzindo biodiesel de óleos rapidamente (frequentemente 20 em menos que uma hora) e em condições brandas.

Exemplos do processo de ativação do catalisador incluem os seguintes métodos. Um método de ativar o catalisador para uma reação de batelada inclui suspender o catalisador em um álcool (por exemplo, metanol) antes de adicionar o óleo de carga de alimentação. A agitação da suspensão 25 pode melhorar a ativação. A agitação pode ser realizada por cerca de 20 minutos, cerca de 30 minutos, cerca de 1 hora, ou durante toda a noite (cerca de 8-12 horas). Tipicamente, pelo menos cerca de 20 minutos de agitação fornece ativação adequada do catalisador. Um outro método inclui impregnar o catalisador em metanol sem agitação, mas com alguma agitação, tal como

sacudida, periodicamente durante o período de ativação. Este procedimento de ativação pode ser realizado, por exemplo, por pelo menos cerca de 20 minutos. Ambos os métodos forneceram sistemas de catalisador adequadamente ativados. A ativação para um processo contínuo poderia ser
5 realizada lavando o catalisador com álcool recém preparado por um período de tempo antes do contato com uma quantidade subsequente de carga de alimentação, opcionalmente com agitação e/ou aquecimento. Mesmo depois que a atividade do catalisador diminui, por exemplo, depois de cerca de 15-20 ciclos de reação, o catalisador ainda pode ser regenerado. Um processo de
10 regeneração do catalisador pode ser realizado como se segue. O teste de reciclagem mostrou que o catalisador pode ser reutilizado inúmeras vezes. Depois de um certo número de ciclos (por exemplo, maior que 15-20), o catalisador pode fornecer menos reatividade. Em algum ponto o catalisador pode se tornar substancialmente inativo. Observou-se que o catalisador com
15 menor reatividade pode ser regenerado para atividade completa por calcinação em temperaturas adequadas.

O biodiesel que pode ser produzido pelos métodos descritos aqui vem se tornando crescentemente uma alternativa viável para combustíveis a base de petróleo. O subproduto da reação, glicerol, tem uma variedade de usos cosméticos e alimentícios e também está em investigação como uma alternativa biodegradável para etileno glicol e propileno glicol a base de petróleo para várias aplicações, tais como em formulações de descongelamento na aviação. Adicionalmente, o sistema catalisador de poeira de forno é mais facilmente separado das misturas de reação de biodiesel que óxido de cálcio comumente usado, permitindo reciclagem significativamente maior do catalisador e custos de produção mais econômicos para o biodiesel.
20
25

Métodos de catálise

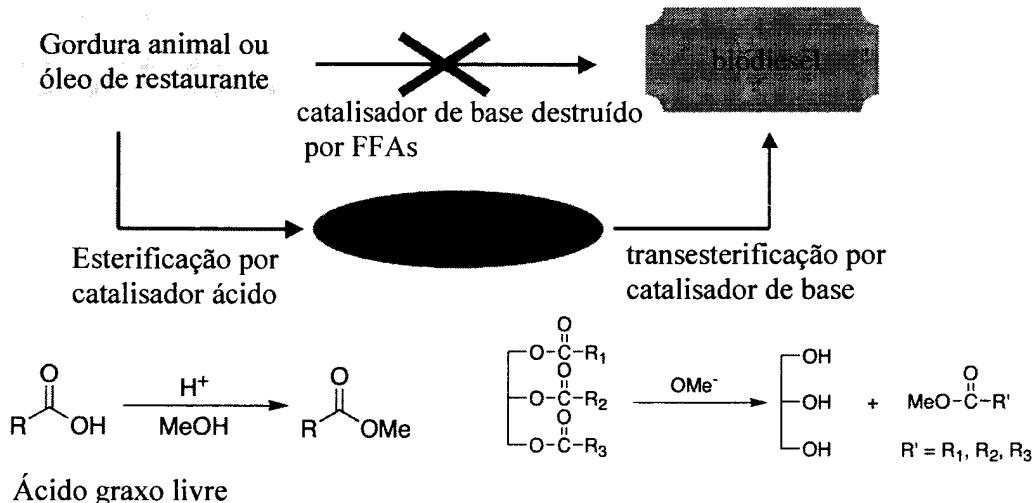
A utilização da poeira de forno como catalisador para produção de biodiesel não somente fornece um catalisador muito ativo, ré-

utilizável heterogêneo, mas também fornece uma aplicação para este sólido que seria de outra maneira descartado em depósitos de lixo, criando problemas ambientais e ônus econômico para as companhias de cimento. Demonstrou-se que CKD, um produto de resíduo para produção de cimento, 5 pode servir como um catalisador heterogêneo altamente ativo para as reações de transesterificação de vários glicerídeos e óleos, incluindo óleo de soja. Adicionalmente, CKD pode servir como um catalisador heterogêneo altamente ativo para as reações de esterificação de vários ácidos graxos, glicerídeos, gorduras e óleos, incluindo composições de ácidos graxos livres e 10 gordura animal. A reatividade e reciclagem deste sistema catalisador sólido heterogêneo foram investigadas. Por exemplo, CKD pode catalisar a reação de transesterificação do óleo de soja a soiato de metila (biodiesel) a cerca de 65°C em metanol em refluxo com 100 % de rendimento em cerca de 2 horas. O catalisador pode ser reciclado e reutilizado mais que 16 vezes sem 15 nenhuma purificação. Também descobriu-se que combinado com catalisadores ácido sólido e/ou peneiras moleculares, CKD pode eficientemente converter gordura de ave doméstica a biodiesel em uma condição de reação suave. Poeira de forno de cal (LKD) pode fornecer atividade catalítica similar e, algumas vezes, superior à de CKD.

20 O processo de produção de biodiesel pode ser ilustrado a seguir no esquema 1. Considerando que muitos catalisadores de base atualmente conhecidos são destruídos por ácidos graxos livres, o sistema catalisador de poeira de forno pode convenientemente converter mesmo gorduras animais e vários óleos de restaurante diretamente a biodiesel quando 25 na presença de um álcool simplesmente pela adição de um ácido, tal como uma partícula ácida sólida, por exemplo, um óxido misto de ácido de silicato de alumínio mesoporoso. O uso de agentes de secagem, tais como peneiras moleculares também pode ajudar a facilitar a esterificação ou reações de transesterificação, além de ajudar a conservar a reciclagem dos

catalisadores.

Esquema 1. Produção de biodiesel esquemática



Para a transesterificação de óleos animais e vegetais com alto teor de ácido graxo livre, esquematicamente ilustrado no esquema 1, o uso de catalisadores alcalinos, tal como hidróxido de sódio é indesejável em virtude da formação de quantidade relativamente grande de sabões, que levam à perda de produto e dificuldade na separação e purificação do biodiesel produzido. O uso de poeira de forno evita este problema em virtude de a atividade catalítica da poeira de forno não ser negativamente afetada pelos ácidos graxos livres e, de fato, poder ser usada para esterificar tais ácidos graxos livres antes da transesterificação dos óleos animais ou vegetais, da forma descrita nos exemplos a seguir.

Os seguintes exemplos se destinam a ilustrar a invenção anterior e não devem ser considerados como uma limitação do seu escopo. Um versado na tecnologia percebe que os exemplos sugerem muitas maneiras em que a presente invenção pode ser praticada. Deve-se entender que muitas variações e modificações podem ser feitas, permanecendo ainda no escopo da invenção.

EXEMPLOS

Descrição geral dos materiais:

Cargas de alimentação de poeira de forno de cimento foram obtidas de vários fornecedores de cimento comercial, incluindo Lehigh

Cement Company, Lafarge Corporation, Holcim Inc. e St. Mary's Cement Inc., entre outros. Metanol foi comprado da Fisher e foi usado da forma recebida, a menos que de outra forma estabelecido. Metanol anidro foi obtido de um sistema de purificação de solvente que incluiu uma coluna de alumina (Pure SoIv MD-5). Peneira molecular 4A foi comprada da Fisher e foi usada para desidratação de líquidos. Peneiras moleculares foram reativadas a 150°C em vácuo por 4-5 horas depois do uso inicial. Óleo de soja sem goma foi obtido de West Central Co-op (Iowa). Dois tipos de gordura de ave doméstica foram investigadas, uma da West Central Co-op (Iowa), denotada como PF(I) e a outra denotada por uma fazenda em Iowa, referida como PF(II). Cimento Portland foi Holcim, Tipo 1, Tipo GU. Água nanopura (18,1 MHz) foi obtida passando água destilada de laboratório através de um sistema de purificação de água pura de Barnstead E.

Exemplo 1. Transesterificação de óleo de soja por poeira de forno de cimento (CKD)

Um procedimento típico para a reação de transesterificação foi como se segue. Metanol (180 mL, 4,44 mol) foi adicionado a 0,3 g de catalisador de poeira de forno de cimento e a suspensão resultante foi agitada por 30-40 minutos em condições de refluxo para ativar o catalisador. Óleo de soja (6,9 g, 7,9 mmol) foi então adicionado à mistura da composição catalisadora e a reação foi agitada em condições de refluxo (~64,7°C) por 30 minutos. A porcentagem em peso de catalisador sólido para óleo foi 4,3 e a razão de volume de metanol para óleo foi 24. Alíquotas da amostra foram retiradas da mistura de reação em vários intervalos de tempo. As alíquotas foram analisadas por RMN ¹H em CDCl₃. Depois que a reação foi completa, a mistura de reação foi filtrada através de uma frita de vidro e rinsada com uma quantidade mínima de metanol. Análise de ICP-MS mostrou que a mistura de produto bruto (biodiesel, glicerina e metanol) continha cerca de 20-140 ppb de íons de cálcio. O produto final de biodiesel e glicerina foi isolado do

filtrado removendo qualquer metanol remanescente em pressão reduzida.

Determinação do rendimento:

A porcentagem de conversão de esterificação foi determinada por análise por RMN ¹H. Espectros de RMN foram obtidos em CDCl₃. A conversão foi calculada determinando a razão de hidrogênios de metíleno, posicionados a -2,3 ppm, para prótons de metila, posicionados a ~3,6 ppm. A medida em que a conversão acontece, os picos característicos (~3,7-4,2 ppm) da cadeia principal de triglicerídeo desaparece.

Para alcançar conversão essencialmente completa do óleo de soja a biodiesel e glicerol, catalisadores de CKD-5 e CKD-BP requereram tempos de reação somente de 30 minuto e 15 minuto, respectivamente (ver Figura 1). Entretanto, CKD-ESP não mostrou quase nenhuma reatividade nestas condições de reação.

Efetividade de ativação:

Catalisadores CKD foram agitados em metanol antes de adicionar as cargas de alimentação.

Os resultados mostraram que menos que 10 % de rendimento foram obtidos quando cargas de alimentação foram adicionadas simultaneamente com o catalisador CKD, enquanto que um rendimento de 100 % foi obtido quando os catalisadores foram ativados por agitação em metanol a 64,7°C por 30 minutos. Esta diferença observada na reatividade pode ser atribuída ao benefício de ter o catalisador sólido uniformemente suspenso em metanol, potencialmente para fornecer uma alta área de contato. A superfície dos CKDs também pode se beneficiar de ser ativada por primeira associação com metanol.

Exemplo 2. Efeitos da quantidade de metanol relativa

CKD-5 foi usado como o catalisador neste exemplo. Figura 2 ilustra o efeito da quantidade de metanol na reação de produção de biodiesel. Conforme mostrado na figura 2, o uso de maiores quantidades de metanol

resultou em uma reação mais rápida. A reação global foi completa em 30 minutos quando a razão molar de MeOH para óleo de soja (“SBO”) foi ajustada em 561. Entretanto, 1,25 horas e 3 horas foram requeridas para obter 100 % de conversão quando a razão molar $n_{\text{MeOH}}: n_{\text{SBO}}$ foi 93 e 37, respectivamente. A despeito de uma reação mais lenta com menores razões de metanol, a razão molar $n_{\text{MeOH}}: n_{\text{SBO}} = 37$ foi usada como um procedimento padrão para avaliar o potencial desta reação em condições altamente econômicas (por exemplo, menor carga de metanol).

2.1. Produção de biodiesel catalisada por CKD de óleo de soja:
 10 561 eq. de MeOH.

Poeira de forno de cimento (CKD-5) (0,3 g) foi adicionado a 180 mL de metanol e a mistura foi agitada a 65°C para uniformemente dispersar o catalisador. Depois da agitação por cerca de 30 minutos, 7,5 mL de óleo de soja foram introduzidos e a mistura de reação foi agitada a 65°C. A 15 conversão de óleo de soja a metil ésteres (biodiesel) foi completa em 30 minutos. A mistura de produto bruto foi filtrada através de um funil de frita de vidro e o filtrado contendo o produto foi evaporado em vácuo para remover metanol. O rendimento de metil ésteres (biodiesel) foi analisado por RMN ^1H .

2.2. CKD catalisa a produção de biodiesel de óleo de soja: 93
 20 eq. de MeOH.

Similar ao procedimento anterior, poeira de forno de cimento (CKD-5) (0,4 g) foi adicionado a 40 mL de metanol e a mistura foi agitada a 65°C. Depois de cerca de 40 minutos, 10 mL óleo de soja foram introduzidos e a reação foi agitada a 65°C. A reação alcançou 100 % de rendimento em 25 1,25 horas.

2.3. CKD catalisa a produção de biodiesel de óleo de soja: 37
 eq. de MeOH.

Poeira de forno de cimento (CKD-5) (0,8 g) foi agitada em 32 mL de metanol a 65°C por cerca de 40 minutos. Óleo de soja (20 mL) foi

introduzido e a mistura de reação foi agitada a 65°C. Observou-se que a reação de transesterificação foi completa em 3 horas.

Exemplo 3. Testes de reciclagem do catalisador de poeira de forno de cimento (CKD)

Uma importante vantagem de usar materiais heterogêneos como catalisadores é a capacidade de reciclar e reusar o catalisador sólido. A reciclagem do catalisador foi alcançada por simples filtração da mistura no final da reação. O catalisador recuperado foi usado novamente nas mesmas condições de reação sem nenhuma purificação. O catalisador CKD-BP pode ser reutilizado até 17 vezes para reação de transesterificação de óleo de soja (Figura 3). Consideravelmente, não houve perda significativa de atividade em cada reação sucessiva. Devido aos diferentes componentes químicos e microestrutura, CKD-5 pode ser reutilizado até 8 vezes para reações de transesterificação de óleo de soja nas mesmas condições. Em comparação com a reciclagem de outros catalisadores de óxido de metal sólido, os catalisadores de CKD mostraram uma estabilidade e reciclagem sem precedentes para síntese de biodiesel.

Para um exemplo típico, 1,2 g de poeira de forno de cimento (CKD-5) foi adicionado a 48 mL de metanol e a mistura foi agitada a 64,7°C. Depois de cerca de 40 minutos, 30 mL óleo de soja foram introduzidos e a reação alcançou 100 % de rendimento em 2,5 horas a 64,7°C. Amostras líquidas foram retiradas da mistura de reação em diferentes intervalos de tempo para monitorar a conversão. As alíquotas foram analisadas por RMN ¹H em CDCl₃. O catalisador sólido foi filtrado através de um funil de frita de vidro fino (tamanho de poro 4-5,5 nm) e então foi transferido de volta para o frasco de reação original. Mais 48 mL de metanol recém preparado foram recarregados no catalisador e a mistura metanol/catalisador foi pré-ativada por 40 minutos em temperatura de refluxo de metanol antes de adicionar 30 mL de óleo de soja. O segundo ciclo de reação acabou em 2 horas sem perder

nenhuma reatividade. O mesmo procedimento foi aplicado para cada ciclo de reação. Depois de 9 ciclos, a reação ficou um pouco mais lenta, o que pode ser devido à perda de algum catalisador na filtração e etapas de transferência em escala pequena destas reações.

5 **Exemplo 4. Desempenhos catalíticos do catalisador CKD em condições secas**

Neste experimento, metanol anidro e óleo de soja seco foram usados. O catalisador foi usado sem nenhuma purificação. Metanol anidro foi obtido de um sistema de purificação de solvente que incluiu uma coluna de alumina (Pure SoIv MD-5). Óleo de soja foi seco por contato com peneira molecular 4A por 8- 12 horas. O sistema de reação foi purgado de ar passando uma corrente de gás nitrogênio através do sistema e o sistema foi então fechado durante a reação para isolar da umidade.

Um procedimento típico foi como se segue: 0,4 g de poeira de forno de cimento (CKD-BP) foi adicionado a 16 mL de metanol anidro. A mistura foi agitada a 64,7°C por 40 minutos. O óleo de soja pré-seco (10 mL) foi introduzido na mistura catalisador- metanol. A razão molar de MeOH e óleo de soja foi igual a 37 e a razão de volume foi 1,6. Depois da agitação a 64,7°C por 1 hora, observou-se que o óleo de soja foi completamente convertido aos metil ésteres (biodiesel). Depois da reação, a mistura de produto bruto foi filtrada através de um funil de frita de vidro fino (tamanho de poro 4-5,5 nm) e o filtrado contendo o produto foi evaporado em vácuo para remover metanol. Os produtos líquidos foram adicionados a um funil de separação para separar o metil éster e o subproduto glicerol. O rendimento de metil ésteres foi analisado por RMN ¹H.

O emprego das condições secas demonstrou que a reação pode ser corrida com quantidades significativamente menores de metanol. Por exemplo, a reação pode correr somente com 12 molar de equivalentes de metanol. 0,4 g de poeira de forno de cimento (CKD) foi adicionado a 5 mL de metanol anidro. A mistura foi agitada a 64,7°C por 40 minutos. O óleo de soja

pré-seco (10 mL) foi introduzido na mistura de catalisador metanol, onde a razão molar de MeOH e óleo de soja foi 12 e razão de volume foi 0,5. A reação requereu somente cerca de 1,5 hora para alcançar a conversão completa. O rendimento de metil ésteres foi analisado e confirmado por RMN ¹H. Os resultados são sumarizados na tabela 1.

Tabela 1. Desempenho catalítico do catalisador de poeira de forno de cimento (CKD-BP) em condições secas com várias quantidades de metanol.

Matéria-prima	% de catalisador	Razão molar de metanol para óleo	Razão de volume de metanol para óleo	Condição de reação (T/P)	Tempo para conversão completa (horas)
Óleo de soja	4,3%	37	1,6	64,7 °C/1atm	1
	4,3%	12	0,5	64,7 °C /1atm	1,5
	4,3%	6	0,25	64,7 °C/1atm	3 (~95%)

Exemplo 5. Efeitos da temperatura e pressão na produção de biodiesel de óleo de soja usando CKD como um catalisador

Reações de alta temperatura/pressão foram realizadas em um reator de autoclave de bancada Parr série 4560 Mini de 100 mL. O reator foi magneticamente agitado. A pressão elevada foi um resultado da pressão de vapor do metanol na temperatura de reação.

Demonstrou-se que as cinéticas da reação foram significativamente melhoradas aumentando a temperatura e pressão. Em uma reação típica, 0,4 g de poeira de forno de cimento (CKD) foi misturado com 5 mL de metanol anidro em um reator de autoclave a 64,7°C por 40 minutos. Óleo de soja seco (10 mL) foi introduzido na mistura catalisador/metanol.

Observou-se que a conversão completa de óleo de soja a biodiesel foi completa em 30 minutos a 120°C e 90 psi (0,62 MPa). Depois de resfriar o reator, a mistura de produto bruto foi filtrada através de um funil de frita de vidro fino (tamanho de poro 4-5,5 nm) e o filtrado contendo o produto foi

evaporado em vácuo para remover metanol. A conversão quantitativa de óleo de soja a metil ésteres foi confirmada por RMN ¹H.

Exemplo 6. Esterificação de gordura de ave doméstica usando catalisador CKD em condições secas

Metanol seco (30 mL, 0,74 mol) foi adicionado ao catalisador CKD-BP (0,2 g) e peneira molecular 4A (8 g) e a solução resultante foi agitada por 30 minutos a 50°C antes de adicionar gordura de ave doméstica seca PF(I) (1 mL). Nesta reação, a porcentagem em peso de catalisador sólido para óleo foi 22 e a razão de volume de metanol para óleo foi 30. Peneira molecular 4A adsorveu H₂O que foi produzido na reação. A mistura de reação foi filtrada através de uma frita de vidro e rinsada com uma quantidade mínima de metanol. O produto final foi isolado do filtrado evaporando metanol em vácuo. Medições de RMN ¹H mostraram que a reação foi completa em 10 horas.

Exemplo 7. Produção de biodiesel catalisada por CKD a partir de ácido graxo livre (FFA) contendo cargas de alimentação de óleo em temperatura e pressão elevadas

Todas as reações foram realizadas em um reator de autoclave de bancada Parr série 4560 Mini de 100 mL. O reator foi magneticamente agitado. A pressão foi um resultado da pressão de vapor de metanol na temperatura de reação. As cargas de alimentação investigadas foram 15 % em peso de óleo de soja contendo ácido oléico (cerca de 13 % em peso de ácido por titulação), gordura de ave doméstica (PF(I) e PF(II)) e óleo de cozinha usado. Óleo de soja contendo ácido oléico foi obtido simplesmente dissolvendo 15 g de ácido oléico em 85 g de óleo de soja. A mistura foi então seca por peneira molecular 4 A por 8-12 horas. 0,6 g de poeira de forno de cimento (CKD) e 15 mL de metanol anidro foram adicionados a um reator de autoclave e preativado a 64,7°C por 40 minutos. Óleo de soja contendo ácido oléico seco (15 mL) foi introduzido e a reação foi realizada a 130°C em um

sistema fechado. A pressão alcançou cerca de 100 psi (0,68 MPa). Observou-se que a reação foi completa em 2,5 horas. Depois de resfriar o reator, a mistura de produto bruto foi filtrada através de um funil de frita de vidro fino (tamanho de poro 4-5,5) e o filtrado contendo o produto foi evaporado em 5 vácuo para remover metanol. O rendimento de metil ésteres foi analisado e conversão completa foi confirmada por RMN ^1H . Gordura de ave doméstica (PF(I)) foi usada depois da secagem por peneira molecular 4A.

Gordura de ave doméstica PF(II) foi filtrada primeiramente para remover partículas sólidas e então aquecida a 90°C em vácuo para 10 reduzir o teor de água. A porção líquida foi ainda seca por peneira molecular 4 A durante toda a noite. Para um experimento típico, 0,6 g de poeira de forno de cimento (CKD-BP) e 15 mL de metanol anidro foram adicionados a um reator de autoclave e preativado a 64,7°C por 40 minutos. Gordura de ave doméstica seca (15 mL) foi introduzida e a reação foi realizada a 130°C em 15 um sistema fechado. A pressão alcançou cerca de 100 psi (0,68 MPa) durante a reação. Observou-se que a reação foi completa em 2,5 horas. Depois de resfriar o reator, a mistura de produto bruto foi filtrada através de um funil de frita de vidro fino (tamanho de poro 4-5,5 nm) e o filtrado contendo o produto foi evaporado em vácuo para remover metanol em excesso. O rendimento de 20 metil ésteres foi analisado e conversão completa foi confirmada por RMN ^1H .

Óleo de cozinha usado foi obtido de um restaurante local. O óleo de cozinha incluiu canola óleo de fritura profunda com cerca de 0,2 % de ácidos graxos livres (FFA) e cerca de 5 % de impurezas de proteína. O óleo foi seco por peneira molecular 4 A por 8-12 horas. 0,4 g de poeira de forno de 25 cimento (CKD) e 5 mL de metanol anidro foram adicionados a um reator de autoclave e preativado a 64,7°C por 40 minutos. Óleo de cozinha usado seco (10 mL) foi introduzido e a reação foi realizada a 120°C em um sistema fechado. A pressão alcançou cerca de 90 psi (0,62 MPa) durante a reação. Observou-se que a reação foi completa em 35 minutos. Depois de resfriar o

reator, a mistura de produto bruto foi filtrada através de um funil de frita de vidro fino (tamanho de poro 4-5,5 nm) e o filtrado contendo o produto foi evaporado em vácuo para remover metanol. O rendimento de metil ésteres foi analisado e conversão completa foi confirmada por RMN ¹H. Os resultados
5 são sumarizados na tabela 2.

