

**TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL USING KOH/ZrO<sub>2</sub> AND  
KOH/MORDENITE AS A HETEROGENEOUS CATALYST**



Sotsanan Iangthanasat

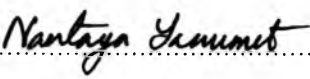
A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University and Institut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

512043

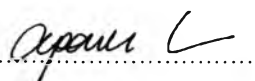
**Thesis Title:** Transesterification of Palm Oil Using KOH/ZrO<sub>2</sub> and  
KOH/Mordenite as a Heterogeneous Catalyst  
**By:** Ms. Sotsanan langthanarat  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai  
Captain Dr. Samai Jai-In

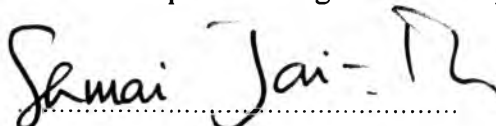
---

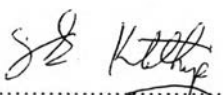
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn  
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of  
Science.

  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

  
.....  
(Captain Dr. Samai Jai-In)

  
.....  
(Dr. Sarawut Kaewtathip)

  
.....  
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

## ABSTRACT

4971018063: Petrochemical Technology Program  
Sotsanan Iangthanarat: Transesterification of Palm Oil Using  
KOH/ZrO<sub>2</sub> and KOH/mordenite as a Heterogeneous Catalyst.  
Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Captain  
Dr. Samai Jai-In 74 pp.  
Keywords: Biodiesel/ Transesterification/ Heterogeneous catalyst/ ZrO<sub>2</sub>/  
Mordenite

Due to the global oil demand and oil prices is forever increasing every years, and also environment concerns. There has been a search to come up with a newer and cheaper alternative energy source. Biodiesel is a non-toxic and biodegradable fuel that is made from vegetable oil or fat oil, is currently manufactured by the transesterification of triglycerides with methanol using NaOH or KOH as a homogeneous catalyst. However, the main drawback to this process is that the difficult of catalyst separation and the catalyst needs to be neutralized and a purification process is necessary, therefore the heterogeneous catalyst is used to substitute the homogeneous catalyst. In this work, the transesterification of palm oil with methanol has been studied in a heterogeneous system using KOH/ZrO<sub>2</sub> and KOH/mordenite catalyst and has been studied the reuse ability of catalysts. The operation variables studied were the catalyst size, reaction time, loading amount of K, molar ratio of methanol to oil, amount of catalyst and calcinations temperature. The results show that KOH/ZrO<sub>2</sub> with 20 wt.% K carried out at 2 hours reaction time with a 15:1 methanol-to-oil ratio and 5 wt.% of the catalyst gave 99.69 wt.% methyl ester content and KOH/mordenite with 20 wt.% K carried out at 3 hours reaction time with a 15:1 methanol-to-oil ratio and 4 wt.% of the catalyst gave 98.40 wt.% methyl ester content. Beside KOH/Mordenite has more efficiency of reusability than KOH/ZrO<sub>2</sub>. Both fresh and spent catalysts were characterized by means of XRD, SEM with EDS and XRF.

## บทคัดย่อ

ศศนันท์ เอียงธนรัตน์: ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/ZrO<sub>2</sub> และ KOH/Mordenite (Transesterification of Palm Oil Using KOH/ZrO<sub>2</sub> and KOH/Mordenite as a Heterogeneous Catalyst) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และนาวาเอก ดร. สมัย ใจอินทร์ 74 หน้า

ในสถานการณ์ปัจจุบันมีความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงในปริมาณที่สูงขึ้นทุกปี ผนวกกับปัญหาราคาน้ำมันที่ปรับตัวสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องจึงต้องค้นคว้าหาพลังงานทดแทนแทนไบโอดีเซลซึ่งเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่เข้ามาแก้ไขปัญหาล่าช้า โดยทั่วไปไบโอดีเซลเป็นผลผลิตจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) ของน้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือเอทานอล โดยมีตัวเร่งรวมเข้าทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แต่พบว่ายังมีข้อเสียอยู่หลายประการ เช่น การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลทำได้ยาก และยังก่อให้เกิดปัญหาน้ำเสีย ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จึงเข้ามาใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ส่งผลทำให้เกิดงานวิจัยชิ้นนี้ขึ้นมา ในงานวิจัยเป็นการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ KOH/ZrO<sub>2</sub> และ KOH/Mordenite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยทำการศึกษาค่าตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ได้ เช่น ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา, เวลาในการทำปฏิกิริยา, ปริมาณของ KOH บนตัวเร่งปฏิกิริยา, อัตราส่วนระหว่างน้ำมันพืชและเมทิลแอลกอฮอล์, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการปรับเปลี่ยนค่าตัวแปร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด KOH/ ZrO<sub>2</sub> ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ 99.69% โดยน้ำหนัก ภายใต้สภาวะ : เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, 20% ของปริมาณ K, อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1, และ 5 กรัมของจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด KOH/Mordenite ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ 98.40% โดยน้ำหนัก ภายใต้สภาวะ : เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง, 20% ของปริมาณ K, อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1, และ 4 กรัมของจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด KOH/Mordenite มีประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด KOH/ ZrO<sub>2</sub> ตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ใช้และใช้แล้วถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM-EDS, XRD และ XRF

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not be done without the help and guidance of the advisors, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, Captain Dr. Samai Jai-In, and the committee. Their dedication and support is very much appreciated.

