



Production of Biodiesel from Sunflower Oil Using Calcium Oxide Catalyst Derived from Eggshell Waste: A Statistical Study

Ahmad Bayat ^{a*}, Meisam Abdolkarimi Mahabadi ^b

^a Department of Chemical Engineering, Tafresh University, Tafresh, 39518-79611, Iran. bayat@tafreshu.ac.ir

^b Department of Chemical Engineering, Tafresh University, Tafresh, 39518-79611, Iran. abdolkarimi@tafreshu.ac.ir

Original Article

Use your device to scan and read the article online



Citation: Bayat A, Abdolkarimi Mahabadi M. Production of Biodiesel from Sunflower Oil Using Calcium Oxide Catalyst Derived from Eggshell Waste: A Statistical Study. *Industrial Innovations*. 2025;3(4):133-150.

 <https://doi.org/10.66224/jii.3.4.133>

KEYWORDS

Calcium Oxide;
Biodiesel;
Waste Eggshell;
Sunflower Oil;
Factorial Design.

ABSTRACT

Calcium oxide catalyst derived from eggshell waste was used for biodiesel production via transesterification of sunflower oil. The eggshell waste was calcined in air at 900 °C for 4 hours to convert the calcium carbonate present in the eggshells into active calcium oxide catalyst. To identify the composition of the CaO catalyst obtained from eggshell waste, X-ray fluorescence (XRF) was used. The fatty acid composition of the sunflower oil was also determined by gas chromatography (GC). A factorial design of experiments was employed to evaluate the effect of various parameters (reaction time, methanol-to-oil molar ratio, and catalyst amount). The use of CaO catalyst derived from eggshell waste for biodiesel production gave a high yield of >95 wt.%. The catalyst performance was achieved at 60°C, with a reaction time of 4 hours and a methanol-to-oil molar ratio of 12. Producing CaO catalyst simply by calcining eggshell waste provides an opportunity to use this waste material as an effective catalyst for biodiesel production from sunflower oil. The biodiesel yield remained above 75 wt.% after five cycles of recovery and reuse, which are promising results for the industrial application of this catalyst.

Extended Abstract

1. Introduction

Biodiesel, a renewable alternative to petroleum diesel, consists of mono-alkyl esters of long-chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats [1]. It offers advantages such as renewability, lower particulate emissions, better lubricity, high cetane number, high flash point, and excellent biodegradability [2-4]. The main production route is transesterification of triglycerides with methanol or ethanol using a strong alkaline, acidic, or enzymatic catalyst [2,5]. Homogeneous alkali catalysts provide fast reaction rates under mild conditions, but they generate large amounts of contaminated water during washing, produce crude glycerol requiring purification, and cannot be reused [6]. Heterogeneous catalysts overcome these drawbacks: they are easily separated from the reaction medium, reusable, and yield cleaner biodiesel and glycerol, potentially eliminating purification steps [2,7]. However, three-phase reaction systems suffer from mass transfer limitations, often requiring higher temperature, pressure, alcohol-to-oil ratio, and reaction time [8]. Various heterogeneous catalysts have been reported, including zeolites, supported metal oxides, hydrotalcites, ion-exchange resins, and particularly calcium oxide (CaO) [9-21]. CaO is attractive due to its availability, suitable basicity, and recent production from waste materials such as eggshells, mollusk shells, and mud crab shells [22-26]. Chicken eggshells constitute about 10 % of total egg mass and consist of 85–95 % CaCO₃, along with phosphates, MgCO₃, organic matter, and trace elements [27,28]. The present study aims to investigate the efficiency of waste chicken eggshell-derived CaO for transesterification of sunflower oil. A factorial design of experiments (DOE) is employed to evaluate the effects of reaction time, methanol-to-oil molar ratio, and catalyst amount on biodiesel yield, with statistical analysis of the results.

* Corresponding author.

E-mail address: bayat@tafreshu.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.66224/jii.3.4.133>

Received: April 24, 2026; Received in revised form: May 8, 2026; Accepted: May 10, 2026.

Article type: Research Paper



2. Materials and Methods

Methanol (99.8 %), potassium hydroxide (84 %) and n-Hexane ($\geq 99\%$) were all supplied by Merck (Germany). Waste eggshells were collected from a local restaurant in Tehran. Edible sunflower oil was purchased from a local market and used without further purification. Its fatty acid composition was determined by gas chromatography (GC) (Table 1), showing major components: C18:2 (58.52 %), C18:1 (27.99 %), C16:0 (7.55 %), and C18:0 (3.52 %). Eggshells were washed with tap water followed by distilled water to remove adhered organic matter, dried at 120 °C for 24 h, and ground in an agate mortar. The powder was calcined in a tube furnace at 900 °C for 4 h in air. After each transesterification cycle, the solid catalyst was separated by simple filtration, washed with n-hexane to remove surface contaminants (glycerol, residual oil, soap, biodiesel), dried at 110 °C for 12 h, and finally recalcined at 900 °C for 2 h (5 °C/min) to convert any Ca(OH)_2 or CaCO_3 back to active CaO. Transesterification reactions to produce biodiesel were carried out in a 250 mL glass reactor equipped with a double-tube reflux condenser cooled by water. Heating and mixing were provided by a magnetic-stirrer hot plate. A specified amount of methanol and catalyst was heated at 60 °C for about 1 h to activate the catalyst, then added to 100 g of sunflower oil. Transesterification proceeded at 60 °C for the required reaction time. After reaction, the catalyst was removed by centrifugation, and the glycerol-biodiesel mixture was decanted. Distilled water was added to remove unreacted methanol, and the biodiesel was dried at 110 °C for 2 h. Each experiment was performed in duplicate. A factorial design (Design Expert v.12) was used to evaluate the effects of three independent parameters: reaction time (2–4 h), methanol to oil molar ratio (6–12 mol/mol), and catalyst content (3–6 wt.% based on oil). The response was biodiesel yield (wt.%). Preliminary experiments defined the low and high levels for each factor.

Table 1 Fatty Acid Profile of Sunflower Oil

No.	Fatty Acids	wt. %
1	C6:0	0.00
2	C8:0	0.00
3	C10:0	0.00
4	C12:0	0.00
5	C14:0	0.09
6	C16:0	7.55
7	C18:0	3.52
8	Trans-C18:1	0.02
9	C18:1	27.99
10	Trans-C18:2	0.54
11	C18:2	58.52
12	Trans-C18:3	0.00
13	C18:3	0.27
14	C22:1	0.50
15	Total Trans	0.56
16	Iso-C18:1	0.25
17	C16:1	0.17

Table 2 Ranges of Determined Parameters

Factor	Unit	Low Level	High Level
Reaction Time	h	2	4
Methanol-to-Oil Molar Ratio	mol/mol	6	12
Catalyst Content	wt.%	3	6

3. Results and Discussion

The chemical composition of the calcined waste eggshells was determined by X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy (Philips PW2404). The analysis showed Ca as the dominant element (97.53 %), with minor amounts of Mg (1.3 %), P (0.386 %), Al (0.31 %), S (0.252 %), Sr (0.160 %), and Si (0.062 %), confirming the formation of highly pure CaO (Table 3).

Table 3 Chemical Composition of Calcined waste eggshells

Element	Chemical Composition (wt.%)
Ca	97.53
Si	0.062
Al	0.31
S	0.252
Sr	0.160
Mg	1.3
P	0.386

Sixteen experimental runs (factorial design) gave yields ranging from 76.8 wt.% to 96.73 wt.%. The highest yield (96.73 wt.%) was obtained at 12:1 methanol-to-oil molar ratio, 3 wt.% catalyst, and 4 h reaction time (run 3). The lowest yields corresponded to low alcohol ratio (6:1) and high catalyst amount (6 wt.%) at short reaction times.

