



Norges miljø- og  
biovitenskapelige  
universitet

**Masteroppgave 2019 30 stp**  
RealTek

## **Bestemme optimale parametere for transesterifikasjon med heterogen og homogen katalysator**

Finding optimal parameters for transesterification  
with heterogeneous and homogeneous catalyts

**Snorre Galaaen**

Maskin-, prosess- og produktutvikling



## Forord

Etter fem fantastiske år med studier her på Norges miljø- og biovitenskapeige universitet i Ås, er tiden inne for å avslutte dette kapitlet i livet mitt. Denne masteroppgaven markerer avslutningen av min master i Maskin-, produkt- og prosessutvikling. Oppgaven har gitt meg et stort utbytte i form av kunnskap og erfaring rundt et spennende tema, noe jeg er veldig takknemlig for.

Jeg ønsker å rette en stor takk til Volha Shapaval, Odd-Ivar Lekang, Kristian Omberg og Gebresilassie Asnake Ewunie, som har veiledet meg gjennom arbeidet med oppgaven. De har hjulpet meg med å finne løsninger som har gjort denne master vellykket og gitt meg god hjelp. I tillegg vil jeg takke Biogasslaboratoriet for å gi meg lov til å bruke deres fasiliteter under mine forsøk. Uten dette hadde det ikke vært mulig å gjennomføre forsøkene på en sikker måte.

---

Ås, 15.05.2019

Snorre N. Galaaen

## Sammendrag

Hvis man en dag ønsker å erstatte fossilt drivstoff med biodrivstoff, er det viktig med en god og økonomisk bærekraftig produksjonsmetode. Derfor er det viktig å optimalisere produksjonen. Produksjon av biodiesel er svært avhengig av katalysator og hvilke parametere som benyttes under den kjemiske reaksjonen - Transesterifikasjon.

I denne oppgaven blir det presentert et studie der det bestemmes de optimale parametere ved bruk av både heterogene og homogene katalysatorer. Disse parametere skal da benyttes på 2 katalysatorer mottatt fra industrien, av henholdsvis heterogen og homogen type. Dette er for å sjekke om ulike katalysatorer av samme type har de samme optimale forholdene. Disse resultatene er ønskelig å bruke for å oppskalere til et småskala anlegg. Oppskalering eller utforming av anlegget vil ikke bli tatt for seg i denne masteroppgaven.

Resultatene som kommer frem i dette studiet blir funnet kun gjennom labforsøk. Det blir benyttet de samme parametere for både heterogene og homogene katalysatorer, men de blir ikke vurdert opp imot hverandre. Det beste utbyttet som ble funnet for heterogen og homogen katalysator var henholdsvis 94% og 93%. 94% utbytte med CaO ble oppnådd ved bruk av metanol:olje ratio 12:1, katalysator mengde 1 vekt% og en reaksjonstid på 45 minutter. 93% utbytte med KOH ble oppnådd ved bruk av metanol:olje ratio 6:1, katalysator mengde 1 vekt% og en reaksjonstid på 45 minutter.

Ved bruk av de ukjente katalysatorene ble det ikke fremstilt gode nok faseskiller. Derfor var det ikke mulig å gi et utfyllende svar på, om optimale parametere kan videreføres til andre katalysatorer av samme type.

## Abstract

If one day we want to exchange the fossil fuel with biofuel, it is important to use economically sustainable production method. Thus, it is important to optimize the production. Biodiesel production process is dependent on the optimal catalyst and process parameters for the chemical process – Transesterification.

In this master thesis, it will be presented a study where the optimal transesterification parameters will be determined, when using both heterogeneous and homogeneous catalyst. These parameters will be used on two catalysts acquired from the industry. The homogeneous catalyst I acquired was Catana™ TEC 2215 and the heterogeneous was TREVER® | LYST CAT/RN100. By doing so, we can determine if the optimal conditions can be transferred to the catalyst of the same type. The aim was to use these results for optimizing a scale up to a small-scale biodiesel plant. Upscaling and the design of the plant is not included in this thesis.

It was obtained that the best yield for heterogeneous and homogeneous catalyst was 94 % and 93%, respectively. The yield 94% with CaO was obtained using a methanol:oil ratio 12:1, catalyst 1 weight% and a reaction time of 45 minutes. The yield 93% with KOH was obtained with methanol:oil ratio 6:1, catalyst 1 weight% and reaction time of 45 minutes.

When using the unknown catalysts, it was not observed good enough phase separations. Therefore, it was not possible to find a complete answer for the question: 'Can optimal parameters be transferred to other catalysts of the same type?'

# Innhold

|  |      |
|--|------|
| Forord.....  | III  |
| Sammendrag .....   | IV   |
| Abstract .....   | V    |
| Innhold .....  | VI   |
| Forkortelser og ordliste:.....                                       | VIII |
| Figurliste .....   | IX   |
| Tabelliste .....   | IX   |
| 1. Bakgrunn for oppgave .....  | 10   |
| 1.1 Problemstilling.....   | 10   |
| 1.2 Formål.....  | 10   |
| 1.3 Begrensninger.....   | 10   |
| 2. Introduksjon .....  | 11   |
| 2.2 Biodiesel produksjon .....                                       | 13   |
| 2.3 Teknikker for beregning av biodieselutbyttet og BD kvalitet..... | 19   |
| 2.4 Optimalisering av BD produksjon .....                            | 21   |
| 3. Metode .....  | 22   |
| 3.1 Identifisere optimale forhold .....                              | 22   |
| 3.2 Identifisere optimal katalysator .....                           | 22   |
| 4. Resultater .....  | 23   |
| 4.1 Bestemme optimale forhold for heterogen katalysator .....        | 23   |
| 4.2 Bestemme optimale forhold for homogen katalysator.....           | 27   |
| 4.3 Katalysatorer fra bedrifter.....                                 | 30   |
| 4.4 Resultater fra FTIR Spektroskopi .....                           | 30   |
| 5. Diskusjon .....   | 32   |
| 5.1 Vurdering av utbyttet ved bruk av heterogen katalysator.....     | 32   |
| 5.2 Vurdering av utbyttet ved bruk av homogen katalysator .....      | 33   |
| 5.3 Parametere sin innvirkning på utbyttet/resultatet .....          | 34   |