Tabela 2. Sumário do resultado da produção de biodiesel das cargas de alimentação investigadas.

Matéria-prima	% de catalisador	Razão de volume de metanol para óleo (razão molar)	Condição de reação (T/P)	Tempo para conversão completa
Óleo de soja	4.3%	0.5 (12)	120 °C/90 psi	30 min
15 % em peso de ácido oléico em óleo de soja	4.3%	1 (24)	130 °C/100 psi	2.5 h
Gordura de ave doméstica PF(I)	4.3%	1 (24)	130 °C/100 psi	2.5 h
Gordura de ave doméstica PF(II)	4.3%	1 (24)	130 °C/100 psi	2.5 h
Óleo de cozinha usado	4.3%	0.5 (12)	120 °C/90 psi	35 min

Exemplo 8. Reações de esterificação de gordura de ave doméstica por meio de uma abordagem de 3 etapas: Aditivos de catalisador de ácido e base combinados

Um problema de usar CKD para a conversão de gordura de ave doméstica a metil ésteres de ácido graxo (FAMEs) deriva de característica altamente básica de CKD. CKD pode ser neutralizada e desativada pelos ácidos graxos livres (FFAs) na gordura de ave doméstica e
10 outras cargas de alimentação contendo FFA por um processo denominado saponificação (formação de sabão). Também, água produzida pela saponificação pode hidrolisar o catalisador CKD. Para contornar estes problemas, uma abordagem inédita foi desenvolvida para eficiente e economicamente converter gordura de ave doméstica a metil ésteres usando

uma combinação de catalisadores, incluindo catalisadores ácidos sólidos e CKDs. O uso de Al-MCM é aqui descrito como um exemplo do catalisador ácido, entretanto esta aplicação não é limitada ao Al-MCM. Outros catalisadores ácidos sólidos que podem ser empregados incluem zeólitos, 5 resinas Nafion ácidas, SBA funcionalizado sulfônico SBA ou materiais MCM e similares.

Um material óxido misto de ácido de silicato de alumínio mesoporoso (Al-MCM) foi aplicado à gordura de ave doméstica para remover FFAs. Água foi removida adicionando peneira molecular 4A no sistema. CKD foi então adicionado para catalisar a produção de biodiesel. O 10 seguinte é um procedimento experimental típico Al-MCM (0,1 g) e gordura de ave doméstica (1 g) foram adicionados a 10 mL de metanol e reagiram por 4 horas a 65°C. Peneira molecular 4A foi então adicionada ao filtrado durante toda a noite para remover água. A mistura foi então vertida em 0,1 g de CKD-BP previamente ativado em 3 mL de metanol. Observou-se que a reação foi 15 completa em 1 hora a 65°C.

Exemplo 9. Cimento Portland como um catalisador de transesterificação

Em virtude da composição química de cimento Portland ser similar ao das poeiras de forno, o desempenho catalítico de cimento Portland 20 foi avaliado seguindo um procedimento experimental similar aos procedimentos salientados anteriormente. O frasco de reação foi carregado com 0,3 g de cimento Portland e 180 mL de metanol e esta mistura agitou naturalmente por 30 minutos para criar uma suspensão uniforme. Óleo de soja (7,5 mL) foi adicionado e a mistura de reação foi agitada em refluxo por 24 25 horas para disponibilizar a conversão completa. Em condições secas onde metanol anidro foi aplicado e óleo de soja foi seco por peneira molecular 4A durante toda a noite, esta reação foi completa em 40 minutos. O cimento Portland pode ser filtrado e reciclado em 2-3 ciclos de reação adicionais antes de perder atividade catalítica substancial.

Exemplo 10. Transesterificação de óleo de soja por poeira de forno de cal (LKD)

Metanol (120 mL, 2,96 mol) foi adicionado a 0,2 g de poeira de forno de cal e a suspensão resultante foi agitada por 30 minutos a 64,7°C para fornecer a composição catalisadora ativada. Óleo de soja (4,6 g, 5,28 mmol) foi então adicionado à composição catalisadora e a mistura de reação foi agitada em condições de refluxo por 30 minutos. A porcentagem em peso de catalisador sólido para óleo foi 4,3 e a razão de volume de metanol para óleo foi 24. Análise do produto mostrou 90 % de conversão somente depois de 16 minutos. A conversão de óleo de soja para metil ésteres de ácido graxo (FAME) foi completa em 30 minutos.

Exemplo 11. Análise estrutural de CKD

Análise de adsorção de nitrogênio:

A área de superfície dos materiais CKD foi determinada por análise de superfície de adsorção-dessorção de nitrogênio. Os resultados mostram que amostras de CKD têm áreas de superfície baixas (cerca de $2\text{-}3 \text{ m}^2\text{-g}^{-1}$).

Microscopia eletrônica

Microscopia de varredura de elétron (SEM) foi realizada nos catalisadores CKD para determinar a morfologia e para analisar a estrutura dos poros dos catalisadores. O espectro SEM, Figura 4, estabelece que CKD-5 e CKD-BP têm diferentes morfologias. CKD-5 tem uma estrutura amorfa com maior tamanho de partícula, enquanto que amostra de CKD-BPs apresentaram morfologias mais ordenadas, esférica e partículas finas.

Exemplo 12. Dados analíticos de CKD

Classificação das amostras de CKD

A composição e mineralogia de CKD depende das cargas de alimentação usadas, do tipo de forno usado na produção de cimento e práticas da fábrica individuais, tais como temperaturas de operação, tipos de combustível, sistemas de coleta de pó e similares. CKD tipicamente contém

calcita, cal, quartzo, cloretos álcalis e sulfatos. Três CKDs (denotados como CKD-BP, CKD-ESP e CKD-5) foram analisados como se segue.

Para analisar a composição química e a composição mineralógica das amostras de CKD, dois diferentes métodos espectroscópicos foram empregados. Espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) foi usada para determinar a presença e a quantidade dos elementos individuais nas amostras de CKD. Em um experimento típico, uma técnica de fusão padrão foi aplicada para dissolver ou decompor amostras sólidas usando um fluxo para render um vidro homogêneo. Este processo eliminou a não homogeneidade de diferentes tamanhos de partícula e efeitos mineralógicos. Em seguida, espectro de difração de raios X (XRD) destes materiais foram obtidos para identificar sua composição de fase.

As diferenças na composição química de 63 diferentes amostras de CKD recém produzidas foram examinadas e reportadas na literatura (Engineering Geology 2006, 85, 165). As faixas percentuais de diferentes elementos químicos são representadas na forma dos óxidos correspondentes e os resultados são sumarizados na tabela 3. Entre estes CKDs, 58 amostras foram obtidas de diferentes fábricas de cimento localizadas nos Estados Unidos. Os diferentes óxidos salientados na tabela 3 foram gerados da oxidação das amostras de CKD recém preparadas.

Tabela 3. Composições químicas da poeira de forno de cimento

	Média (% em peso)	Máximo (% em peso)	Mínimo (% em peso)
SiO₂	15,05	34,30	2,16
Al₂O₃	4,43	10,5	1,09
Fe₂O₃	2,23	6,00	0,24
CaO	43,99	61,28	19,40
Na₂O	0,69	6,25	0,00
K₂O	4,00	15,30	0,11
MgO	1,64	3,50	0,54
SO₃	6,02	17,4	0,02
LOI	21,57	42,39	4,2
CaO Livre	6,75	27,18	0,00
Álcali total	3,32	11,42	0,14
TRO	21,49	56,08	1,86

LOI: perda na ignição

$$\text{TRO: teor de óxido reativo total} = [\text{CaO} + \text{MgO} - \text{LOI}] - [\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}]$$

$$\text{Álcali total} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}$$

5 Análise elementar e análise de difração em pó para raio-X de amostras de CKD

Os resultados da análise química dos cimentos são comumente expressos em termos de componentes de óxido. A tabela 4 mostra as composições químicas de três catalisadores CKD (CKD-BP, CKD-5 e CKD-ESP) que foram investigados para várias transesterificações de óleos a biodiesel.

Tabela 4. Análise de XRF de CKD-BP, CKD-5 e CKD-ESP (% em peso)

	CKD-BP	CKD-5	CKD-ESP
SiO₂	12,3	11,5	8,1
Al₂O₃	3,9	4,4	3,7
Fe₂O₃	1,6	2,0	1,2
CaO	53,4	56,0	44,1
Na₂O	1,0	1,0	0,2
K₂O	7,1	5,9	0,4
MgO	1,5	1,3	1,0
SO₃	15,5	16,7	2,4
LOI	3,4	6,0	38,9

Análises de difração em pó para raio-X (XRD) de amostras de CKD são apresentadas na figura 5(a). As fases principais identificadas em CKD incluem óxido de cálcio (CaO), calcita (CaCO₃), anidrita (CaSO₄) e quartzo (SiO₂), que também são apresentados na figura 5(a). Comparado ao CKD-5, CKD-BP apresentou somente três picos de difração principais por volta de 32°, 38° e 53° (2θ), que são designados como óxido de cálcio. Assim, CKD-BP tem maior quantidade de CaO que CKD-5 e CKD-ESP. A partir do estudo de reatividade, observou-se que CKDs com reatividade catalítica favorável inclui os que contêm maiores quantidades de CaO (cal livre), da forma determinada por análise de XRD. Por exemplo, CKDs com mais que cerca de 45 % em peso, ou mais que cerca de 50 % em peso,

fornecem mais conversão e mais rápida a produtos em uma reação de esterificação ou transesterificação.

Com base nesta observação, CaO parece ser um componente significativo, isto é, pelo menos em parte responsável pela alta reatividade catalítica de sistemas de catalisador CKD. Esta observação é ainda confirmada pela baixa reatividade catalítica do material CKD-ESP, que contém na maioria CaCO₃ (calcita) e pouco ou nenhum cal livre (CaO).

Conforme mostrado na figura 5(b), os picos de CaO característicos de CKDs desaparecem depois da reação de transesterificação, o que sugere que as espécies ativas principais sejam, de fato, CaO. Os padrões de XRD diferentes também indicaram duas composições químicas diferentes destas amostras de CKD obtidas de diferentes companhias de cimento. Os resultados mostram que o CKD-BP tem um perfil cinético mais rápido que CKD-5. Tabela 5 mostra os resultados da composição química calcinada de vários CKDs e cimento Portland comum (cimento tipo I).

Tabela 5. Comparaçao de composições de óxido de CKD calcinado e cimento Portland

	CKD-BP	CKD-5	CKD-ESP	Cimento Portland
SiO ₂	12,3	11,5	8,1	20,4
Al ₂ O ₃	3,9	4,4	3,7	5,2
Fe ₂ O ₃	1,6	2,0	1,2	3,6
CaO	53,4	56,0	44,1	64,3
Na ₂ O	1,0	1,0	0,2	0,1
K ₂ O	7,1	5,9	0,4	0,6
MgO	1,5	1,3	1,0	1,1
SO ₃	15,5	16,7	2,4	2,6
LOI	3,4	6,0	38,9	1,1

Desta forma, demonstrou-se que poeiras de forno de cimento (CKDs) podem servir como eficientes catalisadores para a conversão de óleos orgânicos a biodiesel. Combinados com outros catalisadores ácidos e peneiras moleculares, CKDs podem ser usados como catalisadores para converter cargas de alimentação de óleo contendo alto teor de FFA ao metil ésteres de biodiesel desejado. Os catalisadores CKD podem ser facilmente reciclados e

reutilizados sem purificação. Além disso, CKDs são considerados materiais de resíduo e acredita-se que a utilização destes catalisadores sólidos para produção de biodiesel são ordens de magnitude mais econômicas que os métodos da tecnologia atual.

5 **Exemplo 13. Tentativa de transesterificação de óleo de soja por poeira de forno de cimento não ativo (CKD-ESP)**

Metanol (180 mL, 4,44 mol) foi adicionado a 0,3 g de poeira de forno de cimento (CKD-ESP). A mistura foi agitada por 30 minutos a 64,7°C para dispersar as partículas de CKD-ESP sólidas. Óleo de soja (6,9 g, 10 7,9 mmol) foi então adicionado à solução metanólica de CKD-ESP. A mistura de reação foi agitada em metanol em refluxo (64,7°C) por 30 minutos. A porcentagem em peso de catalisador sólido para óleo foi 4,3 e a razão de volume de metanol para óleo foi 24. Alíquotas da amostra foram retiradas da mistura de reação em vários intervalos de tempo para monitorar o progresso 15 da reação. A conversão de óleo de soja a FAME foi analisada por RMN ^1H em CDCl_3 . Durante o período de reação de 6 horas, nenhum FAME foi encontrado na reação de transesterificação usando CKD-ESP como catalisador. A figura 6 mostra que CKD-ESP não tem picos de óxido de cálcio fortes da forma determinada por análise de XRD.

20 **Exemplo 14. Transesterificação de óleo de soja por cinza volante**

Cinza volante de classe-F (0,3 g) foi suspensa em 180 mL de metanol (4,44 mol) por 30 minutos a 64,7°C. Óleo de soja (6,9 g, 7,9 mmol) foi então adicionado à suspensão anterior e a reação foi realizada em metanol em refluxo (64,7°C) por 3 horas. A porcentagem em peso de catalisador 25 sólido para óleo foi 4,3 e a razão de volume de metanol para óleo foi 24. Alíquotas da amostra foram retiradas da mistura de reação em vários intervalos de tempo para monitorar o progresso da reação. A conversão de óleo de soja a FAME foi analisada por RMN ^1H em CDCl_3 . Nenhum produto foi detectado em um tempo de reação de três horas. A figura 6 mostra que a

cinza volante não tem picos de óxido de cálcio fortes da forma determinada por análise de XRD.

Exemplo 15. Atividade catalítica de LKD e cimento Portland

Demonstrou-se que poeiras de forno de cal têm atividade catalítica similar à poeira de forno de cimentos, tal como CKD-5, em condições apropriadas, por exemplo, quando ativado por um álcool, tal como metanol. Adicionalmente, descobriu-se que cimento Portland pode ser usado como um catalisador quando empregado em condições sem umidade. Ativando o cimento Portland com um álcool e realizando a catálise em condições sem umidade, a atividade catalítica do cimento Portland é significativamente melhor em condições não ativadas e/ou em condições quando umidade está presente. Em condições ativadas por álcool e sem umidade, cimento Portland mostra atividade catalítica e reciclagem similar aos CKDs. Entretanto, poeiras de forno são mais econômicas e robustas que cimento Portland devido ao maior custo e sensibilidade à umidade do cimento Portland.

Exemplo 16. Transesterificação de óleo de soja por poeira de forno de cal (LKD)

Transesterificação de óleo de soja por LKD. Uma reação típica para a transesterificação de óleo de soja com metanol usando LKD como catalisador foi realizada em um reator PPI de 8 litros em batelada equipado com um controlador de temperatura e um agitador. O reator foi primeiramente carregado com óleo de soja (2 L) e aquecido a 160 graus F (cerca de 71°C) com agitação. Nesse ínterim, 80 g de poeira de forno de cal foram ativadas em 0,5 L de metanol por 30 minutos a temperatura ambiente. A razão molar de metanol para óleo foi 6 e a carga do catalisador foi 4,3 % em peso com relação ao peso do óleo. Depois da ativação, a mistura do catalisador e metanol foi adicionada ao reator e a reação foi realizada a 160 graus F com a mesma velocidade de agitação. Alíquotas da amostra foram

retiradas do reator em vários intervalos de tempo e foram analisadas por RMN ^1H em CDCl_3 . A reação alcançou 98 % de conversão em 90 minutos.

5 *Transesterificação de óleo de soja por LKD em temperaturas menores.* A reação foi realizada a 140, 150 e 160 graus F para avaliar a influência da temperatura de reação. Nestes experimentos, a razão molar de metanol para óleo foi fixa a 6 e a porcentagem em peso de catalisador para óleo foi 4,3. Conforme esperado, as cinéticas de reação aumentaram com temperatura. Por exemplo, as conversões a 140 e 150 graus F foram 96 % em 2 horas e 98 % em 1,5 hora, respectivamente.

10 *Transesterificação de óleo de soja por LKD com maior carga de catalisador.* Neste exemplo, 160 g de poeira de forno de cal (8,7 % em peso de carga de catalisador para óleo) foram ativados em 0,5 L de metanol por 30 minutos a temperatura ambiente (cerca de 23°C). Dois litros de óleo de soja foram aquecidos a 150 graus F (cerca de 65°C) no reator durante a ativação do catalisador. A mistura de catalisador e metanol foi então carregada no reator e a reação correu a cerca de 150 graus F com agitação. Os resultados mostraram que reação alcançou 94 % de conversão em 1 hora e 96 % em 1,5 horas.

20 *Transesterificação de óleo de soja por LKD com maior razão molar de metanol para óleo.* Neste exemplo, 160 g de poeira de forno de cal foram ativados em 1 L de metanol por 30 minutos a temperatura ambiente. Dois litros de óleo de soja foram aquecidos a 160 graus F no reator durante a ativação do catalisador. A razão molar de metanol para óleo foi ajustada para 12. Depois da ativação do catalisador, a mistura do catalisador e metanol foi carregada no reator e a reação correu em 160 graus F com agitação. A reação alcançou 95 % de conversão em 90 minutos.

25 *Transesterificação de óleo de soja por diferentes amostras de LKD que contém várias quantidades de Ca.* Duas amostras, LKD-18 e LKD-65, continham cerca de 18 % de Ca e 65 % de Ca a partir de sua análise

química, respectivamente. As reações foram realizadas nas seguintes condições: 80 g de catalisador (4,3 % em peso) foram ativados em 0,5 L de metanol (razão molar de metanol para óleo foi 0,25) por 30 minutos a temperatura ambiente. Depois da ativação, a mistura de catalisador e metanol 5 foi adicionada ao reator e a reação foi realizada a 140 graus F (cerca de 60°C) por 2 horas. Observou-se que ambas as reações forneceram conversões maiores que 96 % em 2 horas.

10 *Estudo do ciclo de vida de LKD para transesterificação de óleo de soja.* A reciclagem do catalisador foi alcançada por simples filtração da mistura do produto no final da reação. O catalisador recuperado 15 foi usado novamente nas mesmas condições de reação sem nenhuma purificação. O catalisador LKD pode ser reutilizado por pelo menos 15 vezes sem observar perda significativa de reatividade (Figura 7). O estudo de ciclo de vida do catalisador foi realizado como se segue. O reator foi 20 primeiramente carregado com óleo de soja (2 L) e aquecido a 160 graus F com agitação. Ao mesmo tempo, 160 g de poeira de forno de cal foram ativados em 1 L de metanol por 30 minutos a temperatura ambiente. Depois da ativação, a mistura de catalisador e metanol foi adicionada ao reator e a reação foi realizada a 160 graus F com a mesma velocidade de agitação. De 25 maneira a monitorar as cinéticas, alíquotas da amostra foram tomadas do reator em vários intervalos de tempo e analisadas por RMN ¹H em CDCl₃. Ao final de cada reação, os produtos foram descarregados do reator e o catalisador foi isolado por meio de filtração e reutilizado para o ciclo seguinte sem purificação.

25 *Composição química de LKD.* Similar às partículas de CKD, partículas de LKD podem ter variações na sua composição química, dependendo da amostra. A composição química para duas amostras é fornecida na tabela 6 a seguir.

Tabela 6. Composição química de duas amostras de poeira de forno de cal.

	LKD-1 (% em p.)	LKD-2 (% em p.)
Cal livre (CaO livre)	12,1	29,8
CaCO₃	38,3	39,8
MgO	18,9	1,9
Al₂O₃	1,2	4,4
Fe₂O₃	0,8	25
SiO₂	1,7	7,3
SO₃	2,3	2,8
LOI	22,2	18,1

LOI: perda na ignição

Gráficos de XRD em pó de amostras de LKD são ilustrados na figura 8, que compara os gráficos de XRD em pó de LKD-I, LKD-2 e LKD-3 a CaO e CaCO₃. As amostras de LKD forneceram padrões de XRD similares, cada um mostrando picos de CaO e CaCO₃ característicos, indicando que os componentes principais de LKD são CaO e CaCO₃. A figura 9 ilustra fotografias microscópicas de varredura de elétron (SEM) de uma amostra de LKD (LKD-2) em duas resoluções diferentes.

Todos os pedidos de patente, patentes e documentos de patente estão incorporados aqui pela referência, como se individualmente incorporados pela referência. A invenção foi descrita com referência às várias modalidades e técnicas específicas e preferidas. Entretanto, deve-se entender que muitas variações e modificações podem ser feitas, permanecendo ainda no espírito e escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema catalisador de esterificação ou transesterificação reciclável, caracterizado pelo fato de compreender poeira de forno de cimento ou poeira de forno de cal, e um alanol(C_1-C_5), em que a poeira de forno pré-ativada contém cerca de 10 % em massa a cerca de 65% em massa de átomos de cálcio, a poeira de forno pré-ativada contém pelo menos 14% em peso de óxido de cálcio, e a área de superfície da poeira de forno pré-ativada é cerca de $0,05\ m^2$ por grama a cerca de $10\ m^2$ por grama, e em que a poeira de forno foi ativada pelo contato com o alanol(C_1-C_5) em uma temperatura de cerca de $30^{\circ}C$ a cerca de $100^{\circ}C$.
2. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a poeira de forno compreende um ou mais de calcita ($CaCO_3$), anidrita ($CaSO_4$), sódio, potássio, magnésio, ou quartzo (SiO_2).
- 15 3. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente um ácido sólido, uma peneira molecular, ou ambos.
4. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o ácido compreende silicato de alumínio mesoporoso ácido misturado com partículas de óxido.
- 20 5. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o alanol(C_1-C_5) é metanol ou etanol.
6. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a área de superfície da poeira de forno pré-ativada é cerca de $0,1\ m^2$ por grama a cerca de $5\ m^2$ por grama.
- 25 7. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente um ácido graxo ou um éster.
8. Método para preparar um alquil(C_1-C_5)éster de ácido graxo,

caracterizado pelo fato de que compreende colocar um óleo vegetal ou animal contendo glicerídeo em contato com uma quantidade eficaz de uma poeira de forno de cimento ou de uma poeira de forno de cal, em que a poeira de forno pré-ativada contem cerca de 10 % em massa a cerca de 65% em massa de átomos de cálcio, a poeira de forno pré-ativada contém pelo menos 14% em peso de óxido de cálcio, e a área de superfície da poeira de forno pré-ativada é cerca de 0,05 m² por grama a cerca de 10 m² por grama, e um álcool(C₁-C₅) para fornecer uma mistura de reação em condições, de maneira tal que a poeira de forno catalise a formação de um alquil(C₁-C₅)éster de ácido graxo derivado de óleo vegetal, ou derivado de óleo animal, e glicerol.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a razão molar do álcool(C₁-C₅) para o óleo vegetal ou animal contendo glicerídeo é cerca de 600:1 a cerca de 3:1.

10. Método de acordo com a reivindicação 8 ou 9, 15 caracterizado pelo fato de que o álcool(C₁-C₅) é metanol ou etanol.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que a poeira de forno é recuperada e reutilizada em um método subsequente para preparar um alquil(C₁-C₅)éster de ácido graxo.

20 12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizado pelo fato de que a porção de ácido graxo do óleo vegetal ou animal contendo glicerídeo compreende uma cadeia de alquila C₁₀-C₂₄ opcionalmente insaturada, e em que a cadeia de alquila C₁₀-C₂₄ opcionalmente compreende 1, 2, 3, ou 4 sítios de insaturação, epoxidação, hidroxilação, ou 25 uma combinação dos mesmos.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 12, caracterizado pelo fato de que a formação do éster é realizada sem solvente adicionado a não ser o álcool(C₁-C₅).

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8

a 13, caracterizado pelo fato de que a formação do alquil(C₁-C₅)éster de ácido graxo derivado de óleo vegetal ou derivado de óleo animal é realizada acima de cerca de 40°C e opcionalmente em uma pressão maior que 1 atmosfera.

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8
5 a 14, caracterizado pelo fato de que a poeira de forno pré-ativada ou poeira de forno ativada está presente em pelo menos cerca de 0,5 % em peso com relação ao peso do óleo vegetal ou animal contendo glicerídeo.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8
a 15, caracterizado pelo fato de que a poeira de forno pré-ativada e o
10 álcool(C₁-C₅) são colocados em contato antes de contatar a poeira de forno e o álcool(C₁-C₅) com o ácido graxo derivado de óleo vegetal ou derivado de óleo animal.

