

**UTILIZATION OF PALM OIL ALKYL ESTERS AS AN ADDITIVE  
IN ETHANOL-DIESEL AND BUTANOL-DIESEL BLENDS**

Ms. Areerat Chotwichien

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

502000

**Thesis Title:** Utilization of Palm Oil Alkyl Esters as an Additive in Ethanol-Diesel and Butanol-Diesel Blends  
**By:** Areerat Chotwichien  
**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:**

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

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

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

*Sarawut Kaewtathip*  
.....  
(Dr. Sarawut Kaewtathip)

## ABSTRACT

4871006063: Petrochemical Technology Program

Areerat Chotwichien: Utilization of Palm Oil Alkyl Esters as an Additive in Ethanol-Diesel and Butanol-Diesel Blends

Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, Captain Dr. Samai Jai-In, 76 pp.

Keywords: Diesohol / Diesel / Ethanol / Butanol / Biodiesel / Additive

Diesohol is a blend of diesel fuel, alcohol and an additive. The major impact of diesohol on engine performance is a significant reduction in visible smoke and particulate matter emissions. However, the major drawback in diesohol is that ethanol changes the fuel characteristics of the blend, especially by causing instability and reducing the cetane number. Therefore, this research focuses on the use of biodiesel as an additive in the diesohol preparation. Three types of Biodiesel-methyl, ethyl, and butyl esters-were prepared from palm oil through transesterification using a conventional base catalyst. Apart from ethanol, butanol is also another option to improve both solubility and fuel properties of the blends. Therefore, a comparative study of phase stability, the dependence of solubility on temperature (10, 20, and 30°C), and an evaluation of some basic fuel properties according to ASTM of ethanol-diesel-biodiesel and butanol-diesel-biodiesel three-component systems at different component concentrations was done. We found that the use of butanol in diesohol could solve the problem of fuel instability at low temperatures because of its higher solubility in diesel fuel. In addition, the fuel properties results indicated that blends containing butanol have properties closer to diesel than those of blends containing ethanol.

## บทคัดย่อ

อารีรัตน์ โชติวิเชียร: การใช้ไบโอดีเซลเป็นสารเติมแต่งในเชื้อเพลิงผสมระหว่างเอทานอล-ดีเซล และบิวทานอล-ดีเซล (Utilization of Palm Oil Alkyl Esters as an Additive in Ethanol-Diesel and Butanol-Diesel Blends) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ นาวาเอก ดร.สมัช ใจอินทร์ 76 หน้า

ดีโซซอล หรือเชื้อเพลิงผสมระหว่างน้ำมันดีเซล แอลกอฮอล์และสารเติมแต่ง การใช้ดีโซซอลในเครื่องยนต์ดีเซล ช่วยให้การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงสะอาดยิ่งขึ้น โดยเฉพาะการลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เผาไหม้ไม่หมดจากท่อไอเสียของรถยนต์ แต่เนื่องจากการผสมเอทานอลลงในน้ำมันดีเซลไม่สามารถเข้ากันได้ดีและจะแยกชั้นเมื่อทิ้งไว้นาน และเอทานอลยังส่งผลให้ค่าซีเทน ของเชื้อเพลิงผสมต่ำลง ด้วยอุปสรรคเหล่านี้ จึงเป็นที่มาของงานวิจัย ในการนำไบโอดีเซลมาเป็นสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงคุณภาพของดีโซซอล งานวิจัยนี้ใช้ไบโอดีเซลดีเซล 3 ชนิด (เมทิลเอสเทอร์ เอทิลเอสเทอร์และบิวทิลเอสเทอร์) ผลิตจากน้ำมันปาล์มผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส นอกเหนือจากเอทานอล บิวทานอลก็เป็นเชื้อเพลิงเหลวอีกตัวหนึ่งที่น่าสนใจ ในการนำมาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการละลายให้เข้ากันได้และปรับปรุงคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงผสม ดังนั้นงานวิจัยนี้ศึกษาความสามารถในการละลายเป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิ 10, 20, และ 30°C และเพื่อศึกษาคุณสมบัติต่างๆทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงผสมระหว่างเอทานอล ดีเซลและไบโอดีเซล และเชื้อเพลิงผสมระหว่างบิวทานอล ดีเซลและไบโอดีเซล ผลจากการวิจัยพบว่า การใช้บิวทานอลผสมในดีเซลสามารถแก้ปัญหาการแยกชั้นได้เพราะบิวทานอลสามารถละลายในน้ำมันดีเซลได้มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับความสามารถในการละลายของเอทานอลในน้ำมันดีเซล และเชื้อเพลิงผสมบิวทานอลยังมีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงใกล้เคียงกับมาตรฐานของน้ำมันดีเซล