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 5.4 Feilkilder .....                 | 36 |
| 6. Konklusjon .....                  | 38 |
| 6.2 Fremtidig arbeid .....           | 38 |
| 7. Kilder.....                       | 40 |
| Vedlegg - Appendix I.....            | 42 |
| Vedlegg – Appendix II.....           | 44 |
| Vedlegg – Appendix III, 1 av 2 ..... | 45 |
| Vedlegg – Appendix III, 2 av 2 ..... | 46 |
| Vedlegg – Appendix IV, 1 av 2 .....  | 47 |
| Vedlegg – Appendix IV, 2 av 2 .....  | 48 |
| Vedlegg – Appendix V.....            | 49 |

## Forkortelser og ordliste:

FAME – Fatty Acid Methyl Esters

FAEE – Fatty Acid Ethyl Esters

FFA – Free Fatty Acids (Frie fettsyrer)

BD - Biodiesel

GC – Gas Chromatograph

HPLC – High-performance liquid chromatography

TLC – Thin-Layer Chromatography

CaO - Kalsiumoksid

KOH – Kaliumhydroksid

FTIR – Fourier Transform Infrared spectroscopy

FT-Raman - Fourier Transform Raman spectroscopy

NIR – Near-Infrared spectroscopy

NMR – Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

SQP – Sequential Quadratic Programming

TAG – Triacylglycerol

PCA – Principle Component Analysis

EMSC – Extended Multiplicative Signal Correction



## Figurliste

|   |    |
|---|----|
| Figur 1: Stegene i biodieselproduksjon.(Leung, 2010) .....  | 14 |
| Figur 2: Transesterifikasjon av triglyserider og alkohol. Produserer biodiesel og glyserol<br>(Sciencedirect, 2016).....  | 15 |
| Figur 3: Esterifikasjon av FFA og metanol. Produserer biodiesel og vann.(Veillette, 2017) .....   | 16 |
| Figur 4: Utbytte fra forsøket ved «factorial points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 2.<br>Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kalsiumoksid som katalysator. ....   | 23 |
| Figur 5: Utbytte fra forsøket ved «center points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 6.<br>Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kalsiumoksid som katalysator. ....      | 24 |
| Figur 6: Utbytte fra forsøket ved «axial points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 5. Alle<br>forsøkene her er gjort ved bruk av kalsiumoksid som katalysator. ....       | 25 |
| Figur 7: Utbytte for ulike labkjøringer. Merk at det er 8 "factorial points" . ....   | 26 |
| Figur 8: Utbytte fra forsøket ved «factorial points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 2.<br>Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kaliumhydroksid som katalysator..... | 27 |
| Figur 9: Utbytte fra forsøket ved «center points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 6.<br>Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kaliumhydroksid som katalysator.....    | 28 |
| Figur 10: Utbytte fra forsøket ved «axial points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 5.<br>Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kaliumhydroksid som katalysator.....    | 29 |
| Figur 11:Utbyttet for alle labkjøringer til kaliumhydroksid.....  | 30 |
| Figur 12: Scatter plot av PCA fra FTIR spekter transesterifikasjons produkter og oljer .....  | 31 |
| Figur 13: Scatter plot av PCA for FTIR spekter til transesterifikasjons produktene. ....  | 31 |

## Tabelliste

|  |    |
|--|----|
| Tabell 1: Sammenligning av biodiesel og fossilt diesel sine egenskaper.(Lele, 2017)..... | 12 |
| Tabell 2: Parameterne brukt for CaO .....  | 45 |
| Tabell 3: Resultater ved bruk av CaO som katalysator.....                                | 46 |
| Tabell 4: Parameterne brukt med KOH som katalysator. ....                                | 47 |
| Tabell 5: Resultater ved bruk av KOH som katalysator. ....                               | 48 |

# 1. Bakgrunn for oppgave

Biodiesel er et alternativt biodrivstoff som er produsert fra en kjemisk reaksjon – Transesterifikasjon, der vegetabilsk olje, eller dyrefett, reagerer med en alkohol i nærvær av en katalysator. I denne masteroppgaven skal det utføres forsøk der olje transesterifiseres til biodiesel gjennom ulike forsøksparametere. Dette er for å bestemme de optimale forholdene for både heterogen og homogen katalysator. I tillegg er det ønskelig å bruke disse resultatene til å oppskalere til et småskala biodieselanlegg.

## 1.1 Problemstilling

Hvilke parametere er optimale for produksjon av biodiesel ved bruk av heterogen og homogen katalysator? Kan disse parameterne videreføres ved bruk av nye katalysatorer, henholdsvis heterogene og homogene katalysatorer?

## 1.2 Formål

Formålet med masteroppgaven var å kartlegge og sammenligne katalysatorene under de samme testparametere, for å bestemme hvilken katalysator som skal brukes når benkeforsøket oppskaleres til et småskala anlegg for biodieselproduksjon. Oppskalering er ikke inkludert inn i denne masteroppgaven. Det er 4 parametere som kan justeres: temperatur, vekt% katalysator, reaksjonstid og metanol/olje ratio. Ved valg av katalysator baseres det kun ut ifra biodiesel utbytte.

## 1.3 Begrensninger

I biodieselindustrien bruker man som regel homogene katalysatorer, men det er stor interesse for bruk av heterogene katalysatorer og enzymer. Enzymer er svært dyre og vanskelig å få tak i, derfor vil det ikke bli testet noen enzymer i eksperimentene til denne oppgaven. Selv om det er ønskelig å benytte seg av vegetabilske oljer som ikke brukes til matproduksjon er det i denne masteroppgaven benyttet rapsolje. Dette kommer av at det er lett å få tak i rapsolje hos lokal dagligvarebutikk. Ved vurdering av resultatene ville det vært optimalt å bruke GC eller HPLC til vurdering av prøvene, men på grunn av at disse metodene er svært tidkrevende og utstyret er dyrt, vil det i stedet bli brukt spektroskopi for å vurdere prøvene sin kvalitet.