17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado
pelo fato de que a poeira de forno pré-ativada e o álcool(C₁-C₅) são aquecidos
15 antes do contato com o ácido graxo derivado de óleo vegetal ou derivado de óleo animal.

18. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado
pelo fato de que o óleo animal contendo glicerídeo compreende ácidos graxos
livres e opcionalmente água e o método compreende adicionalmente:
20

imobilizar os ácidos graxos livres em um ácido sólido;
opcionalmente secar o óleo animal colocando o óleo animal
em contato com uma peneira molecular; e
opcionalmente separar a peneira molecular e os ácidos graxos
livres imobilizados a partir do óleo animal contendo glicerídeo antes do
25 contato do óleo animal contendo glicerídeo com a poeira de forno.

19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8
a 18, caracterizado pelo fato de que o produto alquil(C₁-C₅)éster de ácido
graxo compreende cerca de 50 ppm a cerca de 1.000 ppm de átomos de
cálcio.

20. Método para preparar um alquil(C₁-C₅)éster de ácido graxo a partir de uma carga de alimentação que compreende um ou mais ácidos graxos e opcionalmente um ou mais glicerol ésteres de ácido graxo, caracterizado pelo fato de que compreende: combinar a carga de alimentação, 5 o sistema catalisador como definido na reivindicação 1, um ácido, e partículas da peneira molecular, em condições em que a poeira de forno catalisa a formação de alquil ésteres (C₁-C₅) de ácido graxo e glicerol quando um glicerol éster de ácido graxo está presente.

21. Método para preparar metil ésteres de ácido graxo a partir 10 de uma carga de alimentação que compreende um ou mais ácidos graxos e opcionalmente um ou mais glicerol ésteres de ácido graxo, caracterizado pelo fato de que compreende:

15 preparar uma suspensão que compreende poeira de forno de cimento ou poeira de forno de cal, metanol e partículas da peneira molecular, em que a poeira de forno pré-ativada contém cerca de 10 % em massa a cerca de 65% em massa de átomos de cálcio, a poeira de forno pré-ativada contém pelo menos 14% em peso de óxido de cálcio, e a área de superfície da poeira de forno pré-ativada é cerca de 0,05 m² por grama a cerca de 10 m² por grama;

20 aquecer a suspensão a acima de cerca de 40°C; combinar a suspensão com a carga de alimentação para fornecer uma mistura de reação; aquecer a mistura de reação para fornecer os metil ésteres de ácido graxo; e

25 separar os metil ésteres de ácido graxo da mistura de reação.

22. Método para preparar metil ésteres de ácido graxo a partir de uma carga de alimentação que compreende gordura de ave doméstica, caracterizado pelo fato de que compreende:

combinar gordura de ave doméstica compreendendo ácidos

graxos livres com um ácido sólido, de maneira a imobilizar ácidos graxos livres no ácido sólido;

combinar a gordura de ave doméstica com partículas da peneira molecular para fornecer gordura de ave doméstica seca;

5 optionalmente filtrar o ácido sólido e ácidos graxos livres imobilizados da gordura de ave doméstica e optionalmente filtrar as partículas da peneira molecular da gordura de ave doméstica seca;

10 combinar a gordura de ave doméstica com o sistema catalisador como definido na reivindicação 1, em que o sistema catalisador compreende metanol, para fornecer uma mistura de reação;

aquecer a mistura de reação a acima de cerca de 40°C para fornecer os metil ésteres de ácido graxo; e

separar os metil ésteres de ácido graxo da mistura de reação.

23. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado 15 pelo fato de que a suspensão de poeira de forno e metanol compreende cerca de 0,1 % em peso a cerca de 25 % em peso de poeira de forno pré-ativada ou poeira de forno ativada, com relação ao peso da gordura de ave doméstica seca.

24. Método para produzir soiato de metila, caracterizado pelo 20 fato de que compreende: colocar em contato óleo de soja, metanol e uma quantidade eficaz de poeira de forno de cimento ou de poeira de forno de cal, em que a poeira de forno pré-ativada contém cerca de 10 % em massa a cerca de 65% em massa de átomos de cálcio, a poeira de forno pré-ativada contém pelo menos 14% em peso de óxido de cálcio, e a área de superfície da poeira 25 de forno pré-ativada é cerca de 0,05 m² por grama a cerca de 10 m² por grama, sob condições em que a poeira de forno catalisa a formação de glicerol e o soiato de metila.

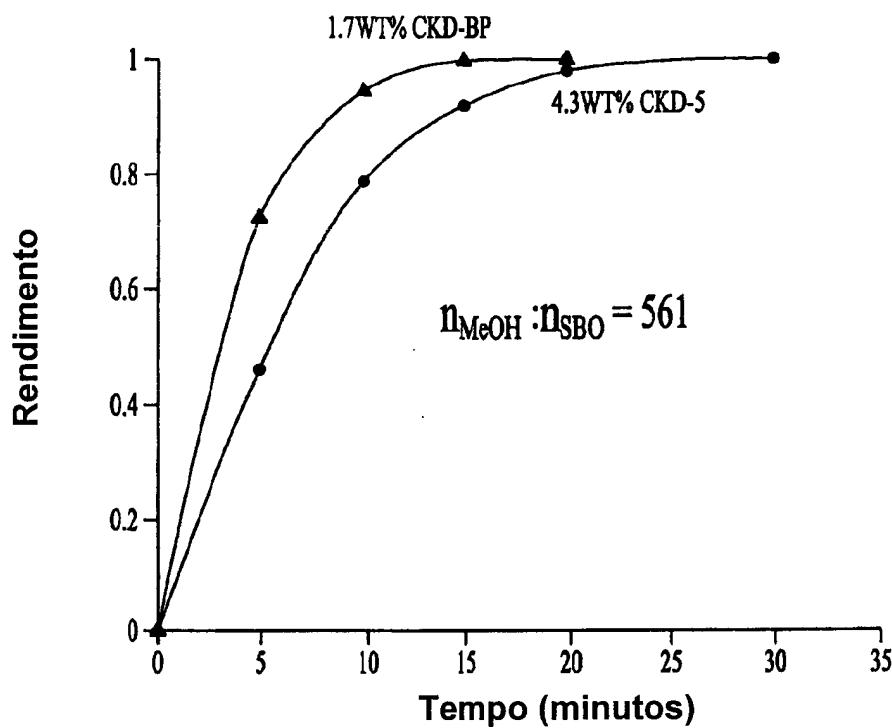


FIG. 1

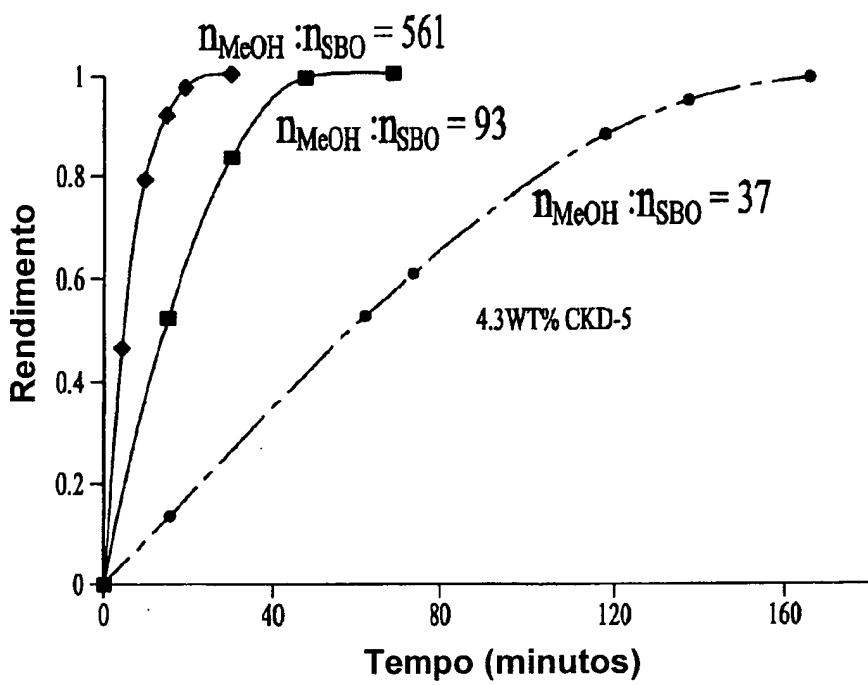


FIG. 2

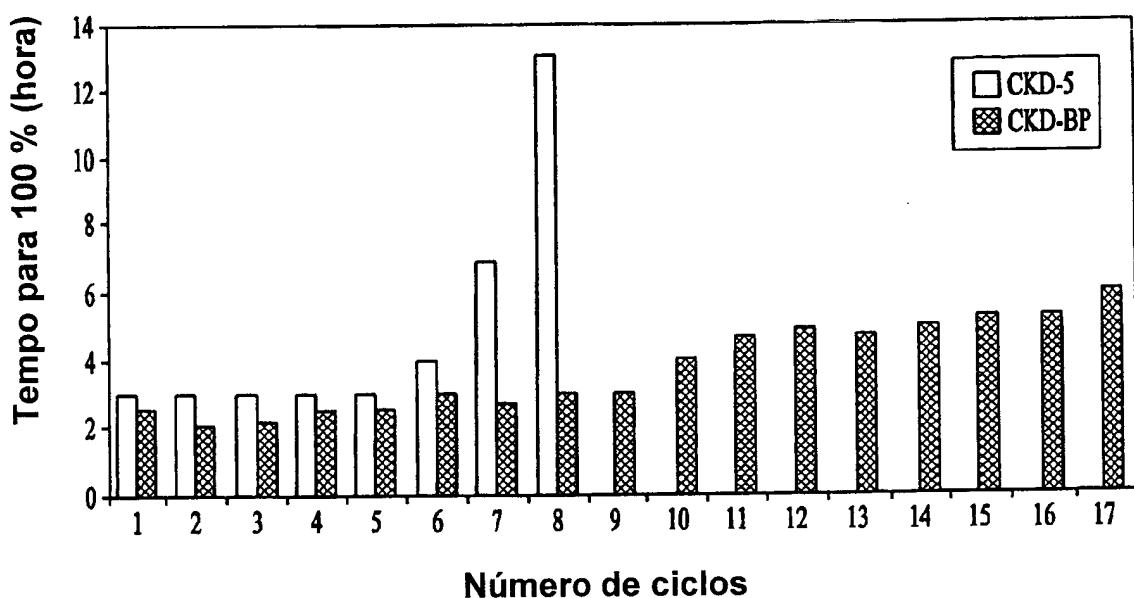


FIG. 3

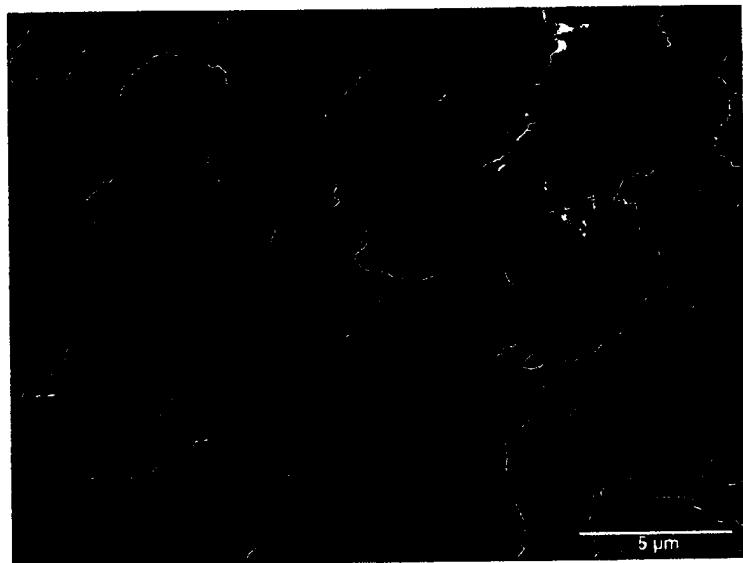


FIG. 4A

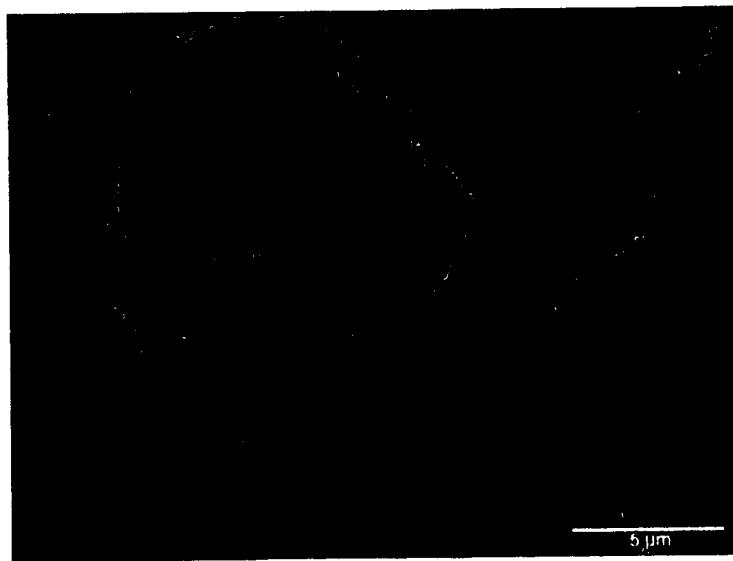


FIG. 4B

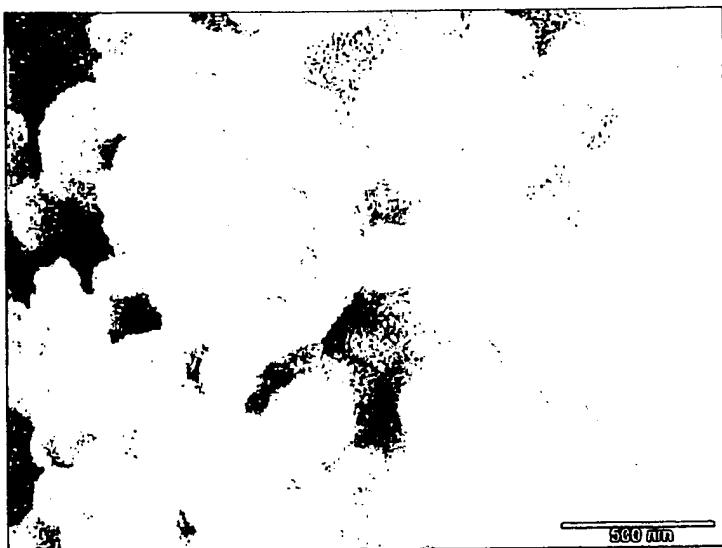


FIG. 4C

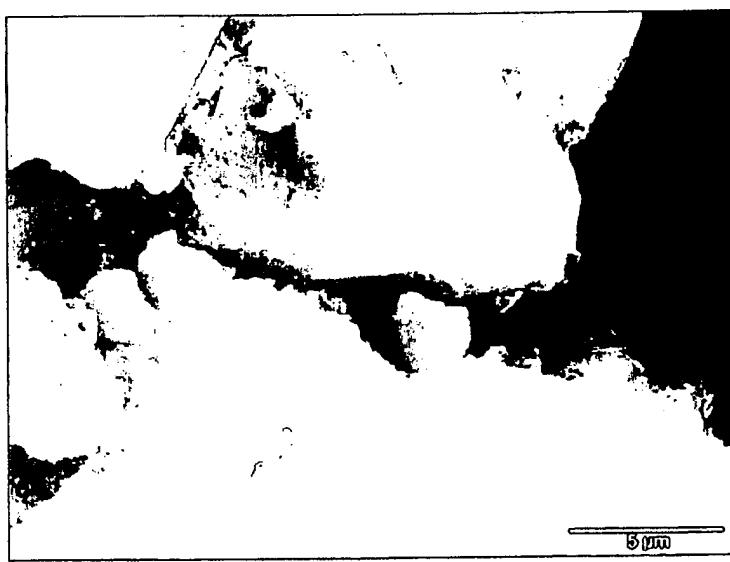


FIG. 4D

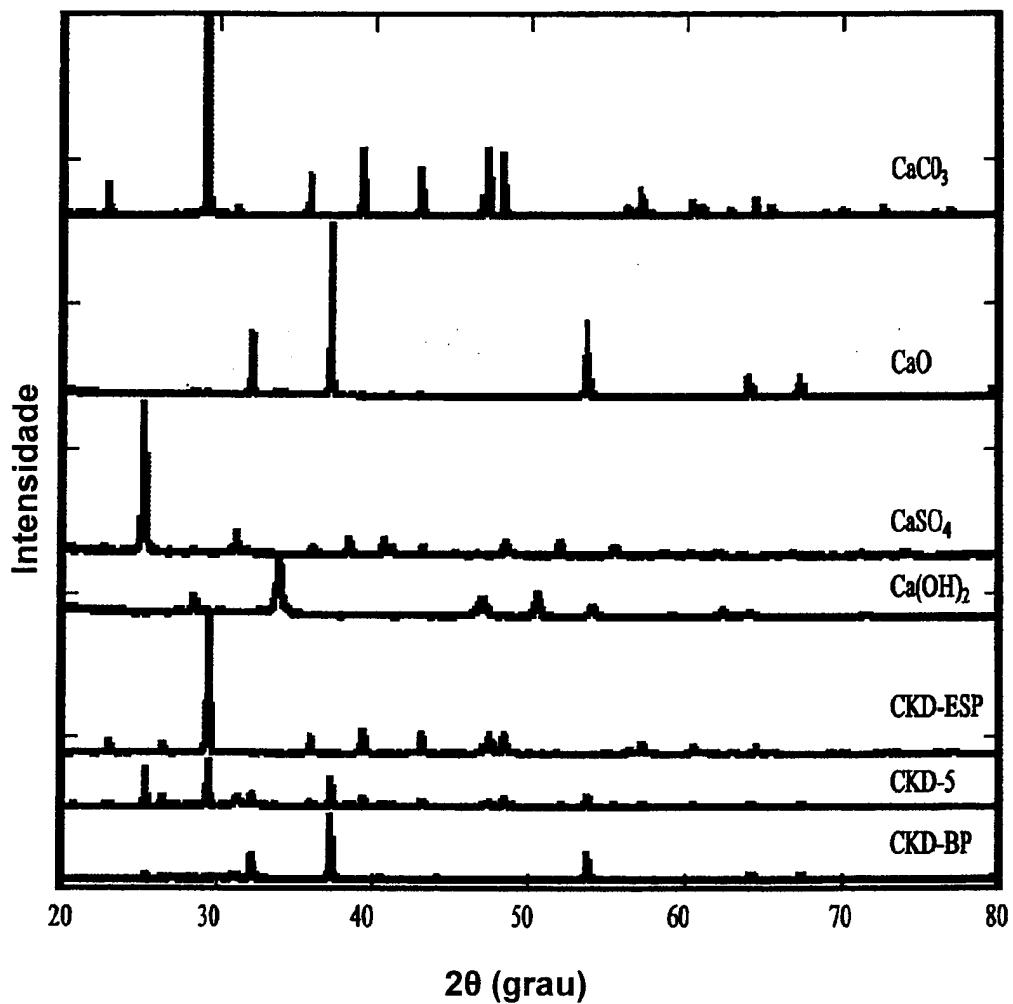


FIG. 5 A

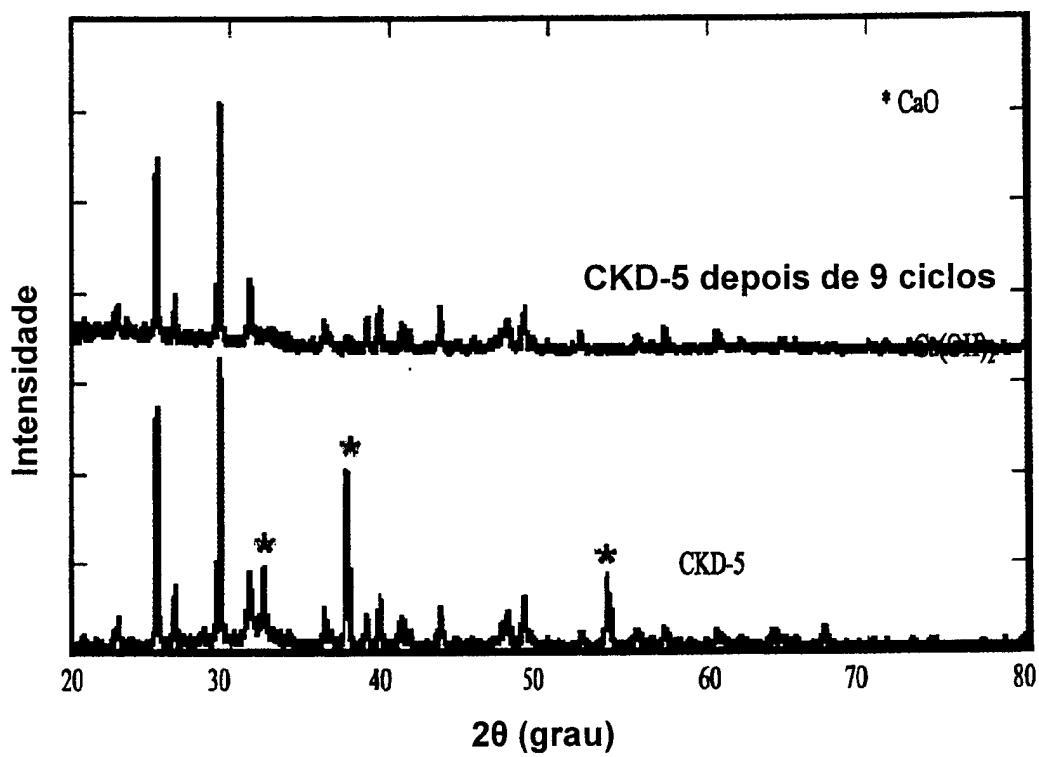


FIG. 5B

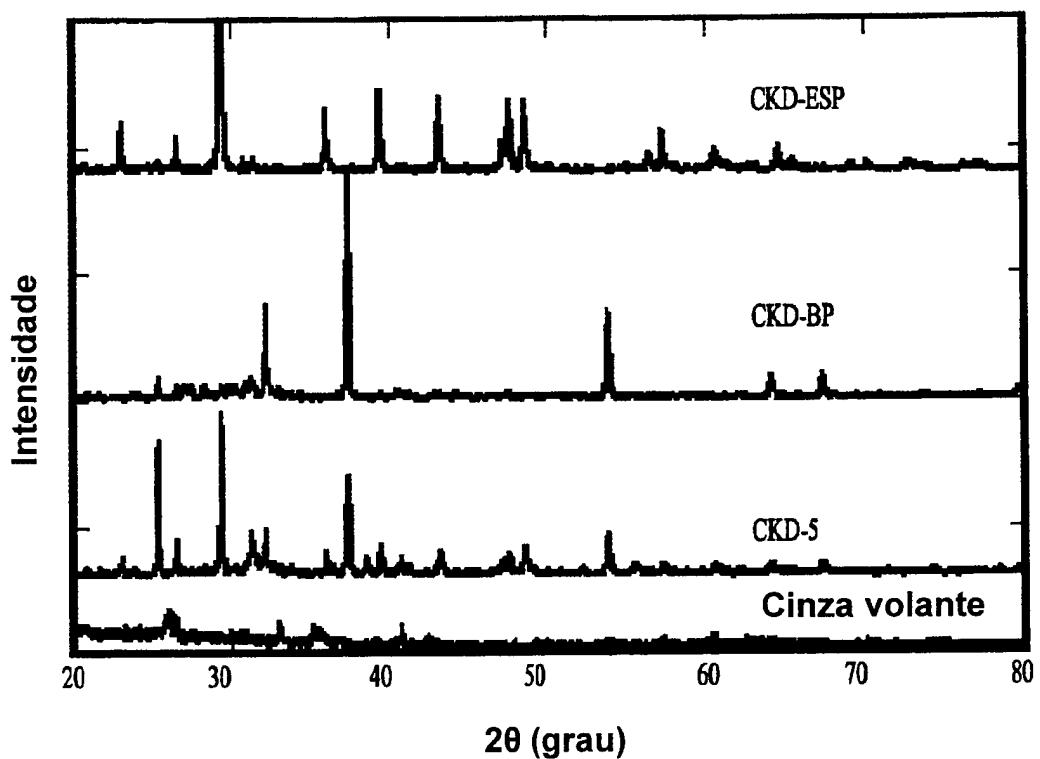
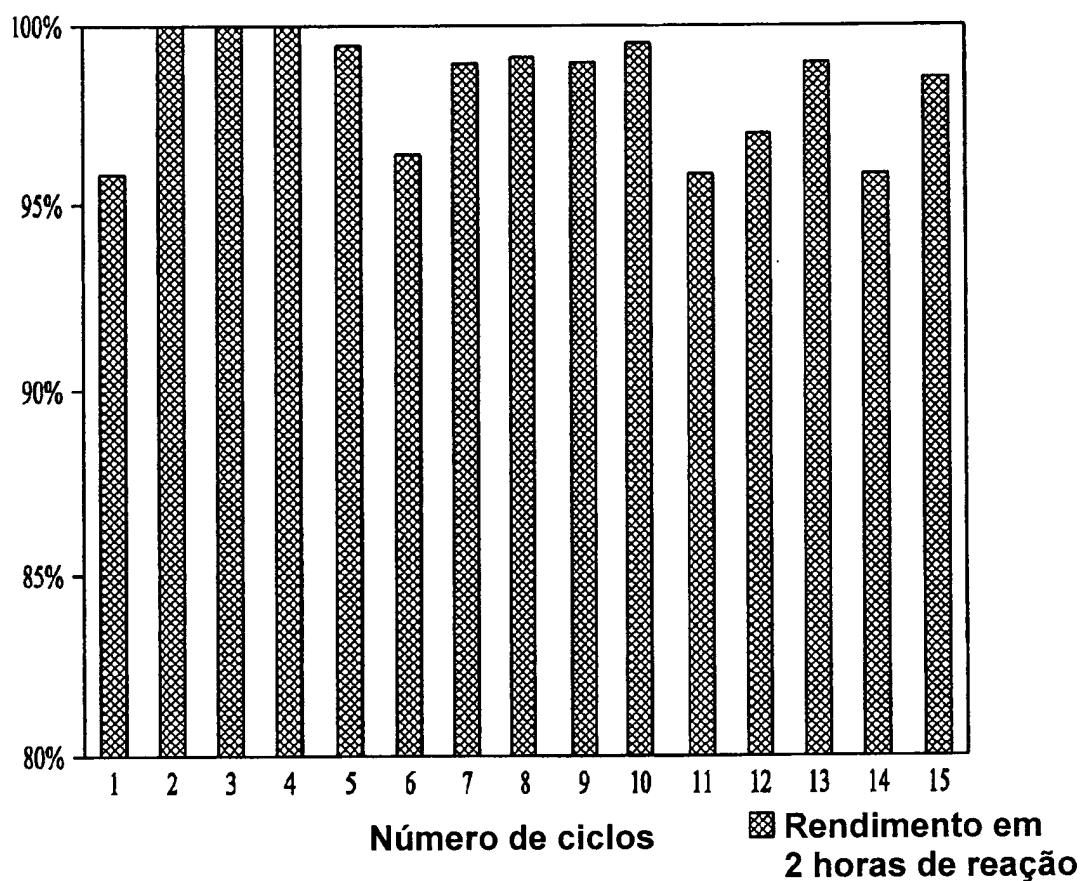