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been achieved without my advisor, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, who gave intensive suggestions, useful guidance, laboratory skills, constant encouragement, and vital helps throughout this research work. I also would like to give a great appreciation to my co-advisor, Captain Dr. Samai Jai-In for providing useful recommendations and creative comments throughout this research.

I would like to extend my thanks to Rayong Purifier Public Co.,Ltd., the Royal Chitralada Projects for their supports in this project.

This thesis work is partially funded by the Thailand Research Fund Master Research Grants: TRF-MAG (MRG495S001).

In addition, this thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank all PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. The author had the most enjoyable time working with all of them. Also, the author is greatly indebted to my parents and my family for their support, love and understanding.

## 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 BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 Diesel	3
2.2 Alcohol	5
2.2.1 Methanol	5
2.2.2 Ethanol	6
2.2.3 Butanol	6
2.3 Biodiesel	7
2.3.1 Raw Materials for Biodiesel Production	7
2.3.2 Biodiesel Production via Transesterification Process	9
2.3.3 Variable Affecting Transesterification Reaction	11
2.3.4 Biodiesel Standard Test	15
2.4 Diesohol	18
2.4.1 Blend Properties	19
2.5 Literature Review	21

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	24
3.1 Materials and Equipment	24
3.1.1 Materials	24
3.1.2 Equipment	24
3.2 Experimental Procedure	25
3.2.1 Palm Oil Characterization	25
3.2.2 Biodiesel Production	26
3.2.3 Splash-blending	28
3.2.4 Fuel Properties Testing	29
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	32
4.1 Palm Oil Characterization	32
4.2 Phase Behavior Definitions	34
4.3 Effect of Temperature on Phase Stability	35
4.3.1 Phase Behaviour of Diesohol at 10°C	35
4.3.2 Phase Behaviour of Diesohol at 20°C	42
4.3.3 Phase Behaviour of Diesohol at 30°C	48
4.3.4 Long Term Stability at Room Temperature	52
4.4 Fuel Properties Testing	56
4.4.1 Density at 15°C	57
4.4.2 Kinematic Viscosity at 40°C	59
4.4.3 Flash Point	61
4.4.4 Pour Point	63
4.4.5 Heat of Combustion	63
4.4.6 Cetane Index	63
4.4.7 Oxidation Stability of Biodiesel	67
<b>V CONCLUSIONS</b>	68

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>REFERENCES</b>	70
<b>APPENDIX</b>	74
<b>CURRICULUM VITAE</b>	76



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Regular for diesel fuel oils (ASTM D 975-97)	4
2.2	Production of biofuels in Thailand (unit: thousand tons)	8
2.3	Properties and compositions of fatty acids in biofuels	9
2.4	Requirements and test methods of fatty acid methyl esters (FAME) according to BS EN 14214:2003	16
2.5	Biodiesel standard according to ASTM D 6751	17
2.6	Properties of biodiesel from indigenous oils in Thailand	18
4.1	Fatty acid composition (wt%) of the biodiesel (palm oil alkyl esters)	33
4.2	Component ratio of the sample for fuel property testing	56
4.3	Test methods of diesel fuel according to ASTM	57
4.4	Density at 15°C of the diesel, biodiesels, alcohols, and their blends	58
4.5	Kinematic viscosity at 40°C of the diesel, biodiesels, alcohols, and their blends	60
4.6	Flash point of the diesel, biodiesels, alcohols, and their blends	62
4.7	Pour point of the diesel, biodiesels, alcohols, and their blends	64
4.8	Heat of combustion of the diesel, biodiesels, alcohols, and their blends	65
4.9	Cetane index of the diesel, biodiesels, alcohols, and their blends	66
4.10	Oxidation stability of the biodiesels	67