## 2. Introduksjon

Luftforurensing er en av de største miljøutfordringene vi står ovenfor i hele verden i dag. Dieselmotorer som eksempelvis biler, busser, lastebiler og andre kjøretøy benytter seg av, slipper ut enorme mengder med NO<sub>x</sub>- gasser og andre uønskede partikler. Disse uønskede gassene og partiklene kommer av drivstoff som benyttes i dag. Samtidig blir effekten av disse utslippene forsterket ved at produksjonen av disse drivstofftypene fører til oljeutslipp. Grunnet de store utslippene og begrensninger i oljeproduksjon, er det derfor ønskelig med et «renere» drivstoff alternativ. I de siste tiårene har det vært flere forsøk på å utvikle et renere drivstoff for å erstatte fossilt drivstoff.

I dag er det stor interesse for biodrivstoff, som et alternativ for fossilt brennstoff, da det anses som mer miljøvennlig. Biodrivstoff har lavere utslipp av CO<sub>2</sub>, svovel, uønskede partikler og NO<sub>x</sub> – gasser (Abdullah, 2016).

Biodiesel er en type biodrivstoff som er fornybart og er bionedbrytbart. I tillegg har det like egenskaper som fossil diesel. Biodiesel kan være produsert fra vegetabiliske oljer og er dermed et lovende drivstoff som kan erstatte klassisk diesel. Dersom bruken av petroleumsprodukter fortsetter å øke, vil dette ha store innvirkninger på miljøet. På grunn av CO<sub>2</sub> – utslippene vil luftforurensingen bli verre og akselerere den globale oppvarmingen. I Tabell 1 kan man se forskjellene i egenskapene mellom biodiesel og klassisk diesel.

Selv om biodiesel har trådt frem som en god erstatning for diesel, kan det enda ikke sees på som et helt bærekraftig alternativ. Dette kommer hovedsakelig av at produksjonskostnadene er høye sammenliknet med at produktet man står igjen med i seg selv er relativt billig. For å produsere biodiesel kreves også svært store investeringer (Omberg, 2015).

Tabell 1: Sammenligning av egenskaper i biodiesel og fossilt diesel.(Lele, 2017)

| <b>Egenskaper</b>                    | <b>Biodiesel</b> | <b>Fossil Diesel</b> |
|--------------------------------------|------------------|----------------------|
| C,H,O wt%                            | 77,12,11         | 84-87,13-16,0        |
| Molarvekt[                           | 292              | 195                  |
| Tetthet@20°C [kg/L]                  | 0,870- 0,892     | 0,831                |
| Viskositet@40°C [mm <sup>2</sup> /s] | 3,1-5,4          | 3                    |
| Kokepunkt [°C]                       | 330-340          | 160-380              |
| Effektiv brennverdi [MJ/kg]          | 37,4-40,1        | 42,6                 |
| Flammepunkt [°C]                     | 135-180          | 74                   |
| Støkiometrisk Air/fuel ratio         | 13               | 14,7                 |
| Cetan nummer                         | 42-61            | >45                  |
| CFPP                                 | -11-12           | 17                   |

## 2.2 Biodiesel produksjon

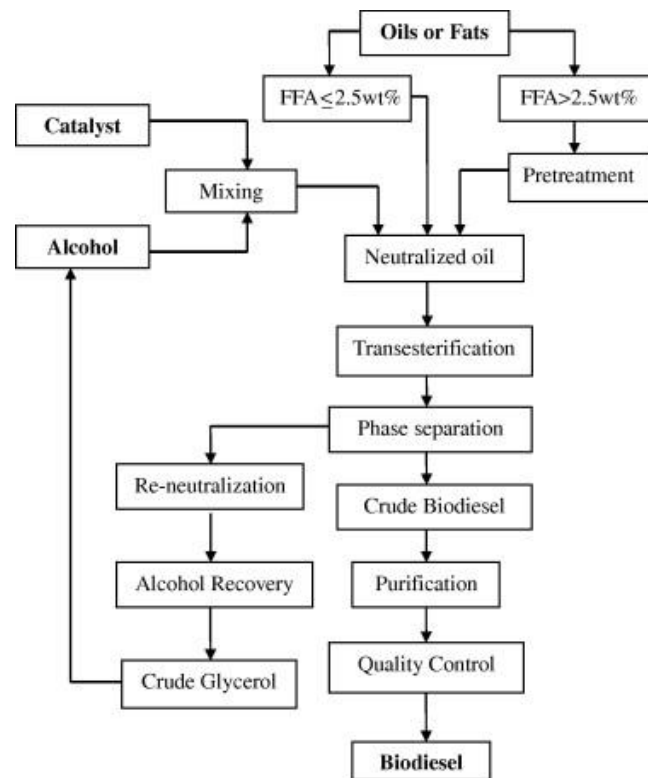
Ved produksjon av biodiesel er hovedkomponenten enten vegetabiliske oljer, planteoljer eller dyrefett. Dette kan være både spiselige og ikke-spiselige oljer. I følge Mahmudul et al. står oljeproduksjon for 75% av kostnaden til biodieselproduksjon, derfor er det viktig å velge en olje som er egnet til biodieselproduksjon. Biodieselproduksjon kan deles opp i 3 kategorier basert på hvor oljen er hentet fra:

- **Biodiesel av 1.generasjons olje:** Produsert fra olje som går til biodieselproduksjon istedenfor mat produksjon. Oljen kan også hentes fra organisk avfall. Denne form for biodieselproduksjon er ikke ønskelig da dette senker matproduksjonen.
- **Biodiesel av 2.generasjons olje:** Her produseres biodieselen fra olje hentet fra kilder som ikke kan benyttes til matproduksjon. Dette kan være trevirke, matavfall og biomasse fra spesifikke avlinger.
- **Biodiesel av 3.generasjons olje:** Dette er biodiesel produsert fra olje der man har dyrket frem spesielt designede biomasser, som er spesielt konstruert til biodieselproduksjon. Dette kan blant annet brukes til å finne ut hvilke parametere som fører til et høyt innhold av lipid i biomasse.

I dette forsøket brukes det Rapsolje, da dette er lett å få tak i. Det er ønsket å gå over til jatropha/algeolje når et småskala anlegg er ferdig bygget og testet.