FIG. 6



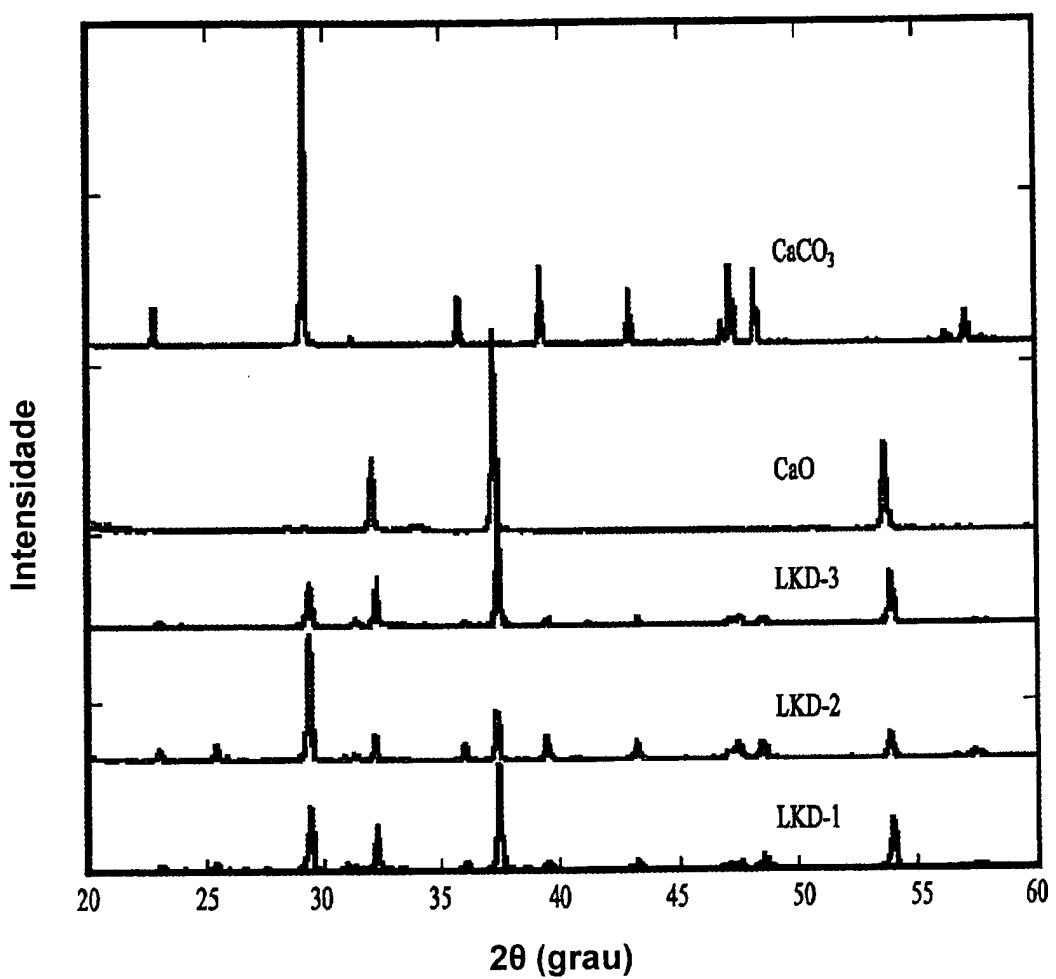


FIG. 8

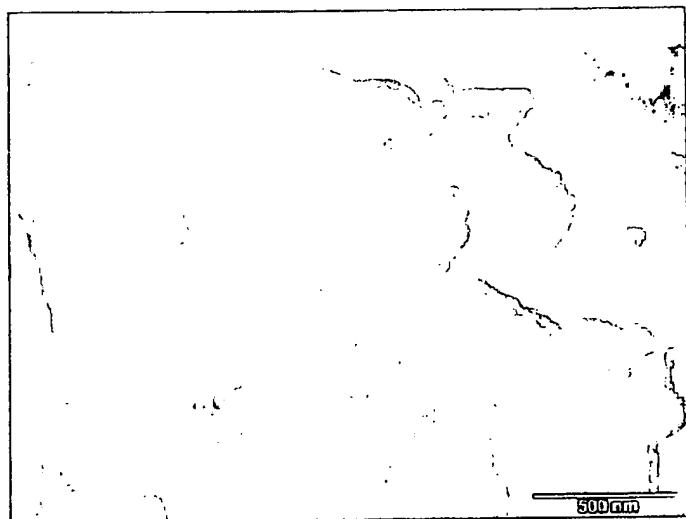


FIG. 9A

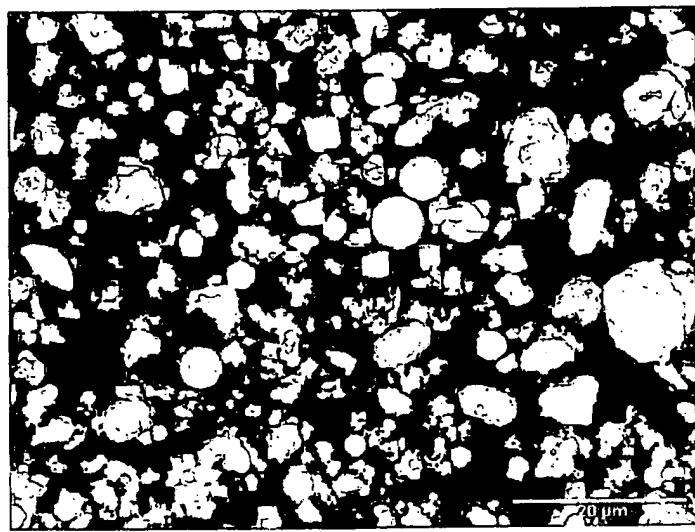
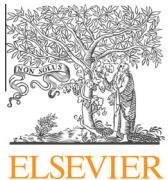


FIG. 9B

RESUMO

“SISTEMA CATALISADOR DE ESTERIFICAÇÃO OU TRANSESTERIFICAÇÃO RECICLÁVEL, E, MÉTODOS PARA PREPARAR UM ALQUIL(C₁-C₅)ÉSTER DE ÁCIDO GRAXO E MÉTIL ÉSTERES DE ÁCIDO GRAXO, E PARA PRODUZIR SOIATO DE METILA”

A invenção fornece catalisadores e sistemas de catalisador eficientes, baratos e que não afetam o meio ambiente. Os catalisadores podem ser usados para catalisar reações de esterificação e/ou transesterificação, por exemplo, para a preparação de biodiesel. Poeira de forno, tais como poeira de forno de cimento (CKD) ou poeira de forno de cal (LKD) pode ser usado para converter uma variedade de ácidos e/ou ésteres de carga de alimentação a biodiesel em alto rendimento em condições brandas. Os sistemas de catalisador de CKD e LKD são catalisadores de esterificação ou transesterificação recicláveis que podem ser usados para preparar biodiesel, tal como soiato de metila, a partir de várias cargas de alimentação, incluindo óleos vegetais e gorduras animais.



Use of chrysotile to produce highly dispersed K-doped MgO catalyst for biodiesel synthesis



Ana Paula C. Teixeira, Eleonice M. Santos, Angélica F.P. Vieira, Rochel M Lago*

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil

HIGHLIGHTS

- Chrysotile impregnated with K⁺ was used to produce a new basic heterogeneous catalyst.
- The combination of chrysotile and K⁺ after calcination produces a safer material.
- The material showed very good activity for biodiesel synthesis.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 May 2013

Received in revised form 16 July 2013

Accepted 19 July 2013

Available online 26 July 2013

Keywords:

Chrysotile

Heterogeneous catalysis

Biodiesel

ABSTRACT

In this work, a new heterogeneous catalyst for the biodiesel synthesis was produced by the combination of chrysotile with KOH and thermal treatment. SEM, XRD, TG/DTA, BET, titration and CO₂-TPD results suggest that chrysotile fibers [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] impregnated with KOH decompose at 700 °C to produce safer sintered large particles containing a catalytically active K⁺ doped MgO dispersed phase. This K⁺/MgO phase showed surface basic sites with very good activity for the transesterification of soybean oil with methanol under different conditions. Control experiments suggest that K⁺ is not leached by methanol and the catalyst can be reused for several times.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

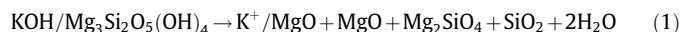
1. Introduction

Chrysotile is a magnesium silicate of general formula [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] composed of a silicate tetrahedral and octahedral brucite layers [1,2]. Chrysotile shows a fibrous structure with good chemo-mechanical stability with applications in different areas such as acoustic and thermal insulations, roofing, cement based products, ceramic, tiles and water tanks [3–5]. However, due to hazardous issues related to fibers inhalation, current general applications of chrysotile are limited or even forbidden in different parts of the world [6–8]. Therefore, novel and safer uses of chrysotile are of considerable interest [9–14]. In this work, hazardous chrysotile fibers are transformed to an efficient and safe sintered MgO based heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis.

Catalytic transesterification has been widely studied and industrially used to convert different vegetable oils into biodiesel [15,16]. The Na and K hydroxides and methoxides are the most investigated and efficient homogeneous catalysts. However, homogeneously catalyzed transesterification shows several disadvantages, such as the impossibility to reuse the catalyst and

contamination of the biodiesel with K or Na ions [17]. Moreover, the use of homogeneous catalysts demands large amounts of water to wash and purify the biodiesel which leads to the formation of undesirable emulsion and large volumes of wastewater containing high concentration of organic contaminations. On the other hand, heterogeneous catalysts are reusable, allow easy separation of the biodiesel at the end of the reaction and eliminate the washing step [16,18–22]. The basic oxides most commonly used as heterogeneous catalyst for the biodiesel synthesis are hydrotalcites [23], calcium [24–27], magnesium [28–31] and strontium based mixed oxides [32,33]. Previous studies suggest that MgO is less active than CaO and that the efficiency strongly depends on the calcination temperature and surface area [34,35]. Magnesium oxide has been modified with different compounds such as SrO [36], KF [37], KOH [38–40] and Co(NO₃)₂, Cs₂CO₃ [41] and zirconyl nitrate [42] to produce more active catalysts. These works suggest that the introduction of these cations produces on the MgO surface strong basic sites active for the reaction [33,41].

In this work, chrysotile fibers have been used as precursor to produce a highly dispersed MgO modified by KOH which is an active and reusable catalyst for biodiesel synthesis. Under controlled thermal condition, chrysotile fibers Mg₃Si₂O₅(OH)₄ decompose to produce dispersed K⁺/MgO according to simplified Equation 1 and Fig. 1:



* Corresponding author. Tel./fax: +55 3409 5777.

E-mail addresses: anapct@ufmg.br (A.P.C. Teixeira), emsquimica@hotmail.com (E.M. Santos), angelicafpv@yahoo.com.br (A.F.P. Vieira), rochel@qui.ufmg.br (R.M Lago).

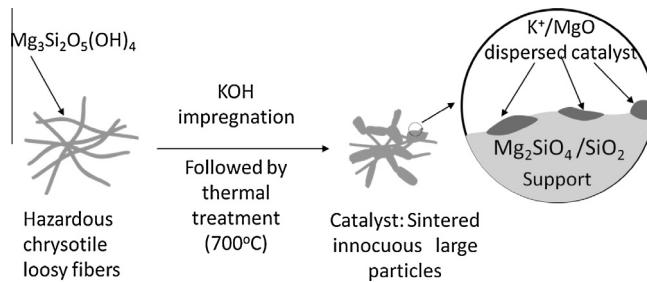


Fig. 1. Schematic representation of the chrysotile fiber KOH impregnation and thermal decomposition to produce the K⁺/MgO dispersed catalyst.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

The thermally treated chrysotile (named Chrys) samples were prepared by heating at 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C and 900 °C (10 °C min⁻¹, 1 h) in air. The K-containing catalysts were prepared by impregnation of chrysotile fibers with potassium hydroxide in distilled water (50 mL), in proportions of 5, 10 and 20 wt% of potassium, followed by slow evaporation and then drying at 80 °C for 12 h. Special care, such as use of mask and exhaustion must be taken to work with chrysotile fibers due to potential toxicity. The samples were thermally treated at 700 °C/3 h. The catalysts are named hereon as 5%K 700, 10%K 700 and 20%K 700.

2.2. Catalyst characterization

The samples were characterized by XRD (X-Ray Diffraction – Geigerflex/Rigaku Cu radiation), SEM (Scanning Electronic Microscopy – Quanta 200 – FEG – FEI 2006), TPD-CO₂ (Temperature Programmed Desorption/CO₂ ChemBet 3000 Quantachrome), TG/DTG (Shimatzu TG DTG-60H, under air with a heating rate of 10 °C min⁻¹ up to 900 °C) and titration (0.5 g of samples were dispersed in 50 mL of HCl 0.1 mol L⁻¹ and 20 mL of distilled water. After 24 h, 25.00 mL of these dispersion were titrated with NaOH 0.1 mol L⁻¹ with phenolphthalein as indicator. All solutions used were previously standardized).

2.3. Catalytic testing

The prepared catalyst is tested for transesterification reaction with soybean oil for biodiesel production. Transesterification reactions were performed in a 100 mL round-bottomed flask, equipped with a reflux condenser and magnetic stirrer. The flask was immersed into a mineral oil bath with the temperature controlled in the range 60 ± 2 °C under atmospheric pressure. The reaction mixtures consisted of 15 mL soybean oil, methanol in the molar oil:alcohol ratios of 1:6, 1:9 and 1:12) and different concentrations of catalyst (1; 2.5; 5 and 10 wt%). All the transesterification reactions were stopped after 1 h, and the reaction mixture was centrifuged.

2.4. Determination the conversion of triglyceride

Conversion of biodiesel synthesis were determined by ¹H NMR. The signals used were of the methoxy groups in the methyl ester (3.7 ppm) and of the α-carbonyl methylene groups present in the oil and biodiesel (2.1 ppm). It was obtained a calibration curve from the ¹H NMR spectra of oil/biodiesel admixtures using the 3.7 ppm and 2.3 ppm area ratio. The calibration is shown in Supplementary material.

Biodiesel conversion was determined according to literature [43] based on the ¹H NMR (RMN Bruker Advance DPX 200) signals ratio of the of methyl ester ($CH_3-O-COCH_2-R$, named A2, see NMR spectrum in Supplementary S5) and the sum of the α-carbonyl methylene signal present in different species, e.g.: Glycerol-OCOCH₂R and CH₃-O-CO-CH₂R named A1). After calibration with standard mixtures of biodiesel/soybean oil the following equation was determined:

$$\text{Biodiesel conversion} = 0.206 + 71.6 * (A2/A1)$$

where A1 = the area of the 2.3 ppm peak and A2 = the area of the 3.7 ppm peak.

2.5. Recycling studies

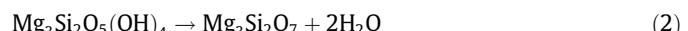
The reusability of the catalyst was investigated in a recycling experiment using soybean oil. After each reaction, the catalyst was reactivated by calcination at 700 °C/3 h in air.

3. Results and discussion

3.1. Controlled thermal decomposition of chrysotile fibers

The thermal decomposition of chrysotile fibers was investigated by TG/DTA (Fig. 2).

It can be observed a 5% water loss up to ca. 200 °C and a second weight decrease of ca. 2% centered at 383 °C likely related to some dehydroxylation of brucite type structures, Mg(OH)₂. Between 500 and 750 °C it is observed a weight loss of ca. 12% due to the chrysotile decomposition which is usually represented by a simplified equation forming directly forsterite:



However, chrysotile thermal transformation likely takes place initially by the brucite layer (Mg(OH)₂) decomposition to produce free MgO and other Si oxide phases. The reaction and crystallization process to form the forsterite structure takes place only at 800 °C [13,44,45], as observed by DTA analysis (see detail inside Fig. 2). In order to control the decomposition process to produce free MgO, chrysotile sample was treated at 500, 600, 700, 800 and 900 °C for 1 h and the materials characterized by XRD (Fig. 3).

XRD showed that treatment at 500 and 600 °C only broadens the original chrysotile peaks suggesting that the structure $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ was only partially destroyed. XRD of the sample treated at 600 °C showed two small new peaks at 40° and 52° which are related to forsterite Mg_2SiO_4 . When the chrysotile sample was treated at temperatures higher than 700 °C, forsterite is the main phase obtained. No significant peak at 43° was observed, suggesting that the MgO formed is highly dispersed.

Chrysotile fibers were impregnated with 5, 10 and 20 wt% of potassium (KOH) and treated at 700 °C. The samples were analyzed by XRD (Supplementary material and Fig. 4).

XRD of the KOH impregnated chrysotile fibers (before thermal treatment) showed a shift of the peaks at $2\theta = 12.1$ and $2\theta = 24.4^\circ$ to lower angles (see Supplementary). This shift suggests some substitution of magnesium cations by K⁺, in the brucite layer, since the ionic radius of potassium cation (152 pm) is greater than that of magnesium (86 pm) [46]. Again, after treatment at 700 °C, forsterite, Mg_2SiO_4 , is the main phase produced.

Scanning electron microscopy (SEM) images of the chrysotile sample before reaction showed the presence of straight fibers forming agglomerate bundles. It is interesting to observe that after treatment at 700 °C and conversion of the mineral chrysotile to forsterite, the morphology does not change significantly (Fig. 5). After KOH impregnation (before thermal treatment – Supplementary

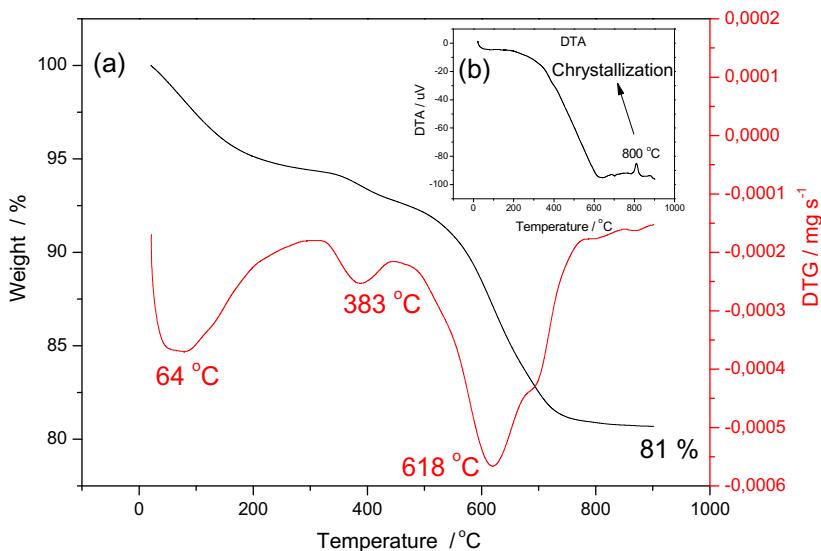


Fig. 2. TG/DTG (a) and DTA (b) curves in air, for chrysotile sample.

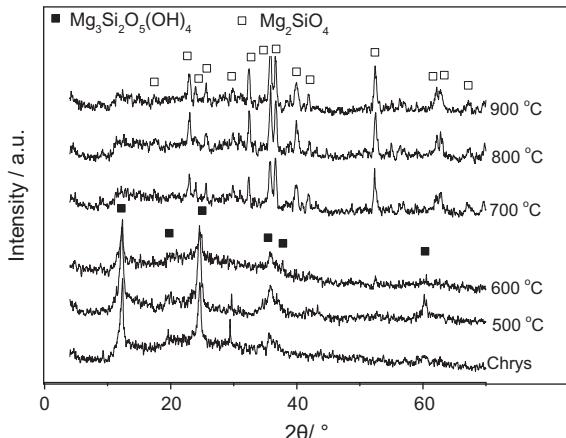


Fig. 3. XRD patterns for chrysotile samples before/after thermal treatment at 500, 600, 700, 800 and 900 °C, respectively.

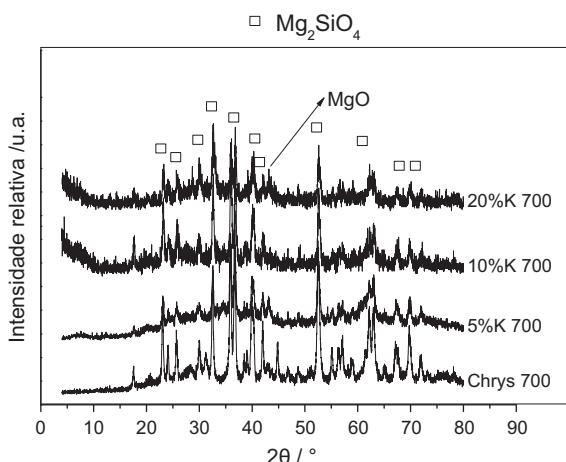


Fig. 4. XRD patterns for chrysotile samples impregnated with KOH (5, 10 and 20 wt of potassium, after calcination at 700 °C/3 h.

material) it can be observed a superficial destruction of the fibrous bundles. However, individual fibers still have small dimensions and rectilinear shape (*Supplementary material*). On the other hand,

after calcination the chrysotile morphology gradually changes when KOH is present (*Fig. 5*). The presence of 5% and 10% of potassium led to a significant modification of the morphology with the destruction of some fibers. However, in the presence of 20 wt% potassium (KOH), it is no longer possible to observe the fibrous structure of the material. These results suggest that potassium strongly attacks the fibers during thermal treatment and causes a sintering to produce large agglomerated particles.

