

کانمیت تهیه شده از خاکستر پوسته برنج به عنوان یک کاتالیزور بازی موثر، ارزان قیمت و قابل بازیافت برای تولید بیودیزل

ابوالفضل غفاری نظیفی، مهدی بهزاد*

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۲/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۲/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۲/۰۱

چکیده

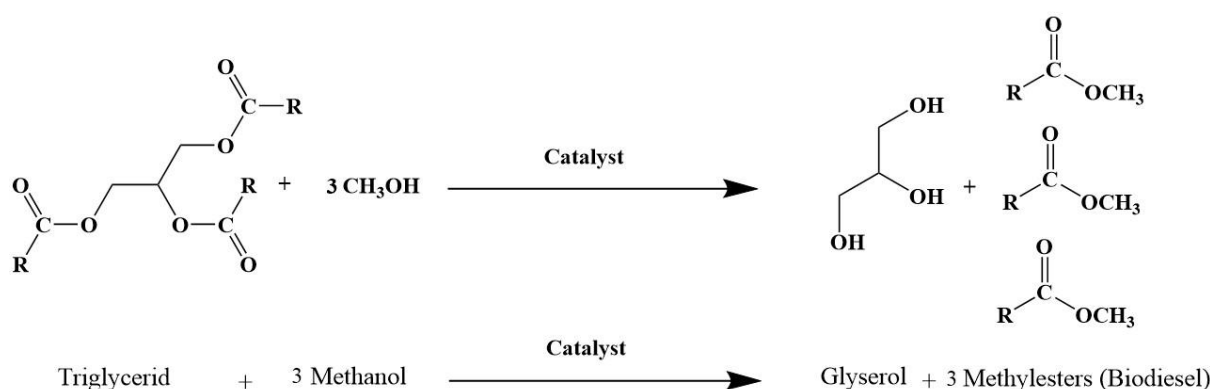
در این پژوهش، کانمیت از خاکستر پوسته برنج تهیه شده، و به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن بازی برای تولید بیودیزل از روغن آفتابگردان استفاده شد. خصوصیات کاتالیزور با استفاده از تکنیک‌های *PXRD*، *FESEM* و *FT-IR* شناسایی گردید. پارامترهای موثر در واکنش ترانس استریفیکاسیون برای تولید بیودیزل از قبیل مقدار کاتالیزور، نسبت مولی متانول به روغن، زمان واکنش و دمای واکنش بهینه شد. تحت شرایط بهینه (۵٪ وزنی کاتالیزور، نسبت مولی متانول: روغن ۱:۲۴، زمان واکنش ۴ ساعت و دمای ۶۵ °C) درصد تبدیل به ۹۷/۲ رسید. همچنین کاتالیزور ۵ بار بدون کاهش قابل توجه در درصد تبدیل، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد را دارد.

کلمات کلیدی: بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، خاکستر پوسته برنج، کانمیت.

۱- مقدمه

نیاز روز افزون به انرژی در جهان و کاهش منابع سوخت‌های فسیلی از یک سو، و مسائل زیست محیطی ناشی از احتراق این سوخت‌های از سوی دیگر باعث شده در سال‌های اخیر تحقیقات وسیعی برای پیدا کردن انرژی‌های جایگزین در کشورهای مختلف جهان صورت گیرد [۱-۳]. در این میان بیودیزل به خاطر تجدیدپذیر بودن، زیست تجزیه‌پذیری، سمیت پایین و اندیس ستان بالا جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است. از مزایای دیگر بیودیزل می‌توان به قدرت روان‌کنندگی عالی، فراریت پایین و عدم حضور ترکیبات گوگردی و آروماتیک در آن اشاره کرد [۴، ۵]. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده، بیودیزل از واکنش بین تری گلیسریدهای موجود در روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی با یک الکل زنجیر کوتاه مانند متانول یا اتانول تهیه می‌گردد. از لحاظ شیمیایی، بیودیزل، منو آلکیل استر اسیدهای چرب با زنجیر خطی و طولانی است که با انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون (transesterification) به دست می‌آید [۶، ۷].