Dersom man benytter en olje som har over 2,5 vekt% med frie fettsyrer er man nødt til å forbehandle før man transesterifiserer (Figur 1). Transesterifikasjon er en kjemisk prosess der man produserer biodiesel fra olje triglyserider (Nærmere forklart i 2.2.2 Transesterifikasjon – produksjon av biodiesel fra olje triglyserider). Etter transesterifikasjon separerer man fasene, og står igjen med biprodukt og urensset biodiesel. Denne biodieselen renses og går igjennom en kvalitetskontroll før den kan selges.

Figur 1 viser alle stegene i produksjon av biodiesel. Hvis man antar at man benytter seg av olje med FFA-innhold under 2,5% trenger man ingen forbehandling. Man starter med å blande katalysator og alkohol. Etter at katalysatoren er løst opp/blandet godt inn i alkoholen, kan man blande den med oljen. Da vil transesterifikasjonen begynne. Etter angitt reaksjonstid har gått, lar man løsningen stå i ro, slik at man oppnår en faseseparasjon. Her kan man skille ut glyserol der det resterende er uvasket biodiesel. Denne biodieselen gjennomgår en renseprosess før man kan benytte seg av drivstoffet. Dersom man har benyttet seg av en høyere alkoholemengde enn hva som trengs for prosessen, kan man ekstrahere ut den ekstra mengden og benytte seg av denne igjen.



Figur 1: Stegene i biodieselproduksjon. (Leung, 2010)

### 2.2.1 Biodieselproduksjon ved bruk av en annen alkohol

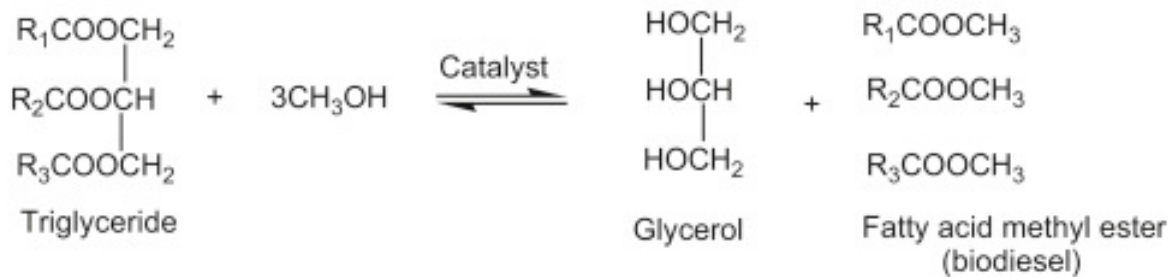
For biodieselproduksjon er det mulig å bruke ulike alkoholer som reaktanter. I vanlig biodieselproduksjon benyttes metanol som alkohol. Da danner man produktet – FAME. Ved bruk av etanol, vil man ende opp med produktet - FAEE. En mulig fordel ved å benytte en alkohol med lengre karbonkjede, er at det skal være mindre aggressivt mot enzymer. Dette vil da gi oss en mer bærekraftig biodiesel. Ulempen ved bruk av en slik alkohol er at det er dyrere å benytte seg av.

Enzymer er proteiner eller konjugerte proteiner som fremmer de kjemiske reaksjonene uten at de selv blir endret permanent. Det finnes mange ulike typer enzymer, med felles for alle er at enzymene akselerer reaksjonsraten ved å senke aktiveringsenergien som er nødvendig for å få en reaksjon. Enzymer binder seg til substratene og danner et enzym-substrat kompleks. Etter endt reaksjon får man et sluttprodukt mens enzymene forblir uforandret (Blanco & Blanco, 2017).

### 2.2.2 Transesterifikasjon – produksjon av biodiesel fra olje triglyserider

Transesterifikasjon er en reversibel endotermisk likevekt reaksjon av olje triglyserider som reagerer med alkohol. For at reaksjonstiden skal være akseptabel er det nødt til å være en katalysator til stede. Figur 2 viser en forenklet transesterifikasjons-reaksjonsligning. Her ser man 1 mol med olje triglyserider reagerer med 3 mol av en alkohol.

Figur 2: Transesterifikasjon av triglyserider og alkohol. Produserer biodiesel og glyserol  
(Sciencedirect, 2016)



Figur 2: Transesterifikasjon av triglyserider og alkohol. Produserer biodiesel og glyserol (Sciencedirect, 2016).

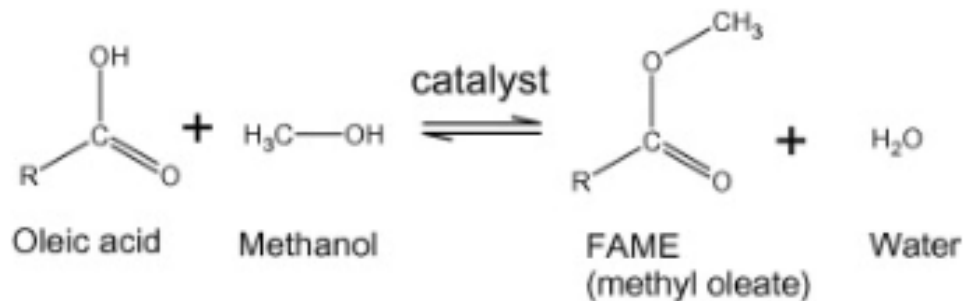
Transesterifikasjon er som sagt en kjemisk prosess der man erstatter de organiske alkyl gruppene i et triglyserid molekyl med en metylgruppe av metanol. Ved bruk av metanol dannes to produkter; FAME (Fatty Acid Methyl Ester) og Glyserol.

Videre klassifiseres transesterifikasjon-reaksjonen i to typer: med katalysator og uten katalysator. Et kjent problem med transesterifikasjon er at det tar lang tid, derfor benytter man seg som regel av forskjellige katalysatorer for å korte ned reaksjonstiden. Et annet problem ved transesterifikasjon er nødvendigheten av å fjerne restavfall fra biodieselen, samt fjerne glyserolen som er et biprodukt. Som regel bruker man vann for å rense biodiesel. Da vil man til slutt stå igjen med avfallsvann, noe som ikke er spesielt miljøvennlig (Patel, 2015).

Biproduktet glyserol blir brukt i ulike industrier avhengig av renheten til glyserolen. Den reneste formen for glyserol blir ofte benyttet i kosmetikk og farmasøytisk industri. Det er mye forskning rundt glyserol knyttet til nye bruksområder. Det er blitt observert at glyserol fra biodieselproduksjon kan gi bedre produksjon av karotenoider, dersom man erstatter ren glyserol med glyserol fra biodieselproduksjon (Cardoso, 2016).