It is interesting to observe that the BET surface area of the original chrysotile decreases from 21 to only 7 m² g⁻¹ after simple treatment at 700 °C. This decrease is likely related to the decomposition and sintering of the small hazardous fibers with the loss of the inter-fiber space and the production of more dense and larger innocuous aggregates. On the other hand, for the material containing 20 wt% of K the surface area after calcinations increases to 24 m² g⁻¹. This result suggests that KOH is strongly attacking the fibers to produce a more porous materials.

Simple sedimentation experiments in water suspensions showed that thermal treatment in the K impregnated sample treated at 700 °C has a strong effect on the material. In these tests, 200 mg sample was placed in a graduated conical tube of 15 mL together with 10 mL of distilled water. The mixtures were shaken manually for 1 min and left to settle down for 30 min. After settling the height of the solid formed was measured (see photographs in the *Supplementary material* and *Fig. 6*).

Chrysotile without any pretreatment remains completely disperse in water. Thermal treatment at 700 °C leads to strong sedimentation of the material to the bottom of the test tube, likely due to the increase in density when chrysotile (2.53 g mL⁻¹ [47]) is converted to forsterite (3.27 g mL⁻¹ [47]). The presence of KOH, specially 20 wt%, significantly increased the settling of the solid. This is likely related to a sintering/densification process promoted by the presence of KOH. In fact, the density of the sample after the impregnation and calcination increases significantly from 1.88 g mL⁻¹ for pure Chrys to 2.83 g mL⁻¹ for the sample treated at 700 °C with 20 wt% K.

The total number of basic sites present in the chrysotile sample was determined by an extensive reaction with excess HCl during 24 h reaction. The total number of basic sites was calculated based on mol (OH⁻) per mol of Mg (magnesium). The obtained results for the chrysotile samples thermally treated at different temperatures are shown in *supplementary material*. Considering the simple composition Mg₃Si₂O₅(OH)₄, pure chrysotile can produce 3 mols

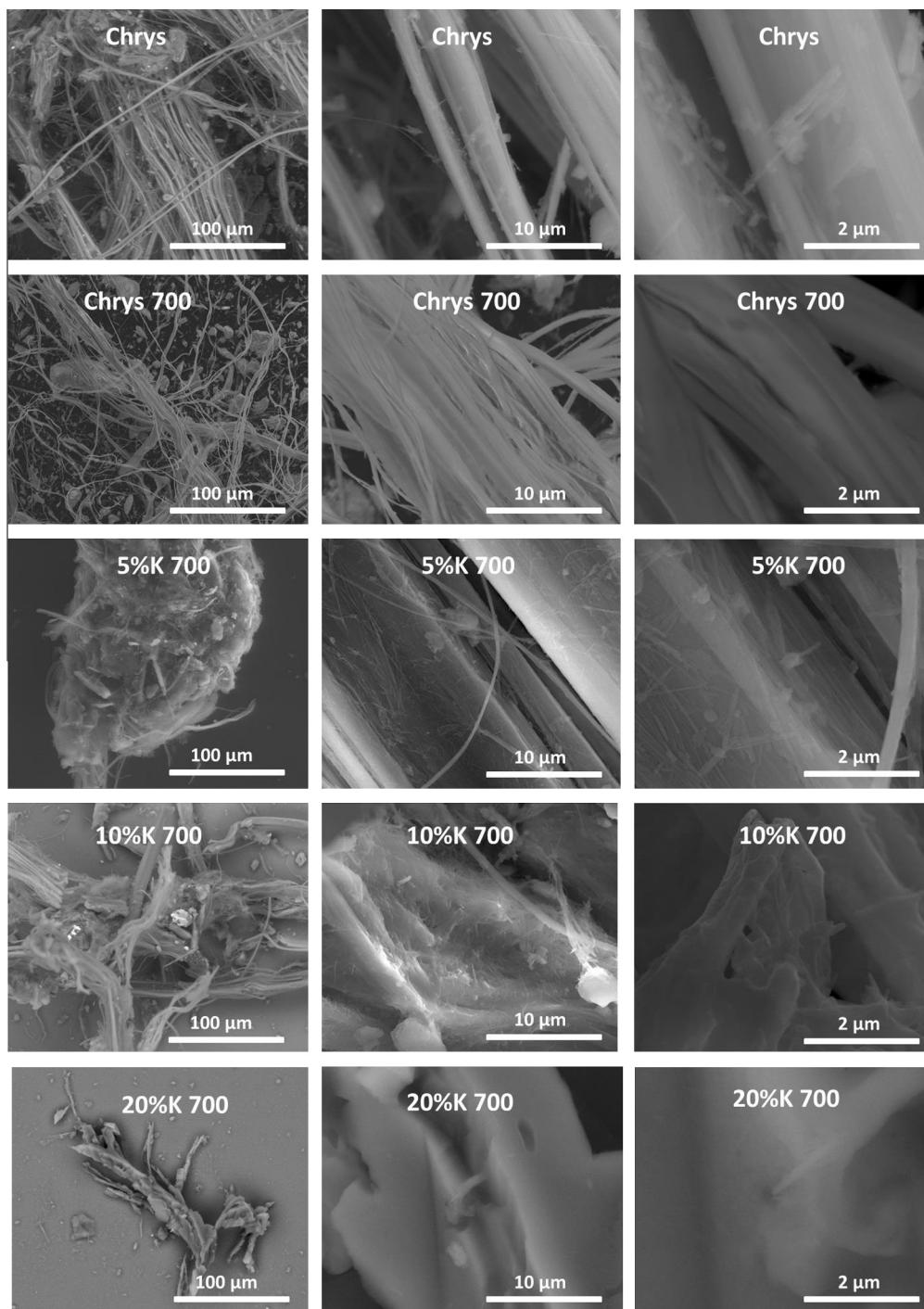
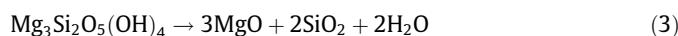


Fig. 5. SEM images of chrysotile, chrysotile calcined 700 °C/3 h, chrysotile impregnated with KOH calcined at 700 °C/3 h.

of Mg and 6 mols of OH⁻ out of the brucite layer resulting in a ratio of 2 mols OH⁻/mol (Mg). The experimental total basic site concentration of only 0.6 mol (OH⁻)/mol(Mg) suggests that original chrysotile sample has ca. 30% of the theoretical Mg content of the brucite layer available as basic site. Upon calcination, chrysotile can release up to 3 mols of MgO according to the simplified process:



In fact, the treated sample Cris700 showed a total basic site concentration of 0.76 mol (OH⁻)/mol(Mg) likely due to the segregation

of MgO to the surface. Above this temperature, there is a small decrease in the concentration of total basic sites (see Supplementary material).

Upon addition of KOH and thermal treatment, the basic site concentration gradually increased reaching a value near 1 mol (OH⁻)/mol(Mg) for 20%K700 (Fig. 7).

In order to investigate the surface basic sites, the catalysts were characterized by CO₂-TPD (Fig. 8). For both, chrysotile and chrysotile treated at 700 °C no substantial adsorption/desorption of CO₂ was observed, suggesting very low surface basicity for these materials. For the samples containing 5%K and 10%K, small desorption (0.036–0.038 mmol CO₂ g⁻¹) were observed above 250 °C. For

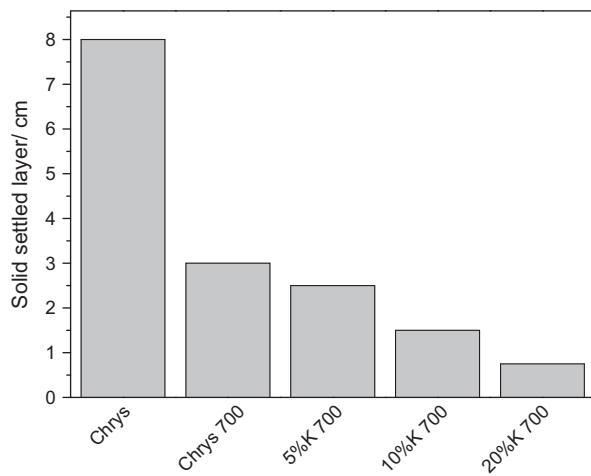


Fig. 6. Solid settled layer of chrysotile samples before and after treatment at 700 °C.

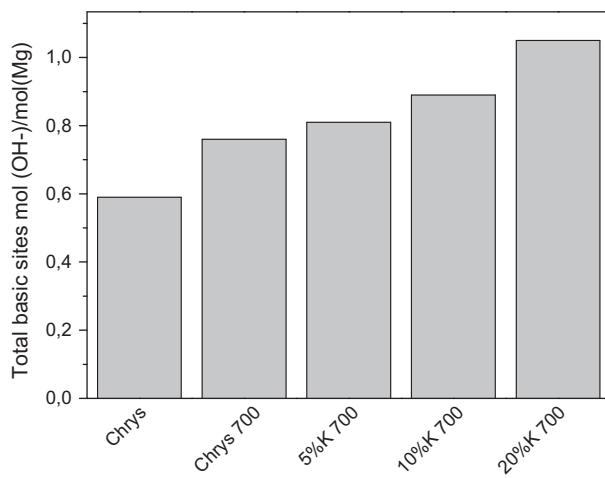


Fig. 7. Total basic sites values, in mmol(OH⁻)/mmol(Mg), of chrysotile samples impregnated with KOH (5, 10 and 20 wt of potassium, respectively), before and after calcination at 700 °C/3 h.

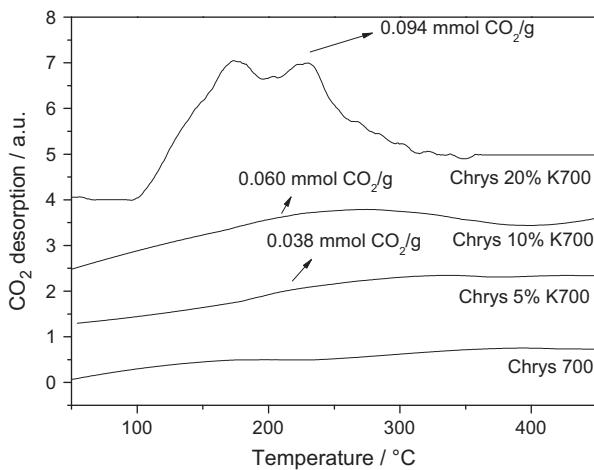


Fig. 8. CO₂ TPD curves for samples chrysotile 700 °C, chrysotile 5KOH 700 °C, chrysotile 10KOH 700 °C and chrysotile 20KOH 700 °C.

chrysotile 20%K700 it was observed well defined CO₂ desorption ($0.094 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$) with peaks at temperatures as low as 100 °C up to 300 °C with two major events, one with a maximum at 200 °C and a second at ca. 260 °C. These results agree with

several CO₂-TPD discussed in the literature for MgO based materials [30,48].

The absence of peaks at temperatures higher than 400 °C shows that no strong basic site related to free K₂O is present significantly on the catalyst surface [49]. On the other hand, the peaks in the range 180–400 °C suggest the desorption of CO₂ from basic sites with intermediate strength [50,51]. Although the nature of these basic sites is not clear, they could be produced by the combination of weak MgO basic sites with strong basic K₂O. These sites would likely be formed during the chrysotile fiber thermal decomposition where MgO is segregated from the mineral combining with KOH.

3.2. Biodiesel synthesis

Biodiesel syntheses were carried out in the presence of the samples chrysotile, chrysotile treated at 700 °C and the series 5, 10 and 20%K700.

The original chrysotile before and after treatment at 700 °C did not show any significant activity for biodiesel production. This is due to the weak basicity of the brucite layer and of the free MgO produced after calcination [52]. On the other hand, the K impregnated calcined chrysotile samples were very active for biodiesel production. Fig. 9 shows the effect of the catalyst amount (1, 2.5,

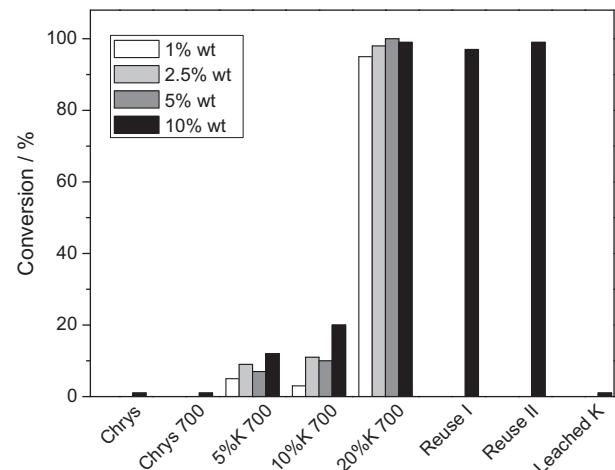


Fig. 9. Biodiesel conversion after reaction in the presence of different catalyst concentrations (oil:alcohol molar ratio 1:12, 60 °C, 60 min, catalyst weight with relation to oil).

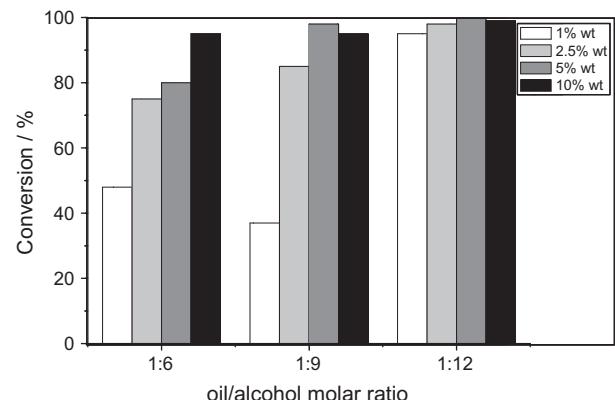


Fig. 10. Biodiesel conversion for the reactions in the presence of chrysotile 20%K700 for different catalyst weights and oil:alcohol molar ratios.

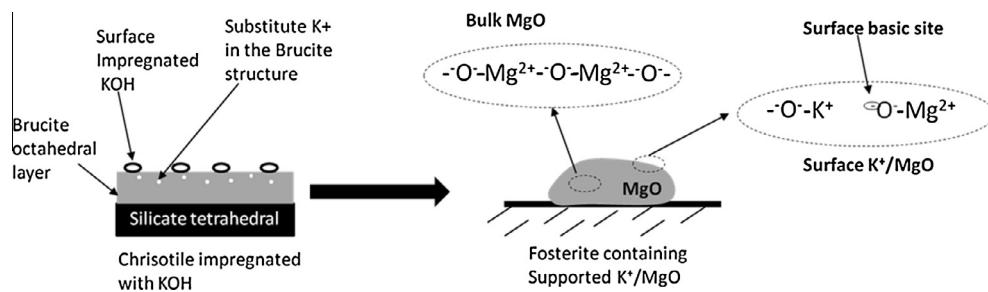


Fig. 11. Scheme of formation of the catalytic phase responsible for the biodiesel synthesis.

5 and 10 wt% in relation to the soybean oil mass) at 60 °C and 60 min reaction.

The samples 5%K and 10%K showed only limited conversion of biodiesel, e.g. 5–20% and as expected, when the catalyst concentration increased the biodiesel conversion also increased. On the other hand, the catalyst 20%K showed conversion always higher than 95%. To investigate the possibility of the presence homogenous reaction caused by leached K bases, a simple test was carried out. A sample of the catalyst 20%K was mixed with methanol and heated at 60 °C under reflux and after 60 min the mixture was filtered (at 60 °C) and the methanol phase used for the reaction with soy bean oil. No significant biodiesel formation was observed. This result suggests that the basic sites related to potassium are not significantly leached to methanol to promote homogeneous reactions and that a heterogeneous mechanism should play an important role during the reaction.

The reuse of catalyst was investigated using the sample 20%K at 10 wt%. After the first use, the catalyst was washed with methanol and treated at 700 °C. Fig. 9 shows that the catalyst can be reused for three times without any significant decrease of the activity. Direct reuse of the catalyst (without thermal treatment at 700 °C) showed very low conversions. This agrees with other published works using MgO based catalysts where thermal treatment was necessary to eliminate organic impurities on the surface and to dehydrate the catalyst [30,53]. In fact, the thermogravimetric analysis of the catalyst after synthesis shows a weight loss of ca. 20% likely related to glycerol adsorbed on catalyst surface (Supplementary material). The catalyst was separated with glycerol. Moreover, glycerol is a hydrophilic molecule and should interact well with the catalyst surface, at the end of the reaction is not significant to affect the biodiesel yield.

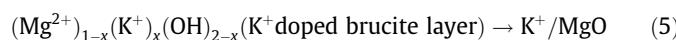
The effect of the oil:methanol ratio was also investigated in the presence of the 20%K 700 catalyst. The results are shown in Fig. 10.

It can be observed that as methanol concentration decreases from 1:12 to 1:6 the reaction conversion decreases, especially for catalyst concentration near to 1% and 2.5%. However, high conversions are still obtained when 10 wt% of catalyst is used.

Although the nature of the catalytic species is not clear, it is likely related to the combination of K⁺ and MgO. This species K⁺/MgO could be formed at 700 °C when the brucite layer (Mg(OH)₂) decomposes to form MgO which combines with surface K₂O according to the simplified process:



This K⁺/MgO phase can also be formed by the decomposition of the K⁺ substituted brucite layer (detected by XRD) according to the simplified process:



The formation of the catalytic phase is schematically represented in Fig. 11:

Several works in the literature suggest that K⁺ interacts with the MgO lattice to produce different physical chemical properties for different applications [54–56].

Some works also suggests the possibility of Mg²⁺ replacement by K⁺ in different structures such as MgO [57], MgAl₂O₄ [46] and vanadates [58].

Our TPD results suggest that under our conditions, K⁺/MgO surface species with medium basic strength are generated and catalyze the transesterification via proton abstraction from methanol to form the active species methoxide [59,60]. Another important feature of this catalytic site is that potassium ion is inserted in the crystalline lattice of MgO which hinders the K⁺ leaching to the solution, even with methanol under reflux. This fixed K⁺ species allows the recovery and reuse of the catalyst.

4. Conclusions

Hazardous chrysotile fibers can be converted by a simple treatment involving KOH impregnation and thermal treatment at 700 °C into a new active and reusable catalyst for biodiesel synthesis. The thermal treatment at 700 °C decomposes the chrysotile phase [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] to form forsterite and a segregated highly dispersed MgO phase. The formed MgO seems to react with KOH to produce K⁺/MgO species with intermediate basic strength which is stable, non-leachable and catalytically active for the transesterification reaction. The preparation of the catalyst leads to the production of a highly dispersed and active K⁺/MgO doped catalytic phase while sintering the hazardous chrysotile fibers to produce larger particles which should be much safer to handle.

Acknowledgements

The authors acknowledge SAMA for the chrysotile samples and the support of FAPEMIG, PRPq/UFMG, CNPq and CAPES. Thanks for the images provided by the UFMG microscopy center.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.065>.

References

- [1] S.K. Thompson, E. Mason, Asbestos: mineral and fibers, *Chem Health Safety* (2002) 21–23.
- [2] M. Hendrickx, Naturally occurring asbestos in eastern Australia: a review of geological occurrence, disturbance and mesothelioma risk, *Environ. Geol.* 57 (2009) 909–926.
- [3] T. Zaremba, A. Krzakala, J. Piotrowski, D. Garczorz, Study on the thermal decomposition of chrysotile asbestos, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 479–485.
- [4] L.V. Harris, I.A. Kahwa, Asbestos: old foe in 21st century developing countries, *Sci. Total Environ.* 307 (2003) 1–9.