واکنش ترانس استریفیکاسیون می‌تواند توسط کاتالیزورهای بازی، اسیدی و یا آنزیمی کاتالیز گردد [۸، ۹]. در مقیاس صنعتی، بیودیزل با استفاده از کاتالیست‌های بازی همگن مانند سدیم هیدروکسید و یا پتاسیم هیدروکسید تولید می‌شود. مشکل موجود در ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزورهای همگن بازی این است که برای جداسازی و خنثی کردن این کاتالیزورها، مقادیر قابل توجهی آب و انرژی مصرف می‌شود که باعث افزایش هزینه عملیاتی و ایجاد مشکلات زیست محیطی می‌گردد. کاتالیزورهای ناهمگن به دلیل جداسازی آسان از محیط واکنش، قابل بازیافت و استفاده مجدد بوده و سازگاری بیشتری با محیط زیست دارند [۱۰، ۱۱]؛ هر چند این کاتالیزورها گران‌تر بوده و فعالیت کمتری نسبت به کاتالیزورهای همگن دارند و نیز به سرعت مسموم و غیرفعال می‌گردند. به همین خاطر پیدا کردن کاتالیزورهای ارزان و با قابلیت بازیابی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۲، ۱۳].



شکل ۱. شمای کلی از واکنش ترانس استریفیکاسیون تری گلیسریدها.

کانمیت (Kanemite)، با فرمول ایده‌آل $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، یک کانی طبیعی است که از صفحات سیلیکاتی تک لایه تشکیل شده است. این صفحات سیلیکاتی از اتصال SiO_4 چهاروجهی ساخته شده و یون‌های سدیم در فضای بین لایه‌ای قرار دارند. یون‌های سدیم قابلیت تعویض‌پذیری دارند و می‌توانند با کاتیون‌های دیگر جایگزین شوند. کانمیت به علت داشتن دانسیته بار بالاتر نسبت به کلی‌ها (Clay) و واکنش‌پذیری بالای صفحات سیلیکاتی، پتانسیل استفاده به عنوان کاتالیزور/بستر کاتالیزور و جذب را دارد [۱۴-۱۶].

پوسته برنج خارجی‌ترین لایه برنج بوده و حدود ۲۰ درصد وزنی این محصول را تشکیل می‌دهد [۱۷]. به ازای هر تن برنج تولید شده، حدود ۲۰۰ کیلوگرم پوسته برنج تولید می‌شود که در صورت سوختن کامل، از آن حدود ۴۰ کیلو گرم خاکستر پوسته برنج بدست می‌آید. سالانه حدود ۷۰ میلیون تن خاکستر پوسته برنج تولید می‌شود [۱۸]. تولید این پسماند در ایران مورد غفلت بوده و استفاده اقتصادی مطلوبی از آن به عمل نمی‌آید. این فرآورده با ارزش در واقع یک ماده خام صنعتی با قابلیت‌های متنوع محسوب می‌شود. خاکستر پوسته برنج حاوی ۸۷-۹۹ درصد سیلیس آمورف است که می‌تواند به عنوان یک منبع ارزان سیلیس در صنایع مختلف به کار رود. از موارد کاربرد خاکستر پوسته برنج می‌توان به اصلاح ساختمان خاک، جذب در تصفیه آب و پساب، تولید سیمان و ... اشاره کرد [۱۹، ۲۰].

در این پژوهش، از خاکستر پوسته برنج به عنوان یک منبع ارزان سیلیس در تولید کانمیت استفاده شده، و فعالیت کاتالیزوری کانمیت حاصل در واکنش ترانس استریفیکاسیون بررسی شده است. همچنین شرایط واکنش تولید بیودیزل از روغن آفتابگردان نیز بهینه شده است. در شرایط بهینه، بازده تولید بیودیزل بسیار عالی (۹۷٪) با قابلیت بازیابی خوب کاتالیزور حاصل شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاهها

