

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E47226



STUDY ON GLYCERINE PREPARATION OF RESIDUE
GLYCERINE FROM BIODIESEL PRODUCTION OF
JATROPHA CURCAS OIL BY USING
ION-EXCHANGERS RESIN

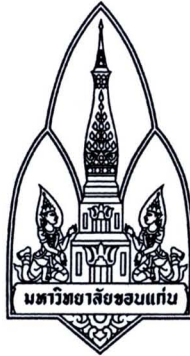
MISS SUPATTRA SUPAKRAN

A THESIS FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
KHON KAEN UNIVERSITY

2011

600254144

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



**STUDY ON GLYCERINE PREPARATION OF RESIDUE
GLYCERINE FROM BIODIESEL PRODUCTION OF
JATROPHA CURCAS OIL BY USING
ION-EXCHANGERS RESIN**

MISS SUPATTRA SUPAKRAN



A THESIS FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

KHON KAEN UNIVERSITY

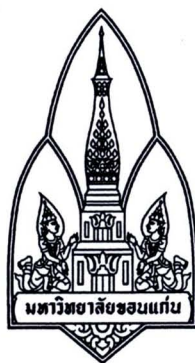
2011

**STUDY ON GLYCERINE PREPARATION OF RESIDUE
GLYCERINE FROM BIODIESEL PRODUCTION OF
JATROPHA CURCAS OIL BY USING
ION-EXCHANGERS RESIN**

MISS SUPATTRA SUPAKRAN

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE
REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN ANALYTICAL CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL KHON KAEN UNIVERSITY**

2011



**THESIS APPROVAL
KHON KAEN UNIVERSITY
FOR
MASTER OF SCIENCE
IN ANALYTICAL CHEMISTRY**

Thesis Title: Study on glycerine preparation of residue glycerine from biodiesel production of *Jatropha curcas* oil by using ion-exchangers resin

Author: Miss Supattra Supakran

Thesis Examination Committees


Assoc. Prof. Dr. Saksit Chanthai	Chairperson
Assist. Prof. Dr. Sayant Saengsuwan	Member
Assoc. Prof. Dr. Chalerm Ruangviriyachai	Member
Assist. Prof. Dr. Chanokporn Paosiri	Member

Thesis Advisor:


.....
(Assoc. Prof. Dr. Chalerm Ruangviriyachai) Advisor


.....
(Assoc. Prof. Dr. Lampang Manmart)

Dean, Graduate School


.....
(Assist. Prof. Dr. Kiat Sangaroon)

Dean, Faculty of Science

สุพัตรา สุภากร. 2554. การศึกษาการเตรียมกลีเซอรินของกลีเซอรินที่เหลือจากการผลิตไบโอดีเซลของน้ำมันสุญ
คำโดยใช้เรซินแบบแลกเปลี่ยนไอออน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : รศ.ดร. เฉลิม เรืองวิริยะชัย