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for the knowledge from the lecturers and staff who provided support during her study at this college, and the National Center of Excellence for Petroleum Petrochemicals and Advanced Materials for the scholarships.

Sincere appreciations go to the National Metal and Materials Technology Center, Thailand for financial support.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
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
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>17</b>
3.1 Materials	17
3.2 Equipment	17
3.3 Methodology	17
3.3.1 Characterization of Vegetable Oil	17
3.3.2 Preparation of Catalyst	17
3.3.3 Transesterification of Vegetable oil Using Heterogenous Catalyst	18
3.4 Biodiesel Analysis	20
3.4.1 Gas Chromatography	20
3.5 Catalyst Characterization	21
3.5.1 X-ray Diffraction	21

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.5.2 Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometer	22
3.5.3 Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry	22
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>23</b>
4.1 Characterization of Vegetable Oil	23
4.2 Catalyst Characterization	25
4.2.1 X-ray Diffraction (XRD)	25
4.2.2 Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometer	29
4.3 Transesterification reaction	37
4.3.1 Influence of Catalyst Size on the Methyl Ester Content and Biodiesel Yield	37
4.3.2 Influence of Reaction Time on the Methyl Ester Content and Biodiesel Yield	38
4.3.3 Influence of the Loading of K on the Methyl Ester Content and Biodiesel Yield	40
4.3.4 Influence of Molar Ratio of Methanol/Oil on the Methyl Ester Content and Biodiesel Yield	43
4.3.5 Influence of Amount of Catalyst on the Methyl Ester Content and Biodiesel Yield	45
4.3.6 Influence of Calcination Temperature on the Methyl Ester Content and Biodiesel Yield	47
4.4 Recycle Catalyst	49
4.4.1 Spent KOH/ZrO <sub>2</sub> Catalyst	49
4.4.2 Spent KOH/mordenite Catalyst	52

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>55</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>56</b>
	<b>APPENDICES</b>	<b>59</b>
	<b>Appendix A</b> Characterization of Palm Oil	<b>59</b>
	<b>Appendix B</b> GC Chromatogram of Biodiesel	<b>61</b>
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>74</b>



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	The general property of biodiesel	4
2.2	Chemical composition of vegetable oils	6
4.1	Properties of palm oil	23
4.2	Fatty acid composition of palm oil	24
4.3	The leaching and methyl ester content of spent KOH/ZrO <sub>2</sub> catalyst	51
4.4	The leaching and methyl ester content of spent KOH/mordenite catalyst	54

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Formation of triglyceride	5
2.2	General equation for a transesterification reaction	7
2.3	Transesterification reaction of triglyceride with alcohol	7
2.4	Mechanism of the acid-catalyzed transesterification of vegetable oils	9
2.5	Mechanism of the base-catalyzed transesterification of vegetable oils	10
2.6	Saponification of fatty acid alkyl ester	11
4.1	Chromatogram of palm oil	24
4.2	XRD patterns of the $ZrO_2$ and $KOH/ZrO_2$ catalysts	25
4.3	XRD patterns of the mordenite and $KOH/mordenite$ catalysts	27
4.4	XRD patterns 20 wt. % K/mordenite catalysts with various calcination temperatures	28
4.5	SEM images of $ZrO_2$ support and fresh $KOH/ZrO_2$ with various K loadings	30
4.6	EDS of fresh $ZrO_2$ and $KOH/ZrO_2$ with various K loadings	32
4.7	SEM images of mordenite and fresh $KOH/mordenite$ catalysts with various K loadings, and various calcination temperatures	34
4.8	EDS of mordenite and fresh $KOH/mordenite$ catalysts with various K loadings	36
4.9	Influence of the catalyst size on the methyl ester content	38
4.10	Influence of reaction time on the methyl ester content and biodiesel yield	39

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.11	Influence of reaction time on the methyl ester content and biodiesel yield	40
4.12	Influence of K loading on the methyl ester content and biodiesel yield	41
4.13	Influence of K loading on the methyl ester content and biodiesel yield	43
4.14	Influence molar ratio of methanol to oil on the methyl ester content and the biodiesel yield	44
4.15	Influence molar ratio of methanol to oil on the methyl ester content and biodiesel yield	45
4.16	Influence of amount of catalyst on the methyl ester content and biodiesel yield	46
4.17	Influence of amount of catalyst on the methyl ester content and biodiesel yield	47
4.18	Influence of calcination temperature on the methyl ester content	48
4.19	XRD patterns of the fresh KOH/ZrO <sub>2</sub> catalysts and spent KOH/ZrO <sub>2</sub> catalysts	49
4.20	SEM images of fresh KOH/ZrO <sub>2</sub> and spent KOH/ZrO <sub>2</sub> catalyst	50
4.21	XRD patterns of the fresh KOH/mordenite catalysts and spent KOH/mordenite catalysts	52
4.22	SEM images of fresh KOH/mordenite and spent KOH/mordenite catalysts	53