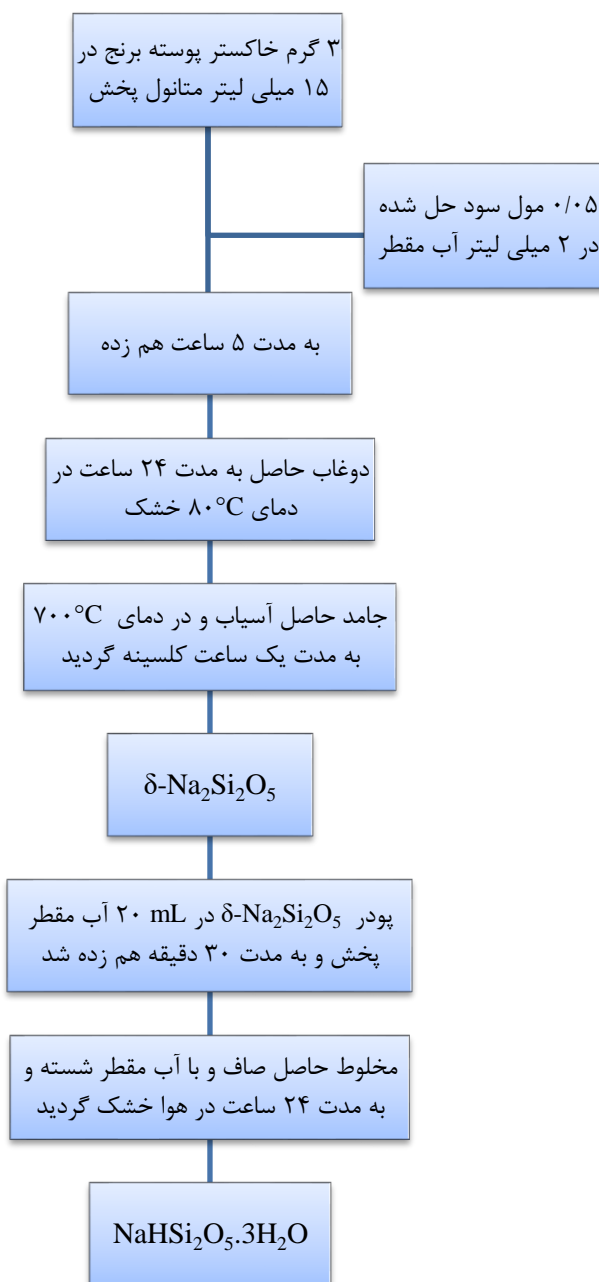
پوسته برنج از یک شالیکوبی در گیلان و روغن آفتابگردان از یک فروشگاه محلی خریداری شد. متانول، سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید، نرمال هپتان و هیدروکلریدریک اسید از شرکت Merck خریداری و بدون خالص سازی مجدد استفاده گردید. متیل هپتا دکانات به عنوان استاندارد داخلی برای GC از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. شناسایی فازها با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه x پودری Philips (model D8 Bruker) با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) انجام شد. بررسی مورفولوژی سطح کاتالیزور با استفاده از دستگاه SEM (TESCAN MIRA 3) صورت گرفت. طیفهای FT-IR با استفاده از دستگاه SHIMADZU-8400 در گستره $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ در قرص KBr بدست آمد.

۲-۲- تهیه خاکستر پوسته برنج

ابتدا پوسته برنج برای جداسازی دانه های برنج و ذرات شن و ماسه، با مش ۱۰۰ الک شد. سپس، پوسته برنج حاصل چندین بار با استفاده از آب دو بار تقطیر شسته شده و در آون با دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. خاکستر پوسته برنج با سوزاندن پوسته برنج خشک شده، در کوره با دمای 700°C به مدت ۸ ساعت تهیه گردید. پس از آن، ۵ گرم از خاکستر به دست آمده با ۵۰ mL محلول ۰/۱ M HCl به مدت یک ساعت هم زده شد (جهت حذف مقادیر اندک فلزاتی مانند Al, Ca, K, Mg, Na) و پس از صاف کردن، تا رسیدن به pH خنثی با مقدار زیادی آب مقطر دو بار تقطیر شسته و در هوا خشک گردید.

۲-۳- تهیه کاتالیست

۳ گرم خاکستر حاصل از بخش قبل (۰/۰۵ مول) در ۱۵ mL متانول پخش شد. سپس به آن محلول حاصل از انحلال ۰/۰۵ مول NaOH در ۲ میلی لیتر آب مقطر به صورت قطره قطره اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۵ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد و بعد، به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای 80°C خشک گردید. جامد به دست آمده، آسیاب شده و در دمای 700°C به مدت یک ساعت برای تهیه $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ کلسینه شد. پس از آن، پودر $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ در ۲۰ mL آب مقطر پخش و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. مخلوط حاصل صاف و با آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در هوا خشک گردید.



شکل ۲. مراحل سنتز کانمیت از خاکستر پوسته برنج.

۲-۴- روش عمومی تهیه بیودیزل از روغن آفتابگردان

واکنش‌های ترانس استریفیکاسیون در یک بالن دو دهانه ۵۰ mL متصل به مبرد انجام شد. ابتدا کاتالیزور در مقدار مناسبی متانول پخش و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس، ۵ گرم روغن آفتابگردان به آن اضافه و به مدت تعیین شده بازروانی گردید. بعد از انجام واکنش، کاتالیزور صاف و متانول اضافی توسط تبخیر کننده چرخان بازیابی شد. در نهایت، با استفاده از کیف جدا کننده، بیودیزل و گلیسرول از هم جدا و جهت تعیین درصد تبدیل به دستگاه GC تزریق گردید.