Table 4 Experimental Results of the Response

Run	A: Methanol-to-Oil Ratio (mole/mole)	B: Catalyst Content (wt%)	C: Reaction Time (hr)	Actual Biodiesel Yield (wt.%)	Predicted Biodiesel Yield (wt.%)
1	12	3	2	93.36	93.91
2	12	6	2	88.89	89.34
3	12	3	4	96.73	96.42
4	12	6	4	88.92	88.18
5	6	6	2	77.64	77.22
6	12	3	4	96.11	96.42
7	6	6	4	81.58	80.75
8	12	6	4	87.44	88.18
9	6	3	4	90.2	90.77
10	6	6	2	76.8	77.22
11	6	3	2	89.7	89.23
12	6	3	2	88.76	89.23
13	12	6	2	89.8	89.34
14	6	3	4	91.34	90.77
15	12	3	2	94.46	93.91
16	6	6	4	79.91	80.75

Two empirical models (coded and actual factors) were developed to predict biodiesel yield. The final equations in terms of coded and actual factors were provided respectively as follows:

Final biodiesel model equation in terms of coded factors:

$$\text{Yield} = +88.23 + (3.74 \times A) - (4.36 \times B) + (0.8012 \times C) + (1.15 \times A \times B) - (0.4650 \times A \times C) - (0.2112 \times B \times C) - (0.7075 \times A \times B \times C)$$

Final biodiesel model equation in terms of actual factors:

$$\begin{aligned} \text{Yield} = & +111.08000 \\ & -1.56583 \times \text{Alcohol Ratio} \\ & -9.03333 \times \text{Catalyst Ratio} \\ & -3.53750 \times \text{RXN Time} \\ & +0.728056 \times \text{Alcohol Ratio} \times \text{Catalyst Ratio} \\ & +0.552500 \times \text{Alcohol Ratio} \times \text{RXN Time} \\ & +1.27417 \times \text{Catalyst Ratio} \times \text{RXN Time} \\ & -0.157222 \times \text{Alcohol Ratio} \times \text{Catalyst Ratio} \times \text{RXN Time} \end{aligned}$$

where A = alcohol ratio, B = catalyst content, C = reaction time. ANOVA (Table 5) showed the model was highly significant (p-value < 0.0001).

Table 5 Biodiesel Yield ANOVA Model

Source	P-Value, Prob>F
model	<0.0001, Significant
A-Alcohol Ratio	<0.0001
B-Catalyst Ratio	<0.0001
C-Reaction Time	0.004
AB	0.0004
AC	0.0490
BC	0.3228
ABC	0.0077
R-Squared	0.9911
Adj. R-Squared	0.9832
Pred. R-Squared	0.9643
Adequate Precision	33.8576

The consistency of the predicted values vs. Actual responses is depicted in Figure 1. The determination coefficients were $R^2 = 0.9911$, adjusted $R^2 = 0.9832$, and predicted $R^2 = 0.9643$, indicating excellent fit. Adequate precision (33.8676) far exceeded the threshold of 4, confirming strong signal-to-noise ratio. Terms A, B, C, AB, AC, and ABC were significant ($p < 0.05$), while BC was not significant ($p = 0.3228$). Contour and 3D surface plots revealed (Figures 2 and 3): Increasing methanol-to-oil molar ratio and decreasing catalyst content increased biodiesel yield. Higher alcohol ratio shifts the reversible transesterification equilibrium toward products. Lower catalyst amount suppresses side saponification reactions, which

consume triglycerides and reduce yield. Increasing both methanol ratio and reaction time enhanced yield, though reaction time had a smaller effect compared to the other two factors (consistent with ANOVA p-value = 0.004 for C). Lower catalyst amount combined with longer reaction time also improved yield. In fact, increasing the amount of alkaline catalyst increases the production of calcium soap, which leads to catalyst consumption, reduced reaction yield, and emulsion formation (separation problems). A secondary cause could be mass transfer limitations. At high catalyst concentrations, the diffusion of reactants into the catalyst pores is also hindered. In fact, using an excessive amount of catalyst increases the viscosity of the reaction mixture, thereby disrupting the diffusion of reactants in the methanol-oil-catalyst system. Ultimately, this phenomenon can also lead to a reduction in reaction yield.

The optimal conditions within the studied range were: methanol/oil ratio 12:1, catalyst amount 3 wt.%, reaction time 4 h, giving 96.73 wt.% yield. Higher catalyst loading (6 wt.%) decreased yield due to excessive basicity promoting soap formation and mass transfer limitations.

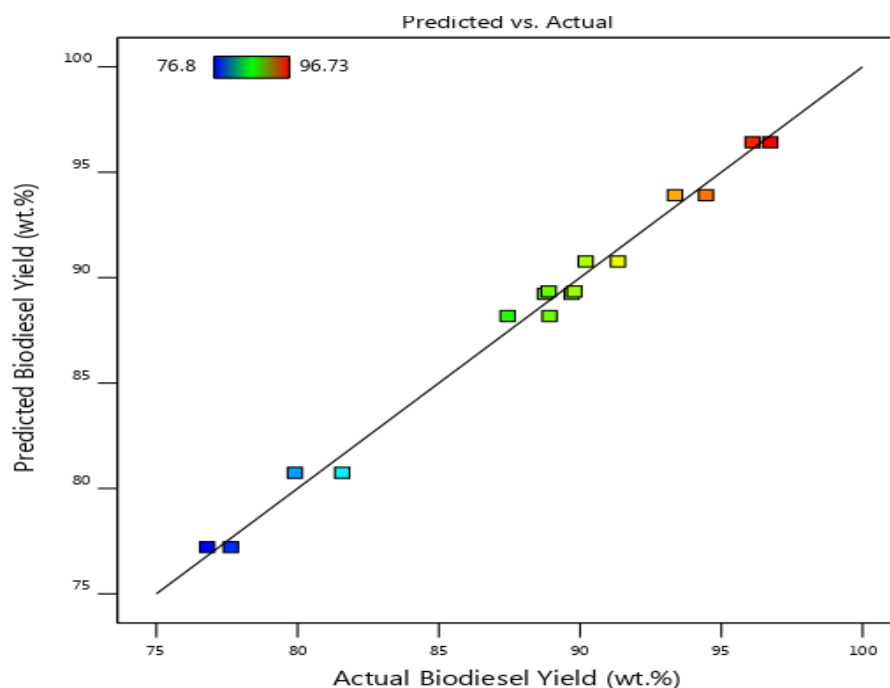


Figure 1 Predicted vs. Actual values for Biodiesel Yield

The catalyst from the best run (96.73 wt.% yield) was subjected to five successive transesterification cycles with intermediate regeneration (washing, drying, recalcination) (Figure 4). Biodiesel yield remained above 75 wt.% after five cycles (specifically: at 1st reuse ~90 wt.%).

The yield drop from 97% to 75% after five cycles results from both chemical and physical deactivation. The main mechanisms include formation of carbonate/hydroxide phases on the catalyst surface (chemical deactivation of alkaline active sites), loss of surface area, and pore blockage by organic byproducts (physical deactivation) [29]. Evidence indicates that although both factors intensify over time, chemical deactivation (conversion of CaO to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 and partial leaching of calcium) are the primary root causes of the yield decline. Reasons are as follows:

Irreversible chemical poisoning: Conversion of CaO to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and especially CaCO_3 destroys the main alkaline active sites. Solvent washing (e.g., with hexane) cannot restore the CaO phase. Each cycle converts a fraction of active surface sites into inactive phases, and this accumulation reduces catalyst activity.

Physical blockage as a consequence: The formed carbonate/hydroxide phases trap organic deposits (e.g., glycerol, soap), exacerbating pore blockage. The reduction in surface area is a direct result of this phenomenon, but it is an effect, not the root cause.

Overall, the yield drop is mainly attributed to the gradual chemical transformation of CaO into inactive $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 phases. Physical pore blockage by byproducts plays a secondary, aggravating role. Surface chemistry ultimately dictates the catalyst's useful lifetime.