บทคัดย่อ

E47226

ได้มีการนำกลีเซอรินมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆ อย่างกว้างขวาง เช่น อาหาร ยา และ
เครื่องสำอาง งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเตรียมกลีเซอรินจากการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเค
ชันของน้ำมันสุญคำ โดยพบว่าได้ผลิตภัณฑ์คือไบโอดีเซล 74.41% และกลีเซอริน 25.59% ซึ่งเป็นผลพลอยได้
จากนั้นได้ตรวจสอบส่วนประกอบของไบโอดีเซลที่ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี โดยได้
พบสารประกอบหลัก คือ เมททิลปาล์มิโดเลอเท เมททิลปาล์มิเตรท เมททิลไลโนลีเนท เมททิลไลโนลิอเท โอลิอิต
เมททิลเอสเทอร์ และเมททิลสเตียเรท ดังนั้นงานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการทำบริสุทธิ์กลีเซอรินด้วยวิธีการ
แบบต่างๆ ไปที่นิยมกัน กล่าวคือ ทำการแยกสารเจือปนออกจากกลีเซอรินด้วยวิธีการทำให้เป็นกรด การทำให้
เป็นกลาง การตกตะกอน และการสกัดด้วยตัวทำละลาย เมื่อนำกลีเซอรินที่ทำบริสุทธิ์แล้วมาวิเคราะห์หา
องค์ประกอบตามองค์การมาตรฐานสากล พบว่า มีปริมาณกลีเซอริน 70.35% เถ้า 12.92% น้ำ 10.76% สารอินทรีย์
อื่นๆ ที่ไม่ใช่กลีเซอริน 5.97% ที่ความหนาแน่น 1.22 และ pH 6.57 นอกจากนี้ได้ศึกษาการทำบริสุทธิ์กลีเซอรินโดย
วิธีการปรับปรุงที่อาศัยหลักการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน เช่น การศึกษาการทำบริสุทธิ์กลีเซอรินด้วยชนิด
ของเรซิน ได้แก่ แคลไออนเรซิน แอนไอออนเรซิน และการผสมกันของแคลไออนและแอนไอออนเรซิน ได้
ศึกษาการทำบริสุทธิ์โดยใช้แคลไออนเรซินต่อสารละลายกลีเซอรินแบบดังแช่ได้สภาวะที่เหมาะสม และจากการ
ทดลองได้เลือกใช้อัตราส่วนแคลไออนต่อสารละลายกลีเซอริน 1:3 เวลาที่ใช้ในการกวนผสม 90 นาที ด้วย
ความเร็วรอบที่ใช้ 50 รอบต่อนาที พบว่า ได้ปริมาณกลีเซอริน 74.25% เถ้า 10.95% น้ำ 9.69% สารอินทรีย์อื่น ๆ ที่
ไม่ใช่กลีเซอริน 5.11% ที่ความหนาแน่น 1.23 และ pH 6.84 และได้ศึกษาการทำบริสุทธิ์โดยใช้แอนไอออนเรซินต่อ
สารละลายกลีเซอรินแบบดังแช่ได้สภาวะที่เหมาะสม จากการทดลองได้เลือกใช้อัตราส่วนแอนไอออนเรซินต่อ
สารละลายกลีเซอริน 1:3 เวลาที่ใช้ในการกวนผสม 90 นาที ด้วยความเร็วรอบที่ใช้ 50 รอบต่อนาที พบว่า ได้
ปริมาณกลีเซอริน 74.58% เถ้า 10.68% น้ำ 9.78% สารอินทรีย์อื่น ๆ ที่ไม่ใช่กลีเซอริน 5.36% ที่ความหนาแน่น 1.44
และ pH 6.82 นอกจากนั้นยังได้ศึกษาการทำบริสุทธิ์โดยการผสมทั้งแคลไออนและแอนไอออนเรซินต่อ
สารละลายกลีเซอรินแบบดังแช่ได้สภาวะที่เหมาะสม จากการทดลองได้ใช้อัตราส่วนเรซินต่อสารละลายกลีเซอริน
1:3, เวลาที่ใช้ในการกวนผสม 90 นาที ความเร็วรอบที่ใช้ 50 รอบต่อนาที พบว่า ได้ปริมาณกลีเซอริน 83.06% เถ้า
6.20% น้ำ 9.12% สารอินทรีย์อื่น ๆ ที่ไม่ใช่กลีเซอริน 1.62% ที่ความหนาแน่น 1.27 และ pH 6.77 จากการทำ
บริสุทธิ์กลีเซอรินโดยวิธีแคลไออนและแอนไอออนเรซินต่อสารละลายกลีเซอรินแบบดังแช่นั้นสามารถเพิ่ม
ปริมาณของกลีเซอริน รวมทั้งลดปริมาณเถ้าและสารอินทรีย์อื่นๆ ที่ไม่ใช่กลีเซอรินได้ เนื่องจากทั้งแคลไออนและ
แอนไอออนเรซินที่ใช้มีทั้งประจุบวกและประจุลบสามารถกำจัดเกลือและสารปนเปื้อนอื่นๆ ออกจากกลีเซอรินได้

Supattra Supakran. 2011. **Study on Glycerine Preparation of Residue Glycerine from Biodiesel Production of *Jatropha curcas* Oil by Using Ion-exchangers Resin.** Master of Science Thesis in Chemistry, Graduate School, Khon Kaen University.

