A COMPARATIVE STUDY OF KOH/Al_2O_3 AND KOH/NaY CATALYSTS FOR BIODIESEL PRODUCTION VIA TRANSESTERIFICATION FROM PALM OIL

Krisada Noiroj

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
2007

501992

Thesis Title:	A Comparative Study of KOH/Al_2O_3 and KOH/NaY Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification from Palm Oil
By:	Krisada Noiroj
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
	Captain Dr. Samai Jai-In

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:

.....

(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

Samai Jai-In .....

(Captain Dr. Samai Jai-In)

Pramoch R. .....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.....

(Dr. Sarawut Kaewtathip)

ABSTRACT

4871013063: Petrochemical Technology Program
Krisada Noiroj: A Comparative Study of KOH/Al_2O_3 and KOH/NaY Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification from Palm Oil
Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Captain Dr. Samai Jai-In, 80 pp.
Keywords: Biodiesel/ Transesterification/ Homogeneous catalyst/ Heterogeneous catalyst

Typically, biodiesel, a possible substitute for diesel fuel, is produced from the transesterification of vegetable oil or animal fat with methanol in the presence of a homogeneous base catalyst. In the conventional homogeneous catalysts, however, undesired side reactions occur and a separation step to remove the catalysts is required. Therefore, heterogeneous catalysts have been receiving the most attention for replacing homogeneous catalysts. This research is focused on the production of biodiesel from palm oil by using heterogeneous catalysts. Two types of catalysts, KOH/Al_2O_3 and KOH/NaY, were applied to determine the optimum condition for biodiesel production. Several parameters which may influence the quality of the produced biodiesel were investigated, including the reaction time, %wt. KOH loading, molar ratio of oil to methanol, amount of catalyst, reaction temperature and stirrer speed. The best result was obtained with Al_2O_3 loaded with 25% wt. KOH at 60°C, with a 1:15 molar ratio of palm oil to methanol, a reaction time of 2 hours, and a catalyst amount of 3 g. The biodiesel yield was 91.07%, while NaY gave the same yield with 10% wt. KOH at 60°C, with a 1:15 molar ratio of palm oil to methanol, a reaction time of 3 hours and a catalyst amount of 6 g.

บทคัดย่อ

กฤษฎา น้อยโรจน์: การศึกษาเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/Al_2O_3 และ KOH/NaY สำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันจากน้ำมันปาล์ม (A Comparative Study of KOH/Al_2O_3 and KOH/NaY Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification from Palm Oil) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และกัปตัน ดร. สมัย ใจอินทร์ 80 หน้า

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนชนิดใหม่ที่มีความเป็นไปได้ที่จะเข้ามาแทนที่น้ำมันดีเซลที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน โดยทั่วไปไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับเมทิลแอลกอฮอล์ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสแบบเอกพันธุ์ อย่างไรก็ตามในการใช้ตัวเร่งปฏิกิกิริยาชนิดเบสแบบเอกพันธุ์นั้นมีข้อเสียหลายประการ เช่น เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่มีผลทำให้ลดปริมาณของไบโอดีเซล และจำเป็นต้องมีการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซล ซึ่งการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์นั้นกระทำได้ยากและก่อให้เกิดปัญหากับสิ่งแวดล้อมทางด้านน้ำเสียอีก ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มาแทนที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิกิริยาแบบเอกพันธุ์ จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากสามารถแยกออกจากไบโอดีเซลได้ง่ายและไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมอีกด้วย จากข้อดีนี้เอง จึงเป็นจุดสนใจในงานวิจัยนี้คือการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด คือ KOH/Al_2O_3 และ KOH/NaY ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทดสอบหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อคุณภาพของไบโอดีเซล ได้แก่ เวลาในการทำปฏิกิริยา, ปริมาณของ KOH บนตัวเร่งปฏิกิริยา, อัตราส่วนระหว่างน้ำมันพืชและเมทิลแอลกอฮอล์, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาและความเร็วรอบในการกวน จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด KOH/Al_2O_3 ให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล 91.07% ที่สภาวะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, 25% KOH, อัตราส่วนระหว่างน้ำมันพืชและเมทิลแอลกอฮอล์ 1:15, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 กรัม, อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนที่ 300 รอบต่อนาที ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด KOH/NaY ให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล 91.07% ที่สภาวะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง, 10% KOH, อัตราส่วนระหว่างน้ำมันพืชและเมทิลแอลกอฮอล์ 1:15, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 6 กรัม

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations:

First of all, I gratefully acknowledge Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, my advisor, for the enlightened suggestions, discussions, creative comments and problem solving throughout the course of my work.

I would like to express my sincere appreciation to Captain Dr. Samai Jai-In for being my thesis co-advisors and for giving me invaluable comments and academic suggestions for my thesis work.

I would like to thank my thesis committee members, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Sarawut Kaewtathip, for their suggestions and comments.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemical and Advanced Materials, Thailand.