### 2.2.3 Esterifikasjon – produksjon av biodiesel fra olje med frie fettsyrer

Dersom man benytter seg av avfallsolje fra matlaging, kan det hende at karbonkjeden er blitt brutt. Da blir det dannet frie fettsyrer (FFA). FFA kan bli omgjort til biodiesel ved esterifikasjon - en kjemisk reaksjon.



Figur 3: Esterifikasjon av FFA og metanol. Produserer biodiesel og vann. (Veillette, 2017)

Esterifikasjon er en reversibel endotermisk reaksjon. I Figur 3 ser vi at biproduktet fra esterifikasjon er vann i stedet for glyserol som ville blitt produsert dersom det skjedde ved transesterifikasjon. Som regel benytter man seg av en sterk homogen syre som katalysator for en slik reaksjon. Det er vanlig å bruke svovelsyre. Ved bruk av svovel som katalysator vil man få såpedannelse og vann. Såpedannelse er relatert til bruk av syre-katalysatorer. Dessverre er det nødvendig med renseteknikk for å fjerne katalysator fra produktet: Dette er en vanskelig prosess på grunn av reaktantenes løselighet. Renseprosessen er lite miljøvennlig da det leder til store mengder avfallsvann som inneholder væsker med høy grad av syrer eller baser.



## 2.2 Katalysatorer:

Transesterifikasjon og esterifikasjon er reaksjoner som begge er endotermiske og reversible. Katalysatorer brukes for å dytte reaksjonene mellom de frie fettsyrene og alkoholen over mot produktsiden, dette er også illustrert i Figur 2. Katalysatorer brukes i slike reaksjoner for å redusere reaksjonstiden og energi som tilføres reaksjonen. Dersom man blander produktene sammen over lang tid kan det hende at det vil skje en reaksjon, men ved bruk av katalysator «trigger» vi reaksjonen. Derfor kan man se på katalysatoren som en aktiveringskomponent i reaksjonen.

### 2.2.1 Bruk av katalysatorer i andre industrier

Det er veldig vanlig å bruke katalysatorer i mange kjemiske prosesser. Det er som tidligere beskrevet for å korte ned reaksjonstiden, som igjen vil føre til mer økonomisk bærekraftighet. I de ulike industriene er det også vanlig å benytte seg av faste katalysatorer. Når man produserer ammoniakk bruker man en katalysator som består av fint fordelt jern, som er tilsatt en liten mengde aluminiumsoksid, patasiumoksid og kalsiumoksid som aktivator (Pedersen, 2018).

Det er vanlig å avsette en katalysator på et porøst og ikke-reagerende materiale, med stor indre og ytre overflate. Dette er for å skape en stor overflate som reaksjonen kan skje på. Dette er det man kaller katalysatorbærere. Noen materialer som blir brukt til dette er; aktivt kull, aluminiumsoksid, kiselselgur, silikagel, kaolin og pimpstein (Pedersen, 2018). Heterogen katalysering foregår i grensesjiktet mellom to faser. For eksempel mellom overflaten til et fast metall og en gass.

### 2.2.2 Ulike typer av katalysatorer

- **Homogene katalysatorer:** Katalysatoren er oppløst i reaksjonsblandingen. Her kan vi ikke gjenvinne katalysatoren og bruke den om igjen etter reaktivering.
- **Heterogene katalysatorer:** Katalysatoren er et fast stoff, der reaksjonen blir katalysert og skjer på overflaten av katalysatoren.
- **Enzymer:** Katalysatoren består av proteiner og er svært dyre å anskaffe. Enzymer er katalysatorer som akselererer raten til kjemiske reaksjon uten å permanente endringer i sin egen struktur.

I dag brukes det som regel katalysatorer til de fleste kjemiske reaksjoner i ulike industrier. Denne oppgaven omhandler ulike katalysatorer for biodieselproduksjon.

### 2.2.3 Homogene katalysatorer i biodiesel produksjon

Det er to former for homogene katalysatorer; syrer og baser. Det er veldig sjeldent at man benytter seg av syrer som katalysatorer da reaksjonstiden til den basiske motparten er omtrent 4000 ganger

raskere (Omberg, 2015). Homogen katalysering er prosesser som finner sted der det kun er involvert en fase, for eksempel en løsning.

Det er flere fordeler ved bruk av homogen katalysator fremfor heterogen (Swiegers, 2008):

1. Bedre selektivitet og reproduserbarhet
2. Mildere reaksjonsforhold
3. En helt klar kjemisk modifikasjon
4. Enklere å studere reaksjons mekanismene
5. Bedre iboende effektivitet, da alle atomene av katalysatormolekyler er med i å katalysere prosessen. Hos heterogene, skjer alt på overflaten. Metallatomer som ligger inni og ikke har kontakt med reaktantene er ikke deltakende i reaksjonen.

Ved valg av katalysator er det viktig å vite om ulempene. Som regel er de dyrere, mindre robuste og har kortere levetid enn hva heterogene katalysatorer har. I tillegg kan det være vanskeligere å håndtere homogene katalysatorer. Dette gjelder da for eksempel at de er løst i løsningen og er ofte i produktene som selges, dette vil da føre til økte kostnader, da katalysatoren er dyr og ikke blir brukt igjen (Swiegers, 2008).

#### 2.2.4 Enzymatiske katalysatorer

Enzymer er store molekyler som katalyserer biologiske prosesser. Ved de aktive sidene til et typisk enzym finner man aminosyrer som er en kjent katalyserende gruppe. Aminosyrene lokaliserer, binder og katalyserer reaktant-molekylene. De katalyserende evnene til enzymer er langt større enn andre typer katalysatorer, og er derfor sett på som den mest effektive typen katalysator (Swiegers, 2008).