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Chalerm Ruangviriyachai

ABSTRACT

E 47226

Nowadays, glycerine is widely used in many industries such as food industry, pharmaceutical and cosmetics industries. The research was to study the glycerine production from biodiesel transesterification of *Jatropha curcas* oil. The products obtained were biodiesel 74.41% and glycerine 25.59% (by-products). The composition of biodiesel was investigated by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). It was found that unsaturated fatty acids mainly methyl palmitoleate, methyl palmitate, methyl linolenate, methyl linoleate, oleic methyl ester and methyl stearate. In this work studied purification of glycerine from biodiesel was purified by conventional method, means of acidification, neutralization, precipitation and solvent extraction, respectively. Purified glycerine was tested using standard test methods of ISO (International Standards Organization) and found that it contained 70.35% glycerine, 12.92% ash, 10.76% water, 5.97% matter organic non-glycerine (MONG) at density 1.22 and pH 6.57. The purification of glycerine was improved under ion-exchanger chromatography by using cation exchanger resin, anion exchanger resin and mixed of cation and anion exchanger resin. The purification by using cation exchanger that it was indicated that the optimized conditions for batch experiment were 1:3(w/w) of ratio of cation exchanger to glycerol, 90 min of contact time and 50 rpm of agitation rate, respectively. The results showed that the product contained 74.25% glycerine, 10.95% ash, 9.69% water, 5.11% matter organic non-glycerine (MONG) at density 1.23 and pH 6.84. The purification by using anion exchanger obtained that the optimized conditions for batch experiment were 1:3(w/w) of ratio of cation exchanger to glycerol, 90 min of contact time and 50 rpm of agitation rate, respectively. The result showed that the product composed of 74.58% glycerine, 10.68% ash, 9.78% water, 5.36% matter organic non-glycerine (MONG) at density 1.44 and pH 6.82. Finally, the purification by using mixed of cation and anion exchanger found that the

optimized conditions for batch experiment were 1:3(w/w) of ratio of cation exchanger to glycerol, 90 min of contact time and 50 rpm of agitation rate, respectively. The purified product contained 83.06% glycerine, 6.20% ash, 9.12% water, 1.62% matter organic non-glycerine (MONG) at density 1.27 and pH 6.77. The purified by using cation and anion exchanger chromatography can increase purification of glycerine content and ash content decreased because cation exchanger and anion can be exchange positive charge ions and negative charge ions from ionization of salts and other impurity, constituted the ash.

**The good aspects of the present thesis are dedicated to my
parents and entire teaching staff.**

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest and sincere gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Dr. Chalerm Ruangviriyachai, who did not only originated this thesis work but also gave his intensive suggestion, invaluable guidance, supervision, the laboratory facilities, encouragement, kindness and helpful criticism throughout the course of this research work.

I am indebted to Assoc. Prof. Dr. Saksit Chanthai, Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, Assist. Prof. Dr. Sayant Seangsuwan, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Assist. Prof. Dr. Chanokporn Paosiri, Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, for their kind comments and supported as members of my thesis examination committee. The financial support from the Center for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC) is very gratefully recognized. It is also great pleasure to thank Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, for all facilities.

My appreciation is extended to all the staff of the Department of Chemistry for their kindness and laboratory facilities. Special thank to CHALERM group for their kindly helpful for everything. Thanks also are given to other persons who have not been mentioned here for their help, directly and indirectly of the work. I would like to thank my friends for their encouragement; friendship and making life enjoyable.

