HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYTIC PRODUCTION OF BIODIESEL FROM PALM KERNEL OIL AND COCONUT OIL

Ms. Abigail Alvarez Malaluan Exconde

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
2003

ISBN 974-17-2270-2

Thesis Title:	Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Production of Biodiesel from Palm Kernel Oil and Coconut Oil
By:	Abigail Alvarez Malaluan Exconde
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat
	Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit
	Dr. Boonyarach Kitiyanan

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

K. Bunyakiat. ..... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

K. Bunyakiat. .....

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

..... (Dr. Thirasak Rirksomboon)

Pramoch R. .....

(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Peesamai Jenvanitpanjakul .....

(Ms. Peesamai Jenvanitpanjakul)

Boonyarach Kitiyanan .....

(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

บทคัดย่อ

อะบิเกล มาลาลวน เอ็กซ์คอนดิ: การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ (Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Production of Biodiesel from Palm Kernel Oil and Coconut Oil) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. กัญจนา บุณยเกียรติ ผศ. ดร.ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และดร.บุนยรัชต์ กิติยานันท์ 54 หน้า ISBN 974-17-2270-2

ไบโอดีเซลสามารถเตรียมได้โดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน(transesterification) ของน้ำมันพืชโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสแบบเอกพันธุ์ (homogeneous basic catalyst) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์(NaOH) และ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เพื่อให้ได้เป็นเมทิลเอสเทอร์(methyl ester) ในปริมาณสูง จากน้ำมันปาล์มกลั่น(refined palm) น้ำมันเมล็ดเรพ(rapeseed) และน้ำมันถั่วเหลือง(soybean oil) ในทวีปเอเชียที่ซึ่งน้ำมันพืชผลิตมาจากน้ำมันเมล็ดในปาล์ม(palm kernel oil) และน้ำมันมะพร้าว(coconut oil) เป็นปริมาณสูง แต่ยังขาดการศึกษาเกี่ยวกับการใช้ไบโอดีเซลทั้งสองชนิดนี้ ดังนั้นจุดสนใจในงานวิจัยนี้คือปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มดิบและน้ำมันมะพร้าวโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสามารถใช้น้ำมันทั้งสองชนิดเป็นวัตถุดิบผลิตไบโอดีเซลดีเซลโดยมีผลได้ 75 เปอร์เซ็นต์ และมีความบริสุทธิ์ในรูปของเมทิลเอส-เทอร์ ระหว่าง 95 ถึง 99 เปอร์เซ็นต์ และพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาคือใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.5 ถึง 1 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันต่อเมทานอลคือ 6 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม กระบวนการที่ใช้ในการแยกผลิตภัณฑ์ข้างเคียงและตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความซับซ้อนมากกว่าเมื่อเราใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ เป็นที่เชื่อกันด้วยว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธ-พันธุ์จะถูกใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ ในอนาคตอันใกล้นี้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงทำการตรวจสอบขั้นต้นเพื่อหาความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง 11 ชนิดด้วย และจากการทดลองพบว่า super acid Stannous Oxide(SO_4-SnO_2) และ ZnO สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันได้

ABSTRACT

4471001063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Abigail Alvarez Malaluan Exconde: Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Production of Biodiesel from Palm Kernel Oil and Coconut Oil

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Boonyarach Kitiyanan, 54 pp., ISBN 974-17-2270-2

Keywords: Biodiesel/ Methyl Esters/ Transesterification/ Heterogeneous Catalysts

Nowadays, fatty acid methyl ester or biodiesel, prepared from transesterification of vegetable oil is believed to be a viable alternative for diesel fuel. Homogeneous basic catalysts such as NaOH and KOH are commonly used to obtain high methyl esters conversion from several vegetable oils such as refined palm, rapeseed and soybean oil. Despite the ample supply of palm kernel oil (PKO) and coconut oil (CCO) in Asia, there has been limited research on the use of these resources. This research is focused on the transesterification of crude PKO and CCO with NaOH as catalyst. Results showed that the crude PKO and CCO could be used as a material having a methyl ester content of 95-99% and a product yield of 75%. It was found that the optimum condition for the transesterification of crude PKO and CCO was 0.5-1% NaOH as catalyst at methanol: oil mole ratio 6:1 and 60-65°C. However, a more complex process for the removal of the side product and dissolved catalyst would be required when using a homogeneous catalyst. Preliminary screening of solid catalysts for heterogeneous transesterification was also carried out. Among ten solids tested, results suggest that ZnO and superacid sulfated stannous oxide (SO_4·SnO_2) are promising heterogeneous catalysts for the production of biodiesel.

ACKNOWLEDGEMENTS

With the help and support from various organizations and people, I could complete my study. Thus, I would like to express my appreciation and grateful thanks to the following:

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for providing me the scholarship and giving me invaluable knowledge in the field of Petrochemical Technology. I am very grateful to Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, the Director of the College, Asst. Prof. Nantaya Yanumet, for their kind helps and invaluable encouragement during the time I have been in Thailand.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of thesis work provided by Postgraduate Education and research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would like to extend my sincerest gratitude to all professors of the M.S. Program in Petroleum and Petrochemical College, for their guides and helps during the time I have studied in Chulalongkorn University. My special thanks to Dr. Boonyarach Kitiyanan, Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Ms. Peesamai Jenvanitpanjakul for providing me invaluable comments and academic suggestions on my research work.

