BIODIESEL PRODUCTION USING SOLID ACID CATALYSTS VIA ESTERIFICATION OF OLEIC ACID

Kanokwan Namwong

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,

Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole

2014

Thesis Title:

Biodiesel Production using Solid Acid Catalysts via

Esterification of Oleic Acid

By:

Kanokwan Namwong

Program:

Petroleum Technology

Thesis Advisors:

Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai

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

College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

St. K.

.....

(Dr. Sarawut Kaewtathip)

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Francel B

ABSTRACT

5573010063: Petroleum Technology Program

Kanokwan Namwong: Biodiesel Production using Solid Acid

Catalyst via Esterification of Oleic Acid.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai 53 pp.

Keywords:

Esterification/Biodiesel/Solid Acid Catalyst/Oleic-acid/Sulfonated

lignin Catalyst

The sulfonated lignin catalysts were used as the catalyst in biodiesel production via esterification from oleic acid. The sulfonated lignin catalysts are prepared by 2 steps. First, lignin is extracted from the pretreatment process of corncob, then it was sulfonated with sulfuric acid. In this research, the effect of sulfonation temperature, sulfonation time, the amount of catalyst, molar ratio of methanol to oil, the catalyst stability, and catalyst reusability on biodiesel yield were studied by using solid acid catalyst via esterification from oleic acid. The catalysts are characterized by BET, XRD, FT-IR, SEM, NH₃-TPD, and Titration Method while biodiesel is quantified by GC. The catalyst sulfonated of 110 °C 5 h had the highest biodiesel yield of 89.8 % under optimum condition at 8 h of reaction time, 15:1 molar ratio of methanol to oil, amount of catalyst 5wt%.

บทคัดย่อ

กนกวรรณ นามวงค์ : การผลิตไบโอคีเซลจากกรคโอเลอิกผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดกรค (Biodiesel Production using Solid Acid Catalyst via Esterification of Oleic Acid) อ. ที่ปรึกษา : รศ. คร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

ตัวเร่งปฏิกิริยาซัล โฟเนตลิกนินถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิต ใบ โอดีเซลผ่าน ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันจากกรด โอเลอิก ตัวเร่งปฏิกิริยาซัล โฟเนตถูกเตรียมผ่าน 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกลิกนินถูกแยกออกมาจากซังข้าว โพด โดยกระบวนการพรีทรีดด้วยกรดซัลฟิวริกเจือจาง หลังจากนั้นนำลึกนิน ไปทำปฏิกิริยาซัล โฟเนชันด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผล ของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาซัล โฟเนชัน เวลาในการทำปฏิกิริยาซัล โฟเนชัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วน โดยโมลระหว่างเมทานอลกับกรด โอเลอิก ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา และ การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ นอกจากนี้ยังได้พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ เทคนิคต่างๆ ประกอบด้วย BET, XRD. FT-IR, SEM, NH,-TPD และวิธีการ ไตเตรท ขณะที่ใบโอดีเซลถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซ โครมาโตรกราฟฟี จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการ ซัลโฟเนชันที่อุณหภูมิ 110 °C 5 ชั่วโมง ให้ร้อยละของไบโอดีเซลสูงที่สุดที่ 89.8%. ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับกรดโอเลอิกเท่ากับ 15:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work would have never been completely finished without the assistance and supporting from the following individuals and organizations:

First of all, I would like to thank The Petroleum and Petrochemical College, Thailand and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology for funding of this thesis work.

I would like to express my sincere gratitude to Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, my advisor, for their invaluable guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of this research.

I would like to express special thanks to Dr. Sarawut Kaewththip and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit for kindly serving on my thesis committee. Their sincere suggestions and comments are definitely imperative for accomplishing my thesis.

I would like to take this opportunity to thanks my senior, Pisitpong Intarapong, Natthida Numwong, and Chinchanop Pojanavaraphan, for their assistance and support. I also would like to give an appreciation to thanks all member and staffs of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for all their kind assistance and cooperation.

I would like to extend my thanks to all my graduate friends for their friendly cheerfulness and encouragement.

Finally, I really would like to express my sincere gratitude to my parents and my family for their support, love, understanding, and cheering.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title	e Page	i
Abs	tract (in English)	iii
Abs	tract (in Thai)	iv
Ack	nowledgements	v
Tab	le of Contents	vi
List	of Tables	ix
List	of Figures	х
CHAPTE	CR	
I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE REVIEW	3
	2.1 Biodiesel	3
	2.2 Fats and Oils	4
	2.2.1 Traditional Raw Materials	4
	2.2.2 Non-edible Oils	7
	2.2.3 Animal Fats and Oils	8
	2.2.4 Recycled or Waste Oils	8
	2.3 Derivatives of Triglycerides as Diesel Fuels	9
	2.3.1 Transesterification	10
	2.3.2 Esterification	11
	2.4 Catalyst in Transesterification	12
	2.4.1 Homogeneous Catalyst	12
	2.4.2 Heterogeneous Catalyst	16
	2.5 Analysis of Esterification Products	20