Nevertheless, maintaining >75 wt.% yield after five cycles is very promising for industrial application, as it reduces catalyst replacement costs and waste generation.

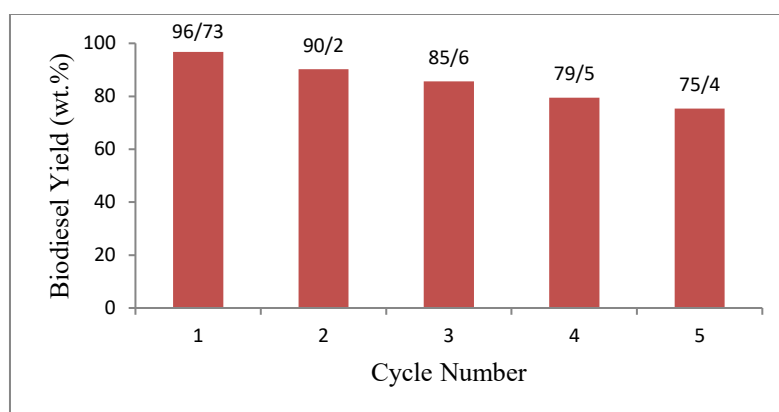


Figure 4 Biodiesel yield after recovery and reuse in the transesterification process

4. Conclusion

Waste chicken eggshells, after simple calcination at 900 °C for 4 h, produce a highly active CaO catalyst suitable for sunflower oil transesterification. XRF confirmed that CaO is the dominant phase. A factorial design of experiments successfully modeled the process, showing that methanol-to-oil molar ratio and catalyst amount are the most influential parameters, while reaction time has a smaller but significant effect. Under optimized conditions (12:1 methanol/oil, 3 wt.% catalyst, 4 h, 60 °C), a biodiesel yield of 96.73 wt.% was achieved. The catalyst retained >75 wt.% yield after five reuse cycles following a simple regeneration procedure. This work demonstrates that eggshell waste, an abundant and low-cost material, can be effectively valorized as a green, reusable heterogeneous catalyst for biodiesel production, offering economic and environmental benefits.



تولید بیودیزل از روغن آفتابگردان به کمک کاتالیست کلسیم اکساید حاصل از ضایعات پوست تخم‌مرغ: بررسی آماری

احمد بیات الف*، میثم عبدالکریمی مه آبادی ب

الف گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تفرش، تفرش، ۷۹۶۱۱-۳۹۵۱۸، ایران. bayat@tafreshu.ac.ir

ب گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تفرش، تفرش، ۷۹۶۱۱-۳۹۵۱۸، ایران. abdolkarimi@tafreshu.ac.ir

واژگان کلیدی	چکیده
اکسید کلسیم؛ بیودیزل؛ ضایعات پوست تخم‌مرغ؛ روغن آفتابگردان؛ طرح فاکتوریل.	کاتالیست اکسید کلسیم حاصل از ضایعات پوست تخم‌مرغ برای تولید بیودیزل از طریق ترنس استریفیکاسیون روغن آفتابگردان به کار گرفته شد. ضایعات پوست تخم‌مرغ در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت در هوا کلسینه شد تا کربنات کلسیم موجود در پوست تخم‌مرغ به کاتالیست فعال اکسید کلسیم تبدیل گردد. به‌منظور شناسایی ترکیب کاتالیست CaO حاصل از ضایعات پوست تخم‌مرغ، از فلورسانس اشعه ایکس (XRF) استفاده شد. همچنین ترکیب اسیدهای چرب روغن آفتابگردان توسط کروماتوگرافی گازی (GC) تعیین گردید. از روش طراحی فاکتوریل آزمایش‌ها برای ارزیابی اثر پارامترهای مختلف (زمان واکنش، نسبت مولی متانول به روغن و مقدار کاتالیست) استفاده شد. کاربرد کاتالیست CaO حاصل از ضایعات پوست تخم‌مرغ برای تولید بیودیزل، بازدهی بالای ۹۵ درصد وزنی را نشان داد. عملکرد کاتالیست در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و زمان واکنش ۴ ساعت و نسبت مولی متانول با روغن ۱۲ بود. تولید کاتالیست CaO صرفاً با کلسینه کردن ضایعات پوست تخم‌مرغ، فرصتی را فراهم می‌آورد تا از این ماده زائد به‌عنوان کاتالیستی مؤثر برای تولید بیودیزل از روغن آفتابگردان استفاده شود. بازده تولید بیودیزل پس از ۵ بار بازیابی و استفاده مجدد بالای ۷۵ درصد وزنی بود که نتایج امیدوارکننده‌ای برای کاربرد صنعتی این کاتالیست می‌باشد.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۲/۰۴	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۲/۱۸	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۲۰	

۱- مقدمه

بیودیزل یک سوخت جایگزین دیزل است که از استرهای مونوآلکیل اسیدهای چرب با زنجیره بلند، تولیدشده از روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی، تشکیل شده است [۱]. بیودیزل مزایایی همچون تجدیدپذیری، انتشار کمتر ذرات معلق، روان‌کنندگی بهتر، عدد ستان بالا، نقطه اشتعال بالا و زیست‌تجزیه‌پذیری بالا دارد [۲-۴]. فرآیند اصلی تولید بیودیزل، ترانس‌استریفیکاسیون روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی با متانول یا اتانول در حضور کاتالیست قلیایی قوی، اسیدی یا آنزیمی است [۵،۶]. بیودیزل معمولی با استفاده از کاتالیست‌های قلیایی همگن و از طریق ترانس‌استریفیکاسیون تری‌گلیسیریدها سنتز می‌شود. کاتالیست‌های همگن سرعت واکنش را در شرایط عملیاتی ملایم افزایش می‌دهند، اما درعین حال مقادیر زیادی آب آلوده در مرحله شست‌وشوی کاتالیست و گلیسرول تولید می‌کنند. غیرقابل‌بازیابی بودن نیز از دیگر معایب کاتالیست‌های همگن است [۶].

در مقابل، کاتالیست‌های ناهمگن به راحتی از محیط واکنش جدا می‌شوند. همچنین این کاتالیست‌ها قابل‌استفاده مجدد

هستند. افزون بر این، محصولات ترانس‌استریفیکاسیون یعنی بیودیزل و گلیسرول در حضور این کاتالیست‌ها تمیزتر هستند، بنابراین احتمالاً نیاز به مراحل تصفیه نیست. همچنین کاتالیست‌های ناهمگن برای محیط‌زیست ایمن هستند [۷،۲]. هنگام استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن، سه فاز در محیط واکنش وجود دارد. به دلیل محدودیت‌های انتقال جرم، سرعت واکنش کاهش می‌یابد. بنابراین، واکنش ترانس‌استریفیکاسیون در حضور کاتالیست‌های ناهمگن باید در فشار، دما، نسبت مولی متانول به روغن و زمان واکنش بالاتری انجام شود [۸]. انواع مختلفی از کاتالیست‌های ناهمگن برای واکنش ترانس‌استریفیکاسیون معرفی شده‌اند و کاتالیست‌های جدید به‌طور مداوم در منابع علمی گزارش می‌شوند.

برخی از نمونه‌های کاتالیست‌های ناهمگن مورد استفاده عبارتند از: زئولیت‌ها، کاتالیست‌های فلزی [۹]، $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [۱۰]، هیدروکسید $\text{KF}/\text{Ca-Mg-Al}$ [۱۱]، KOH/MgO [۱۲]، پتاسیم تثبیت شده روی آلومینا [۱۳]، گاما آلومینا [۱۴]، SO_2/ZrO_2 [۱۵]، رزین‌های تبادل یونی [۱۶]، CaO [۱۷]، کلسیم اتوکساید [۱۸]، KF/ZnO [۱۹]، اکسیدهای مخلوط کلسیم و روی [۲۰] و KOH/MWCNT [۲۱].

