FACTORS AFFECTING TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL INTO BIODIESEL IN THE PRESENCE OF NaOH AND ZrO_2

Rujirat Longloilert

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2008

512030

Thesis Title:	Factors Affecting Transesterification of Palm Oil into Biodiesel in the Presence of NaOH and ZrO_2
By:	Ms. Rujirat Longloilert
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
	Asst. Prof. Apanee Leungnaruemitchai
	Assoc. Prof. Somchai Pengprecha

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

.....Nantaya Yanumet..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

.....

(Asst. Prof. Apanee Leungnaruemitchai)

.....

(Assoc. Prof. Somchai Pengprecha)

.....

(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

.....

(Assist. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

4972027063: Polymer Science Program
Rujirat Longloilert: Factors Affecting Transesterification of Palm Oil into Biodiesel in the Presence of NaOH and ZrO_2.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Apanee Leungnaruemitchai, and Assoc. Prof. Somchai Pengprecha
38 pp.
Keywords: Biodiesel/ Transesterification/ Heterogeneous catalyst/ Zirconia/ NaOH

In this study, a basic heterogeneous catalyst, $NaOH/ZrO_2$, was used for the transesterification of palm oil into biodiesel. To determine the optimum condition for producing biodiesel, many parameters were investigated, including %NaOH loaded on zirconia support, amount of catalyst, reaction time, methanol to oil ratio, reaction temperature, and calcination temperature of the catalyst. The results showed that 91% of %conversion can be obtained by the transesterification of palm oil using 1% NaOH in methanol loaded on zirconia as heterogeneous catalyst. The optimal conditions were to use 1:15 molar ratio of oil to methanol with the addition of 3% catalyst, and heating for 90 min at 70°C. The fatty acid methyl ester product was analyzed its content using gas chromatography, as followed EN 14103, and found around 92%. The biodiesel obtained was investigated its properties, and found 0.23% linolenic acid methyl ester; 4.54 cSt of kinematic viscosity; 182±2°C flash point, and 40858±199.50 kJ/kg heating value. Furthermore, the preliminary study of re-used catalyst indicated that the used $NaOH/ZrO_2$ catalyst could not be directly reused for transesterification reaction without further treatment. However, it could be easily regenerated and resulted in the same activity as the fresh catalyst.

บทคัดย่อ

นางสาวรุจิรัตน์ ล่องลอยเลิศ : ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มไปเป็นไบโอดีเซล ที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์และเซอร์โคเนีย (Factors Affecting Transesterification of Palm Oil into Biodiesel in the Presence of NaOH and ZrO_2) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์, ผศ.ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ รศ.ดร.สมใจ เพ็งปรีชา 38 หน้า

ในงานวิจัยนี้ได้นำ $NaOH/ZrO_2$ ซึ่งเป็นตังเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มเพื่อเปลี่ยนให้เป็นไบโอดีเซล ในการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซล ตัวแปรที่ถูกนำมาศึกษาได้แก่ ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไปบนตัวรองรับเซอร์โคเนียม, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, อัตราส่วนระหว่างเมทานอลและน้ำมัน, อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1% ในเมทานอล เติมลงไปในตัวรองรับเซอร์โคเนีย ในสภาวะที่มีอัตราส่วนระหว่างน้ำมันและเมทานอลเท่ากับ 1:15, ปริมาณตัวเร่ง 0.75 กรัม ณ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 90 นาที ให้ผลของการเปลี่ยนน้ำมันปาล์มไปเป็นไบโอดีเซลร้อยละ 91 ปริมาณเอสเทอร์ของน้ำมันปาล์มซึ่งตรวจวัดได้จากเทคนิคแก๊ซโครมาโตกราฟี ตามมาตรฐาน EN 14103 มีค่าประมาณ 92% เมื่อนำไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบคุณสมบัติบางประการพบว่า มีกรดไลโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ 0.23%, ค่าความหนืด 4.54 cSt, จุดวาบไฟ 182±2°C และค่าพลังงานความร้อนเท่ากับ 40858±199.50 kJ/kg นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาการนำ $NaOH/ZrO_2$ ที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งพบว่า $NaOH/ZrO_2$ ที่ใช้แล้วโดยไม่ได้ผ่านกระบวนการใดๆไม่สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันได้ อย่างไรก็ตาม เมื่อนำ $NaOH/ZrO_2$ ที่ใช้แล้วมาผ่านการบำบัดสามารถนำกลับมาใช้เร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ผลเป็นอย่างดี

ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium); the Ratchadapisek Sompote Fund, Chulalongkorn University, the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petrochemicals and Advanced Materials, Thailand.