محتوی متیل استر بیودیزل تولید شده توسط کروماتوگرافی گازی با استفاده از روش EN 14103 تعیین شد. برای این کار از ستون BP10 capillary (طول ۲۵ m و قطر داخلی ۰/۳۲ mm و ضخامت ۰/۵ μm) و آشکارساز FID و متیل هپتا دکانات به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردید. درصد تبدیل بیودیزل تولید شده با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

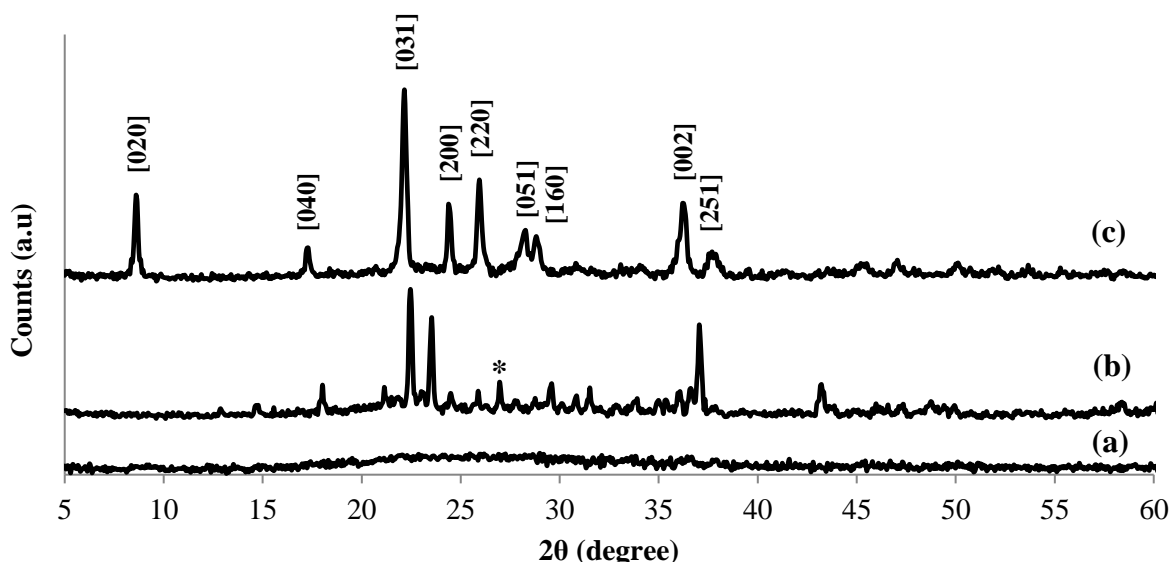
$$\text{conversion}(\%) = \frac{(\sum A) - A_{IS}}{A_{IS}} \times \frac{C_{IS} \times V_{IS}}{m} \times 100 \quad (1)$$

که در آن $\sum A$ مجموع سطح‌های زیر پیک متیل استرها، A_{IS} سطح زیر پیک استاندارد داخلی، C_{IS} غلظت استاندارد داخلی، V_{IS} حجم استاندارد داخلی اضافه شده و m وزن نمونه می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