از CaO در واکنش‌های ترانس‌استریفیکاسیون استفاده شده است زیرا به راحتی در دسترس است و همچنین قلیابیت آن برای انجام واکنش ترانس‌استریفیکاسیون مناسب است. اخیراً کاتالیست CaO از طریق کلسیناسیون ضایعات پوسته تخم‌مرغ شامل پوسته تخم‌مرغ مرغ، نرم‌تنان و خرچنگ گلی تولید شده است [۲۲-۲۶]. پوسته تخم‌مرغ تقریباً ۱۰٪ از کل جرم تخم‌مرغ مرغ را تشکیل می‌دهد. پوسته تخم‌مرغ خشک مرغ از ۸۵-۹۵٪ CaCO_3 تشکیل شده است. سایر اجزای پوسته تخم‌مرغ عبارتند از فسفات، MgCO_3 ، ترکیبات آلی. همچنین پوسته تخم‌مرغ حاوی مقادیر جزئی مس، آهن، روی، سدیم، منگنز و پتاسیم است [۲۸،۲۷].

هدف از این تحقیق بررسی کارایی پوسته تخم‌مرغ ضایعاتی مرغ برای ترانس‌استریفیکاسیون روغن آفتابگردان به کمک طرح فاکتوریل برای طراحی آزمایش‌ها و تحلیل آماری نتایج است. تأثیر زمان واکنش، نسبت مولی متانول به روغن و مقدار کاتالیست بر بازده بیودیزل بررسی گردید.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده برای واکنش ترانس‌استریفیکاسیون (شامل متانول با خلوص ۹۹.۸٪ و پتاسیم هیدروکسید با خلوص ۸۴٪) و شستشوی کاتالیست‌های استفاده شده کلسیم اکساید (نرمال هگزان با خلوص ۹۹٪) همگی توسط شرکت مرک آلمان تأمین شدند. پوسته تخم‌مرغ از یک رستوران محلی در تهران جمع‌آوری گردید. روغن آفتابگردان خوراکی از بازار محلی خریداری شد و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب اسیدهای چرب روغن مذکور بر اساس آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC) در جدول ۱ ارائه شده است:

جدول ۱ ترکیب اسیدهای چرب روغن آفتابگردان

No.	Fatty Acids	wt. %
1	C6:0	0.00
2	C8:0	0.00
3	C10:0	0.00
4	C12:0	0.00
5	C14:0	0.09
6	C16:0	7.55
7	C18:0	3.52
8	Trans-C18:1	0.02
9	C18:1	27.99
10	Trans-C18:2	0.54
11	C18:2	58.52
12	Trans-C18:3	0.00
13	C18:3	0.27
14	C22:1	0.50
15	Total Trans	0.56
16	Iso-C18:1	0.25
17	C16:1	0.17

۲-۲- تهیه و مشخصه یابی کاتالیست

به منظور حذف مواد آلی چسبیده به سطح داخلی پوسته تخم مرغ ضایعاتی، پوسته ها با آب لوله کشی شسته شدند. سپس مرحله شستشو با استفاده از آب مقطر تکرار گردید. پوسته های شسته شده به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک شدند. پوسته های خشک شده در هاون آگات (عقیق) به پودر تبدیل شدند. سپس پودر حاصل به مدت ۴ ساعت در کوره لوله ای با دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شد. ترکیب شیمیایی پوسته های تخم مرغ ضایعاتی کلسینه شده با استفاده از طیفنمایی فلورسانس اشعه ایکس (XRF، دستگاه طیفسنج Philips PW2404) تعیین گردید.

۲-۳- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست

به منظور بررسی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست اکسید کلسیم حاصل از پوسته تخم مرغ، پس از پایان هر سیکل واکنش ترانس استریفیکاسیون، کاتالیست جامد به کمک فیلتراسیون ساده از مخلوط محصول (بیودیزل و گلیسرول) جدا شد. سپس کاتالیست جدا شده با حلال نرمال هگزان شستشو داده شد تا آلودگی های سطحی شامل گلیسرول، روغن باقیمانده، صابون و بیودیزل جذب شده حذف گردند. پس از شستشو، کاتالیست در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در مرحله نهایی، کاتالیست خشک شده در کوره الکتریکی تحت شرایط اتمسفر هوا و با نرخ حرارت ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد گرم شده و به مدت ۲ ساعت در این دما کلسینه (تکلیس) گردید. این فرآیند، کاتالیست را برای سیکل واکنش بعدی آماده می سازد. لازم به ذکر است که کلسیناسیون مجدد برای تبدیل فازهای غیرفعال (مانند هیدروکسید کلسیم و کربنات کلسیم) به اکسید کلسیم فعال ضروری است.

۲-۴- واکنش ترانس استریفیکاسیون

واکنش ترانس استریفیکاسیون در یک راکتور شیشه ای ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به یک کندانسور برگشتی دو لوله ای که با آب خنک می شود، انجام گردید. گرمایش و اختلاط مخلوط واکنش توسط یک همزن-هیتر مغناطیسی تأمین شد. مخلوطی از متانول و کاتالیست به مقدار مشخص به مدت حدود ۱ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد تا کاتالیست فعال گردد. سپس مخلوط مذکور به روغن اضافه شد و ترانس استریفیکاسیون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس برای مدت زمان واکنش مورد نیاز انجام گرفت. جرم روغن ثابت و برابر ۱۰۰ گرم در نظر گرفته شد. پس از اتمام واکنش، کاتالیست از مخلوط واکنش با استفاده از سانتریفیوژ جدا گردید و سپس مخلوط گلیسرین-بیودیزل به دکانتور (جداکننده مایع-مایع) منتقل شد تا بیودیزل از گلیسرین جدا شود. پس از آن، آب مقطر به بیودیزل اضافه شد تا متانول واکنش نداده حذف گردد. پس از جداسازی آب، بیودیزل به مدت ۲ ساعت در آون با دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شد. لازم به ذکر است که هر آزمایش در قالب طرح فاکتوریل دو بار انجام شد.

۲-۵- طراحی آزمایش ها

در این تحقیق، از طراحی فاکتوریل آزمایش ها برای ارزیابی تأثیر پارامترهای مختلف بر بازده بیودیزل استفاده شد. به منظور طراحی آزمایش ها و تحلیل آماری، از نرم افزار Design Expert (نسخه ۱۲) بهره گرفته شد. پارامترهای مستقل انتخاب شده در این مطالعه عبارت بودند از: زمان واکنش، نسبت مولی متانول به روغن و مقدار کاتالیست. پاسخ اندازه گیری شده، بازده بیودیزل (برحسب درصد وزنی) حاصل از فرآیند ترانس استریفیکاسیون کاتالیستی روغن آفتابگردان بود. محدوده متغیرهای بررسی شده در این مطالعه در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ بازه پارامترهای تعیین شده

Factor	Unit	Low Level	High Level
Reaction Time	h	2	4
Methanol-to-Oil Molar Ratio	mol/mol	6	12
Catalyst Content	wt. %	3	6

لازم به ذکر است یک مطالعه مقدماتی برای انتخاب سطح پایین و بالای هر عامل انجام شد و بازه‌های مورد آزمایش برای هر پارامتر مطابق با جدول فوق مشخص شد.