- [5] A.M. Pye, Review of asbestos substitute materials in industrial applications, *J. Hazard. Mater.* 3 (1979) 125–147.
- [6] P.T.C. Harrison, L.S. Levy, G. Patrick, G.H. Pigott, LL. Smith, Comparative hazards of chrysotile asbestos and its substitutes: a European perspective, *Environ. Health Perspect.* 107 (1999) 607–611.
- [7] K. Anastasiadou, D. Axiotis, E. Gidarakos, Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 926–932.
- [8] F. Turci, M. Tomatis, R. Compagnoni, B. Fubini, Role of associated mineral fibres in chrysotile asbestos health effects: the case of Balangeroite, *Ann. Occup. Hyg.* 53 (2009) 491–497.
- [9] R.M. Alegre, M. Rigo, I. Joeckes, Ethanol fermentation of a diluted molasses medium by *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on chrysotile, *Braz Arch Biol Technol.* 46 (2003) 751–757.
- [10] R. Wendhausen, A. Fregonesi, P.J.S. Moran, I. Joeckes, J.A.R. Rodrigues, E. Tonella, K. Althoff, Continuous fermentation of sugar cane syrup using immobilized yeast cells, *J. Biosci. Bioeng.* 91 (2001) 48–52.
- [11] S. Myojin, T. Kuroki, W. Manabe, C. Yamasaki, N. Yamasaki, Hydrothermal detoxification of slate containing asbestos and the possibility of application for fertilizer of its products, in: F.M. Jin, Q. Zhou, B. Wu, L. Xie (Eds.) 2nd International Symposium on Aqua Science, Water Resource and Low Carbon, Energy, 2010, pp. 348–351.
- [12] M.A. Saada, M. Soulard, J. Patarin, R.C. Regis, Synthesis of zeolite materials from asbestos wastes: an economical approach, *Micropor. Mesopor. Mat.* 122 (2009) 275–282.
- [13] A. Sarvaramini, F. Larachi, Mossbauer spectroscopy and catalytic reaction studies of chrysotile-catalyzed steam reforming of benzene, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6841–6848.
- [14] A. Sarvaramini, F. Larachi, Catalytic oxygenless steam cracking of syngas-containing benzene model tar compound over natural Fe-bearing silicate minerals, *Fuel* 97 (2012) 741–750.
- [15] J.C. Juan, D.A. Kartika, T.Y. Wu, T.Y.Y. Hin, Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: an overview, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 452–460.
- [16] M.E. Borges, L. Diaz, Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2839–2849.
- [17] S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli, Biodiesel production using heterogeneous catalysts, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 2151–2161.
- [18] K. Noiroj, P. Intarapong, A. Luengnaruemitchai, S. Jai-In, A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil, *Renew. Energy* 34 (2009) 1145–1150.
- [19] A. Sivasamy, K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausor, S. Zinoviev, S. Miertus, Catalytic applications in the production of biodiesels from vegetable oils, *Chemsuschem* 2 (2009) 278–300.
- [20] G.N. Shao, R. Sheikh, A. Hilonga, J.E. Lee, Y.H. Park, H.T. Kim, Biodiesel production by sulfated mesoporous titania-silica catalysts synthesized by the sol-gel process from less expensive precursors, *Chem. Eng. J.* 215 (2013) 600–607.
- [21] L.H. Chin, A.Z. Abdullah, B.H. Hameed, Sugar cane bagasse as solid catalyst for synthesis of methyl esters from palm fatty acid distillate, *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 104–107.
- [22] G. Arzamendi, I. Campo, E. Arguinarena, M. Sanchez, M. Montes, L.M. Gandia, Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 123–130.
- [23] C.C.M. Silva, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda, Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 205–210.
- [24] N. Viriya-empikul, P. Krasae, B. Puttasawat, B. Yoosuk, N. Chollacoop, K. Faungnawakij, Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3765–3767.
- [25] M. Verziu, S.M. Coman, R. Richards, V.I. Parvulescu, Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts, *Catal. Today* 167 (2011) 64–70.
- [26] R. Chakraborty, S. Bepari, A. Banerjee, Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 798–805.
- [27] B. Yoosuk, P. Udomsap, B. Puttasawat, P. Krasae, Modification of calcite by hydration-dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 135–141.
- [28] M. Fan, P. Zhang, Q. Ma, Enhancement of biodiesel synthesis from soybean oil by potassium fluoride modification of a calcium magnesium oxides catalyst, *Bioresour. Technol.* 104 (2012) 447–450.
- [29] N.A. Ab Rahman, M.A. Olutoye, B.H. Hameed, Synthesis of methyl esters from palm (*Elaeis guineensis*) oil using cobalt doped MgO as solid oxide catalyst, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9749–9754.
- [30] C.L. Xu, D.I. Enache, R. Lloyd, D.W. Knight, J.K. Bartley, G.J. Hutchings, MgO catalysed triglyceride transesterification for biodiesel synthesis, *Catal. Lett.* 138 (2010) 1–7.
- [31] J.M. Montero, P. Gai, K. Wilson, A.F. Lee, Structure-sensitive biodiesel synthesis over MgO nanocrystals, *Green Chem.* 11 (2009) 265–268.
- [32] J. Tantrirungrotechai, P. Chotmongkolsap, M. Pohmakotr, Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg-Al mixed-metal oxides, *Micropor. Mesopor. Mat.* 128 (2010) 41–47.
- [33] Y.H. Taufiq-Yap, H.V. Lee, M.Z. Hussein, R. Yunus, Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 827–834.
- [34] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 3787–3809.
- [35] M. Zabeti, W. Daud, M.K. Aroua, Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 770–777.
- [36] B. Yoosuk, P. Krasae, B. Puttasawat, P. Udomsap, N. Viriya-empikul, K. Faungnawakij, Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 58–66.
- [37] X.Z. Liang, S. Gao, J.G. Yang, M.Y. He, Highly efficient procedure for the transesterification of vegetable oil, *Renew. Energy* 34 (2009) 2215–2217.
- [38] V. Mutreja, S. Singh, A. Ali, Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts, *Renew. Energy* 36 (2011) 2253–2258.
- [39] O. Ilgen, A.N. Akin, Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, *Energy Fuels* 23 (2009) 1786–1789.
- [40] M. Manríquez-Ramírez, R. Gómez, J.G. Hernández-Cortez, A. Zúñiga-Moreno, C.M. Reza-San Germán, S.O. Flores-Valle, Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO₂ as solid basic catalysts, *Catalysis Today*.
- [41] J.M. Montero, K. Wilson, A.F. Lee, Cs promoted triglyceride transesterification over MgO nanocatalysts, *Top. Catal.* 53 (2010) 737–745.
- [42] J.T. Kozlowski, M.T. Aronson, R.J. Davis, Transesterification of tributyrin with methanol over basic Mg/Zr mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. B – Environ.* 96 (2010) 508–515.
- [43] G. Gelbard, O. Bres, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt, H-1 Nuclear-magnetic-resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1239–1241.
- [44] D.G. Bush, R.A. Schumacher, Analysis of chrysotile asbestos in bulk materials, *Anal. Chem.* 54 (1982) 1792–1795.
- [45] A. Cattaneo, A.F. Gualtieri, G. Artioli, Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD, *Phys. Chem. Miner.* 30 (2003) 177–183.
- [46] J. Ahmad, M.E. Mazhar, M.Q. Awan, M.N. Ashiq, Effect of substitution of K(+) ions on the structural and electrical properties of nanocrystalline MgAl(2)O(4) spinel oxide, *Physica B – Condens. Matter* 406 (2011) 3484–3488.
- [47] W.L. Roberts, T.J. Campbell, G.R. Rapp, Encyclopedia of minerals, Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [48] S.-H. Wang, Y.-B. Wang, Y.-M. Dai, J.-M. Jehng, Preparation and characterization of hydrotalcite-like compounds containing transition metal as a solid base catalyst for the transesterification, *Appl. Catal. A – Gen.* 439 (2012) 135–141.
- [49] J.H. Zhu, Y. Wang, Y. Chun, X.S. Wang, Dispersion of potassium nitrate and the resulting basicity on alumina and zeolite NaY, *J. Chem. Soc – Faraday Trans.* 94 (1998) 1163–1169.
- [50] X.B. Ma, S.P. Wang, J.L. Gong, X. Yang, G.H. Xu, A comparative study of supported TiO₂ catalysts and activity in ester exchange between dimethyl oxalate and phenol, *J. Mol. Catal. A – Chem.* 222 (2004) 183–187.
- [51] L.B. Sun, Y. Chun, F.N. Gu, M.B. Yue, Q. Yu, Y. Wang, J.H. Zhu, A new strategy to generate strong basic sites on neutral salt KNO₃ modified NaY, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2130–2134.
- [52] A.K. Singh, S.D. Fernando, Transesterification of soybean oil using heterogeneous catalysts, *Energy Fuels* 22 (2008) 2067–2069.
- [53] W. Roschat, M. Kacha, B. Yoosuk, T. Sudyoadsuk, V. Promarak, Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment, *Fuel* 98 (2012) 194–202.
- [54] Z.Y. Wu, Q. Jiang, Y.M. Wang, H.J. Wang, L.B. Sun, L.Y. Shi, J.H. Xu, Y. Wang, Y. Chun, J.H. Zhu, Generating superbasic sites on mesoporous silica SBA-15, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4600–4608.
- [55] R. Jimenez, X. Garcia, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, Soot combustion with K/MgO as catalyst II. Effect of K-precursor, *Appl. Catal. A – Gen.* 314 (2006) 81–88.
- [56] J.M. Hur, H.H. Kwon, H.I. Lee, Single step synthesis of propionitrile over K/MgO from acetonitrile methylation with methanol, *React. Kinet. Catal. Lett.* 77 (2002) 133–138.
- [57] S.I. Ahn, S.H. Ryu, S.E. Lee, S.H. Moon, K.C. Choi, The effect of potassium-doped MgO films on discharge characteristics in AC-plasma display panel, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 – Regular Pap. Brief. Commun. Rev. Pap.*, 46 (2007) 3579–3582.
- [58] L.N. Komissarova, A.P. Bobylev, M.N. Boubentsova, F.M. Spiridonov, P. Melnikov, The substitution of cations by magnesium in the structure K₃Ho(VO₄)₂, *J. Alloy. Compd.* 275 (1998) 96–98.
- [59] T.F. Dossin, M.F. Reyniers, R.J. Berger, G.B. Marin, Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Appl. Catal. B – Environ.* 67 (2006) 136–148.
- [60] T.F. Dossin, M.F. Reyniers, G.B. Marin, Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification, *Appl. Catal. B – Environ.* 62 (2006) 35–45.

USE OF CERAMIC MATERIAL (CEMENT CLINKER) FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL

SUNNY SONI*, MADHU AGARWAL

*Department of Chemical Engineering,
Malaviya National Institute of Technology Jaipur,
J.L.N. Marg, Jaipur-302017, India*

Author e-mail: sunny.soni371@gmail.com, madhunaresh@gmail.com.

Biodiesel is a renewable liquid fuel made from natural, renewable biological sources such as edible and non edible oils. Over the last years, biodiesel has gained more market due to its benefits and because it appears as the natural substitute for diesel. Reasons for growing interest in biodiesel include its potential for reducing noxious emissions, potential contributions to rural economic development, as an additional demand center for agricultural commodities, and as a way to reduce reliance on foreign oil. Biodiesel was prepared from soybean oil by transesterification with methanol in the presence of cement clinker. Cement clinker was examined as a catalyst for a conversion of soybean oil to fatty acid methyl esters (FAMEs). It can be a promising heterogeneous catalyst for the production of biodiesel fuels from soybean oil because of high activity in the conversion and no leaching in the transesterification reaction. The reaction conditions were optimized. A study for optimizing the reaction parameters such as the reaction temperature, and reaction time, was carried out. The catalyst cement clinker composition was characterized by XRF. The results demonstrate that the cement clinker shows high catalytic performance & it was found that the yield of biodiesel can reach as high as 84.52% after 1 h reaction at 65°C, with a 6:1 molar ratio of methanol to oil, 21 wt% KOH/cement clinker as catalyst.

Keywords: cement clinker; biodiesel; transesterification; soybean oil.

Introduction

The world energy demand is increasing rapidly due to increase in population and industrialization that limited reservoirs will soon be depleted at the current rate of consumption. Diesel fuel has an essential function in the industrial economy of a developing country and is used in transports, industrial and agricultural goods, etc. Interest in renewable fuels has increased substantially in recent years¹. An alternative fuel should be easily available, environment friendly and techno-economically competitive. One of such fuels is triglycerides and their derivatives². Biodiesel, as renewable and biological origin alternative diesel fuel, has been receiving a lot of concern throughout the world due to the energy needs and environmental awareness³. Therefore the alternative fuel diesel engines have gained attention all over the world. Biodiesel is defined as the mono alkyl esters of long chain fatty acids derived from renewable feed stock, such as vegetable oil or animal fats, for use in compression ignition engines⁴. The

plant oils usually contain free fatty acids, phospholipids, sterols, water, odorants and other impurities. Because of these the oil cannot be used as fuel directly. To overcome these problem the oil requires slight chemical modification mainly transesterification, pyrolysis and emulsification. Among these, Transesterification is one of the most commercially useable methods to produce biodiesel and the process involves a reaction between ester (here triglyceride) and alcohol to form new ester and alcohol. Different types of alcohols such as, methanol, ethanol, propanol and butanol have been used. However, methanol and ethanol are the most widely used, particularly methanol owing to its low price and availability⁵. In the transesterification of triglyceride to fatty acid alkyl esters three reversible reactions take place consecutively in which diglycerides and monoglycerides are major intermediate products (Fig. 1)³.

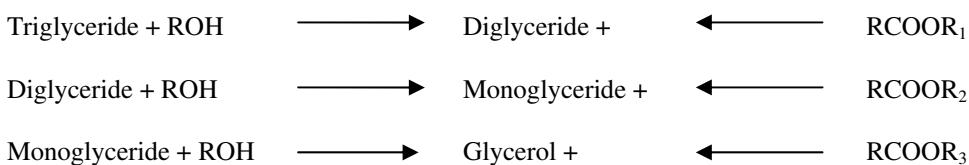


Figure 1. Transesterification of triglyceride to fatty acid alkyl esters³

Transesterification reaction can be either carried out via non-catalytic or catalytic processes. Catalyst used for the transesterification of triglycerides is classified as alkali, acid, enzyme or heterogeneous catalysts. Enzymatic base production of biodiesel has attracted many attention in recent years since enzymes tolerate free fatty acid and water contents in the oil to avoid soap formation and thus purification of biodiesel and glycerol is easier^{7,8}. However, enzymes are expensive to be used in a commercial production of biodiesel. Significant amounts of work have been carried out on homogeneous acid and base catalysis transesterification of vegetable oils. If the oil has high free acid content and more water, acid catalyst is suitable. Sulphuric acid and hydrochloric acid are normally used as acid catalysts since these catalysts are capable to handle esterification and transesterification of triglyceride simultaneously. Nonetheless, the process requires a high molar ratio of alcohol to oil and long reaction time⁹. Besides that, under these conditions all the equipment need to withstand against corrosion due to an acidity environment¹⁰. Alkali metal alkoxides are most effective Transesterification catalyst compared to the acid catalyst. Sodium alkoxides are the mostly efficient catalysts, although KOH and NaOH can also be used^{11,12}. Trans methylation occurs approximately 4000 times faster in presence of an alkaline catalyst than the same amount of acidic catalyst¹³. As they are less corrosive to industrial equipments, alkaline catalysts are preferred in industrial processes. The concentration in the range of 0.5–1.0% (w/w) has found to yield 94–99% conversion of vegetable oils into ester and further increase of catalyst concentration does not affect the conversion but add to extra cost, as the catalyst needs to be removed from the reaction mixture after completion of reaction^{14–16}. The transesterification can be performed in a shorter reaction time and relatively modest operation conditions¹⁷. In spite

of this, the water and free fatty acids content in the oil need to be very low because of the probability of soap formation which can consume catalyst thus reducing the methyl ester yields. Conventional synthesis techniques rely on soluble sodium and potassium hydroxide catalysts; however, removal of these catalysts is technically difficult and brings extra cost to the final product¹⁸. Besides, the process is not environmentally friendly because a large amount of waste water is produced in the separation step¹⁹. However, the cost of biodiesel could certainly be lowered by improving the production processes²⁰. The first step in this direction could be represented by the use of heterogeneous catalysts instead of homogeneous ones. Heterogeneous catalysts can be more easily separated and give place to higher quality of ester products and glycerol by product. Pure high grade glycerol can be obtained, in this case, without expensive refining operations. For these reasons, many heterogeneous catalysts, based on Metal hydroxides²¹, metal complexes²², metal oxides such as calcium oxide²³, magnesium oxide²⁴, zirconium oxide²⁵ and supported catalysts²⁶ have been investigated as solid catalysts. The catalysts are not consumed or dissolved in the reaction and therefore can be easily separated from the products. As a result, the products do not contain impurities of the catalyst and the cost of final separation could be reduced. The catalysts can also be readily regenerated and reused and it is more environmentally benign because there is no need for acid or water treatment in the separation step²⁷. Studies have been carried out to synthesize and develop new solid catalysts for transesterification reaction in order to overcome disadvantages of use of homogeneous catalyst and more likely to reduce the cost of biodiesel production.

In the present work the catalytic performances of cement clinker catalyst in the transesterification reaction of soybean oil with methanol have been studied. Methanolysis of soybean oil was carried out with 21wt% KOH/cement clinker as a catalyst at 65 °C with MeOH/oil molar ratio of 6:1. The reaction yield in the temperature range 65°C was about 85% in 1 h.

Experimental

Materials

Soybean oil used for the preparation of biodiesel was purchased from jaipur. CH₃OH, KOH & all the chemicals were purchased from companies Ranbaxy fine chemicals (Renkem) Laboratory, Hi-media Laboratory Limited & MERCK Limited. The Cement clinker was collected from J.K. Lakshmi Cement Ltd., Jaykaypuram-Sirohi (Rajasthan). The quality of oil is expressed in terms of the physicochemical properties such as acid value, Specific gravity, Kinematic viscosity, etc. These properties of soybean oil (without further treatment) were determined as per Bureau of Indian Standard which have shown in Table 1.

Table 1. Characterization of soybean oil

S.NO.	Parameters	Soybean oil
1	Acid value (mg KOH/g)	2.4
2	Free fatty acid(mg KOH/g)	2.09
3	Kinematic viscosity (cSt at 40°C)	31.6
4	Density (kg/l)	0.843
5	Specific gravity (at 26°C)	0.9125
6	Pour point (°C)	-8
7	Cloud point (°C)	-2
8	Flash point (°C)	265
9	Fire point (°C)	270

Catalyst preparation

The characterization of cement clinker has been done by XRF at JK Lakshmi Cement Ltd., which have shown in Table 2. The clinker was first dried at 100 °C for 12 hrs to remove moisture. After that, it was crushed with a grinder and sieved to a particle size of 1.8–2.8 mm. 15gm of clinker were taken in a beaker & 4gm of aq. KOH solution was mixed drop by drop while stirring and heating continuously for making paste. This paste was dried in oven at 100°C for a night. Thereafter, the dried powder was calcinated at 650°C for 3 hrs. The catalyst, thus, obtained with KOH loading as 21wt% KOH/Clinker.

Table 2. Characterization of cement clinker

S.NO.	Content	%
1	Na ₂ O	0.37
2	MgO	3.03
3	Al ₂ O ₃	5.72
4	SiO ₂	20.99
5	SO ₃	1.29
6	Cl [⊖]	-
7	K ₂ O	0.69
8	CaO	63.98
9	TiO ₂	-
10	Fe ₂ O ₃	3.71
11	A/F	1.54
12	S/R	2.23
13	LSF	94
14	F/CaO	1.84
15	Tricalcium Silicate (Ca ₃ SiO ₅), C ₃ S	46.11
16	Dicalcium Silicate (Ca ₂ SiO ₄), C ₂ S	25.4
17	Tricalcium Aluminate (Ca ₃ Al ₂ O ₆), C ₃ A	8.87
18	Tetracalcium Aluminoferrite (Ca ₂ AlFeO ₅), C ₄ AF	11.3
19	Liquid	28.1

Reaction procedure

The transesterification was carried out in a batch reactor, equipped with thermostat, mechanical stirrer, condensation systems and a beaker of capacity 500 ml on hot plate with magnetic stirrer. Soybean oil (100ml) was preheated to the desired temperature before starting the reaction. The KOH doped cement clinker–methanol solution was prepared freshly in order to maintain the catalytic activity and to prevent moisture absorbance. The methanolic solution was added to Soybean oil in the reaction flask and the measurement of time was started at this point. Experiment was allowed to prolong for 1 h at 65°C conduct to ensure the completion the conversion of the fatty acid into fatty acid methyl esters (FAMEs). The reaction mixture was allowed to cool down and equilibrate which resulted in separation of two phases. The upper phase consisted of alkyl esters, and the lower phase contained the glycerol.

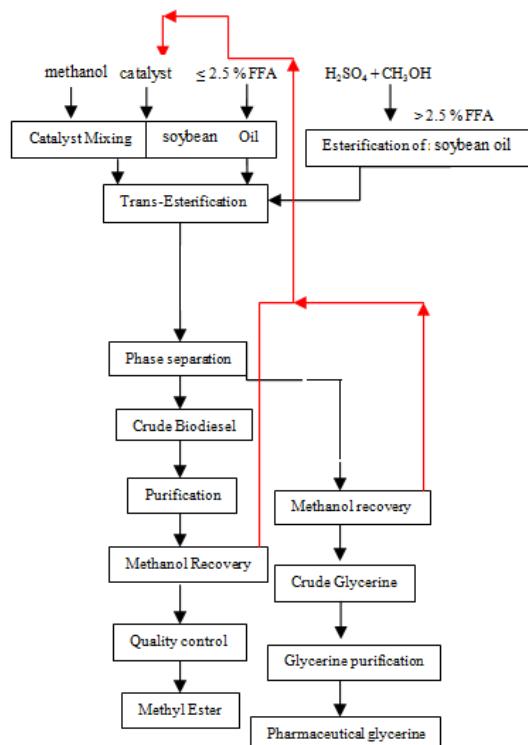


Figure 2. Schematic representation of biodiesel production

Process description

Schematic representation of biodiesel production has been shown in figure 2. The Esterification step is required if the oil is above 2.5% FFA. The production of biodiesel is divided into three processing:

- A transesterification section where the vegetable oil is subject to chemical transesterification in order to produce fatty acid methyl esters (biodiesel) and co-product glycerol.
- A biodiesel purification section where the methyl esters are refined to meet the biodiesel specifications.
- A glycerol recovery section.

Results and Discussion

Transesterification of soybean oil was carried out with 21 wt% KOH/ Cement clinker as a catalyst at the Reaction temperature of 65°C with MeOH/oil molar ratio of 6:1. It was found that by using of KOH doped cement clinker catalyst, the reaction yield was of $\leq 85\%$ in 1 h. With the increase in the concentration of catalyst, there was decrease in the yield of methyl esters. The characterization of biodiesel has shown in Table 3.

Table 3. Characterization of biodiesel

S.NO.	Parameters	Biodiesel
1	Kinematic viscosity (cSt at 40°C)	13
2	Density (kg/l)	0.812
3	Specific gravity (at 26°C)	0.875
4	Pour point (°C)	-10
5	Cloud point (°C)	-6
6	Flash point (°C)	170
7	Fire point (°C)	175
8	Yield (%)	84.6

Conclusions

The present study clearly showed that the KOH doped cement clinker is non-toxic, inexpensive, recyclable and promising eco-friendly catalysts. Cement clinker loaded with potassium hydroxide was found to be strong solid base catalyst for the transesterification of soybean oil with methanol. The catalyst with 21 wt% KOH loaded on cement clinker and calcined at 650°C for 3 h. When the reaction was carried out at 65°C, with a molar ratio of methanol to soybean oil of 6:1, a reaction time 1 h and an agitation speed of 600 rpm, the highest conversion reached $\leq 85\%$. The catalyst was recycled to study the reusability. Catalyst may be used at least for three times.

Acknowledgments

The authors express their thanks for the support from MNIT, Jaipur, Rajasthan, India and the staff of Chemical Engineering, Department of chemical engineering, MNIT.

References

1. J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids, *Fuel* 86, 906–910, 2007
2. Srivastava A, Prasad R. Triglycerides based diesel fuels, *Renew Sustain Energy Rev* 4, 111–33, 2000
3. A. Murugesan, C. Umarani, T.R. Chinnusamy, M. Krishnan, R. Subramanian, N. Neduzchezhain, Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review, *Energy Rev*, doi:10.1016/j.rser.2008.02.003
4. M.A. Dubé, A.Y. Tremblay, J. Liu, Biodiesel production using a membrane reactor, *Bioresource Technology* 98, 639–647, 2007.
5. W. Xie, Z. Yang, Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification, *Catalysis Letters* 117, 159–165, 2007
6. E.W. Eckey, Esterification and interesterification, *JAOCs* 33, 575–579, 1956
7. N. Dizge, C. Aydiner, D.Y. Imer, M. Bayramoglu, A. Tanriseven, B. Keskinler, Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer, *Bioresource Technology* 100, 1983–1991, 2009
8. V. Sivozhelezova, D. Bruzzese, L. Pastorino, E. Pechkova, C. Nicolini, Increase of catalytic activity of lipase towards olive oil by Langmuir-film immobilization of lipase, *Enzyme and Microbial Technology* 44, 72–76, 2009
9. B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists Society* 61, 1638–1643, 1984
10. M. Canakci, J. Van Gerpen, Biodiesel production via acid catalysis, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 42, 1203–1210, 1999
11. S.L. Dmytryshyn, A.K. Dalai, S.T. Chaudhari, Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties, *Bioresource Technology* 92, 55–64, 2004
12. O.J. Alamu, M.A. Waheed, S.O. Jekayinfa, Effect of ethanol–palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yields, *Fuel* 87, 1529–1533, 2008
13. Formo MW. Ester reactions of fatty materials. *J Am Oil Chem Soc* 31(11), 548–59, 1954
14. Feuge RU, Gros At., Modification of vegetable oils, VII Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. *J Am Oil Chem Soc* 26 (3), 97, 1949
15. Krishangkura K, Simamaharnop R. Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent. *J Am Oil Chem Soc* 69(2), 166–9, 1992
16. Saka S, Dadan K. Bio diesel fuel, from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80, 22, 2001.
17. M.A. Dubé, A.Y. Tremblay, J. Liu, Biodiesel production using a membrane reactor, *Bioresource Technology* 98, 639–647, 2007
18. B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists Society* 61, 1638–1643, 1984
19. G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Optimization of integrated biodiesel production, part I. a study of the biodiesel purity and yields, *Bioresource Technology* 98, 1724–1733, 2007
20. F. Ma, M. Hanna, *Bioresour. Technol.* 70, 1, 1999
21. A.K. Dalai, M.G. Kulkarni, L.C. Meher, Biodiesel productions from vegetable oils using heterogeneous catalysts and their applications as lubricity additives, *IEEE EIC Climate Change Technology Conference EICCCC art* 4057358, 2006

22. F.R. Abreu, D.G. Lima, E.H. Hamú, S. Einloft, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez, New metal catalysts for soybean oil transesterification, *JAOCs Journal of the American Oil Chemists' Society* 80 , 601–604, 2003
23. M.L. Granados, M.D.Z. Poves, D.M. Alonso, R. Mariscal, F.C. Galisteo, R. Moreno- Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 317–326, 2007
24. L. Wang, J. Yang, Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol, *Fuel* 86, 328–333, 2007
25. J. Jitputti, B. Kitayanan, P. Rangsuvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpan- jakul, Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal* 116,61–66, 2006
26. W. Xie, X. Huang, Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst, *Catalysis Letters* 107, 53–59, 2006
27. T.F. Dossin, M.-F. Reyniers, R.J. Berger, G.B. Marin, Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Applied Catalysis B* 67, 136–148, 2006



Malaysian Technical Universities Conference on Engineering & Technology 2012, MUCET 2012
Part 3 - Civil and Chemical Engineering

Biodiesel Production From Rubber Seed Oil Using Activated Cement Clinker As Catalyst

Jolius Gimbun^{a,b,*}, Shahid Ali^a, Chitra Charan Suri Charan Kanwal^a, Liyana Amer Shah^a, Nurul Hidayah Muhamad @ Ghazali^a, Chin Kui Cheng^{a,b}, Said Nurdin^a

^a Faculty of Chemical Engineering and Natural Resources

^b Centre of Excellence for Advanced Research in Fluid Flow (CARIFF)

Universiti Malaysia Pahang

26300 Gambang, Pahang, Malaysia

Abstract

This paper presents the potential of limestone based catalyst for transesterification of high free fatty acid (FFA) rubber seed oil (RSO). Pre-calciinated limestone known as clinker was activated using methanol and transesterification was performed under reflux with constant stirring. Mineral composition of the catalyst was analysed using x-ray fluorescence (XRF) with in build x-ray diffraction (XRD). The rubber seed oil was obtained using both microwave and soxhlet extraction using hexane as solvent. FFA content and fatty acid methyl ester content were determined using gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). The results showed an efficient conversion (up to 96.9%) of high FFA rubber seed oil to biodiesel. The results suggest that the catalyst employed in this work is not negatively affected by moisture and free fatty acids and can be recycled very easily without significant loss in its activity. The highest conversion of 96.9% was achieved from catalyst activated at 700°C, with catalyst loading of 5 wt.%; methanol to oil molar ratio of 4:1; reaction temperature of 65°C and reaction time of 4 hours. The biodiesel produced in this work is within the limits of specification described by American standard test method (ASTM D6751).