Special thanks to The Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy, Royal Thai Government, for supporting funds.

I wound like to take this opportunity to thank all my friends for their friendly help and suggestions.

Finally, I am also greatly indebted to my parents and my family for their support, love, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		ix
List of Figures		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
III	**EXPERIMENTAL**	20
	3.1 Materials	20
	3.2 Equipment	20
	3.3 Methodology	21
	3.3.1 Characterization of Vegetable Oil	21
	3.3.2 Preparation of Catalyst	21
	3.3.3 Transesterification of Vegetable Oils using Heterogeneous Catalyst	21
	3.4 Biodiesel Analysis	23
	3.4.1 Gas Chromatography	23
	3.5 Catalyst Characterization	24
	3.5.1 X-ray Diffraction	24
	3.5.2 BET Surface Area Measurement	25
	3.5.3 Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometer	25

CHAPTER PAGE

3.5.4 Temperature Programmed Desorption 26

IV RESULTS AND DISCUSSION 27

4.1 Characterization of Vegetable oil 27

4.2 Catalyst Characterization 29

4.2.1 X-ray Diffraction 29

4.2.2 BET Surface Area Measurement 31

4.2.3 Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometer 32

4.2.4 Temperature Programmed Desorption 43

4.3 Heterogeneous Catalytic Transesterification of Palm Oil 45

4.4 Transesterification reaction 46

4.4.1 Influence of reaction time on the biodiesel yield 46

4.4.2 Influence of wt.% of potassium hydroxide loading on the biodiesel yield 47

4.4.3 Influence of molar ratio of methanol to oil on the biodiesel yield 51

4.4.4 Influence of amount of catalyst on the biodiesel yield 52

4.4.5 Influence of reaction temperature on the biodiesel yield 53

4.4.6 Influence of stirrer speed on the biodiesel yield 54

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 56

5.1 Conclusions 56

5.2 Recommendations 56

REFERENCES 57

CHAPTER **PAGE**

APPENDICES 60

Appendix A Characterization of palm oil 60

Appendix B GC Chromatogram of biodiesel 62

Appendix C Composition of biodiesel with various parameters 72

Appendix D Raw data for heterogeneous catalyst transesterification 75

CURRICULUM VITAE 80

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Chemical structure of common fatty acids	4
2.2	Fatty acid composition of vegetable oils	4
2.3	Properties of the vegetable oils	5
2.4	Selectivities of cracking products as a function of pyrolysis temperature	6
2.5	Comparison of some properties of biodiesel and diesel fuel	10
4.1	Properties of the palm oil	27
4.2	Fatty acid composition of the palm oil	28
4.3	Surface areas, pore volumes, and pore sizes of KOH/Al_2O_3 catalysts	31
4.4	Surface areas, pore volumes, and pore sizes of KOH/NaY catalysts	32

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Formation of triglyceride	3
2.2	General equation for a transesterification reaction	8
2.3	Methanolysis of triglyceride reaction	8
2.4	General formula of esters	8
2.5	Esterification reaction	9
2.6	Overall transesterification reaction	11
2.7	Transesterification reaction of vegetable oil	12
2.8	Mechanism of the base-catalyzed transesterification of vegetable oils	13
2.9	Saponification of fatty acid alkyl ester	14
2.10	Mechanism of the acid-catalyzed transesterification of vegetable oils	15
4.1	Chromatogram of the palm oil	28
4.2	XRD patterns of the Al_2O_3 and KOH/Al_2O_3 catalysts	29
4.3	XRD patterns of the NaY and KOH/NaY catalysts	30
4.4	EDS-SEM of fresh KOH/Al_2O_3 catalysts	35
4.5	EDS-SEM of spent KOH/Al_2O_3 catalysts	37
4.6	EDS-SEM of fresh KOH/NaY catalysts	40
4.7	EDS-SEM of spent KOH/NaY catalysts	42
4.8	TPD profiles of CO_2 on Al_2O_3 and 25% KOH/Al_2O_3 catalysts	43
4.9	TPD profiles of CO_2 on NaY and 10% KOH/NaY catalysts	44
4.10	Hydrolysis and saponification reaction	46
4.11	Yield of biodiesel as a function of reaction time	47
4.12	Yield of biodiesel as a function of wt% KOH	48

FIGURE **PAGE**

4.13	Methyl ester content and mono-, di-, triglycerides of biodiesel as a function of wt.% KOH loading on alumina	49
4.14	Methyl ester content and mono-, di-, triglycerides of biodiesel as a function of wt.% KOH loading on NaY	50
4.15	Conversion of biodiesel as a function of wt.% KOH loading	51
4.16	Yield of biodiesel as a function of molar ratio of methanol to oil	52
4.17	Yield of biodiesel as a function of amount of catalyst	53
4.18	Yield of biodiesel as a function of reaction temperature	54
4.19	Yield of biodiesel as a function of stirrer speed	55