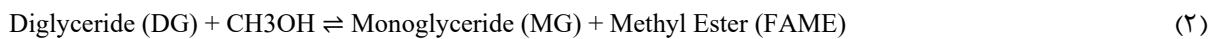
۲-۶- آنالیز محصولات

همانطور که در معادلات ۱ تا ۳ نشان داده شده است، واکنش ترانس استریفیکاسیون تری گلیسیریدها (TG) با متانول از طریق سه مرحله پشت سر هم و برگشت پذیر می‌رود. ابتدا، تری گلیسیرید واکنش داده و دی گلیسیرید (DG) و یک مولکول متیل استر (بیودیزل) تشکیل می‌دهد. سپس این مرحله برای دی گلیسیرید و مونوگلیسیرید (MG) به عنوان مواد میانی تکرار می‌شود تا زمانی که سه مولکول متیل استر و یک مولکول گلیسرول تولید شود. معادلات واکنش ترانس استریفیکاسیون (سه مرحله‌ای) به شرح زیر انجام می‌شوند:

مرحله ۱: تبدیل تری گلیسیرید (TG) به دی گلیسیرید (DG)



مرحله ۲: تبدیل دی گلیسیرید (DG) به مونوگلیسیرید (MG)



مرحله ۳: تبدیل مونوگلیسیرید (MG) به گلیسرول (GL)



از آنجایی که واکنش ترانس استریفیکاسیون برگشت پذیر است، برای جلوگیری از واکنش معکوس و هدایت تعادل به سمت تولید محصولات (بیودیزل و گلیسرول)، از متانول اضافی استفاده می‌شود (نسبت استوکیومتری مولی متانول به روغن ۳:۱ است).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی محصولات

کاتالیست CaO با کلسینه کردن (حرارت دادن) پوسته تخم مرغ ضایعاتی در دمای بالا تهیه شد. پوسته‌های تخم مرغ کلسینه شده با استفاده از طیف‌نمایی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مشخصه‌یابی شدند. ترکیبات عنصری تعیین شد که در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳ ترکیبات عنصری پوسته تخم مرغ ضایعاتی کلسینه شده	
Element	Chemical Composition (wt.%)
Ca	97.53
Si	0.062
Al	0.31
S	0.252
Sr	0.160
Mg	1.3
P	0.386

۳-۲- طراحی آزمایش‌ها (DOE) و تحلیل واریانس (ANOVA)

بازده تولید بیودیزل در هر یک از آزمایش‌های انجام شده در جدول ۴ نشان داده شده است. معادلات (۴) و (۵) برای پیش‌بینی بازده بیودیزل بر حسب فاکتورهای کدگذاری شده و فاکتورهای واقعی ارائه شده‌اند.

جدول ۴ نتایج تجربی پاسخها

Run	A: Methanol-to-Oil Ratio (mole/mole)	B: Catalyst Content (wt.%)	C: Reaction Time (hr)	Actual Biodiesel Yield (wt.%)	Predicted Biodiesel Yield (wt.%)
1	12	3	2	93.36	93.91
2	12	6	2	88.89	89.34
39	12	3	4	96.73	96.42
4	12	6	4	88.92	88.18
5	6	6	2	77.64	77.22
6	12	3	4	96.11	96.42
7	6	6	4	81.58	80.75
8	12	6	4	87.44	88.18
9	6	3	4	90.2	90.77
10	6	6	2	76.8	77.22
11	6	3	2	89.7	89.23
12	6	3	2	88.76	89.23
13	12	6	2	89.8	89.34
14	6	3	4	91.34	90.77
15	12	3	2	94.46	93.91
16	6	6	4	79.91	80.75

Final biodiesel model equation in terms of coded factors:

$$\text{Yield} = +88.23 + (3.74 \times A) - (4.36 \times B) + (0.8012 \times C) + (1.15 \times A \times B) - (0.4650 \times A \times C) - (0.2112 \times B \times C) - (0.7075 \times A \times B \times C) \quad (۴)$$

Final biodiesel model equation in terms of actual factors:

$$\begin{aligned} \text{Yield} = & +111.08000 \\ & -1.56583 \times \text{Alcohol Ratio} \\ & -9.03333 \times \text{Catalyst Ratio} \\ & -3.53750 \times \text{RXN Time} \\ & +0.728056 \times \text{Alcohol Ratio} \times \text{Catalyst Ratio} \\ & +0.552500 \times \text{Alcohol Ratio} \times \text{RXN Time} \\ & +1.27417 \times \text{Catalyst Ratio} \times \text{RXN Time} \\ & -0.157222 \times \text{Alcohol Ratio} \times \text{Catalyst Ratio} \times \text{RXN Time} \end{aligned} \quad (۵)$$

تجزیه و تحلیل واریانس و بررسی مدل در جدول ۵ ارائه شده است. بر اساس اطلاعات مندرج در این جدول، مقدار p-value مدل بازده کمتر از ۰/۰۰۰۱ بود که نشان می دهد مدل در پیش بینی مقادیر پاسخ بسیار معنادار است. بنابراین مدل مناسب است. مقادیر "Prob > F" کمتر از ۰/۰۵۰۰ نشان دهنده معنادار بودن عبارات مدل هستند. در این حالت، اثرات اصلی A، B، C و برهم کنش های AB، AC و ABC معنی دار هستند، درحالی که برهم کنش BC معنی دار نبود (p=0.3228).

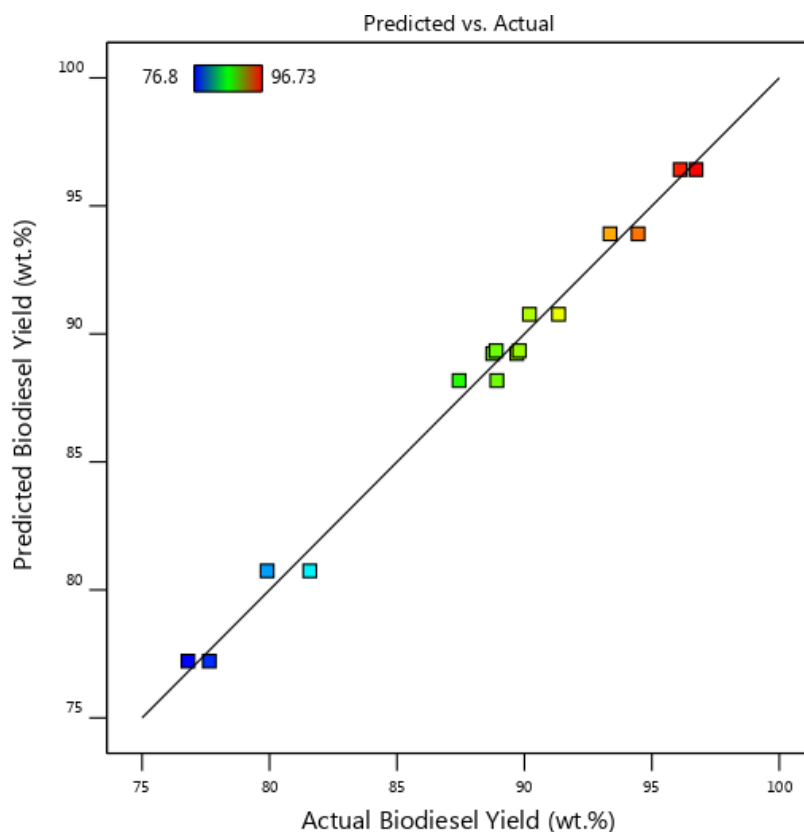
مقدار "Pred R-Squared" (برابر با ۰/۹۶۴۳) توافق منطقی با "Adjusted R-Squared" (برابر با ۰/۹۸۳۲) دارد. "Adequate Precision" نسبت سیگنال به نویز را اندازه گیری می کند. اگر این نسبت بیشتر از ۴ باشد، مطلوب است. نسبت ۳۳/۸۵۷۶ نشان دهنده سیگنال کافی است.

جدول ۵ آنالیز واریانس مدل بازده بیودیزل

Source	P-Value, Prob>F
model	<0.0001, Significant
A-Alcohol Ratio	<0.0001
B-Catalyst Ratio	<0.0001
C-Reaction Time	0.004
AB	0.0004
AC	0.0490
BC	0.3228
ABC	0.0077
R-Squared	0.9911
Adj. R-Squared	0.9832
Pred. R-Squared	0.9643
Adequate Precision	33.8576

۳-۳ اثر پارامترهای مختلف بر بازده بیودیزل

شکل ۱ مقادیر واقعی بازده تولید بیودیزل را با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل آماری نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود مدل آماری پیش‌بینی خوبی را برای بازده تولید بیودیزل نشان می‌دهد و سازگاری خوبی بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده بازده توسط مدل وجود دارد.