© 2013 The Authors. Published by Elsevier Ltd. Open access under CC BY-NC-ND license.

Selection and peer-review under responsibility of the Research Management & Innovation Centre, Universiti Malaysia Perlis

Keywords: clinker; rubber seed oil; microwave

1. Introduction

Biodiesel has been touted as a viable alternative to the traditional petroleum-derived fuels due to environmental concern and sustainability issue. There are several sources of vegetable oil suitable for production of biodiesel such as palm oil, jatropha, soy bean and some selected species of forest seeds. The European Union is critical to the biofuel production using edible oils such as palm oil, corn, soy bean and maize, which are also consumed as food. This open a new avenue of producing a biodiesel using a non-food source crop such as the seed of the rubber tree (*Hevea Brasiliensis*). Malaysia has an estimated acreage of 1,021,540 hectares of rubber plantation in 2009 [1] producing an estimated average of more than 120 thousand tons of rubber seeds annually and this project aims to utilize these unused seeds to produce biodiesel. The rubber seed contain approximately about 40% kernel with 20-25% moisture. The dried kernel contains 40-50% of oil [2] which

* Corresponding author. E-mail address: jolius@ump.edu.my

translates to a potential production over 20 million litres of oil annually. The rubber seed oil has a high free fatty acid content, which mean the use of alkaline catalysts such as sodium hydroxide to produce biodiesel is unfavorable [2] because of the formation of relatively large amounts of soaps, leading to product loss and difficulty in the separation and purification of the biodiesel produced [3]. Thus, this work aims to overcome this issue by using a limestone based heterogeneous catalyst. Limestone is a cheap abundant resource in Malaysia and has a potential to be used for the transesterification of vegetable oil owing to its high calcium oxide content.

Heterogeneous base catalysts have advantages of being reusable, noncorrosive, show greater tolerance to water and free fatty acids (FFAs) in feedstock, improve biodiesel yield and purity, have a simpler purification process for glycerol and are easy to separate from the biodiesel product [4 – 7]. Calcium oxide (CaO) is one of the most common used heterogeneous base catalysts for the transesterification of vegetable oil. Producing biodiesel using CaO as a solid base catalyst has many advantages, such as higher activity, mild reaction conditions, reusable and low cost [4-7]. Liu et al. [6] shows that CaO powder can give about 95% conversion of soybean oil to biodiesel in present of excess methanol (12:1) at temperature of 60 °C and reaction time of 3 hours. Hsiao et al. [7] achieved 96.6% of conversion of soybean oil to biodiesel using a microwave assisted transesterification with 3% wt. of nanopowder CaO catalyst, methanol/oil ratio of 7:1, reaction temperature of 65°C and residence time of 1 hour. Use of nanopowdered CaO has several drawbacks because the nanopowder is not readily available and hence require a high energy to manufacture, furthermore, catalyst recovery or separation will be challenging for nanoparticle. This work aims to prepare a cheaper catalyst from limestone that is easy to recover apart from providing an efficient conversion of vegetable oil to biodiesel.

2. Material and Method

2.1 Chemicals

Chemicals were obtained from various sources namely Merck Malaysia (dried methanol 99.9%, KOH pellets, hexane HPLC grade), John Kollin Chemicals (ethanol, 99.9%), R&M chemicals (diethyl ether), and Sigma-Aldrich (fuller earth, phenolphthalein, methyl heptadecanoate GC grade, n-hexane, acetone).

2.2 Rubber Seeds

The Rubber seeds were collected during maturation period from the rubber tree plantation area located near Kampung Pandan, Kuantan, Pahang, Malaysia. They were washed to remove dirt and stored at 4°C until extraction. Rubber seeds were first de-shelled and dried at 60°C for 3 hours. The dried seeds were finely crushed using Waring Commercial Lab Blender and then subjected to drying in an oven at 45°C overnight.

2.3 Soxhlet Extraction (SE)

Hundreds grams of ground seeds were subjected to a total extraction time of 4 hours at 60°C and 250 ml of n-hexane was used as a solvent. After the extraction was completed oil–solvent mixture was subjected to evaporation process under vacuum (BUCHI® Rotavapor R-200) at 60°C to evaporate the solvent and recover the extracted oil.

2.4 Microwave Assisted Extraction (MAE)

250 g of crushed seed was put into a glass jar and the oil was extracted with 500 ml of n-hexane for 30 minutes at 64°C and power of 200W using the Milestone Micro synth ATC-FO 300. The n-hexane was then separated from the crude rubber seed oil using a rotary evaporator.

2.5 Analysis of Rubber Seed Oil and Biodiesel

Table 1. Properties of Methyl Esters of rubber seed oil

Properties	ASTM	Limits	This work	Ramadhas et al. [2]
Calorific value (MJ/Kg)	D240	--	39.37	36.5
Kinematic Viscosity, 40°C (mm ² /s)	D445	1.9 - 6.0	4.64	5.81
Flash point (°C)	D93	> 130	154.6	130
Specific Gravity	D287	0.82 - 0.9	0.87	0.87
Acid value (mg KOH/g)	D664	< 0.50	0.07	0.8
Cetane number	D613	> 47	66.2	43

The extracted RSO and biodiesel was being analyzed for its lipid and ester content respectively. Standard ASTM D6751 methods were being used to find, acid value (ASTM D664), calorific value (ASTM D240), kinematic viscosity (ASTM D445), moisture content (ASTM D2709), flash point (ASTM D93), specific gravity (ASTM D287) and cetane number (ASTM D613). The fuel properties of FAME produced in this work is compared with Ramadhas et al. [2]. As shown in Table 1, all the properties are within the biodiesel specification described by ASTM D6751. The calorific value of in this work seems to be higher than the previous work by Ramadhas et al. [2]; furthermore, the kinematic viscosity and acid value are very much lower in comparison. This is attributed to extensive the purification step of the FMAE undertaken in this work.

2.6 Catalyst Activation

The limestone based cement intermediate called clincker was obtained from Pahang Cement at Kuantan Malaysia. Detail chemical composition of the clinker obtained from X-ray fluorescence with in-build XRD (ARL 8660S) is shown in Table 2 which indicates a significant CaO content (66.6%) useful for transesterification process. Clinker was crushed and ground to reduce the particle size around 200 µm to ensure a large surface area per unit mass. The catalyst activation was performed by soaking with methanol followed by calcination at 700°C for 7 hours in the furnace (Carbolite, CWF1215). Scanning electron microscopy was performed for both the clinker and the catalyst to examine their surface morphology and surface area. Fig. 1 shows the SEM picture of clinker before and after activation which indicates a significant increase of porous surface after activation.

Table 2. Clinker analysis with XRF-XRD

Element	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
Wt. %	66.61	21.92	6.33	4.00	0.73	0.46	0.92	0.12	0.03	0.30

2.7 RSO and Biodiesel Composition Analysis

Oil and FAME composition of seed oil was determined using gas chromatography mass spectroscopy (GC-MS) according to ASTM D6584. Samples from the extraction and biodiesel production process were taken and dissolved in HPLC grade hexane before being injected into the GC-MS. Tri-acylglycerides (TAG) analysis was performed on Agilent 7890A GC System equipped with Agilent 7683B Series Injector, 5975C Inert MSD and a DB-1 column (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm films), with a temperature range of 60 – 340°C, while the FAME produced were analyzed on HP-5 column (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) with a temperature range of 60°C to 325°C. Identification of the peaks was performed by comparing retention times with those of library standards analyzed under the same conditions. FAME and fatty acid composition was determined as in Table 3. The most abundant fatty acids in RSO were linoleic, stearic, and palmitic acids. While the FAME is mainly of methyl linolelaidate and methyl vaccinate.

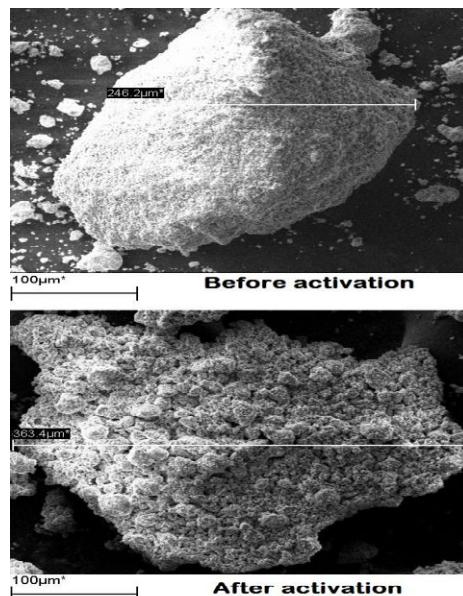


Fig. 1. SEM image of catalyst surface

Table 3. FAME and fatty acid composition of RSO.

Properties	This work	Ramadhas et al. [2]
Fatty acid composition (%)		
Palmitic acid C16:0	10.29	10.2
Stearic acid C18:0	8.68	8.7
Oleic acid C18:1	20.07	24.6
Linoleic acid C18:2	58.5	39.6
Linolenic acid C18:3	0.8	16.3
FAME content (%)		
Methyl palmitate	7.7	
Methyl stearate	3.9	
Methyl linoleaide	43.2	
Methyl vaccenate	45.1	
Others	3.1	
Specific gravity	0.92	0.91
Calorific value (MJ/kg)	38.96	37.5
Acid value (mg KOH/g)	35.14	34

2.8 RSO and Biodiesel Composition Analysis

The catalyst of various amount ranged from 3 to 7 wt% was dispersed in methanol at temperature ranged from 50 to 70°C for a period of time prior to contact with the preheated feedstock, providing a robust transesterification catalyst system. Transesterification were performed at various residence time ranged from 0.5 to 4 hours with aid of agitation. Water soluble methanol and glycerol were removed by washing intensely with water. The biodiesel produced was filtered to remove the catalyst and residual methanol was vacuum evaporated. Fuller earth was used to reduce the moisture content of the product. Eppendorf 5810R centrifuge was used to remove the fuller earth, residual catalyst and glycerol followed by analysis of its properties according to ASTM D6751 standard. All experiments were repeated three times, and the value reported in this paper was the average value.

3. Result and Discussion

3.1 Comparison of Soxhlet and Microwave Assisted Extraction

Comparison of extraction efficiency of rubber seed oil using soxhlet and microwave extraction is presented in Fig. 2. The results suggest that microwave extraction is better than the conventional soxhlet method because the yield of oil extracted is much higher at 40% compared to the soxhlet at 36%. Furthermore, microwave extraction is much faster at 15 minutes compared to about 6 hours for the soxhlet method. This is due to microwave heating which interact selectively with the free solvent molecules present in the homogenized solution; this leads to localized heating, and the temperature increases rapidly. Thus, such systems undergo a dramatic expansion, with subsequent rupture of cell walls, allowing the oil to flow outwards from the inside of finely crushed seeds [8]. In contrast the soxhlet extraction is diffusion driven where the solvent diffuses into the matrix and extracts the components by solubilization, hence a slow process. The MAE method is more efficient in terms of yield and time consumption for the extraction process. Therefore, microwave extraction method will be used for the remainder of this work.

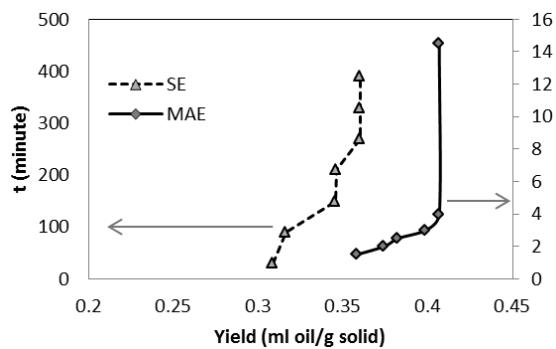


Fig. 2. Comparison of soxhlet and microwave assisted extraction

3.2 Influence of Methanol to Oil Molar Ratio

Theoretically the stoichiometry of transesterification reactions requires 3 mole of alcohol for every mole of triglyceride in order to produce 3 mole of methyl ester and 1 mole of glycerol as by product. However, it is not always possible to achieve an optimum transesterification, i.e. 3:1 ratio since yield of glycerol and soap formation may vary with the FFAs level, and conversion is not always perfect. Results in Fig. 3 shows the increasing trend of conversion rate with the methanol/oil molar ratio ranging from 2:1 to 4:1, but afterwards shows a slight decline in conversion rate with the methanol/oil molar ratio going from 5:1 to 6:1. At first, excess methanol increases the solubility of the by-product (glycerol) [7] which then may initiate the reversible reaction to reduce the conversion. The optimum methanol/oil molar ratio was observed at 4:1. Excess methanol can be removed easily by washing with water, and its residual may be removed using rotary evaporator.

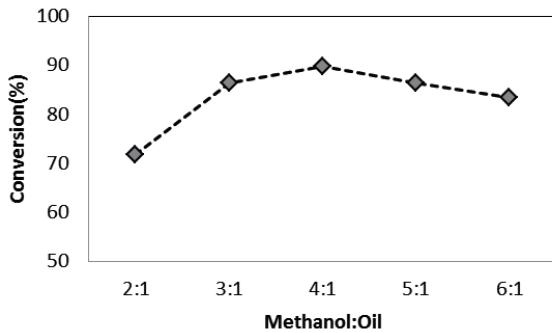


Fig. 3. Effect of methanol to oil ratio (4 wt.% catalyst, 55°C)

3.3 Influence of Catalyst Loading

Fig. 4 shows the conversion of RSO to biodiesel increases when the amount of catalyst increased from 2.0 to 6.0 wt.% with the methanol to oil ratio of 4:1, but decreases when the amount of catalyst exceeded 6 wt.%. This is due to reversible nature of the transesterification process [9] whereby the catalyst concentration levels greater than 6 wt% may have favored the backward reaction. The results suggest that optimum catalyst loading for RSO transesterification is 6 wt.% with conversion of 92.3%.

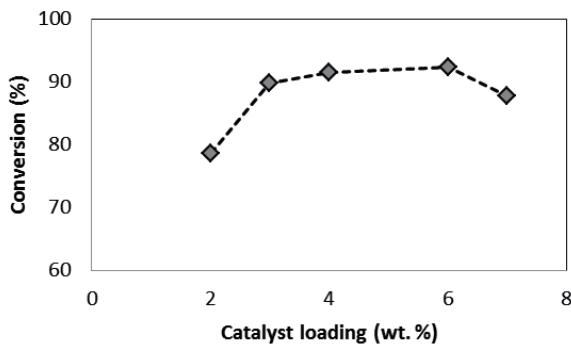


Fig. 4. Effect of catalyst loading
(Temperature 55°C, Methanol:Oil 4:1)

3.4 Influence of Temperature

Generally, as the reaction temperature increases, the rate of reaction increases as they are affected by temperature through the Arrhenius equation. Fig. 5 shows the conversion increases from 65.4% to 96.9% when the temperature increased from 40°C to 65°C. Higher temperature improves the efficiency of transesterification, which in turn enhances the RSO conversion. However, increasing the temperature above 65°C does not significantly affect the RSO conversion; in fact conversion reduces slightly to 95.8% when temperature increases to 70°C. This is due to methanol evaporation at

temperature higher than 64.7°C (methanol boiling point) and hence oil to methanol ratio cannot be maintained to achieve a desirable reaction. Optimum temperature for RSO transesterification with limestone based catalyst is around 65°C.

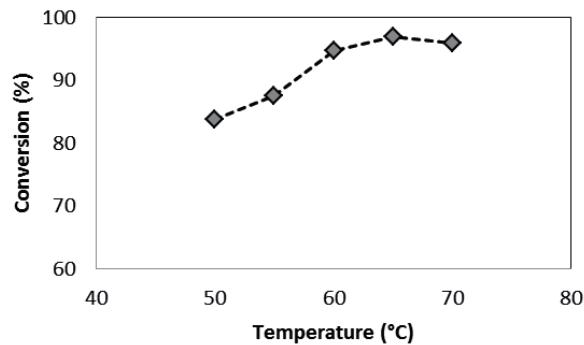


Fig. 5. Effect of temperature to (methanol:oil 4:1, catalyst loading 5% wt.)

3.5 Catalyst Recycability

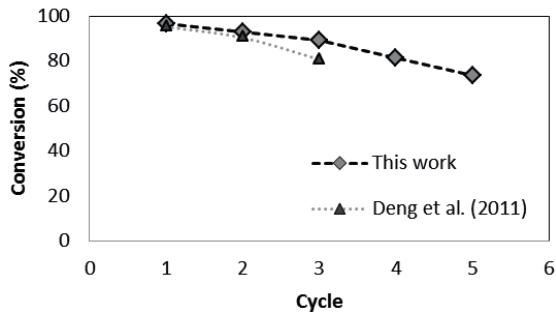


Fig. 6. Catalyst recyclability study

The most important advantage of using heterogeneous material as catalysts is the ability to recycle and reuse. The catalyst was collected for reuse using a filter paper and washed with acetone to remove the impurities of the mixture at the end of the reaction. The catalyst was reused up to 5 times for rubber seed oil transesterification with some reduction (about 5% per cycle) in conversion at the 3rd, 4th and 5th cycle as shown in Fig. 6. The catalyst in this work has a comparable reuse efficiency as the metal based catalyst, e.g. hydrotalcite particles with Mg/Al used by Deng et al. [11] for transesterification of Jatropha oil. The decline may be attributed to entrapment of glycerol on its active surface. In comparison with the recyclability of other solid metal based catalysts [11], the cement clinker catalysts showed an unprecedented stability and recyclability for biodiesel synthesis.

4. Conclusion

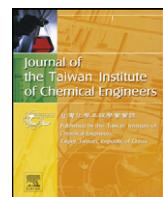
Microwave assisted extraction is more efficient in terms of yield and time consumption as it can achieve a maximum extraction within 4 minutes, which cannot be achieved through conventional soxhlet method even after 6 hours. The limestone based catalyst derived from cement clinker showed an efficient conversion (up to 96.9%) of high FFA rubber seed oil to biodiesel. The results suggest that the catalyst employed in this work is not negatively affected by moisture and free fatty acids and can be recycled very easily without a significant loss in its activity. The biodiesel produced in this work is within the limits of specification described by ASTM D6751

Acknowledgment

Shahid Ali acknowledges the GRS100348 funding from Universiti Malaysia Pahang. We thank Ministry of Higher Education Malaysia for the MTUN COE grant RDU121216.

References

- [1] Malaysia rubber board, "Natural rubber statistic 2011", <http://www.lgm.gov.my>, (10 June 2012)
- [2] A. S. Ramadhas, S. Jayaraj, and C. Muraleedharan, "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil", Fuel, vol. 84, pp.335-340, March 2005.
- [3] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, and J. Hidaka, "Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol", Appl. Catal. A: Gen., vol.334, pp. 357–365, 2008.
- [4] A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, "Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production", Bioresource Technology, vol. 99, pp. 3439-3443, June 2008.
- [5] A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, "Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production", Bioresource Technology, vol. 100, pp. 696-700, January 2009.
- [6] X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, "Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst", Fuel, vol. 87, pp. 216-221, February 2008.
- [7] M.-C. Hsiao, C.-C. Lin, and Y.-H. Chang, "Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide", Fuel, vol. 90, pp. 1963-1967, May 2011.
- [8] C. S. Eskilsson and E. Björklund, "Analytical-scale microwave-assisted extraction", Journal of Chromatography A, vol. 902, pp. 227-250, November 2000.
- [9] D. Darnoko, "Continuous production of methyl esters from oil palm and recovery of beta-carotene by membrane technology", PhD thesis, University of Illinois, Urbana, 1999.
- [10] X Deng, Z Fang, Y-H Liu, C-L Yu, "Production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst", Energy, Vol. 36, pp.777-784, February 2011.



Transesterification of soybean oil to biodiesel using cement as a solid base catalyst

Jian-Xun Wang ^a, Kung-Tung Chen ^b, Bi-Zhou Wen ^c, Yi-Hsien Ben Liao ^a, Chiing-Chang Chen ^{a,*}

^a Department of Science Application and Dissemination, National Taichung University of Education, Taichung 40306, Taiwan

^b The Teaching Center of Natural Science, Minghsin University of Science and Technology, Hsinchu 30401, Taiwan

^c Highlight Tech System Company, Hsinchu 30351, Taiwan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 March 2011

Received in revised form 8 August 2011

Accepted 15 August 2011

Available online 17 September 2011

Keywords:

Biodiesel

Solid catalyst

Cement

Transesterification

Triglyceride

ABSTRACT

This work studies the recycling of cement as a catalyst in the production of biodiesel by transesterification of soybean oil with methanol. Literature survey showed that cement has never been studied as a solid catalyst in the transesterification of triglyceride. Concrete is a composite construction material composed of cement, aggregate, water, and chemical admixtures. In these composite, Portland cement was supposed to be an efficacious catalyst for biodiesel production. Therefore, the catalytic effects of calcination temperature, oil/alcohol ratio (mol/mol), and catalyst amount (wt% of oil) of hydrated cement were discussed. Finally, the waste concrete catalyst was successfully used in the transesterification reaction of soybean oil according to catalytic property of the cement catalyst.

© 2011 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, there has been increased focus on global warming and the depletion of resources caused by heavy consumption of fossil resources. In order to resolve these problems, biomass is increasingly gaining international attention as a source of renewable energy. Biodiesel is produced from vegetable oils by the transesterification reaction of triglycerides with methanol in the presence of a catalyst to yield the corresponding fatty acid methyl esters (FAME) and glycerol as the co-product. Although the homogeneous catalyzed biodiesel reaction is relatively fast and records high conversions, it has some serious drawbacks [1]. The catalyst cannot be recovered and must be neutralized and separated from the methyl ester phase at the end of the reaction that consequently generated large volume of wastewater. These problems have provided an impetus to the search of stable and more environmentally friendly solid catalysts. While searching for promising solid base catalysts, several attempts were made with alkali earth oxides such as CaO, SrO and BaO [2–4], Alkali and alkali earth salts loaded on metal oxide such as KOH/Al₂O₃ [5], KF/MgO [6], Sr(NO₃)₂/ZnO [7], Ca(NO₃)₂/Al₂O₃ [8] and calcined Mg-Al hydrotalcites [9,10]. A variety of solid acids has already been tested such as carbon-based solid acid [11], WO₃/ZrO₂ [12], SO₄/ZrO₂ [13], SO₄/TiO₂ [14], SO₄/ZrO₂–Al₂O₃ [15] and Nafion [16]. Their catalytic efficiency has been reviewed for methyl ester synthesis via both esterification of free fatty acid and transesterification of triglycerides.

Today, Portland cement is a widely used binder in concrete construction [17]. Waste arising from the construction sector construction and demolition waste (C&D) is also a relevant concern in the protection of the environment. The quantities of construction and demolition (C&D) wastes generated in Taiwan significantly rose to 1.27 million tons in 2009 (EPA, Taiwan) [18]. The most common way of disposing C&D waste is by landfill, which nevertheless creates large dumping sites of C&D waste resulting eco-damage. Therefore, an increasing strengthens law regulation in forms of prohibitions or special taxes against the C&D waste dumping sites were implemented in developed countries [19]. In this work, the application of cement as catalyst for biodiesel production not only provides a cost-effective and environmental friendly way of recycling the cement waste but also reduces the cost of biodiesel production.