#### 2.2.5 Deaktivering av heterogene katalysatorer

Ved bruk av heterogene katalysatorer må man ta stilling til deaktivering av katalysatoren. Dette kommer til å skje over tid og er en stor økonomisk byrde i industrien. Det er stor forskjell i hvor lang tid ulike katalysatorer varer, før man er nødt til å bytte eller reaktivere dem (Argyle & Bartholomew, 2015). Når en katalysator deaktiveres vil konsentrasjon av aktive flater på overflaten minke. Dersom man finner en måte som senker deaktiveringsraten, vil man kunne kutte kostnadene rundt deaktiveringsproblemet. Årsaker til deaktivering kan være forgiftning, feiling og sintring.

Under biodieselproduksjon kan man tilsette mer katalysator for å sikre seg mot deaktivering. Man kan også redusere forgiftningsrisikoen ved å rense reaktantene godt i forkant av prosessen, slik at man unngår unødvendige forurensninger.

### 2.2.6 Aktivering av heterogene katalysatorer

Aktivering av heterogene katalysatorer er som regel nødvendig dersom den er hentet fra avfall. Dette gjøres ved *kalsinering*.

*«Kalsinering, varmebehandling av faste råstoffer i ovn. Ved kalsinering omdannes ofte krystallstrukturen slik at stoffene blir tunge og kjemisk motstandsdyktige. Bortbrenning av uønsket, organisk materiale eller avdrivning av vann eller gasser er ofte formålet ved kalsinering.»(SNL, 2018)*

Tiden det tar å aktivere en katalysator er avhengig av temperatur og mengden urenheter som skal drives ut av stoffet.

### 2.3 Teknikker for beregning av biodieselutbyttet og BD kvalitet

For å beregne utbytte i BD, har man ulike metoder som kan benyttes. Som regel bruker man GC eller HPLC. Dette er metoder som er veletablerte og nøyaktige, men de har noen ulemper. Disse metodene bruker relativt lang tid per prøve, i tillegg er utstyret dyrt og det kan være vanskelig å få med alle forbindelsene i en profil. For å kunne bruke resultatene til å lage en beskrivelse av kinetikken til en slik prosess, kan det derfor være bedre å benytte seg av TLC eller spektroskopi. I denne masteroppgaven skal det benyttes spektroskopi for vurdering av biodieselkvalitet.

#### 2.3.1 Spektroskopi for beregning av biodiesel kvalitet

For å verifisere at produktet som jeg har fått dannet er biodiesel, skal det benyttes spektroskopi.

*«Spektroskopi er metoder for å studere molekyler, atomer og atomkjerner ved hjelp av deres spektra. Spektroskopi benyttes innen grunnforskning men også som analysemetode for å bestemme sammensetningen av prøver.»*

Det er flere ulike spektroskopi metoder, som for eksempel: FT-Raman, FT-IR, NIR og NMR. I denne oppgaven ble det benyttet FTIR. Dette er en teknikk der man analyserer absorbansen til prøven. Instrumentet måler mengden med lys ved forskjellige bølgelengder som prøven absorberer og gjengir disse resultatene i et spekter (Dahman, 2017).

Siden hvert stoff absorberer ulik mengde av lys ved forskjellige bølgelengder vil det også være et unikt spekter for hvert stoff. Derfor kan man bruke spektroskopi til å verifisere stoffets komposisjon (Dahman, 2017).

### 2.3.2 Beregning av biodiesel utbytte

Dersom ikke all mengden tilført reaktanter reagerer fullstendig, kan man ende med mindre produkt enn hva man forventer. Mengden med produkt vi får ut fra reaksjonen er det faktiske utbyttet fra reaksjonen. For å beregne utbyttet benytter man seg av likning 2.1:

$$Utbytte = \frac{\text{mol metylestere dannet}}{\text{mol olje tilført}} \quad (2.1)$$

Det er ulike metoder å beregne utbyttet. I benkeforsøket blir mengden olje og mengden biodiesel veid. Deretter beregnes hvor mange *mol* med olje som er tilført og hvor mange *mol* med biodiesel som er blitt dannet. Det er også mulig å beregne utbyttet, dersom man beregner mengden glyserol som blir dannet.

## 2.4 Optimalisering av BD produksjon

Ved å optimalisere en prosess kan man øke virkningsgraden. Ved produksjon av et produkt ønsker man å få ut en størst mulig andel med god kvalitet. Når man optimaliserer en prosess er hovedmålet å redusere eller eliminere reaksjonstid og bruk av ressurser. Altså å produsere mest mulig ved bruk av minst mulig ressurser. Det er også viktig å identifisere flaskehals og feil som fører til unødvendig bruk av ressurser.

Det er flere ulike metoder for optimalisering og kan bli klassifisert inn i to grupper: generelle metoder og metoder for et spesifikt problem. Man kan si at metodene som er skreddersydd for spesifikke problemer er mer effektive enn de generelle metodene, da disse metodene er spesielt tilpasset til problemet (Lindfield & Penny, 2012).

Generelle metoder kan igjen deles opp i lokale- og globale optimeringsmetoder. Newton metoden og SQP er eksempler på matematiske optimaliseringsmetoder. Globale metoder har ingen garanti for at resultatene man oppnår er globalt optimal, GA er et eksempel på global optimaliseringsmetode (Lindfield & Penny, 2012).

I denne masteroppgaven skal det benyttes en RSM-metode for å minimere antall forsøk. Da kan man likevel, med stor sikkerhet anta at man har funnet optimale parametere (Lindfield & Penny, 2012).

### 2.4.1 RSM metode:

For å minimere antall forsøk nødvendig for å bestemme de optimale parameterne for transesterifikasjon, benyttet jeg meg av en RSM metode. Dette er en metode jeg fikk introdusert av en stipendiat som viste meg diverse litteratur. Her benytter jeg meg av følgende ligning for å finne antall tester,  $N_{test}$ :

$$N_{test} = 2^k + 2 \times k + 6 \quad (2.2)$$

der  $k$  er antall varierende parametere. I mitt tilfelle skal jeg variere 3 parametere; metanol/olje ratio, katalysator konsentrasjon og reaksjonstid. 6 er antall ganger jeg skal teste middelveidien til alle parameterne (center points). Dette gir meg da et totalt antall forsøk på 20 forsøk. Da kan jeg med stor sikkerhet anta at det resultatet med best utbytte gjelder for hele området jeg tester innenfor.

*Området som sjekkes for i denne masteroppgaven er:*

- Metanol/olje ratio: 6:1 – 12:1.
- Katalysator konsentrasjon: 1% - 3%.
- Transesterifikasjon reaksjonstid: 45 – 120 minutter.

