FORMULATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS FROM NATURAL AND SYNTETIC MATERIALS FOR BIODIESEL PRODUCTION

Mr. Naravit Leaukosol

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
2010

Thesis Title:	Formulation of Heterogeneous Catalysts from Natural and Synthetic Materials for Biodiesel Production
By:	Naravit Leaukosol
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut
	Assoc. Prof. Laura Romero-Zerón
	Prof. Frank R. Steward

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

..... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

..... (Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

..... (Assoc. Prof. Laura Romero-Zerón)

..... (Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

..... (Prof. Frank R. Steward)

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

..... (Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

ABSTRACT

5071012063 Petrochemical Technology Program
Naravit Leaukosol: Formulation of Heterogeneous Catalysts from Natural and Synthetic Materials for Biodiesel Production.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, Assoc. Prof. Laura Romero-Zerón, and Prof. Frank R. Steward. 60 pp.
Keywords: Biodiesel/ Heterogeneous Catalyst/ Metal Oxide/ Crustacean Shell/ Mollusk Shell/Combination

The transesterification of canola oil with methanol at various conditions such as types of catalysts, catalysts concentrations, reaction temperatures, and the ratios of metal oxide to natural material as a catalyst were investigated in this work. A series of alkaline earth and transition metal oxides including complex transition metal oxides were used as synthetic catalysts. The natural materials used were animal shell, crustacean shell and mollusk shell. The reaction temperatures were set to 45°C, 55°C, and 65°C. The reaction times evaluated were 30 and 60 minutes. The methanol to oil molar ratio, mixing rate and reaction pressure were kept constant at 6:1, 800 rpm, and 15 psig under nitrogen atmosphere, respectively. The ^{1}H-NMR spectroscopy was used to identify the biodiesel product and calculate the yield percentage. The experimental results demonstrated that the combination of metal oxide 1 (M1O) and crustacean shell type 1 (CS1) as well as the combination of metal oxide 1 (M1O) and crustacean shell type 2 (CS2) improved the biodiesel yield at 45°C, 30 minutes. In addition, some of the metal oxides and metal carbonates combinations could achieve a higher biodiesel yield as compared to the yield obtained from the use of M1O alone.

บทคัดย่อ

นรวิศ เหลือโกศล : การสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ โดยใช้วัสดุจากธรรมชาติและวัสดุสังเคราะห์ สำหรับการผลิตไบโอดีเซล (Formulation of Heterogeneous Catalysts from Natural and Synthetic Materials for Biodiesel Production) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ผศ. ดร..ศิริพร จงผาติวุฒิ, รศ. ดร. ลอร์ร่า โรมิโร-ซีรอน และ ศ. ดร. แฟรงค์ ริชาร์ต สจ๊วต

งานวิจัยชิ้นนี้ ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน ระหว่างน้ำมันพืช (คาโนลา) กับเมทานอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ชนิดต่าง ๆ โดยทำการศึกษาผลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ, ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา, อุณหภูมิของปฏิกิริยา, และอัตราส่วนระหว่างออกไซด์ของโลหะ กับวัสดุจากธรรมชาติ ซึ่งออกไซด์ของโลหะหมู่สอง และออกไซด์ของสารประกอบเชิงซ้อนบางชนิดถูกนำมาใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้วัสดุธรรมชาติที่นำมาใช้นั้นเตรียมมาจาก เปลือกหอย เปลือกปู และเปลือกไข่ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองแบ่งออกเป็นสามช่วงคือ 45, 55, และ 65 องศาเซลเซียส โดยระยะเวลาของปฏิกิริยาได้ถูกแบ่งเป็นสองช่วงคือ 30 และ 60 นาที ทั้งนี้อัตราส่วนระหว่างเมทานอล และน้ำมันคาโนลา ได้ถูกกำหนดคงตัว ไว้ที่ 6 ต่อ 1 เช่นเดียวกับอัตราการกวนที่ 800 รอบต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว การคำนวณร้อยละผลได้ของปฏิกิริยา จากนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคโทรมิเตอร์ ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้ พบว่า สารเร่งปฏิกิริยาผสมที่ทำจาก ออกไซด์โลหะชนิดที่ 1 (M1O) กับเปลือกกุ้งชนิดที่ 1 (C1S) และออกไซด์โลหะชนิดที่ 1 (M1O) กับเปลือกกุ้งชนิดที่ 2 (C2S) สามารถเพิ่มร้อยละผลได้ของปฏิกริยาได้ เมื่อเทียบกับการใช้ M1O เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานเท่ากับ 30 นาที นอกจากนี้เรายังพบว่า สารเร่งปฏิกิริยาที่ผสมจาก ออกไซด์โลหะ กับสารประกอบคาร์บอเนต ก็สามารถเพิ่มร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลได้เช่นเดียวกัน

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations.

First of all, I would like to express my sincere thankfulness to my advisors, Assoc. Prof. Laura Romero-Zerón, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut and Prof. Frank R. Steward, for their useful recommendation, invaluable guidance, creative comments, problems solving and encouragement throughout this thesis work.

I am grateful for the partially funded by the Chemical Engineering Department, University of New Brunswick and the New Brunswick Innovation Foundation through the Research Assistantship program as well as the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University.

I wish to thank Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo for being my thesis committee.

I am also thankful to Dr. Larry Calhoun from the Chemistry Department at the University of New Brunswick for his continuous advice and support on the use of ^{1}H-NMR spectroscopy for biodiesel yield determination as well as the other staffs at the Chemical Engineering Department, the University of New Brunswick for their advices and helpful.

Special gratitude is expressed to all of my friends and staffs at the Petroleum and Petrochemical College, for their assistance, support, and friendship.

Finally, my extreme appreciation is for my family who give me the ultimate support, endless encouragement, understanding, and unlimited love.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

LIST OF SYMBOLS

^{1}H-NMR	Proton-Nuclear Magnetic Resonance
AS	Animal Shell
FFA	Free Fatty Acid
CS1	Crustacean Shell Type 1
CS2	Crustacean Shell Type 2
MS1	Mollusk Shell Type 1
MS2	Mollusk Shell Type 1
M1CA	Carbonate of Metal 1
M3CA	Carbonate of Metal 3
M6CA	Carbonate of Metal 6
M1O	Oxide of Metal 1
M2O	Oxide of Metal 2
M3O	Oxide of Metal 3
M4O	Oxide of Metal 4
M5O	Oxide of Metal 5