I would also like to thank all members of the Program's staff, for their invaluable and tireless assistance to my study. I am indebted to them all.

Special thanks to the staff of Thailand Institute of Scientific and Technological Research Center especially Ms. Lalita Attanatho, Ms. Orapen Nuesuwan, and Ms Sukunya Magmee for their untiring help in the analysis.

My appreciation goes to my classmates for their enthusiasm and all what they have done for me during my study in Thailand.

Last but not least, my special thanks go to all members of my family especially to my Mama and Papa for what they have done for me when I have studied far from home. Without their help I could not be able to complete my study.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	iix
	List of Figures	ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	
	2.1 Vegetable Oils	3
	2.2 Synthesis of Esters	4
	2.3 Transesterification of Vegetable Oil	5
	2.4 Transesterification using Heterogeneous Catalysts	9
	2.5 Analysis of Methyl Esters	10
III	**EXPERIMENTAL**	
	3.1 Materials	13
	3.1.1 Vegetable Oil	13
	3.1.2 Chemicals	13
	3.2 Equipment	13
	3.2.1 Transesterification of Vegetable Oils using Homogeneous Catalysts	13
	3.2.2 Transesterification of Vegetable Oils using Heterogeneous Catalysts	14
	3.3 Methodology	16

CHAPTER **PAGE**

3.3.1 Characterization of Vegetable Oils 16
3.3.2 Transesterification of Vegetable Oils using Homogeneous Catalysts 16
3.3.3 Transesterification of Vegetable Oils using Heterogeneous Catalysts 17
3.3.4 Analysis of Methyl Esters 20

IV RESULTS AND DISCUSSION
4.1 Characterization of Vegetable Oils 21
4.2 Transesterification Reaction 22
4.3 Effect of the Amount of Sodium Hydroxide 25
4.4 Effect of Methanol: Oil Molar Ratio 28
4.5 Effect of Moisture Content 30
4.6 Investigation of Possible Heterogeneous Catalysts 30

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 37

REFERENCES 38

APPENDICES 41

Appendix A Sample HPLC Chromatograms 41
Appendix B Raw Data in the Characterization of Vegetable Oil 47
Appendix C Temperature- VP of Methanol 49
Appendix D Raw Data for Homogeneous and Heterogeneous Transesterification 50

CURRICULUM VITAE 54

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Common fatty acids in nature	4
3.1	Chemicals used in the research	14
3.2	Conditions used for crude palm kernel oil	18
3.3	Conditions used for crude coconut oil	18
3.4	Conditions used in the investigation of possible heterogeneous catalyst	19
4.1	Characterization of vegetable oils	21
4.2	Fatty acid composition of PKO and CCO	22
4.3	Heterogeneous catalysts screening in the transesterification of CCO	33
4.4	Investigation of suitable catalyst for the transesterification of CCO	35
4.5	Heterogeneous catalysts transesterification versus NaOH-catalyzed transesterification	36
B1	Density measurement	47
B2	Kinematic viscosity measurement	47
B3	Free fatty acid value using AOCS Cd 3a-63	47
B4	Moisture content determination	48
B5	Molecular weight determination	48
D1	PKO homogeneous transesterification	50
D2	CCO homogeneous transesterification	50
D3	CCO heterogeneous transesterification at 65-70°C for 10 hrs	51
D4	CCO heterogeneous transesterification at 30°C for 6 hrs	51
D5	CCO heterogeneous transesterification at 200°C and 50 bar for 4 hrs	52
D6	Investigation of suitable heterogeneous catalyst	52
D7	Heterogeneous catalyst versus NaOH in the transesterification of CCO	53

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Formation of triglyceride	3
2.2	Transesterification reaction of triglycerides with alcohol	5
2.3	Transesterification reaction of vegetable oil	6
2.4	Mechanism of the acid-catalyzed transesterification of vegetable oil	7
2.5	Mechanism of the base-catalyzed transesterification of vegetable oil	7
3.1	Experimental set-up used for the study of homogeneous catalyst	15
3.2	Experimental set-up used for the study of heterogeneous catalysts at 65-70°C	15
3.3	Parr reactor set-up	16
4.1	Picture of CCO, CCO methyl esters and glycerol	23
4.2	Picture of PKO, PKO methyl esters and glycerol	23
4.3	Saponification and neutralization reaction	24
4.4	Effect of the amount of NaOH in the transesterification of PKO	26
4.5	Effect of the amount of NaOH in the transesterification of CCO	27
4.6	Effect of the methanol: oil molar ratio in the transesterification of PKO	29
4.7	Effect of methanol: oil molar ratio in the transesterification of CCO	31
4.8	Effect of moisture in the transesterification of vegetable oil	32
A1	Crude PKO	41
A2	PKO Methyl Esters at 4:1 MeOH : Oil Ratio	42
A3	PKO Methyl Esters at 6:1 MeOH : Oil Ratio	43
A4	Crude CCO	44
A5	CCO Methyl Esters at 4:1 MeOH : Oil Ratio	45
A6	CCO Methyl Esters at 6:1 MeOH : Oil Ratio	46