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Transesterification of triglycerides and methanol results in methyl ester – the desired biodiesel fuel – with glycerol as the by-product. (Vicente <i>et al.</i> , 2004)	10
2.2 Saponification of free fatty acid and alkali catalyst results in alkali soap and water. (Gerpen, 2005)	11
2.3 Esterification of free fatty acid with methanol results in methyl ester – the desired biodiesel fuel – with water as the by-product. (Gerpen, 2005).	12
2.4 Influence of the catalyst/oil mass ratio on the yield of biodiesel production. Experimental conditions: acid value of the oil: 0.42; reaction time: 1 h; methanol/oil molar ratio: ◆, 3.6; ◇, 4.2; ▲, 4.8; △, 5.4 (Felizardo <i>et al.</i> , 2006).	13
2.5 Effect of alcohol-to-oil ratio on product composition for transesterification. (Freedman <i>et al.</i> , 1984)	14
3.1 Reactor for palm oil alkyl ester production.	27
3.2 Schematic of diesel-ethanol blending.	28
4.1 Chromatogram of palm oil methyl ester.	32
4.2 Physical appearance of three-component systems (Adapted from Fernando and Hanna, 2004).	35
4.3 Phase behavior of diesel-palm oil methyl ester-ethanol99.5% (D-PME-E99.5%) system at 10°C.	36
4.4 Phase behavior of diesel-palm oil methyl ester-butanol99.9% (D-PME-B99.9%) system at 10°C.	37
4.5 Phase behavior of diesel-palm oil ethyl ester-ethanol99.5% (D-PEE-E99.5%) system at 10°C.	38

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.6	Phase behavior of diesel-palm oil ethyl ester-butanol99.9% (D-PEE-B99.9%) system at 10°C.	39
4.7	Phase behavior of diesel-palm oil butyl ester-ethanol99.5% (D-PBE-E99.5%) system at 10°C.	40
4.8	Phase behavior of diesel-palm oil butyl ester-butanol99.9% (D-PBE-B99.9%) system at 10°C.	41
4.9	Phase behavior of diesel-palm oil methyl ester-ethanol99.5% (D-PME-E99.5%) system at 20°C.	42
4.10	Phase behavior of diesel-palm oil methyl ester-butanol99.9% (D-PME-B99.9%) system at 20°C.	43
4.11	Phase behavior of diesel-palm oil ethyl ester-ethanol99.5% (D-PEE-E99.5%) system at 20°C.	44
4.12	Phase behavior of diesel-palm oil ethyl ester-butanol99.9% (D-PEE-B99.9%) system at 20°C.	45
4.13	Phase behavior of diesel-palm oil butyl ester-ethanol99.5% (D-PBE-E99.5%) system at 20°C.	46
4.14	Phase behavior of diesel-palm oil butyl ester-butanol99.9% (D-PBE-B99.9%) system at 20°C.	47
4.15	Phase behavior of diesel-palm oil methyl ester-ethanol99.5% (D-PME-E99.5%) system at 30°C.	48
4.16	Phase behavior of diesel-palm oil ethyl ester-ethanol99.5% (D-PEE-E99.5%) system at 30°C.	49
4.17	Phase behavior of diesel-palm oil butyl ester-ethanol99.5% (D-PBE-E99.5%) system at 30°C.	49

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.18	Phase behavior of diesel-palm oil methyl ester-butanol99.9% (D-PME-B99.9%) system at 30°C.	50
4.19	Phase behavior of diesel-palm oil ethyl ester-butanol99.9% (D-PEE-B99.9%) system at 30°C.	51
4.20	Phase behavior of diesel-palm oil butyl ester-butanol99.9% (D-PBE-B99.9%) system at 30°C.	51
4.21	Long term stability of diesel-palm oil methyl ester-ethanol99.5% (D-PME-E99.5%) system at room temperature.	52
4.22	Long term stability of diesel-palm oil ethyl ester-ethanol99.5% (D-PEE-E99.5%) system at room temperature.	53
4.23	Long term stability of diesel-palm oil butyl ester-ethanol99.5% (D-PBE-E99.5%) system at room temperature.	53
4.24	Long term stability of diesel-palm oil methyl ester-butanol99.9% (D-PME-B99.9%) system at room temperature.	54
4.25	Long term stability of diesel-palm oil ethyl ester-butanol99.9% (D-PEE-B99.9%) system at room temperature.	55
4.26	Long term stability of diesel-palm oil butyl ester-butanol99.9% (D-PBE-B99.9%) system at room temperature.	55