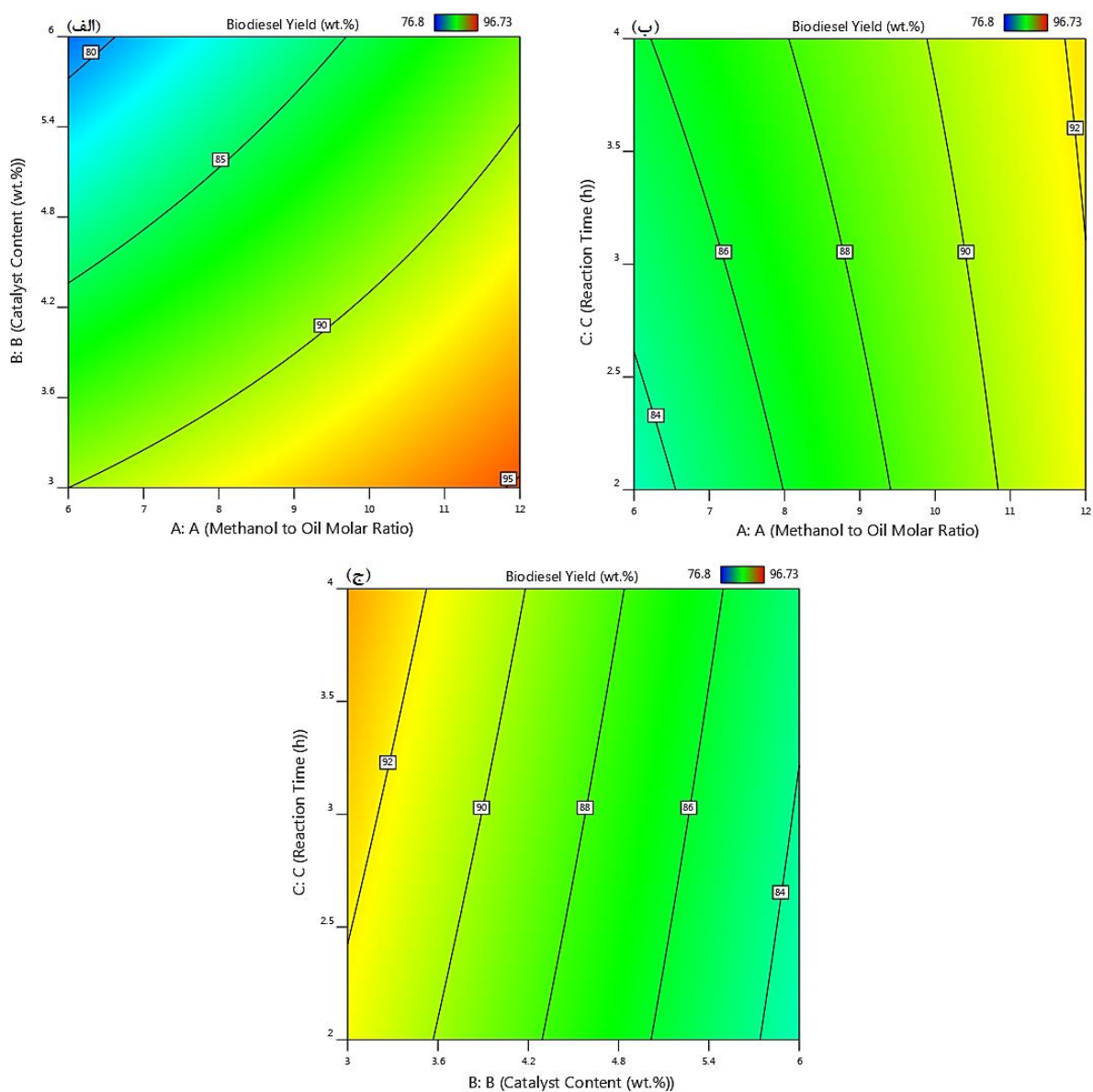
شکل ۱ مقایسه بازده واقعی تولید بیودیزل با مقادیر پیش‌بینی شده بازده از طریق مدل آماری

تغییرات بازده تولید بیودیزل برحسب متغیرهای مورد مطالعه در این پژوهش در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. در شکل ۲ نمودار کانتور تغییرات بازده تولید بیودیزل برحسب: نسبت مولی متانول به روغن و میزان کاتالیست (شکل ۲-الف)، نسبت مولی متانول به روغن و زمان واکنش (شکل ۲-ب) و میزان کاتالیست و زمان واکنش (شکل ۲-ج) ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۲-الف دیده می‌شود با افزایش نسبت مولی متانول به روغن و کاهش میزان کاتالیست، بازده تولید بیودیزل افزایش می‌یابد. بالا بودن نسبت مولی متانول به روغن نسبت به میزان استوکیومتری باعث می‌شود تا تولید بیودیزل افزایش یابد. از طرفی

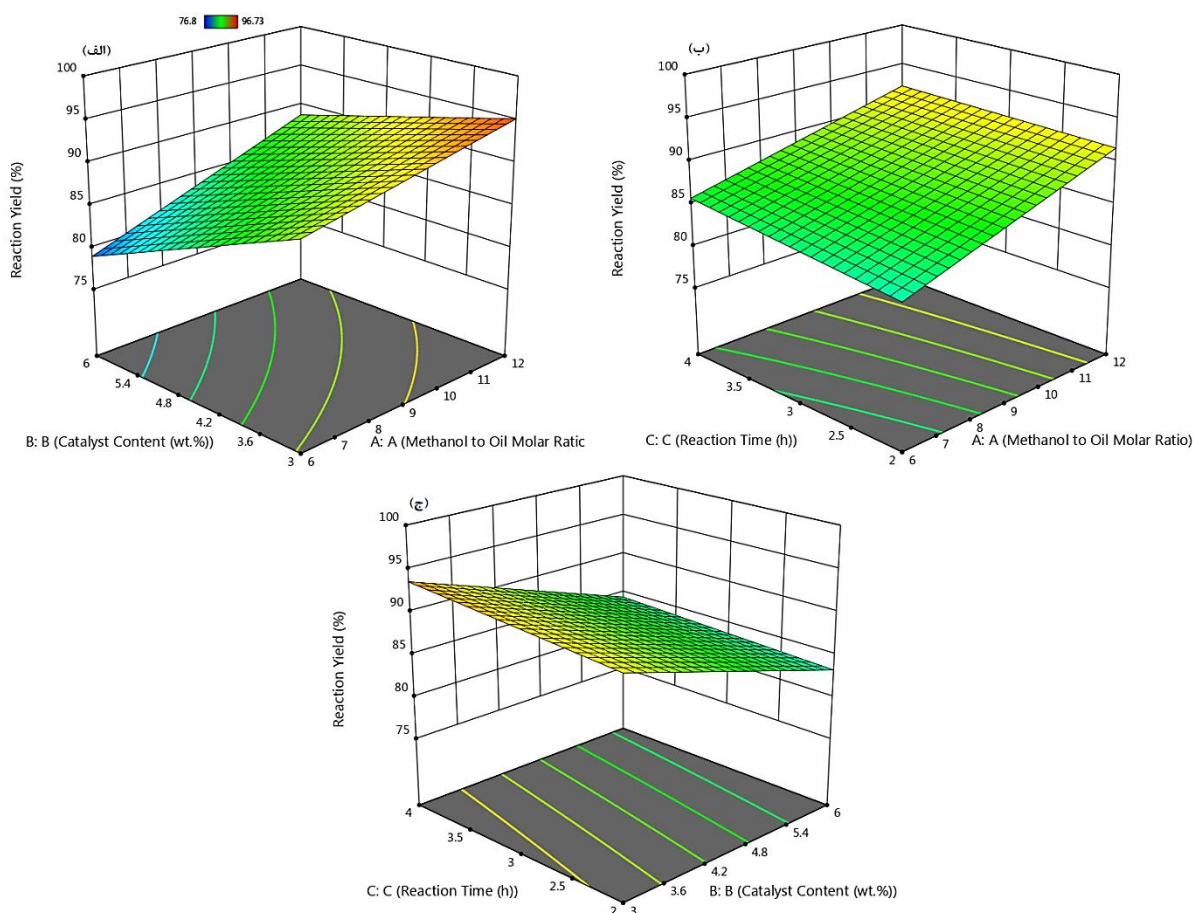
اینطور به نظر می‌رسد که با کاهش میزان کاتالیست، واکنش‌های جانبی تولید صابون کاهش می‌یابد که این مسئله باعث افزایش بازده بیودیزل می‌شود. درحقیقت، با افزایش میزان کاتالیست قلیایی تولید صابون کلسیمی افزایش یافته و این امر باعث مصرف کاتالیست، کاهش بازده واکنش، و ایجاد امولسیون (مشکل در جداسازی) می‌شود.