More than anything else, I would like to specially acknowledge my family, especially my beloved parents and sister, for their tender loves, indefinite care, encouragement, support, patience and many sacrifices throughout the extended period of my study.

Supattra Supakran

TABLE OF CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	i
ABSTRACT (IN ENGLISH)	ii
DEDICATION	iv
ACKNOWLEDGEMENTS	v
TABLE OF CONTENTS	vi
LIST OF TABLES	viii
LIST OF FIGURES	x
LIST OF ABBREVIATIONS	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Rationale and backgrounds	1
1.2 Objectives of the research	5
1.3 The scopes and limitation of the research	5
1.4 The anticipated outcomes	6
CHAPTER II LITERATURE REVIEWS	7
2.1 Chemical and physical compositions in <i>Jatropha curcas</i> oil	7
2.2 Transesterification of <i>Jatropha curcas</i> Linn oil	11
2.3 Purification of glycerine	12
2.4 Identification of biodiesel obtained from transesterification	14
2.5 Characterization of purified glycerine	14
CHAPTER III EXPERIMENTAL METHOD	16
3.1 Materials	16
3.2 Chemicals and reagents	17
3.3 Instrumentations	18
3.4 Experimental procedures	19

TABLE OF CONTENTS (Cont.)

	Page
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	35
4.1 Production of residue glycerine from transesterification of <i>Jatropha curcas</i> oil	35
4.2 The composition analysis of biodiesel from transesterification of <i>Jatropha curcas</i> oil	36
4.3 Purification of residue glycerine from transesterification of <i>Jatropha curcas</i> oil	39
CHAPTER V CONCLUSIONS	55
5.1 Production of residue glycerine from transesterification of <i>Jatropha curcas</i> oil	55
5.2 The compositions analysis of biodiesel from transesterification of <i>Jatropha curcas</i> oil	55
5.3 Purification of residue glycerine from transesterification of <i>Jatropha curcas</i> oil	55
REFERENCES	58
APPENDICES	65
APPENDIX A Instrumentations	66
APPENDIX B Research publications	70
CURRICULUM VITAE	72

LIST OF TABLES

	Page
Table 1.1	3
Table 2.1	10
Table 2.2	10
Table 2.3	11
Table 3.1	17
Table 3.2	19
Table 3.3	22
Table 3.4	25
Table 3.5	27
Table 3.6	27
Table 3.7	30
Table 3.8	31
Table 3.9	33
Table 3.10	33
Table 4.1	36
Table 4.2	39
Table 4.3	39
Table 4.4	41

glycerine in different pH value.

LIST OF TABLES (Cont.)

		Page
Table 4.5	Chemical compositions of purified glycerine obtained by conventional method	42
Table 4.6	Chemical compositions of purified glycerine obtained from optimized conditions of residue glycerine solution was mixed with cation exchange resin	46
Table 4.7	Chemical compositions of purified glycerine obtained from optimized conditions of residue glycerine solution by mixed with anion exchange resin	49
Table 4.8	Chemical compositions of purified glycerine obtained from optimized conditions of residue glycerine solution by mixed with both cation and anion exchange resi	52
Table 4.9	Comparison of improved methods by ion exchange chromatography	54
Table 5.1	Comparison composition of glycerine with improved method by using ion exchange chromatography	57

