TRANSESTERIFICATION OF PALM KERNEL OIL AND COCONUT OIL BY DIFFERENT SOLID CATALYSTS

Mr. Jaturong Jitputti

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-25-1

I21618513

Thesis Title:	Transesterification of Palm Kernel Oil and Coconut Oil by Different Solid Catalysts
By:	Mr. Jaturong Jitputti
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat Asst. Prof. Pramoch Rungsunvigit

---

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:

B. Kitiyanan

(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

K. Bunyakiat.

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Peesamai Jenvanitpanjakul

(Ms. Peesamai Jenvanitpanjakul)

Pramoch R.

(Asst. Prof. Pramoch Rungsunvigit)

ABSTRACT

4571004063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

Jaturong Jitputti: Biodiesel Production by Heterogeneous Catalytic Reaction

Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, and Asst. Prof. Pramoch Rungsunvigit, 63 pp.

ISBN 974-9651-25-1

Keywords: Methyl Esters / Tranesterification / Heterogeneous Catalyst

Fatty acid methyl esters or Biodiesel which can be derived from vegetable oils by transesterification with methanol have become more attractive recently because of its environment benefit. The main advantages of using biodiesel are its renewability, biodegradability, and cleaner exhaust gas emissions. In addition, the biodiesel combustion does not increase the net amount of green houses gases (e.g. carbon dioxide and methane) to the global atmosphere. The transesterification is usually catalyzed by basic homogeneous catalysts, such as NaOH and KOH. However, the use of heterogeneous catalysts offers several advantages over homogeneous catalysts. In this work, several solid catalysts, based on their acidity and basicity, such as ZrO_2, ZnO, SO_4^{2-}/SnO_2, SO_4^{2-}/ZrO_2, KNO_3/KL zeolite and KNO_3/ZrO_2, have been tested for transesterification of palm kernel oil (PKO) and coconut oil (CCO) with methanol. It was found that ZnO and SO_4^{2-}/ZrO_2 exhibited the highest activity for both PKO and CCO transesterification. In case of PKO and CCO transesterification catalyzed by SO_4^{2-}/ZrO_2, it was found that the reaction time of 1 hour is long enough for methyl esters content to reach maximum. In addition, only 1% of SO_4^{2-}/ZrO_2 is sufficient to catalyze the reaction and results in methyl esters content higher than 90%. Moreover, the preliminary study of re-used catalysts indicates that spent SO_4^{2-}/ZrO_2 cannot be directly reused for transesterification without further treatment. However, it can be easily regenerated and results in the same activity as in fresh catalyst.

บทคัดย่อ

จตุรงค์ จิตพุทธิ: ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดต่างๆ (Transesterification of Palm kernel Oil and Coconut Oil by Different Solid Catalysts) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.บุนยรัชต์ กิติยานันท์ รศ. กัญจนา บุณยเกียรติ และผศ. ดร.ปราโมช รังสรรค์วิจิตร 63 หน้า ISBN 974-9651-25-1

ไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ (methyl ester) ซึ่งผลิตโดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน ข้อดีของการใช้ไบโอดีเซลแทนน้ำมันดีเซลคือ ความสามารถในการสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ ความสามารถในการสลายตัวของไบโอดีเซล และก๊าซที่เกิดจากการเผาไหม้ของไบโอดีเซลมีความสะอาดมากกว่าจากน้ำมันดีเซล โดยทั่วไปมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสแบบเอกพันธุ์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เพื่อให้ได้การเปลี่ยนแปลงของน้ำมันพืชเป็นเมทิลเอสเทอร์ในปริมาณสูง อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มีข้อดีมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์เพราะจะทำให้กระบวนการง่ายขึ้น ในงานวิจัยนี้ มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์หลายชนิด ได้แก่ ZrO_2 ZnO SO_4^{2-}/SnO_2 SO_4^{2-}/ZrO_2 KNO_3/KL zeolite และ KNO_3/ZrO_2 และทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว จากผลการทดลองพบว่า ZnO และ SO_4^{2-}/ZrO_2 มีความสามารถสูงสุดในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว นอกจากนี้ยังพบอีกว่าในกรณีที่ใช้ SO_4^{2-}/ZrO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาของการเกิดปฏิกิริยา (reaction time) เพียง 1 ชั่งโมงเพียงพอต่อการเปลี่ยนแปลงของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวไปเป็นเมททิลเอสเทอร์ในปริมาณสูงสุด ยิ่งไปกว่านั้น พบว่า SO_4^{2-}/ZrO_2 เพียง 1 เปอร์เซ็นต์เพียงพอต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันและให้ปริมาณเอสเทอร์ที่ผลิตได้สูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาการนำ SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งพบว่า SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่ใช้แล้วและไม่ได้ผ่านกระบวนการใดๆไม่สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มได้ อย่างไรก็ตาม SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่ใช้แล้วและผ่านการบำบัดสามารถนำกลับมาใช้เร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มได้ผลดี

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledges Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanun his advisor, for several enlightened suggestions, discussions, and problem solving throughout the course of his work. He would like to express his sincere appreciation to Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat and Asst. Prof. Promoch Rungsunvigit for being his thesis co-advisors and giving him invaluable comments and academic suggestions on his thesis work.