The hydrated cement blocks were ground and calcinated for the transesterification reaction of soybean oil with methanol in a batch of reactor system. Catalytic activities of the prepared catalyst were investigated under different calcinated temperatures (150–950 °C), molar ratios of oil to methanol (1/6–1/24), and catalyst amount used. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron-microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and Hammett indicators.

2. Materials and methods

2.1. Materials and preparation of the catalyst

Soybean oil for cooking was obtained from the Great Wall Enterprise Co. (Taiwan). The methanol (ACS grade) was purchased

* Corresponding author.

E-mail address: ccchen@mail.ntcu.edu.tw (C.-C. Chen).

from ECHO Chemical Co. (Taiwan). Waste concrete block was picked in the National Taichung University of Education. Model hydrated cement blocks were directly prepared by mixing Portland cement (Type I, Universal Cement Co., Taiwan) with water in ratio of 3/1 (W/W), and the resulting paste was stood to solid at room temperature for 28 days. Calcination was performed in a muffled furnace at various temperatures between 150 and 950 °C for 3 h under static air after crushing the hydrated cement block. Activities of the prepared catalyst were investigated under different calcinated temperatures, molar ratios of oil to methanol, and catalyst amount used.

2.2. Transesterification reaction procedure

The conversion of soybean oil to biodiesel was performed in a 250 ml flat-bottom flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stirrer. The transesterification reaction of soybean oil and methanol was carried out in liquid phase under atmospheric pressure, at 65 °C for 3 h while stirring at 900 rpm. The timing of the reaction was initiated as soon as the mixture of methanol and the catalyst was added into the reactor. The effects of molar ratio of oil/methanol (1/6–1/24), catalyst/oil weight ratio (1–4 wt%) and different calcinated temperatures (150–950 °C) of the catalysts on the conversion of triglycerides to biodiesel were investigated. After the transesterification reaction, DI water was added into the reaction mixture to stop the reaction. A supernatant was filtrated through a common filter paper, and then excessive amount of methanol and water was evaporated before the analysis of FAME.

2.3. Instruments and analytical methods

The base strength of the samples (H_-) was determined by using Hammett indicators [6]. About 50 mg of sample was shaken with 1 ml methanol solution of the Hammett indicator. Two hours were allowed to elapse for equilibrium to be reached under which no additional change of color took place. The basic strength is defined as being stronger than the weakest indicator, which exhibits a color change, and weaker than the strongest indicator that produces no color change. The concentrations of 0.02 mol/L bromthymol blue ($H_- = 7.2$), phenolphthalein ($H_- = 9.8$), 2,4-dinitroaniline ($H_- = 15.0$) and 4-nitroaniline ($H_- = 18.4$) were used for Hammett indicators. Methanol was used as a solvent. The characterization of catalysts were performed on a MAC MXP18 Powder X-ray diffractometer, using Cu K α radiation, over a 2θ range from 10° to 90° with a step size of 0.04° at a scanning speed of 3° min $^{-1}$. The morphology and chemical composition of cement samples were investigated by using a JEOL JSM-7401F Field Emission SEM. Thermogravimetric analyses were carried out with a Seiko SSC 5000 instrument. The samples (10.6 mg) were heated from room temperature up to 1000 °C, with a scan rate of 5 °C/min, and under an air atmosphere stream (air flow = 80 ml/min) to ensure water desorption. The samples were analyzed as received (*i.e.* without any vacuum pre-treatment or special heat conditioning). The FAME concentration expressed as the biodiesel purity of the product was determined by gas chromatography (Thermo trace GC ultra, Thermo Co.) equipped with a flame ionization detector, a capillary column (Tr-biodiesel (F), Thermo Co., 30 m in length with 0.25 mm i.d. and 0.25 μ m film thickness), the programmed column oven, and a programmed temperature injector. The oven temperature program consisted of: start at 120 °C (keep 1 min), ramp at 30 °C/min to 220 °C (keep 1 min), then continue ramp at 10 °C/min to 250 °C (keep 1 min). The temperature of the programmed temperature injector was 90 °C for 0.05 min, programmed to 260 °C, at a rate of 10 °C/min. Nitrogen was as a carrier gas with a flow-rate of 2 ml/min. The amount of FAME could be calculated by the internal standard

(methyl heptadecanoate) method, according to Chinese National Standard 15051.

3. Results and discussion

3.1. Material characterization

In ordinary Portland cement (OPC), there are four major compounds: tricalcium silicate ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C₃S), dicalcium silicate ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C₂S), tetracalcium aluminoferrite ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, C₄AF), and tricalcium aluminate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, C₃A). Both C₃S and C₂S react with water (H) to form calcium silicate hydrate (CSH) and calcium hydroxide (CH) as their principal hydration products in the manner of $2\text{C}_3\text{S} + 6\text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 + 3\text{CH}$ and $2\text{C}_2\text{S} + 4\text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 + \text{CH}$ [20]. These abbreviations such as C₃S, C₂S and C₄AF were defined from American Society of Civil Engineers. The formula of C₃S₂H₃ is a rough approximation, and more than one form of this hydrate is possible. Fig. 1 shows the XRD patterns of the hydrated cements being calcined at 250–650 °C for 3 h. The main peaks corresponding to Alite (C₃S, JCPDS 42-0551), Belite (C₂S, JCPDS 87-1257), Ca(OH)₂ (CH, JCPDS 87-0673), CaO (JCPDS 77-2376), and CaCO₃ (JCPDS 86-2342) are the main components of cement. Though cement is a complex material and the main peaks of XRD pattern are usually overlaid to one another, the major phases change of Ca(OH)₂ in the cement is obvious when the calcination is performed. The catalyst calcined at 250 °C shows peaks at 18.0°, 34.1°, 47.3° and 50.8° due to the presence of Ca(OH)₂. Most of diffraction peaks related to CaO are observed at 32.2°, 37.4° and 53.9° during calcinations at 450–650 °C. CaO is more catalytic than Ca(OH)₂ for transesterification reaction. Table 1 summarizes the base strengths of hydrated cement and waste concrete with different calcinated temperatures. The results agree to the XRD experiment and shows that hydrated cement and waste concrete calcined above 450 °C are active solid base catalysts with H_- in the range of 15–18.4.

Fig. 2 shows typical SEM-EDS image of the cement and concrete catalyst giving dense particles with similar morphology but different heterogeneous distribution of particle sizes. The particle size of concrete is larger than that of cement as they have different cement production processes and sand particles are larger than cement. The cement and concrete catalyst are generally considered rather less-porous material, and are mainly composed of O, Ca, Si, Mg, Fe, and Al elements, corresponding to the main stocks of cement. These include limestone (CaCO₃), silica sand (SiO₂), iron oxides (Fe₂O₃) and clay (aluminum silicate and magnesium silicate). Fig. 3 shows the TG and differential thermal analysis (DTA) thermogram of the cement catalyst. As can be seen

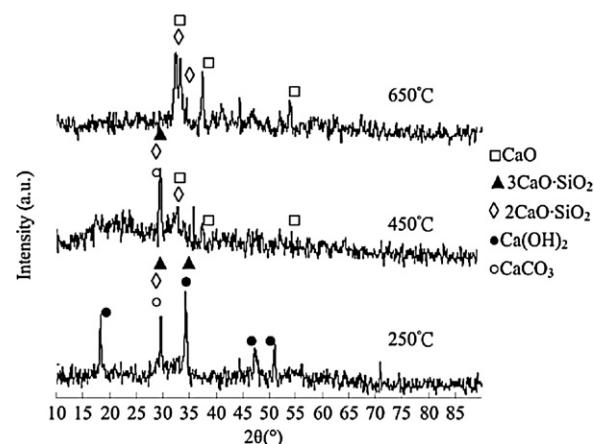


Fig. 1. XRD patterns obtained by calcining hydrated cement in the range of 250–650 °C.

Table 1

Base strengths of cement and concrete with different calcinated temperatures.

Catalyst	Calcinated temperature (°C)	Base site strength (H_-)
Cement	150	$7.2 < H_- < 9.8$
Cement	250	$7.2 < H_- < 9.8$
Cement	350	$9.8 < H_- < 15.0$
Cement	450	$15 < H_- < 18.4$
Cement	650	$15 < H_- < 18.4$
Cement	850	$15 < H_- < 18.4$
Concrete	650	$15 < H_- < 18.4$

from this figure, three stages of decomposition are distinguishable in different temperature zones. Thermal assessment for the cement paste on the temperature effects have been reported [20,21]. It is generally considered that the evaporable water is completely eliminated at 120 °C. Above 110 °C, the gypsum and the ettringite start decomposition, and the loss of water from part of the carboaluminate hydrates take place below 170 °C. CSH and carboaluminate hydrates undergoes dehydration reaction between 180 and 300 °C and the dehydroxylation reaction of portlandite takes place around 450–550 °C. Then, the calcium carbonate began to decompose beyond 700 °C.

3.2. Parameters that effect the transesterification reaction

The investigated variables included the calcination temperatures of the catalyst, the oil/alcohol ratio (mol/mol), and catalyst amount (wt% of oil). The activities of catalyst for this reaction are plotted corresponding to the calcination temperatures as shown in Fig. 4. The activity profiles clearly indicated that the activities of the cement catalyst strongly depended on the calcination temperatures. A conversion of 96.1–98.8% was obtained in the presence of cement sample calcined above 450 °C. This agrees with TGA-DTA curves (Fig. 3) suggesting attribution of the dehydroxylation reaction of calcium hydroxide [20,21] responsible for the

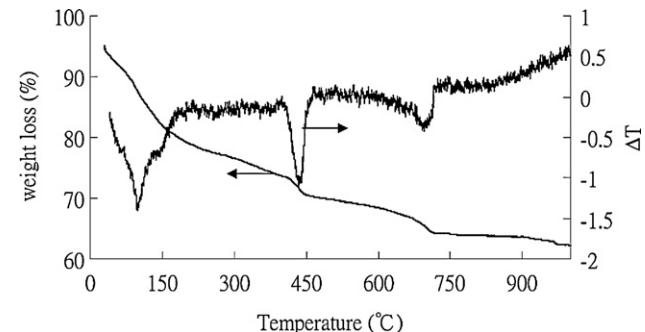


Fig. 3. TG and DTA curves for the freshly cement sample.

high reactivity of the catalysts towards transesterification reaction. A biodiesel conversion of <16.0% was gained in the presence of cement catalyst calcined <450 °C. This also agrees with the base strength of the samples in Table 1. When the 2,4-dinitroaniline indicator was added into the methanol solution of samples calcined above 450 °C, the color slightly changed. It was assumed that the samples contained some basic sites of $H_- > 15.0$ on the surface, causing the catalysts for the high reactivity towards transesterification reaction.

The effect of the cement catalyst amount on the conversion was also investigated. As shown in Fig. 5, the conversion increased as the catalyst amount increased from 1–5%. The conversion reached a plateau value at the catalyst weight percent between 4 and 5%. Stoichiometrically, the transesterification of soybean oil requires three moles of methanol for each mole of oil. Since transesterification reaction is a reversible reaction, excess methanol would shift the equilibrium towards the direction of FAME formation. As evidence from Fig. 6, when the methanol loading increased, the conversion increased considerably. The maximum conversion ratio was 98.5% at the oil/methanol molar ratio of 1:24.

After the transesterification reaction was completed, the samples were recovered by simple decantation. The remaining catalyst in the reactor was applied for the next batch of transesterification reaction. The reusability of catalyst is depicted in Fig. 7, and the conversion ratio dropped significantly after 5 cycles. The decrease in the activity of the catalyst might be due to the reaction between calcium oxide and glycerol in the transesterification reaction and to the formation of calcium diglyceroxide which has been described [22]. Glycerol covering the surface of catalyst was also considered as the reason for activity loss. This test shows the benefits of the reuse characteristics of these catalysts, however, their lifetime in an industrial setting should be significantly prolonged to be practical.

The solubility of the catalysts is also a very important factor that should be taken into account to correctly interpret their

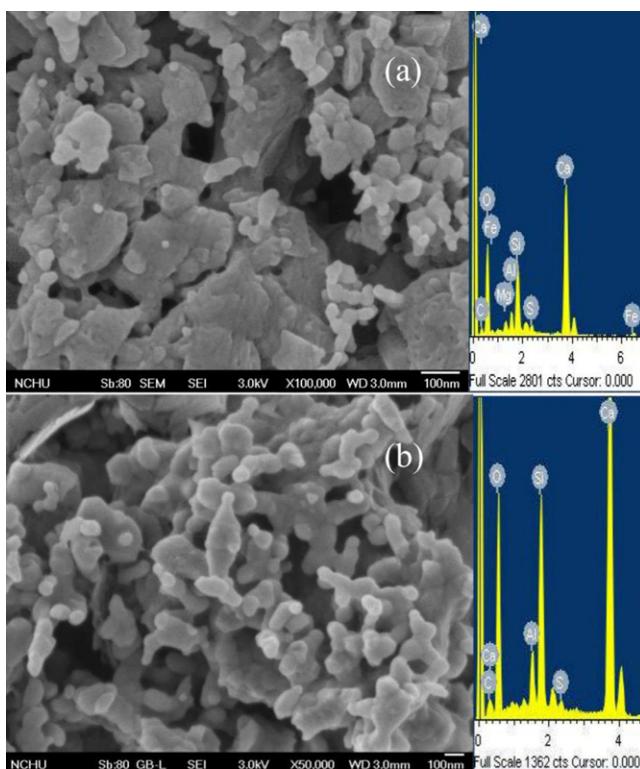


Fig. 2. SEM-EDS images of cement calcining at 750 °C (a) and concrete calcining at 650 °C (b).

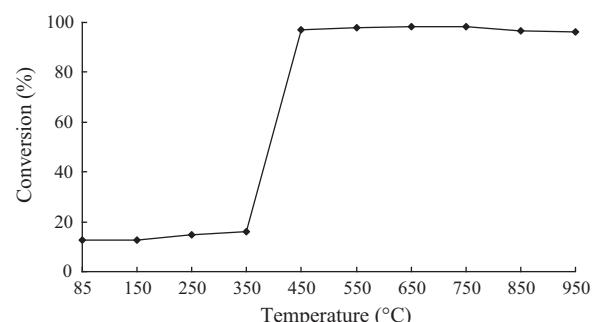


Fig. 4. Influence of calcination temperature on the conversion. Reaction conditions oil/methanol molar ratio 1/24, catalyst amount 4%, reaction time 3 h, reaction temperature 65 °C.

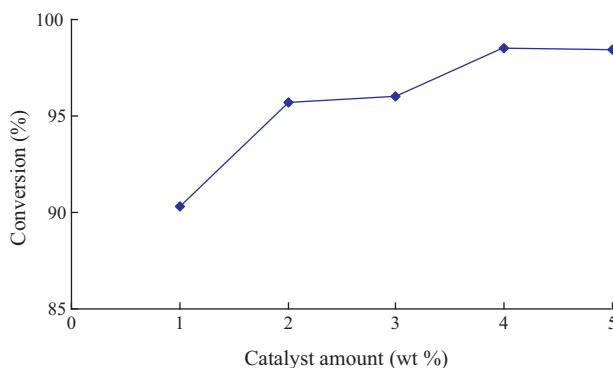


Fig. 5. Influence of catalyst amount on the conversion. Reaction conditions: calcinated temperature 650 °C, oil/methanol molar ratio 1/24, reaction time 3 h, reaction temperature 65 °C.

performance and assess their practical interest. If the solid catalyst becomes partly dissolved additional steps would be required during the refining of the produced biodiesel and glycerol thus complicating the fabrication process. Since leached active species could be responsible for the catalytic activity, the homogeneous contribution must be checked. In an attempt to clarify this point, the following experiment was carried out [23]. The activated cement was placed in contact with methanol and kept under stirring conditions (900 rpm) at 65 °C for 3 h. Then the stirring was stopped, the solid was filtered out, and the clear methanol solution was placed in contact with soybean oil to finish transesterification reaction. In other words, the transesterification reaction was carried out in the absence of solid catalyst but in the presence of the leached active species. After 3 h, this homogeneous reaction was stopped and the methyl ester conversion achieved was 1.3%. In contrast to the same reaction condition of heterogeneous reaction, the methyl ester conversion achieved was 98.5%. This result confirms the leaching of cement species in the presence of methanol and the homogeneous contribution would be slightly responsible for the activity of the cement catalyst.

Finally, the waste concrete was successfully tested in the transesterification reaction of soybean oil. It is known that the bonding strength of concrete can be weakened by dehydration due to heating [24]. Therefore, heating a concrete can weaken the interface between grains and thereby promote preferential breakage along the grain boundaries. After waste concrete blocks were calcined at 900 °C for 4 h, the binder of concrete (hydrated cement) was broken, and the coarse aggregate could be easily separated from cement and the fine aggregate. Then cement and

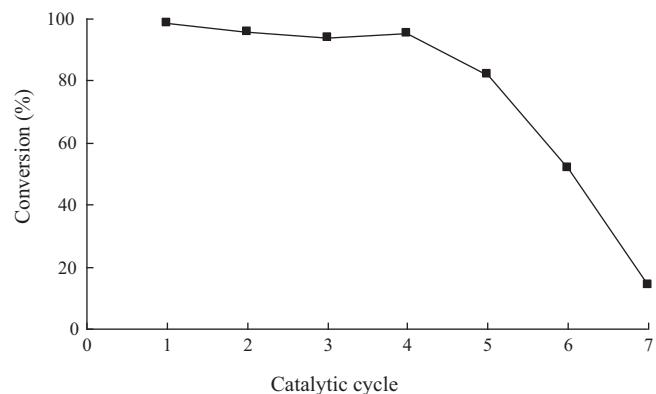


Fig. 7. Effect of the reuse of catalysts on the conversion. Reaction conditions: calcinated temperature 650 °C, oil/methanol molar ratio 1/24, catalyst amount 4%, reaction time 3 h, reaction temperature 65 °C.

the fine aggregate were used as a catalyst together due to it is difficult to separate from each other. The waste concrete catalyst (cement and the fine aggregate) was successfully used in the transesterification reaction of soybean oil according to catalytic property of the cement catalyst, i.e. calcination temperature 650 °C for 3 h, reaction temperature 65 °C, oil/methanol molar ratio 1/24, the fatty acid methyl esters conversion could reach 97.6% after 3 h reaction. The 32.8 wt% catalyst amount was used due to the fine aggregate was contained in the catalyst. The organic chemical admixtures and fine aggregate did not affect the transesterification reaction due to it was burned down and neutral base strength, respectively.

4. Conclusions

In order to utilize waste concrete as a catalyst for biodiesel production, thermally activated hydrated cement has been carefully discussed as a catalyst in the transesterification of soybean oil into FAME, with more than 98% FAME conversion. Waste concrete catalyst was also successfully tested in the transesterification reaction of soybean oil. Under the optimal conditions of calcination temperature 650 °C for 3 h, reaction temperature 65 °C, catalyst amount 32.8 wt% (cement and fine aggregate) and oil/methanol molar ratio 1/24, the fatty acid methyl esters conversion could reach 97.6% after 3 h reaction. Thermal decomposition is an efficient method to separate coarse aggregate from concrete and can be easy to practice in industry.

Acknowledgement

The authors thank the financial support from NSC Taiwan under the grant of NSC99-2622-M-42-001-CC1 for supporting this study.

References

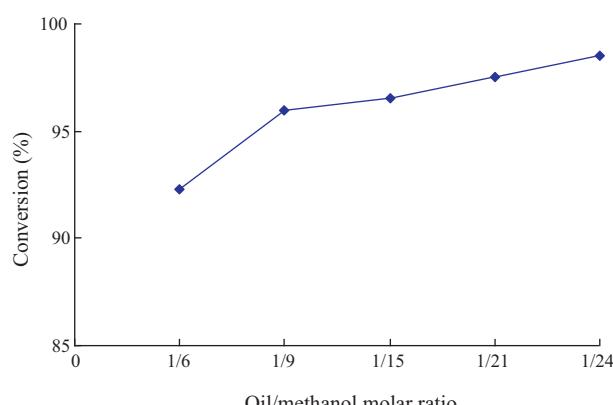


Fig. 6. Influence of oil/methanol molar ratio on the conversion. Reaction conditions: calcinated temperature 650 °C, catalyst amount 4%, reaction time 3 h, reaction temperature 65 °C.

- [1] Kumar D, Kumar G, Singh PCP. Fast, easy ethanolation of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. *Ultrason Sonochem* 2010;17:555–9.
- [2] Liu X, He H, Wang Y, Zhu S, Piao X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* 2008;87:216–21.
- [3] Liu X, He H, Wang Y, Zhu S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catal Commun* 2007;8:1107–11.
- [4] Patil PD, Gude VG, Deng S. Biodiesel production from jatropha curcas, waste cooking, and camelina sativa oils. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:10850–6.
- [5] Noiroj K, Intarapong P, Luengnaruemitchai A, Jai-In S. A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renew Energy* 2009;34:1145–50.
- [6] Wan T, Yu P, Gong S, Li Q, Luo Y. Application of KF/MgO as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from rapeseed oil. *Korean J Chem Eng* 2008;25:998–1003.
- [7] Yang Z, Xie W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Process Technol* 2007;88:631–8.

- [8] Benjapornkulaphong S, Ngamcharussrivichai C, Bunyakiat K. Al_2O_3 -supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chem Eng J* 2009;145:468–74.
- [9] Brito A, Borges ME, Garín M, Hernández A. Biodiesel production from waste oil using Mg-Al layered double hydroxide catalysts. *Energy Fuels* 2009;23: 2952–8.
- [10] Chuayplod P, Trakarnpruk W. Transesterification of rice bran oil with methanol catalyzed by Mg(Al)La hydrotalcites and metal/MgAl oxides. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:4177–83.
- [11] Peng L, Philippaerts A, Ke X, Noyen V, Clippel FD, Tendeloo GV, et al. Preparation of sulfonated mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids. *Catal Today* 2010;150:140–6.
- [12] Park YM, Lee JY, Chung SH, Park IS, Lee SY, Kim DK, et al. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO_3/ZrO_2 catalyst for production of biodiesel. *Bioresour Technol* 2010;101:S59–61.
- [13] Furuta S, Matsuhashi H, Arata K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catal Commun* 2004;5:721–3.
- [14] De Almeida RM, Noda LK, Goncalves NS, Meneghetti SMP, Meneghetti MR. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO_2 -base catalysts. *Appl Catal A* 2008;347:100–5.
- [15] Yee KF, Wu JCS, Lee KT. A green catalyst for biodiesel production from jatropha oil: optimization study. *Biomass Bioenergy* 2011;35:1739–46.
- [16] López DE, Goodwin Jr JG, Bruce DA. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion[®] acid resins. *J Catal* 2007;245:381–91.
- [17] Yilmén R, Jäglid U, Steenari BM, Panas I. Early hydration and setting of portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. *Cement Concrete Res* 2009;39:433–9.
- [18] EPA (Environmental Protection Administration Executive Yuan, Taiwan); 2009. Available from: <http://waste.epa.gov.tw/>.
- [19] Marinković S, Radonjanin V, Malešev M, Ignjatović I. Comparative environmental assessment of natural and recycled aggregate concrete. *Waste Manage* 2010;30:2255–64.
- [20] Sha W, O'Neill EA, Guo Z. Differential scanning calorimetry study of ordinary portland cement. *Cement Concrete Res* 1999;29:1487–9.
- [21] Alarcon-Ruiz L, Platret G, Massieu E, Ehrlacher A. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. *Cement Concrete Res* 2005;35:609–13.
- [22] Kim KH, Cho HC. Breakage of waste concrete by free fall. *Powder Technol* 2010;200:97–104.
- [23] Granados ML, Poves MDZ, Alonso DM, Mariscal R, Galisteo FC, Moreno-Tost R, et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl Catal B* 2007;73:317–26.
- [24] Kouzu M, Tsunomori M, Yamanaka S, Hidaka J. Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. *Adv Powder Technol* 2010;21:488–94.