علت ثانویه می‌تواند محدودیت‌های انتقال جرمی (Mass Transfer Limitation) باشد. در غلظت‌های بالای کاتالیست، نفوذ واکنش‌دهنده‌ها به درون حفرات کاتالیست نیز مختل می‌شود. در حقیقت، استفاده از مقدار بیش از حد کاتالیست سبب افزایش گرانروی مخلوط واکنش می‌شود و در نتیجه نفوذ مواد واکنش‌دهنده در سامانه متانول-روغن-کاتالیست با اختلال مواجه می‌شود و در نهایت این پدیده نیز می‌تواند باعث کاهش بازده واکنش شود.

مطابق با شکل ۲-ب، افزایش نسبت مولی متانول به روغن و افزایش زمان واکنش منجر به افزایش بازده تولید بیودیزل می‌شود. هرچند اثر زمان مطابق با آنچه در جدول آنالیز واریانس نیز ارائه شد، نسبت به دو پارامتر دیگر (نسبت مولی متانول به روغن و میزان کاتالیست) بر بازده تولید بیودیزل کمتر است. در شکل ۲-ج نیز دیده می‌شود که کاهش میزان کاتالیست و افزایش زمان واکنش، منجر به افزایش بازده تولید بیودیزل می‌شود. همین روندها در نمودارهای سه‌بعدی شکل ۳ نیز دیده می‌شود. همانطور که در این نمودارها دیده می‌شود، بیشترین میزان بازده تولید بیودیزل با کاهش میزان کاتالیست، افزایش نسبت مولی متانول به روغن و افزایش زمان واکنش به دست می‌آید. به نحوی که بازده تولید بیودیزل در مدت‌زمان واکنش ۴ ساعت، نسبت مولی متانول به روغن ۱۲ و میزان کاتالیست ۳ درصد وزنی، به ۹۶/۷۳ درصد وزنی می‌رسد.



شکل ۲ نمودار کانتور پیش‌بینی بازده تولید بیودیزل: (الف) بازده تولید بیودیزل برحسب میزان کاتالیست و نسبت مولی متانول به روغن؛ (ب) بازده تولید بیودیزل برحسب زمان واکنش و نسبت مولی متانول به روغن؛ (ج) بازده تولید بیودیزل بر حسب زمان واکنش و میزان کاتالیست



شکل ۳ نمودار سه بعدی پیش بینی بازده تولید بیودیزل: (الف) بازده تولید بیودیزل بر حسب میزان کاتالیست و نسبت مولی متانول به روغن؛ (ب) بازده تولید بیودیزل بر حسب زمان واکنش و نسبت مولی متانول به روغن؛ (ج) بازده تولید بیودیزل بر حسب زمان واکنش و میزان کاتالیست

۳-۴- بررسی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد کاتالیست

بهترین نتیجه به دست آمده (آزمایش شماره ۳ در جدول ۴ که در بازده تولید بیودیزل طی آن به ۹۶/۷۳ درصد وزنی رسید) در آزمایشات در سیکل های متوالی تا ۵ سیکل مورد ارزیابی عملکرد قرار گرفت. نتایج در شکل ۴ ارائه شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود، پس از ۵ بار استفاده در فرآیند ترانس استریفیکاسیون، کاتالیست کلسیم اکساید به دست آمده از ضایعات پوست تخم مرغ، همچنان منجر به بازده تولید بالایی (بیش از ۷۵ درصد وزنی) از بیودیزل شده است که از دیدگاه به کارگیری این کاتالیست در مقیاس صنعتی از اهمیت بالایی برخوردار است.

کاهش بازده از ۹۷٪ به ۷۵٪ پس از ۵ چرخه استفاده، نتیجه هم زمان عوامل شیمیایی و فیزیکی است. مکانیسم اصلی شامل تشکیل فازهای کربناته و هیدروکسیدی در سطح کاتالیست (غیرفعال سازی شیمیایی سایت های فعال قلیایی) و نیز کاهش سطح ویژه (Surface Area) و مسدود شدن حفرات توسط محصولات جانبی آلی (غیرفعال سازی فیزیکی) است که در مراجع نیز به آن اشاره شده است [۲۹]. شواهد نشان می دهد که اگرچه هر دو عامل با گذشت زمان تشدید می شوند، اما نقش غیرفعال سازی شیمیایی (تبدیل CaO به فازهای Ca(OH)_2 و CaCO_3 و لیچینگ جزئی کلسیم) را می توان اصلی ترین عامل کاهش بازده دانست. دلیل این نتیجه گیری موارد زیر است:

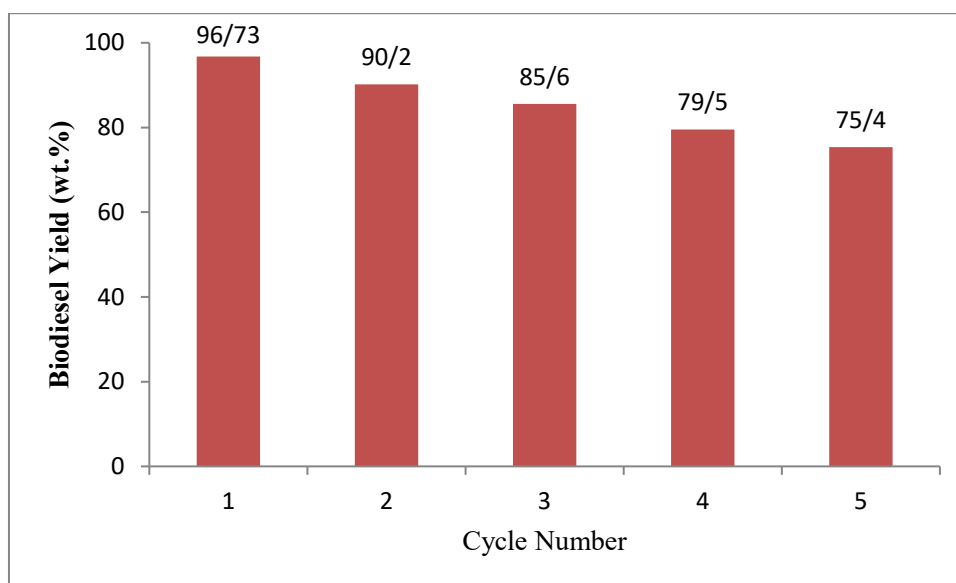
۱. ماهیت برگشت ناپذیر سمیت شیمیایی (Chemical Poisoning):

تبدیل فاز CaO به Ca(OH)_2 و به ویژه به CaCO_3 ، تخریب سایت های فعال قلیایی اصلی است و صرفاً شستشو با حلال (مانند

هگزان) قادر به احیای فاز CaO نخواهد بود. هر چرخه واکنش، درصدی از سایت‌های فعال سطح را به فازهای غیرفعال تبدیل می‌کند و این تجمع، توانایی کاتالیست کاهش می‌دهد.