I wish to express special thanks to my advisor and co advisors, Assoc Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Apanee Leungnaruemitchai and Assoc. Prof. Somchai Pengprecha. Furthermore, I would like to thank you all of the members in my research group for their kindness, cheerfulness, suggestions, encouragement and friendly assistance. I had the most enjoyable time working with all of them. Finally, I am deeply indebted to my parents for their true love, support and understanding through my whole life.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		viii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
III	**EXPERIMENTAL**	11
	3.1 Materials	11
	3.2 Instruments	
	3.3 Methodology	11
	3.3.1 Preparation of $NaOH/ZrO_2$ catalyst	11
	3.3.2 Catalyst characterization	12
	3.3.3 Transesterification of palm oil using heterogeneous catalyst	12
	3.3.3 Biodiesel analysis	15
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	17
	4.1 Catalyst characterization	17
	4.2 Transesterification of palm oil	20
	4.2.1 Effect of NaOH concentration	20
	4.2.2 Effect of catalyst amount	21

4.2.3 Effect of reaction time 22
4.2.4 Effect of molar ratio of methanol to oil 23
4.2.5 Effect of reaction temperature 24
4.2.6 Effect of calcination temperature 25
4.2.7 Reused catalyst 26
4.3 Properties of biodiesel 27

V CONCLUSIONS AND RECOMENDATIONS 28

REFERENCES 29

APPENDICES 32
Appendix A GC Chromatograms of samples 32
Appendix B SEM-EDS of pure zirconia and 1%NaOH/ZrO_2 36
Appendix C Kinematic Viscosity of biodiesel 36
Appendix D ^{1}H-NMR spectrum of sample at optimum condition 37

CURRICULUM VITAE 38

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Iodine values and main compositions of fatty acids in vegetable oils	4
2.2	Properties and heating values of vegetable oils	5
4.1	The surface area and the pore volume of pure zirconia and 1% NaOH (of methanol content) loaded on zirconia	20
4.2	Some standard specifications of biodiesel from the Ministry of Energy	27

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Experimental set up for the transesterification reaction	13
4.1	XRD patterns of zirconia calcined at 500°C for (a) pure zirconia, (b) 1% NaOH in methanol/zirconia, (c) used 1% NaOH in methanol/zirconia without calcination and (d) used 1% NaOH in methanol/ zirconia with calcination	18
4.2	XRD patterns of 1%NaOH in methanol supported on zirconia after calcining for 5 hour at various calcination temperatures for (a) 100°C, (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 700°C and (e) 900°C	18
4.3	SEM micrograph of unloaded ZrO_2 calcined at 500°C	19
4.4	SEM micrographs of 1% NaOH in methanol/ZrO_2 calcined at 500°C with magnifications of (a) x350 and (b) x10000	19
4.5	Effect of NaOH concentration loaded on zirconia support on biodiesel yield using 5% catalyst/oil ratio, 18:1 methanol/oil molar ratio, 120 min reaction time and 70°C temperature	21
4.6	Effect of the amount of 1%NaOH in methanol loaded on zirconia support on biodiesel yield using 18:1 methanol/oil molar ratio, 120 min reaction time and 70°C temperature	22
4.7	Effect of reaction time on biodiesel yield using 3% of 1% NaOH in methanol/ZrO_2 to oil mass ratio, 18:1 methanol/oil molar ratio, and 70°C temperature	23

FIGURE **PAGE**

4.8	Effect of methanol to oil ratio on biodiesel yield using 3% of 1% NaOH in methanol/ZrO_2 to oil mass ratio, 90 min reaction time and 70°C temperature	24
4.9	Effect of temperature on biodiesel yield using 3% of 1% NaOH in methanol/ZrO_2 of methanol content to oil mass ratio, 90 min reaction time, 15:1 methanol/oil molar ratio	25
4.10	Effect of calcination temperature on biodiesel yield using 3% of 1% NaOH in methanol/ZrO_2 to oil mass ratio, 90 min reaction time, 70°C temperature, 15:1 methanol/oil molar ratio	26