

# ОДНОРЕАКТОРНАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ И ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО КУЛИНАРНОГО МАСЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА С НАНЕСЕННЫМ КАЛИЕМ И ФОСФОРНО-ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТОЙ: ОПТИМИЗАЦИЯ И КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ<sup>1</sup>

© 2022 г. Himmat Singh<sup>a</sup>, Amjad Ali<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>School of Chemistry & Biochemistry, Thapar Institute of Engineering & Technology, Patiala, Punjab, 147004 India  
<sup>b</sup>Affiliate Faculty: TIET-VT Center of Excellence in Emerging Materials, Thapar Institute of Engineering & Technology, Patiala, Punjab, 147004 India

\*e-mail: amjadali@thapar.edu

Поступила в редакцию 04.02.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 19.06.2022 г.

Для приготовления гетерогенного катализатора синхронных реакций этерификации и переэтерификации отработанного кулинарного масла фосфорно-вольфрамовую кислоту (ФВК) и  $K^+$  наносили на кремнезем. Структуру катализатора исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа порошков. Состав и степень окисления элементов анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а морфологию поверхности изучали с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Наличие как кислотных, так и основных центров на поверхности катализатора определяли методом температурно-программируемой десорбции. Предполагалось, что фосфорно-вольфрамовая кислота способна обеспечить этерификацию, в то время как оксид калия может быть ответственен за активность катализатора в переэтерификации. Для оптимизации выхода биодизеля протестировано влияние различных параметров реакции. При содержании катализатора 10 мас. % (по отношению к маслу), молярном отношении метанола к маслу 12 : 1 и температуре реакции 65°C получен выход метилового эфира жирной кислоты 98% при продолжительности реакции 3 ч. Катализатор извлекали из реакционной смеси центрифугированием и затем испытывали в 6-ти последовательных опытах. Найдено, что концентрация металла в реакционной смеси составляет менее 2 м. д., что подтверждает стабильность катализатора. Обнаружено, что катализатор эффективен даже в присутствии высокого содержания свободных жирных кислот (до 8.8 мас. %) и влаги (до 4 мас. %), что говорит о его пригодности для производства биодизеля даже из низкокачественных растительных масел. Кинетическое моделирование показало, что реакция отработанного масла в присутствии приготовленного катализатора относится к кинетическим реакциям первого порядка и зависит от температуры. По уравнению Аррениуса вычислены энергия активации и частотный фактор (33.7 кДж/моль и 26.0 с<sup>-1</sup> соответственно). Приготовленное биодизельное топливо соответствует параметрам, предусмотренным стандартом EN 14214.

**Ключевые слова:** биодизель, фосфорно-вольфрамовая кислота, кремнезем, калий, трансэтерификация, этерификация, триглицерид, биглицерид, моноглицерид, глицерин, MATLAB, кинетика, энергия активации

**DOI:** 10.31857/S0453881122060132

<sup>1</sup> Полная версия статьи опубликована в “Kinetics and Catalysis” № 6-2022 г.

# One Pot Esterification as Well as Transesterification of Waste Cooking Oil Using Potassium and Phosphotungstic Acid Supported Silica: Optimization and Kinetic Modeling

Himmat Singh<sup>1</sup> and Amjad Ali<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>*School of Chemistry & Biochemistry, Thapar Institute of Engineering & Technology, Patiala, Punjab, 147004 India*

<sup>2</sup>*Affiliate Faculty: TIET-VT Center of Excellence in Emerging Materials, Thapar Institute of Engineering & Technology, Patiala, Punjab, 147004 India*

\**e-mail: amjadali@thapar.edu*

In order to prepare the heterogeneous catalyst, phosphotungstic acid (PTA,  $H_3PW_{12}O_{40}$ ) and  $K^+$  were supported over silica matrix for simultaneous transesterification as well as esterification of waste cooking oil (WCO). The catalyst structure was determined by powder X-ray diffraction (XRD) analysis. The composition and the elemental oxidation state were analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) study, while the surface morphology was recognized by the high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The presence of acidic as well as basic sites over the catalyst surface was studied by the temperature programmed desorption (TPD) technique. PTA, being acidic, is expected to provide the esterification while potassium oxide is responsible for the transesterification activity of the catalyst. In order to optimize the biodiesel yield, the effect of various reaction parameters was studied. At a 10 wt % of catalyst content relative to oil, 12 : 1 methanol to oil molar ratio and 65°C reaction temperature, 98% fatty acid methyl ester (FAME) yield was obtained within 3 h of reaction duration. The catalyst was recovered via centrifugation from the reaction mixture and recycled during 6 consecutive runs. The metal concentration in the reaction mixture was found to be less than 2 ppm to verify the catalyst stability. Moreover, the catalyst was found to be effective even in the presence of high free fatty acid (up to 8.8 wt %) and moisture (up to 4 wt %) contents to prove its usefulness for biodiesel production even from low-quality vegetable oils. The kinetic modeling analysis showed that the reaction of waste oil with the prepared catalyst followed a first-order kinetics and was temperature dependent. Using the Arrhenius equation, activation energy and frequency factor were found to be 33.7 kJ/mol and 26.0 s<sup>-1</sup> respectively. The prepared biodiesel fuel fulfill the parameters stipulated as per EN 14214 standard.

**Keywords:** biodiesel, phosphotungstic acid, silica, potassium, transesterification, esterification, triglyceride, diglyceride, monoglyceride, glycerol, MATLAB, kinetics, activation energy