The author would like to thank Asst. Prof. Pomthong Malakul and Ms. Peesamai Jenvanitpanjakul for being his thesis committee.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PTT consortium).

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College for giving him invaluable knowledge in the field of petrochemical technology. He would also like to thank all members of the Program's staff, for their invaluable and tireless assistance. I am indebted to them all.

Special thanks to the staff of Thailand Institute of Scientific and Technological Research Center for helping in analysis and providing him vegetable oils and information, especially Ms. Lalita Attanatho and Ms. Panida Siribangkeadpol for their untiring help in the analysis.

Last but not least, the author would like to take this opportunity to thank all his friends for their friendly help and suggestions. The author is also greatly indebted to his parents and his family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgement	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Vegetable Oils	3
	2.2 Derivatives of Triglycerides from Vegetable Oils as Diesel Fuels	5
	2.2.1 Pyrolysis	5
	2.2.2 Dilution or Blending	5
	2.2.3 Microemulsification	5
	2.2.4 Transesterification	6
	2.3 Biodiesel	6
	2.4 Synthesis of Esters	6
	2.5 Transesterification of Vegetable Oils	7
	2.6 Transesterification using Heterogeneous Catalysts	12
	2.7 Analysis of Methyl Esters	13
III	**EXPERIMENTAL**	15
	3.1 Materials	15
	3.1.1 Vegetable Oils	15

CHAPTER **PAGE**

3.1.2 Chemicals 15

3.2 Instruments 15

3.2.1 Reactor 15

3.2.2 High Pessure Liquid Chromatography (HPLC) 16

3.3 Methodology 16

3.3.1 Characterization of Vegetable Oils 16

3.3.2 Preparation of Catalysts 16

3.3.3 Transesterification of Vegetable Oils using Heterogeneous Catalyst 17

3.3.4 Biodiesel Analysis 19

IV RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Characterization of Vegetable Oils 21

4.2 Heterogeneous Catalytic Transesterification of Palm kernel Oil and Coconut Oil 22

4.3 Investigation of Heterogeneous Catalysts for Transesterification 24

4.3.1 Crude Palm Kernel Oil Transesterification 25

4.3.2 Crude Coconut Oil Transesterification 26

4.3.3 Zirconia and Zinc Oxide 27

4.3.4 Sulfated Zirconia and Sulfated Stannous Oxide 27

4.3.5 KL zeolite impregnated by Potassium Nitrate and Zirconia-supported Potassium Nitrate 28

4.4 Vegetable Oils Transesterification Catalyzed by SO_4^{2-}/ZrO_2 29

4.4.1 Effect of reaction time on transesterification catalyzed by SO_4^{2-}/ZrO_2 29

4.4.2 Effect of the amount of added SO_4^{2-}/ZrO_2 on transesterification 33

4.4.3 Re-use of SO_4^{2-}/ZrO_2 Catalyst 33

4.4.5 Effect of Nitrogen 36

CHAPTER		PAGE
V	**CONCLUSIONS**	37
	REFERENCES	38
	APPENDICES	42
	Appendix A Characterization of vegetable Oils	42
	Appendix B HPLC chromatograms of biodiesel products	45
	Appendix C Raw data for heterogeneous catalytic transesterification	60
	Appendix D Temperature – vapor pressure curve of methanol	62
	CURRICULUM VITAE	63

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Chemical structure of common fatty acids	4
2.2	Chemical composition of vegetable oils	4
3.1	Schematic diagram of the biodiesel production by heterogeneous catalytic transesterification.	18
3.1	Condition used for palm kernel oil	19
3.2	Condition used for coconut oil	19
4.1	Properties of crude palm kernel oil and crude coconut oil	21
4.2	Fatty acid composition of crude palm kernel oil and crude coconut oil	22
4.3	Crude palm kernel oil transesterification by solid catalysts	25
4.4	Coconut oil transesterification	26
4.5	Catalytic and non-catalytic transesterificaiton of crude palm kernel oil	30
4.6	Crude palm kernel oil and crude coconut oil transesterification catalyzed by SO_4^{2-}/ZrO_2	32
4.7	Effect of amount of SO_4^{2-}/ZrO_2 on methyl esters content	34
4.8	Comparison between fresh catalyst and spent catalyst	36
4.9	Effect of nitrogen gas on the transesterification	37

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Formation of triglyceride	3
2.2	Transesterification reaction of triglycerides with alcohol	8
2.3	Transesterification reaction of vegetable oil	8
2.4	Mechanism of the base-catalyzed transesterification of vegetable oil	10
2.5	Mechanism of the acid-catalyzed transesterification of vegetable oil	10
3.1	Schematic diagram of the biodiesel production by heterogeneous catalytic transesterification.	18
4.1	Effect of reaction time on catalytic and non-catalytic transesterification of crude palm kernel oil	30
4.2	Effect of reaction time on transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil.	32
4.3	Effect of amount of SO_4^{2-}/ZrO_2 on methyl esters content	34