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 1.1	2
Reaction schematic of transesterification of triglycerides to biodiesel	
Figure 1.2	3
Structure of glycerine	
Figure 2.1	8
Characteristics of <i>Jatropha curcas</i> plant	
Figure 2.2	9
Characteristics of <i>Jatropha curcas</i> seeds	
Figure 3.1	16
The crude <i>Jatropha curcas</i> oil	
Figure 3.2	20
Production of glycerine residue from transesterification of <i>Jatropha curcas</i> oil	
Figure 3.3	21
Schematic flow diagram of the process for study on the composition of biodiesel from transesterification of <i>Jatropha curcas</i> oil	
Figure 3.4	23
Temperature program profile for analysis of chemical components by GC-MS	
Figure 3.5	24
Schematic diagram of the conventional method for purification of residue glycerine	
Figure 3.6	26
The improved method for purification of residue glycerine by ion exchange chromatography	
Figure 3.7	30
The maximum wavelength UV-Vis spectra of spectra of glycerine standards	
Figure 3.8	31
The calibration curve of standard glycerine	
Figure 3.9	32
The spectra of standards glycerine	
Figure 4.1	35
Transesterification process of <i>Jatropha curcas</i> oil	
Figure 4.2	37
GC-MS chromatogram of standard fatty acid methyl ester	
Figure 4.3	38
Biodiesel obtained from transesterification of <i>Jatropha curcas</i> oil	
Figure 4.4	40
FT-IR spectra of standard glycerine (A) and residue glycerine (B)	

LIST OF FIGURES (Cont.)

	Page
Figure 4.5 Effect of pH in the chemical and physical treatments on the composition of purified glycerine	41
Figure 4.6 FT-IR spectra of standard glycerine (A) and purified glycerine obtained by conventional method (B)	43
Figure 4.7 Effect of the ratio of cation exchange resin to glycerine on percentage of glycerine content	44
Figure 4.8 Effect of contact time of cation exchange resin to glycerine on percentage of glycerine content	45
Figure 4.9 Effect of agitation rate of cation exchange resin to glycerine on percentage of glycerine content	45
Figure 4.10 FT-IR spectra of standard glycerine (A) and improved method of residue glycerine solution by mixed with cation exchange resin (B)	47
Figure 4.11 Effect of the ratio of anion exchange resin to glycerine on percentage of glycerine content	48
Figure 4.12 Effect of contact time of anion exchange resin to glycerine on percentage of glycerine content	48
Figure 4.13 Effect of agitation rate of anion exchange resin to glycerine on percentage of glycerine content	49
Figure 4.14 FT-IR spectra of standard glycerine (A) and improved method of residue glycerine solution was mixed with anion exchange resin (B)	50
Figure 4.15 Effect of the ratio of mixed both cation exchange resin and anionexchange resin to residue glycerine solution to glycerine on percentageof glycerine content	51
Figure 4.16 Effect of contacting time of both mixed cation exchange and anion exchange resin to residue glycerine solution to glycerine on percentage of glycerine content	51

LIST OF FIGURES (Cont.)

	Page
Figure 4.17 Effect of agitation rate of both mixed cation and anion exchange resin to residue glycerine solution to glycerine on percentage of glycerine content	52
Figure 4.18 FT-IR spectra of standard glycerine (A) and improved method of residue glycerine solution mixed with both cation and anion exchange resin (B)	53
Figure A1 Agilent Model 8453 spectrophotometer; an UV-Visible spectrophotometer	67
Figure A2 The photograph of GC-MS instrument used in this study (a) Trace GC chromatograph (b) Finnigan Polaris Q mass spectrometer and (c) Combi Pal autosampler	69

LIST OF ABBREVIATIONS

A	Absorbance
$^{\circ}\text{C}$	Degree Celsius
cm^{-1}	Wavenumber
EI	Electron ionization
eV	Electron volts
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FT-IR	Fourier transform infrared spectrophotometer
g	gram (s)
GC	Gas chromatography
GC-MS	Gas chromatograph-mass spectrometer
h	hour
λ_{max}	Maximum wavelength
mg/L	Milligram per liter
mg/mL	Milligram per milliliter
min	minute (s)
mm	millimeter (s)
MONG	Matter Organic Non-glycerine
nm	nanometer
pH	Power of concentration of hydrogen ion
ppm	part per million
r^2	Multiple determination coefficient
rpm	round per minute
RSD	Relative standard deviation
S	Second
S.D.	Standard deviation
t_{R}	Retention time
%T	Percentage transmittance
UV-Vis	Ultraviolet Visible
w/w	Weight by weight