Se Appendix II for full tabell av forsøk.

## 3. Metode

Det er benyttet benkeforsøk for å bestemme optimale forholdene, samt se på forskjellene ved de forskjellige katalysatorene. Resultatene fra forsøkene skal undersøkes kvalitativt da dette er et arbeid som det krever god innsikt og forståelse for å kunne tolke resultatene. Lab-manualen (Appendix I) som benyttes for alle forsøkene er skrevet på engelsk. Dette er fordi jeg har samarbeidet noe med en engelsktalende stipendiat som har kommentert inn tips og triks under benkeforsøkene. Jeg ønsker også at lab-manualen skal kunne benyttes av alle dersom andre ved universitetet vil utføre det samme forsøket med andre katalysatorer i ettertid.

### 3.1 Identifisere optimale forhold

For å kunne identifisere de optimale forholdene tester vi ved ulike parametere og kombinasjoner av dem. Siden dette anses som et benkeforsøk før vi skal oppskalere til et småskala anlegg, er det blitt fastsatt at vi ikke skal overgå en temperatur på 60 °C, dette er for å holde oss godt under fordampningstemperaturen til metanol.

### 3.2 Identifisere optimal katalysator

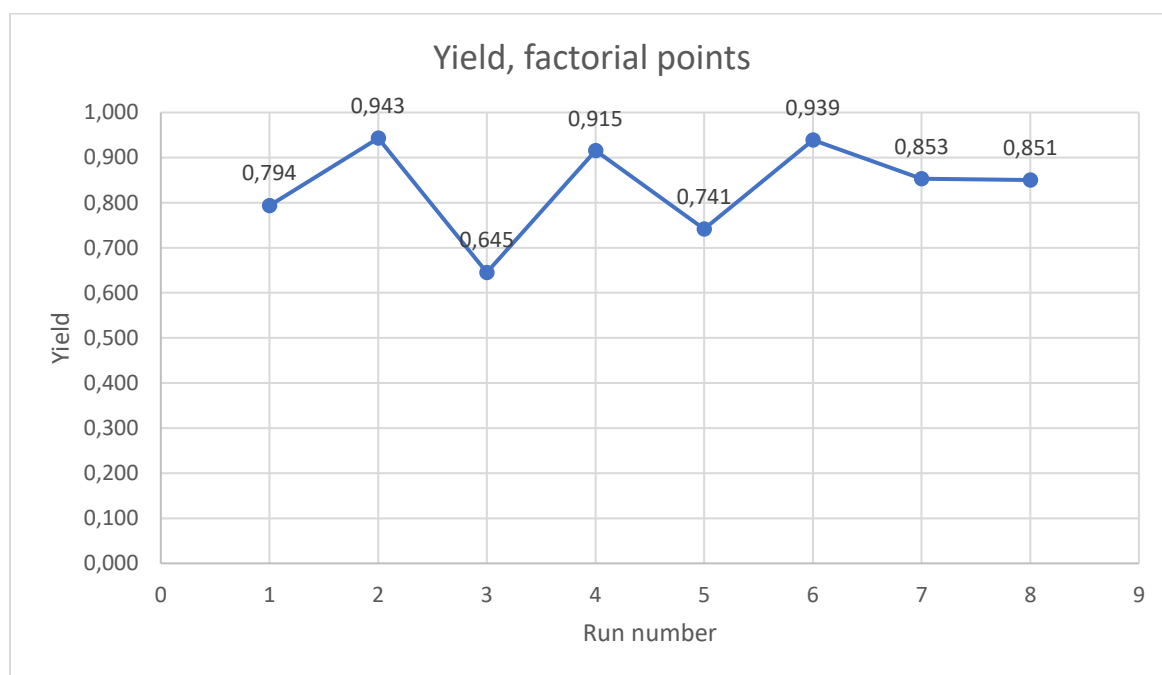
Ved å skille mellom heterogen og homogen katalysator, ble det også utført et ekstra forsøk for 1 homogen og en heterogen katalysator. Disse er hentet fra eksterne selskaper som produserer katalysatorer. Det ble gjort et forsøk for 2 ukjente, 1 heterogen og 1 homogen. Ved disse forsøkene ble det benyttet de identifiserte, optimale forhold, for henholdsvis heterogen og homogen katalysator. Den heterogene katalysatoren er kalsiumoksid, som er blitt brukt av veldig mange og har gitt gode resultater. Mange av artiklene jeg har benyttet har vært basert på forsøk gjort med CaO, dette er for å ha noe å sammenligne med resultatmessig.

## 4. Resultater

I dette kapittelet blir det gått gjennom resultatene der det bestemmes de optimale forholdene til heterogen og homogen katalysator. Det vil også bli presentert spektroskopi-analyser der det er forsøkt å verifisere at biodiesel er produktet vi har endt opp med. Alle resultatene er gitt i tabellform i vedleggene (Appendix III, CaO) og (Appendix IV, KOH). Her kan man også lese kommentarer under veiing av biodieselen, resultatene og feilkilder, som vil bli diskutert i diskusjonkapittelet. Kommentarer vil også bli benyttet i resultatene dersom det skulle være nødvendig for å forstå resultatene.