۲. پیامد مسدود شدن فیزیکی (Physical Blockage):

فازهای کربناته و هیدروکسیدی تشکیل شده، رسوبات آلی (نظیر گلیسرول و صابون) را به دام می‌اندازند و انسداد حفرات را تشدید می‌کنند. کاهش سطح ویژه نتیجه مستقیم همین پدیده است؛ اما خود آن اثر اولیه است، نه علت ریشه‌ای. در مجموع، کاهش بازده از ۹۷٪ به ۷۵٪ عمدتاً ناشی از تبدیل شیمیایی تدریجی CaO به فازهای غیرفعال Ca(OH)_2 و CaCO_3 است. فرآیند مسدود شدن فیزیکی حفرات توسط محصولات جانبی، این روند را تشدید می‌کند اما به نظر می‌رسد که نقش ثانویه دارد و در واقع شیمی سطح تعیین‌کننده اصلی طول عمر مفید کاتالیست است.



شکل ۴ بازده تولید بیودیزل پس از بازیابی و استفاده مجدد در فرآیند ترانس استریفیکاسیون

۴- نتیجه‌گیری

اکسید کلسیم حاصل از کلسیناسیون (تکلیس) پوسته تخم‌مرغ به‌عنوان کاتالیست مناسبی برای تولید بیودیزل از روغن آفتابگردان شناسایی شد. طرح فاکتوریل آزمایش‌ها برای بررسی اثر زمان واکنش، نسبت مولی متانول به روغن و میزان کاتالیست بر فرآیند ترانس‌استریفیکاسیون روغن آفتابگردان به بیودیزل انجام شد. مطابق با نتایج، هر سه پارامتر مورد بررسی معنی‌دار بودند. مدل آماری پیشنهادی، مطابقت بسیار خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشت. همچنین مشخص شد که نسبت مولی متانول به روغن برابر با ۶ برای تولید بیودیزل کافی نیست و نسبت‌های مولی بالاتری از متانول مورد نیاز است. افزایش میزان کاتالیست باعث شد که بخش بیشتری از روغن به صابون تبدیل شود، در نتیجه بازده تولید بیودیزل کاهش یافت. بهترین نتیجه در شرایطی مشاهده شد که نسبت مولی متانول ۱۲، زمان واکنش ۴ ساعت و میزان کاتالیست ۳ درصد وزنی بوده و بازده تولید بیودیزل به حدود ۹۷ درصد وزنی رسید. بازده تولید بیودیزل پس از ۵ چرخه، همچنان بالای ۷۵ درصد وزنی بود که پتانسیل این کاتالیست را برای کاربردهای صنعتی نشان می‌دهد.

۵- مراجع

- [1] Agarwal M. Chauhan G. Chaurasia S.P. Singh K. Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2012; 43(1): 89-94.
- [2] Pasupulety N. Gunda K. Liu Y. Rempel G.L. Ng F.T.T. Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2013; 452:189-202.
- [3] Panchal B. Su C. H. Fu C. C. Wu S. J. and Juan H.Y. Ecofriendly and Cost-Effective Biodiesel Production from Water Containing Feedstocks through Electrolysis: a Review. *Fuel Processing Technology*. 2025; 276: 108277.
- [4] Basumatary S. F. Brahma S. Hoque M. Das B. K. Selvaraj M. Brahma S. and Basumatary S. Advances in CaO-Based Catalysts for Sustainable Biodiesel Synthesis. *Green Energy and Resources*. 2023; 1(3): 100032.
- [5] Rashid U. Anwar F. Knothe G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Processing Technology*. 2009; 90(9): 1157-1163.
- [6] Quintella S.A. Salmin D.C. Araujo A.S. Albuquerque M.C.G. Cavalcante Jr. C.L. Ethanolysis of Soybean Oil Using Mesoporous Molecular Sieves. *World Renewable Energy Congress*. 2011. Sweden.
- [7] Atadashi I.M. Aroua M.K. Abdul Aziz A.R. Sulaiman N.M.N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013; 19(1): 14-26.
- [8] Zabeti M. Ashri Wan Daud W.M. Aroua M.Kh. Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Applied Catalysis A: General* 2009; 366(1): 154-159.
- [9] Suppes G. J. Dasari M.A. Daskocil E. J. Mankidy P. J. Goff M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2004; 257(2): 213–223.
- [10] Zabeti M. Ashri Wan Daud W. M. Aroua M.Kh. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study. *Fuel Processing Technology* 2010; 91(2): 243-248.
- [11] Gao L. Teng G. Lv J. Xiao G. Biodiesel synthesis catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al hydrotalcites base catalysts. *Energy and Fuels*. 2010; 24(1): 646-651.
- [12] Ilgen O. Akin A.N. Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Energy and Fuels*. 2009; 23(4): 1786-1789.
- [13] Xie W. Peng, H. Chen L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2006; 300(1): 67-74.
- [14] Teng G. Gao L. Xiao G. Liu H. Transesterification of soybean oil to biodiesel over heterogeneous solid base catalyst. *Energy and Fuels*. 2009; 23(9): 4630–4634.
- [15] Fu B. Gao L. Niu L. Wei R. Xiao G. Biodiesel from waste cooking oil via heterogeneous superacid catalyst SO₄²⁻/ZrO₂. *Energy and Fuels*. 2009; 23(1): 569–572.
- [16] Kitakawa N. S. Honda H. Kuribayashi H. Toda T. Fukumura T. Yonemoto T. Biodiesel production using anionic ion exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*. 2007; 98(2): 416-421.
- [17] 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(2): 216-221.
- [18] Liu X. Piao X. Wang Y. Zhu S. Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel. *Energy and Fuels*. 2008; 22(2): 1313-1317.
- [19] Xie W. Huang X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catalysis Letters*. 2006; 107: 53-59.
- [20] Ngamcharussrivichai C. Totarat P. Bunyakiat K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. *Applied Catalysis A: General*. 2008; 341(1-2): 77-85.
- [21] Omraei M. Sheibani S Sadrameli S.M. Towfighi J. Preparation of Biodiesel Using KOH-MWCNT Catalysts: An Optimization Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013; 52(5): 1829-1835.

- [22] Boro J. Deka D. Thakur A.J. A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012; 16(1): 904-910.
- [23] Wei Z. Xu Ch. Li B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology*. 2009; 100(11): 2883-2885.
- [24] Viriya-empikul N. Krasae P. Puttasawat B. Yoosuk B. Chollacoop N. Faungnawakij K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresource Technology*. 2010; 101(10): 3765-3767.
- [25] Khemthong P. Luadthong C. Nualpaeng W. Changsuwan P. Tongprem P. Viriya-empikul N. Faungnawakij K. Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. *Catalysis Today*. 2012; 190(1): 112-116.
- [26] Cho Y.B. Seo G. High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol. *Bioresource Technology*. 2010; 101(22): 8515-8519.
- [27] Jazie A.A. Pramanik H. Sinha A.S.K. Jazie A.A. EggShell as eco-friendly catalyst for transesterification of rapeseed oil: optimization for biodiesel production. *Special Issue of International Journal of Sustainable Development and Green Economics*. 2013; 2:2315-4721.
- [28] Degfie T.A. Mamo T.T. Mekonnen Y.S. Optimized Biodiesel Production from Waste Cooking Oil (WCO) Using Calcium Oxide (CaO) Nano-Catalyst, *Scientific Reports*. 2019; 9(1): 1–8.
- [29] Macheli L. Malefane M. E. Jewell L. L. Waste-derived calcium oxide catalysts in biodiesel production: Exploring various waste sources, deactivation challenges, and improvement strategies. *Bioresource Technology Report*. 2025; 29: 102021.