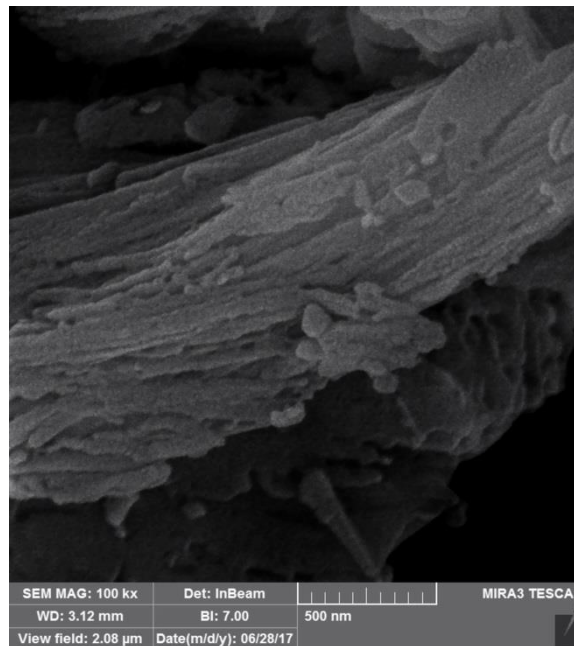
۳-۱ شناسایی کاتالیزور

در شکل ۳ الگوهای XRD خاکستر، $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ و Kanemite نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، خاکستر، پیک پهنی در ناحیه $2\theta = 16 - 40^\circ$ ارائه می‌دهد که نشان‌دهنده وجود SiO_2 آمورف می‌باشد [۱۹]. اندازه‌گیری‌های PXRD اثبات می‌کند که کلسینه کردن در دمای 700°C به مدت یک ساعت $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (JCPDS: 22-1396) و یک مقدار جزئی ناخالصی فاز α (JCPDS: 22-1397) تولید می‌کند که پس از واکنش با آب به کانمیت (JCPDS: 25-1309) تبدیل شده و الگوهای مربوط به $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ حذف می‌گردد. پیک موجود در $2\theta = 8.6^\circ$ با اندیس میلر (020) نشان‌دهنده فضای بین صفحه‌ای $1/0.26\text{ nm}$ می‌باشد که این مقدار با $1/0.3\text{ nm}$ گزارش شده توسط جهان و همکارانش مطابقت دارد [۱۶، ۲۱].



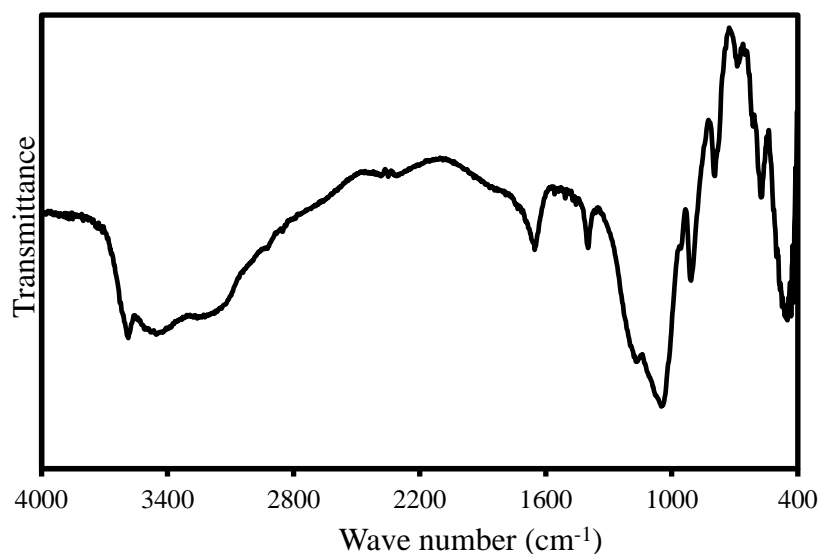
شکل ۳. الگوهای XRD (a) خاکستر پوسته برنج، (b) $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ با کمی ناخالصی فاز α [$*$ = $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$] و (c) کانمیت.

شکل ۴ FESEM کانمیت تهیه شده از خاکستر پوسته برنج را نشان می دهد. کانمیت یک مورفولوژی لایه لایه با توده‌هایی با ابعاد ۲-۵ μm را نشان می دهد که با تصاویر گزارش شده در مراجع مطابقت دارد [۱۶، ۲۲].



شکل ۴. تصویر FESEM کانمیت تهیه شده از خاکستر پوسته برنج.

در شکل ۵ طیف FT-IR کانمیت تهیه شده از خاکستر پوسته برنج ارائه شده است. در ناحیه ۳۷۰۰-۳۰۰۰ کانمیت دو نوع ارتعاش کششی مربوط به پیوند OH نشان می دهد. باند تیز در عدد موجی 3587 cm^{-1} مربوط به گروه‌های OH سطحی و باند پهن موجود در 3460 cm^{-1} مربوط به گروه‌های OH درگیر در پیوند هیدروژنی موجود در فضای بین لایه‌ای می باشد. باندهای موجود در ناحیه $1300-950\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند Si-O-Si و گروه‌های (Si-O) انتهایی است. همچنین باندهای بین $900-460\text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاشات کششی متقارن پیوندهای Si-O-Si است. ارتعاشات کششی Na-O و Si-O-Si خمشی در عددهای موجی کمتر از 460 cm^{-1} مشاهده می شود [۲۳].



شکل ۵. طیف FT-IR کانمیت تهیه شده از خاکستر پوسته برنج.

۳-۲- بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و پارامترهای موثر در تولید بیودیزل

برای بهینه‌سازی شرایط واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن آفتابگردان در حضور کاتالیزور کانمیت، پارامترهایی نظیر مقدار کاتالیزور، نسبت مولی متانول به روغن، دمای واکنش و زمان واکنش بررسی گردید.

