SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF Al-Mg MIXED OXIDE CATALYSTS FOR BIODIESEL PRODUCTION

PANNAPAT CHOTMONGKOLSAP 4836435 SCAI/M
M.Sc. (APPLIED ANALYTICAL AND INORGANIC CHEMISTRY)

THESIS ADVISORS: JONGGOL TANTIRUNGROTECHAI, Ph.D. (CHEMISTRY), EKASITH SOMSOOK, Ph.D. (CHEMISTRY), LADDAWAN PDUNGSAP, Ph.D. (INORGANIC CHEMISTRY)

## ABSTRACT

The use of biodiesel has rapidly increased in recent years because it is renewable, non toxic, and biodegradable. Transesterification of vegetable oils with methanol using solid acids or solid bases as heterogeneous catalysts is a suitable method for biodiesel production since reaction temperature is low and the catalysts can be easily separated from the reaction mixture.

Both alumina ($Al_2O_3$) and magnesia (MgO) are commonly used in the chemical industry as catalysts, catalyst supports, and adsorbents. Since alumina is amphoteric while magnesia is basic, the Al-Mg mixed oxides are interesting as bifunctional acid-base catalysts. Moreover, porous materials are important for catalytic reaction because the diffusion property of these materials enhances interaction between the substrates and the surface of the materials due to higher surface area and greater accessibility of the pores. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) is one of the structure-directing agents for synthesizing several porous materials. In this work, alumina, magnesia and Al-Mg mixed oxides were prepared from aluminum isopropoxide and magnesium nitrate in the presence of CTAB in an acidic media to compare their properties as catalysts. The oxide samples were also doped with KI or $KNO_3$ to increase the base strength. The synthesized materials were characterized by PXRD, IR, DTA-TGA, TEM, $N_2$ adsorption-desorption measurement, XRF, and acid-base strength measurement. All samples were tested for activities in transesterification of soybean oil with methanol at 80 $^{o}$C. Percentage yields of fatty acid methyl ester (FAME) were characterized by $^{1}$H NMR. The phases of the Al-Mg mixed oxides are the mixture of $\gamma$-$Al_2O_3$ and periclase (MgO) or the mixture of hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$) and periclase depending on the Al:Mg ratio. The Al-Mg mixed oxides have mesoporous structure with surface areas of 96-266 $m^2g^{-1}$. The calcined KI doped Al-Mg mixed oxide at Al:Mg ratio of 1:4 has base strength in the range of $9.8 \leq pK_{BH^+} \leq 15$ and has the highest catalytic activity in transesterification of approximately 90 % yield of FAME after 8 h. This suggest that of the catalyst tested the calcined KI doped Al-Mg mixed oxide at Al:Mg ratio of 1:4 is the most efficient catalyst for use in biodiesel production.

KEY WORDS: MESOPOROUS METERIAL/ HETEROGENEOUS CATALYST/ TRANSESTERIFICATION

108 pp.

การสังเคราะห์ ศึกษาคุณลักษณะ และประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมิเนียม-แมกนีเซียมมิกซ์ออกไซด์ สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

(SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF Al-Mg MIXED OXIDE CATALYSTS FOR BIODIESEL PRODUCTION)

ปัณณพัฒน์ โชติมงคลทรัพย์ 4836435 SCAI/M

วท.ม. (เคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: จงกล ตันติรุ่งโรจน์ชัย Ph.D (CHEMISTRY),

เอกสิทธิ์ สมสุข, Ph.D. (CHEMISTRY), ลัดดาวัลย์ ผดุงทรัพย์ Ph.D. ( INORGANIC CHEMISTRY)

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันนี้ ไบโอดีเซลได้มีการนำมาใช้มากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ได้ ไม่เป็นพิษ และสามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติ ปฏิกิริยาทรานสเอสเทอริฟิเคชั่นของน้ำมันพืชกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ เป็นวิธีหนึ่งที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาต่ำ และสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากปฏิกิริยาได้โดยง่าย ทั้งอลูมินาและแมกนีเซียได้ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรม เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวดูดซับ อลูมินามีคุณสมบัติปีนได้ทั้งกรดและเบส ในขณะที่แมกนีเซียมีคุณสมบัติเป็นเบส อลูมิเนียม -แมกนีเซียมมิกซ์ออกไซด์จึงมีความน่าสนใจในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรด-เบส นอกจากนี้ วัสดุที่ความพรุนสูงมีความสำคัญในการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเพิ่มประสิทธิภาพในการแพร่ผ่านของสารที่เข้ามาทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และถ้ายิ่งมีพื้นผิวที่สูงทำให้สามารถเพิ่มการสัมผัสของสารได้มากยิ่งขึ้นด้วย Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) เป็น structure-directing agent ที่นิยมใช้สำหรับการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุน ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ aluminum isopropoxide และ magnesium nitrate เป็นสารตั้งต้นผสมกับ CTAB ในสภาวะที่เป็นกรด เพื่อเตรียม อลูมินา แมกนีเซีย และอลูมิเนียม-แมกนีเซียมมิกซ์ออกไซด์ และเปรียบเทียบคุณสมบัติของสารที่เตรียมได้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นตัวอย่างออกไซด์ที่ได้มาจะนำไปโดปด้วย KI หรือ $KNO_3$ เพื่อเพิ่มความเป็นเบส เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สารที่สังเคราะห์ได้ได้แก่ PXRD, IR, DTA-TGA, TEM, $N_2$ adsorption-desorption measurement, XRF และ acid-base strength measurement สารทุกตัวอย่างได้ถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานสเอสเทอริฟิเคชั่นของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส สำหรับร้อยละของผลิตภัณฑ์สามารถหาได้โดยใช้เทคนิค $^1H$ NMR โดยเฟสของอลูมิเนียม-แมกนีเซียม มิกซ์ออกไซด์เป็นเฟสผสมของ $\gamma$-$Al_2O_3$ และ periclase (MgO) หรือเฟสผสมของ hydrotcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}{\cdot}4H_2O$) และ periclase ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของอลูมินัมและแมกนีเซียม อลูมิเนียม-แมกนีเซียมมิกซ์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างรูพรุนในลักษณะของ mesoporous และมีพื้นที่ผิวแบบ BET อยู่ในช่วง 96-266 $m^2g^{-1}$ อลูมิเนียม-แมกนีเซียมมิกซ์ออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของอลูมินัมต่อแมกนีเซียมเท่ากับ 1:4 และโดปด้วย KI จะมีความแรงของเบสอยู่ในช่วง $9.8 \leq pK_{BH^+} \leq 15$ และมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานสเอสเทอริฟิเคชั่นสูงสุด โดยให้ร้อยละผลิตภัณฑ์สูงถึงร้อยละ 90 ภายหลังจากการเร่งปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ในการศึกษานี้พบว่า KI โดปอลูมิเนียม-แมกนีเซียมมิกซ์ออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของอลูมินัมต่อแมกนีเซียมเท่ากับ 1:4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

108 หน้า