Lanthanum ion exchanged 12-tungstophosphoric acid catalysts for biodiesel production

By

Badriah Mutair Alshammari

A thesis submitted for the requirements of the degree of Master of Science in [Physical Chemistry]

Supervised By

Prof. Dr. Katabathini Narasimharao
Professor of Physical Chemistry

Dr. Qana Alsulami
Assistant Professor of Physical Chemistry

FACULTY OF SCIENCE

KING ABDULAZIZ UNIVERSITY

JEDDAH-SAUDI ARABIA

Jumada Al-Thani 1441H - February 2020G

لقد جذبت الأحماض الدهنية الإسترات الميثلية (الديزل الحيوي) التي تنتج بشكل رئيسي من الدهون الثلاثية الموجودة بالزيوت النباتية والدهون الحيوانية ، قدرا كبيرا من الاهتمام كبديل للديزل البترولي وذلك لتقليل من الاعتماد على البترول المستورد. ويفضل الديزل الحيوي كبديل للوقود المستخدم في محركات الديزل. كما ان المحفزات غير المتجانسة تلعب دورًا مهمًا في تفاعل الاسترة نظرًا لمميزاتها العديدة ومنها إعادة استخدام المحفز وسهولة الفصل حيث أن هذه المحفزات قادرة على جعل الديزل الحيوي صديق للبيئة ،واكثر استدامة وفعالية واقل تكلفة. في هذا العمل ، تم إنتاج وقود الديزل الحيوي من خلال استره ثلاثي الجليسريد ذو السلسلة الطويلة والمتفرعة (ثلاثي الجليسريد) مع الميثانول باستخدام الانثانوم الصلب المستبدل مع حمض ١٢ – التنغستوفوسفوريك وحمض موليبودفوسفوريك حيث استخدمت كمحفزات غير متجانسة وكانت النسب الوزنية كتالي

[$La_xPW_{12}O_{40}$ and $La_xPMo_{12}O_{40}$, x=0.25, 0.50, 0.75 and 1.00]

وتم تحليل المحفزات المحضرة بواسطة عدة تقنيات مثل جهاز حيود الاشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) والتحليل الطيفي المجهري للأشعة فوق البنفسجية(DRUV-vis) وامتزاز غاز النيتروجين والتحليل الطيفي للأشعة السينية الالكتروضوئية(XPS) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) وقياس الحامضية والقلوية.

وتشير النتائج الى أن المحفزات المحضرة تتكون من هيكل Keggin المرتبط مع La الموجود بالهيكل الثانوي. كما يكشف XPS أن معظم العينات تمتلك حالتين اكسدة مختلفة وهما (W^{6+}/W^{5+} or Mo^{6+}/Mo^{5+})

مما يشير إلى وجود طبقة سطحية من HPA مع أيونات ذات الاكسدة الأقل (W^{5+} or Mo^{5+}). كشف تحليل FTIR للعينات الممتزّة بـ البيرول ونتائج تحليل النيتروجين أن عدد المواقع القاعدية زاد مع زيادة تركيزLa من ٠,٢٥ إلى ١,٠٠. وقد لوحظ وجود أعلى عدد للمواقع القاعدية السطحية للعينة $La_{1.00}TPA$. تم الحصول على أعلى نسبة لتحويل الجليسيريل ٩٨ ٪ عند ٩٠ درجة مئوية ، عندما كانت النسبة المولية لثلاثي جليسيريل مع الميثانول ١٢:١ ، عند الدقيقة ١٤٠ من التفاعل. ايضا تم إعادة استخدام المحفزات La_xTPA و La_xMPA ذات التركيز الاكثر من $X > 0.25$ عدة مرات ولوحظ ان نشاطها الحفزي لم يتغير. كما نستطيع استخدام العينات المحضرة في تفاعل واحد لتحويل ثلاثي الجليسريد واستره حمض النخليك يعود ذلك لوجود مواقع متوازنة للحمض والقاعدة .

Lanthanum ion exchanged 12-tungstophosphoric acid catalysts for biodiesel production

By

Badriah Mutair Alshammari

A thesis submitted for the requirements of the degree of Master of Science in [Physical Chemistry]

Supervised By

Prof. Dr. Katabathini Narasimharao
Professor of Physical Chemistry

Dr. Qana Alsulami
Assistant Professor of Physical Chemistry

FACULTY OF SCIENCE

KING ABDULAZIZ UNIVERSITY

JEDDAH-SAUDI ARABIA

Jumada Al-Thani 1441H - February 2020G

Fatty acid methyl esters (Biodiesel) mainly produced from triglycerides of vegetable oils and animal fat have attracted a great deal of interest as substitutes for petrodiesel to reduce dependence on imported petroleum. Biodiesel has similar physical properties to petrochemical diesel and is considered the best alternative fuel candidate for use in diesel engines. Heterogeneous catalysts play an essential role in the transesterification reaction owing to the advantages of reusability and separation. Advantageously, these catalysts could make the biodiesel product more environmentally friendly, sustainable and cost-effective.In this work, biodiesel was produced by transesterification of long and branched-chain triglycerides (glyceryl tributyrate) with methanol using solid lanthanum exchanged 12-tungstophosphoric acid [$La_xPW_{12}O_{40}$, x=0.25, 0.50, 0.75 and 1.00] and 12-molybodphosphoric acid [$La_xPMo_{12}O_{40}$, x=0.25, 0.50, 0.75 and 1.00] as heterogeneous catalysts. The synthesized catalysts were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), diffusive reflectance UV-vis (DRUV-vis) spectroscopy, Scanning electron microscope(SEM),X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N_2-physisorption and acidity and alkalinity measurements. The characterization results suggested that the materials composed of Keggin structure with La situated in the secondary structure. The XPS reveals that most of the samples possessed two environments (W^{6+}/W^{5+} or Mo^{6+}/Mo^{5+}), indicating the existence of a surface layer of HPA with reduced W^{5+} or Mo^{5+} ions. The FTIR analysis of pyrrole adsorbed samples and N_2-physisorption results disclosed that the number of basic sites was increased with the increase of La loadings from 0.25 to 1.00. The highest number of accessible surface basic sites were observed in case of $La_{1.00}$TPA sample. Highest glyceryl tributyrate conversion, 98% was obtained at 90 °C, the molar ratio of glyceryl tributyrate and methanol is 1:12, reaction

time is 140 minutes. The La_xTPA and La_xMPA materials with $x>0.25$ have not shown any leaching and were reused several times without a substantial reduction in their performance. The synthesized La exchanged HPA samples can be utilized for one-pot transesterification glyceryl tributyrate and palmitic acid esterification and reactions due to the presence of balanced acid and base sites.