۳-۲-۱- بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور

نتایج بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور در شکل ۶a نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، درصد تبدیل با افزایش مقدار کاتالیزور تا ۵٪ وزنی روغن افزایش یافته و بعد از آن با افزایش مقدار کاتالیزور تغییر محسوسی نمی‌کند.

۳-۲-۲- بهینه‌سازی نسبت متانول به روغن

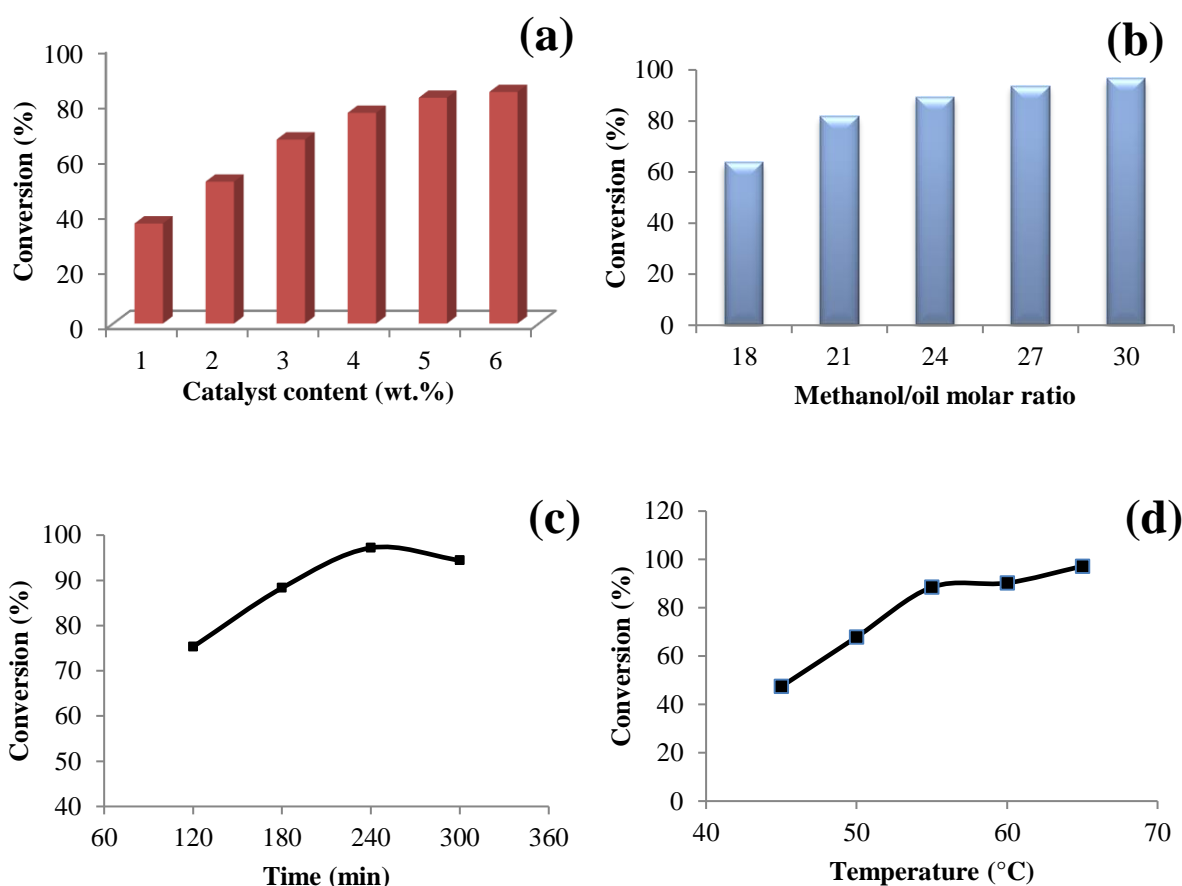
نسبت استوکیومتری متانول به روغن برای انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون ۱:۳ می‌باشد. ولی به علت اینکه فرایند ترانس استریفیکاسیون شامل سه واکنش تعادلی متوالی است لذا نسبت مولی متانول به روغن باید بیشتر از نسبت استوکیومتری باشد تا واکنش‌های تعادلی را به سمت تولید بیودیزل جابجا کند. نتایج مربوط به بهینه‌سازی نسبت مولی متانول به روغن در شکل ۶b نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده نسبت ۱:۲۴ به عنوان بهینه انتخاب شد [۱۸، ۲۴].