CHAPTER		PAGE
Ш	EXPERIMENTAL	21
	3.1 Materials	21
	3.2 Equipment	21
	3.3 Methodology	22
	3.3.1 Catalyst Preparation	22
	3.3.2 Biodiesel Production	23
	3.4 Biodiesel Analysis	25
1.2.1	3.4.1 Gas Chromatography (GC)	25
	3.5 Catalyst Characterization	26
	3.5.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	
	(FT-IR)	26
	3.5.2 Scanning Electron Microscope (SEM) with Energy	
	Dispersive Spectrometer (EDS)	26
	3.5.3 X-ray Diffraction (XRD)	26
	- 3.5.4 Surface Area Analysis (BET)	27
	3.5.5 NH ₃ Temperature-Programmed Desorption (TPD-NH ₃) 27
	3.5.6 Titration Method	27
IV	RESULTS AND DISCUSSION	29
	4.1 Catalyst Characterization	29
	4.1.1 Surface Area Analysis (BET)	29
	4.1.2 NH ₃ Temperature-Programmed Desorption (TPD-NH ₃) 30
	4.1.3 Titration Method	32
	4.1.4 Scanning Electron Microscope (SEM) with Energy	
	Dispersive Spectroscopy (EDS)	33
	4.1.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	36
	4.1.6 X-ray Diffraction (XRD)	38

CHAPTER		PAGE
	4.2 Effect of Catalyst Preparation	39
	4.2.1 Effect of Sulfonation Temperature on Biodiesel Yield	39
	4.2.2 Effect of Sulfonation Time on Biodiesel Yield	41
	4.3 Esterification-Reaction	42
	4.3.1 Effect of Amount of Catalyst on Biodiesel Yield	42
-	4.3.2 Effect of Molar Ratio of Methanol to Oleic Acid	
	on Biodiesel Yield	44
	4.3.3 Catalyst Stability	45
	4.3.4 Catalyst Reusability	46
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	48
	5.1 Conclusions	48
:	5.2 Recommendations	48
	REFERENCES	49
	APPENDIX	54
	Appendix A Titration Method	54
	Appendix B Gas Chromatography (GC)	56
(CURRICULUM VITAE	59

LIST OF TABLES

ΓABLΙ		PAGE
2.1	Biodiesel advantages and disadvantages compared to diesel	4
2.2	Typical fatty acid composition (%) for different common oil source	5
2.3	Chemical composition of vegetable oils	9
4.1	Textural properties of the sulfonated lignin catalysts	30
4.2	Total acidity by NH ₃ -TPD	32
4.3	Total acid density of the sulfonated lignin catalysts	33
A.1	Calculation the acid site of catalysts	55
B.2	The methyl ester contents data of biodiesel from catalyst sulfonated	
	of 110 °C 5 h	57

LIST OF FIGURES

FIGU	TIGURE	
2.1	Structural formula of biodiesel.	3
2.2	Triglycerides transesterification reaction with methanol.	10
2.3	The transesterification reactions step.	10
2.4	The esterification reaction.	11
2.5	Mechanism of the base-catalyzed transesterification of	-
	vegetable oils.	13
2.6	Saponification of fatty acid alkyl ester.	13
2.7	Mechanism of the acid-catalyzed transesterification of	
	vegetable oils.	15
4.1	NH ₃ -TPD profiles of sulfonated lignin catalyst.	31
4.2	SEM images and EDX spectra of samples.	34
4.3	FTIR spectrum of sulfonated lignin catalyst at various	
	sulfonation temperatures and sulfonation times.	37
4.4	XRD patterns of sample: (a) Pretreated corncob, (b) 110 °C 7	
	h, (c) 110 °C 3 h, (d) 110 °C 5 h, (e) 130 °C 5 h, and (f) 150	37
	°C 5 h.	
4.5	Effect of sulfonation temperature on biodiesel yield.	
	Reaction condition: 50 g oleic acid, 68 g methanol, 2.5 g	
	catalyst, reaction temperature 60 °C.	40
4.6	Effect of sulfonation time on biodiesel yield. Reaction	
	condition: 50 g oleic acid, 68 g methanol, 2.5 g catalyst,	
	reaction temperature 60 °C.	42
4.7	Effect of amount of catalyst on biodiesel yield. Reaction	
	condition: 50 g oleic acid, 68 g methanol, reaction	
	temperature 60 °C.	43

FIGUE	RE	PAGE
4.8	Effect of molar ratio of methanol to oleic acid on biodiesel	
	yield: 50 g oleic acid, 2.5 g catalyst, reaction temperature 60 °C.	45
4.9	Effect of catalyst stability on biodiesel yield. Reaction condition:	
	50 g oleic acid, 85 g methanol, 2.5 g catalyst, reaction temperature	
	60 °C.	46
4.10	Effect of catalyst reusability on biodiesel yield. Reaction condition:	
	50 g oleic acid, 85 g methanol, 2.5 g catalyst, reaction temperature	
	60 °C.	47
B.1	Chromatogram of fatty acid methyl ester (FAMEs) in biodiesel.	56
B.2	Methyl ester content of biodiesel from catalyst sulfonated of	
	110 °C 5 h	57