۳-۲-۳- بهینه‌سازی زمان واکنش

برای ارزیابی اثر زمان واکنش بر ترانس استریفیکاسیون روغن آفتابگردان، درصد تبدیل بیودیزل در مقادیر بهینه کاتالیزور و نسبت متانول به روغن در زمان‌های مختلف بررسی شد که نتایج آن در شکل ۶c آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده زمان ۴ ساعت به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۴-۲-۳- بهینه‌سازی دمای واکنش

واکنش ترانس استریفیکاسیون یک فرایند گرماگیر است، لذا با افزایش دما درصد تبدیل افزایش می‌یابد. اثر دما بر واکنش تولید بیودیزل در شکل ۶d نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده در شرایط بهینه (مقدار کاتالیزور ۵٪، نسبت متانول به روغن ۱:۲۴، دمای ۶۵°C و زمان ۴ ساعت) ماکزیمم تبدیل ۹۷/۲٪ حاصل می‌شود.

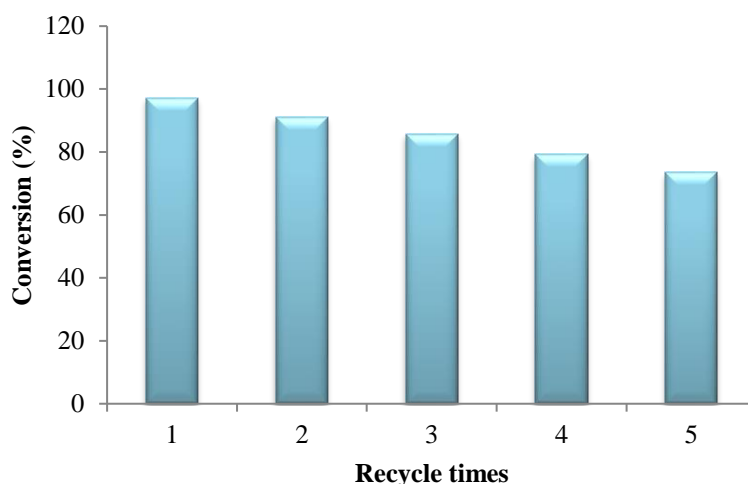


شکل ۶ بررسی پارامترهای موثر در فرایند ترانس استریفیکاسیون. (a) مقدار کاتالیزور (نسبت مولی متانول به روغن ۱:۲۱، زمان واکنش ۳ ساعت و دما ۶۵°C)، (b) نسبت متانول به روغن (مقدار کاتالیزور ۵٪، زمان واکنش ۳ ساعت و دما ۶۵°C)، (c) زمان واکنش (مقدار کاتالیزور ۵٪، نسبت متانول به روغن ۱:۲۴ و دما ۶۵°C)، (d) دمای واکنش (مقدار کاتالیزور ۵٪، نسبت متانول به روغن ۱:۲۴ و زمان واکنش ۴ ساعت).

۳-۳- قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور

قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور در فرایند ترانس استریفیکاسیون تحت شرایط بهینه (مقدار کاتالیزور ۵٪، نسبت متانول به روغن ۱:۲۴، زمان واکنش ۴ ساعت و دمای ۶۵°C) بررسی گردید. بعد از هر واکنش کاتالیزور با صاف کردن از مخلوط واکنش جدا و با نرمال هگزان و متانول شسته و در آون با دمای ۱۲۰°C به مدت ۱ ساعت خشک شد. پس از ۵ بار استفاده مجدد درصد

تبدیل از ۹۷/۲ به ۷۳/۴٪ کاهش یافت (شکل ۷). این نتایج نشان می‌دهد که کانمیت تولید شده از خاکستر پوسته برنج کاتالیزور مناسبی برای واکنش تولید بیودیزل می‌باشد.



شکل ۷. تاثیر استفاده مجدد کاتالیزور روی درصد تبدیل بیودیزل تحت شرایط بهینه واکنش.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش از خاکستر پوسته برنج به عنوان منبع سیلیس ارزان قیمت برای تولید کانمیت استفاده شد. کانمیت تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های XRD, FESEM و FT-IR شناسایی و به عنوان کاتالیزور بازی ناهمگن در تولید بیودیزل از روغن آفتابگردان به کار گرفته شد. پارامترهای موثر در فرایند ترانس استریفیکاسیون بررسی و شرایط بهینه هر کدام تعیین گردید. بر اساس نتایج بدست آمده در شرایط بهینه (مقدار کاتالیزور ۵٪، نسبت متانول به روغن ۱:۲۴، دمای ۶۵°C و زمان واکنش ۴ ساعت) ماکزیمم تبدیل ۹۷/۲٪ حاصل می‌شود.

۵- قدردانی و تشکر

نویسندگان مقاله، از حمایت مالی پارک علم و فن آوری دانشگاه سمنان کمال تشکر را دارند.

۶- مراجع

- [1] S.H.Y.S. Abdullah, N.H.M. Hanapi, A. Azid, R. Umar, H. Juahir, H. Khattoon, A. Endut, A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **70** (2017) 1040.
- [2] M. Hajjari, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, H. Ghanavati, A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **72** (2017) 445.
- [3] A. Chouhan, A. Sarma, Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15** (2011) 4378.

- [4] E.F. Aransiola, T.V. Ojumu, O.O. Oyekola, T.F. Madzimbamuto, D.I.O. Ikhu-Omoregbe, A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biomass and Bioenergy*, **61** (2014) 276.
- [5] V. Trombettoni, D. Lanari, P. Prinsen, R. Luque, A. Marrocchi, L. Vaccaro, Recent advances in sulfonated resin catalysts for efficient biodiesel and bio-derived additives production, *Progress in Energy and Combustion Science*, **65** (2018) 136.
- [6] Z. Helwani, M. Othman, N. Aziz, J. Kim, W. Fernando, Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review, *Applied Catalysis A: General*, **363** (2009) 1.
- [7] M. Kirubakaran, V. Arul Mozhi Selvan, A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **82** (2018) 390.
- [8] A. Islam, Y.H. Taufiq-Yap, E.-S. Chan, M. Moniruzzaman, S. Islam, M.N. Nabi, Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production, *Energy Conversion and Management*, **88** (2014) 1200.
- [9] Y. Wang, S.O. Pengzhan Liu, Z. Zhang, Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy Conversion and Management*, **48** (2007) 184.
- [10] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review, *Fuel*, **90** (2011) 1309.
- [11] W. Roschat, T. Siritanon, B. Yoosuk, V. Promarak, Rice husk-derived sodium silicate as a highly efficient and low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production, *Energy Conversion and Management*, **119** (2016) 453.
- [12] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO), *Energy*, **36** (2011) 2693.
- [13] A. Ghaffari, M. Behzad, Facile synthesis of layered sodium disilicates as efficient and recoverable nanocatalysts for biodiesel production from rapeseed oil, *Advanced Powder Technology*, **29** (2018) 1265.
- [14] L.A.J. Garvie, B. Devouard, T.L. Groy, F. Cámara, P.R. Buseck, Crystal structure of kanemite, $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, from the Aris phonolite, Namibia, *American Mineralogist*, **84** (1999) 1170.
- [15] K. Beneke, G. Lagaly, Kanemite; innercrystalline reactivity and relations to other sodium silicates, *American Mineralogist*, **62** (1977) 763.
- [16] M.D. Alba, P. Chain, E. Pavón, Synthesis and characterization of gallium containing kanemite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **94** (2006) 66.
- [17] G.-Y. Chen, R. Shan, J.-F. Shi, B.-B. Yan, Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts, *Fuel Processing Technology*, **133** (2015) 8.

- [18] K.-T. Chen, J.-X. Wang, Y.-M. Dai, P.-H. Wang, C.-Y. Liou, C.-W. Nien, J.-S. Wu, C.-C. Chen, Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **44** (2013) 622.
- [19] N. Hindryawati, G.P. Maniam, M.R. Karim, K.F. Chong, Transesterification of used cooking oil over alkali metal (Li, Na, K) supported rice husk silica as potential solid base catalyst, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, **17** (2014) 95.
- [20] Y.-M. Dai, K.-T. Chen, P.-H. Wang, C.-C. Chen, Solid-base catalysts for biodiesel production by using silica in agricultural wastes and lithium carbonate, *Advanced Powder Technology*, **27** (2016) 2432.
- [21] S. Toriya, T. Takei, M. Fuji, M. Chikazawa, Characterization of silica-pillared derivatives from aluminum-containing kanemite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **268** (2003) 435.
- [22] T. Selvam, A. Inayat, W. Schwieger, Reactivity and applications of layered silicates and layered double hydroxides, *Dalton Transactions*, **43** (2014) 10365.
- [23] Y. Huang, Z. Jiang, W. Schwieger, A vibrational spectroscopic study of kanemite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **26** (1998) 215.
- [24] J.X. Wang, K.T. Chen, S.T. Huang, C.C. Chen, Application of Li_2SiO_3 as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from soybean oil, *Chinese Chemical Letters*, **22** (2011) 1363.