### 4.1 Bestemme optimale forhold for heterogen katalysator

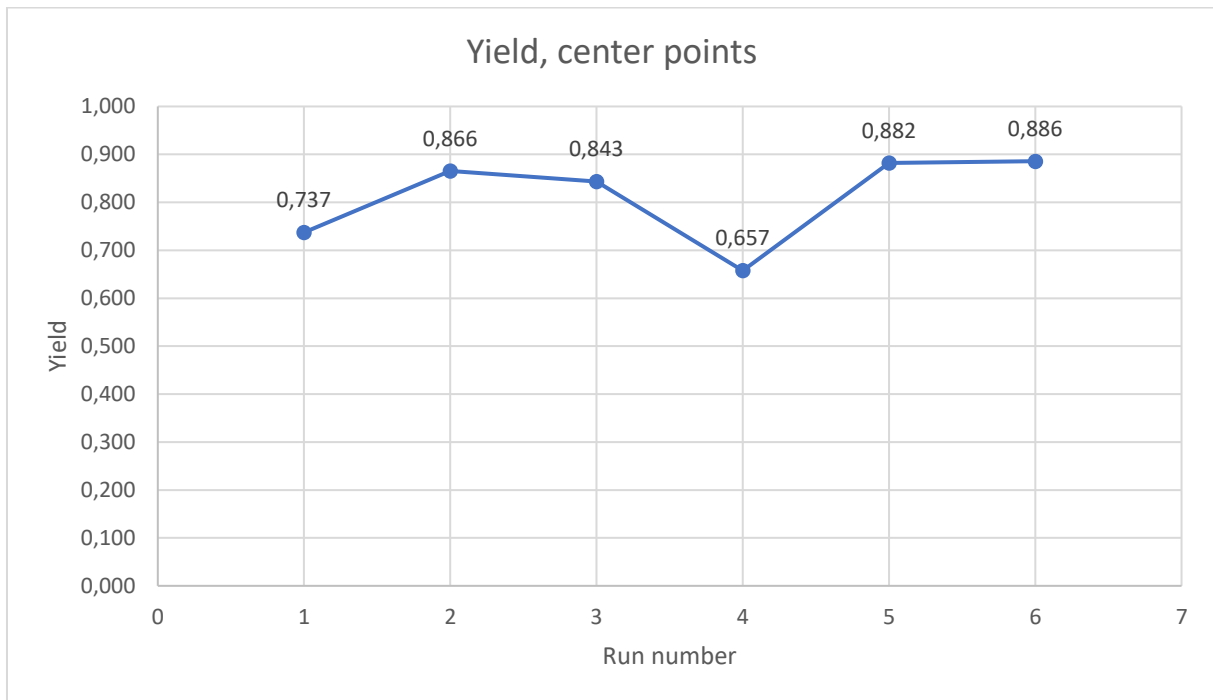
Fra teorien om RSM metode har jeg valgt å dele opp resultatene først i; «Factorial points», «Center points» og «Axial points», for så å slå de sammen. Dette var mer hensiktsmessig da «Center points» er gjort ved like parametere og det da blir lettere å se avvik i et diagram som kun inneholder resultater med samme vilkår.



Figur 4: Utbytte fra forsøket ved «factorial points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 2. Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kalsiumoksid som katalysator.

Fra Figur 4 ser man at forsøk nummer 2 har best utbytte. Ved disse målingene ble parameterne justert slik at det ble testet for maks og minimumspunkter (endepunktene for parameter områdene). Dette forsøket har ingen spesielle kommentarer og resultatet var generelt veldig rent etter å ha fjernet glyserol og katalysatoren. Det er to andre som oversteg 90% utbytte. Forsøk nummer 4 hadde veldig lite ren biodiesel, men en stor andel triglyserider, diglyserider og monoglyserider: Det vil si at det var en stor andel som ikke hadde reagert lenge nok for å omdanne seg til biodiesel. Ved forsøk 6 som også

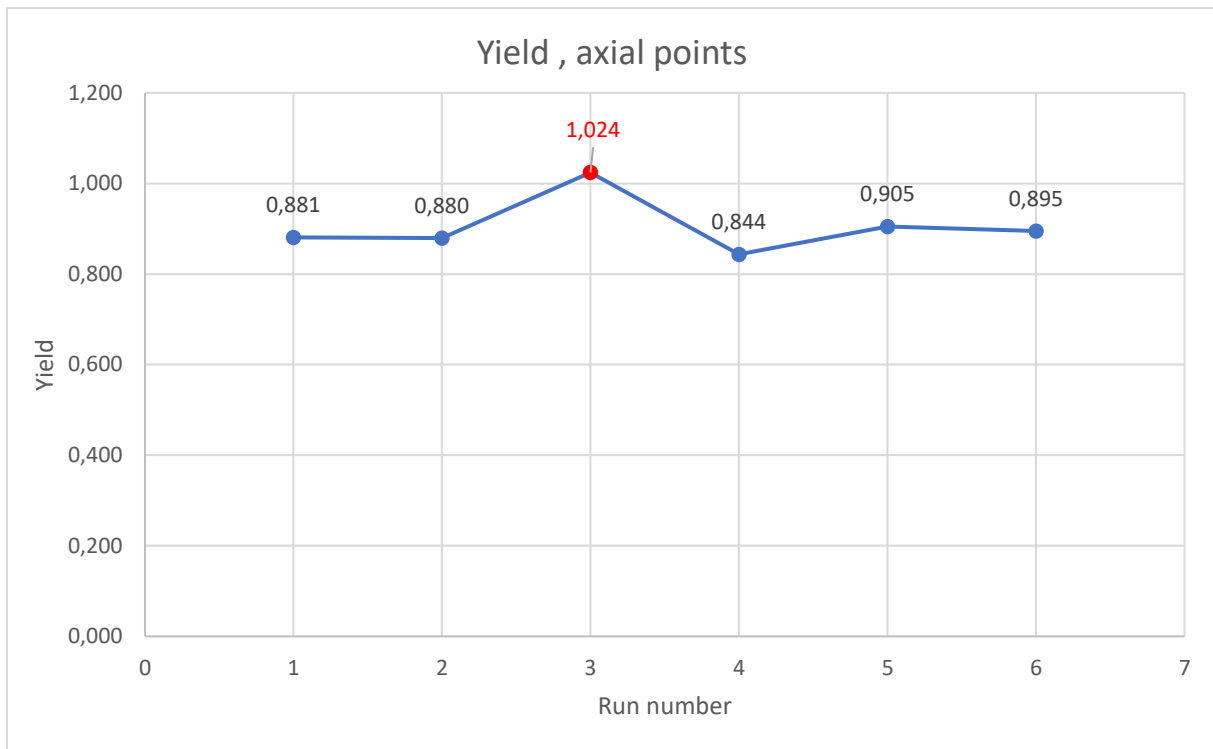
hadde et høyt utbytte, var det en liten mengde med glyserol og katalysator i bunnen av flasken. Dette førte nok til at det fremsto som litt bedre resultatmessig enn det egentlig var, likevel var det et utbytte på over 90 %.



Figur 5: Utbytte fra forsøket ved «center points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 6. Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kalsiumoksid som katalysator.

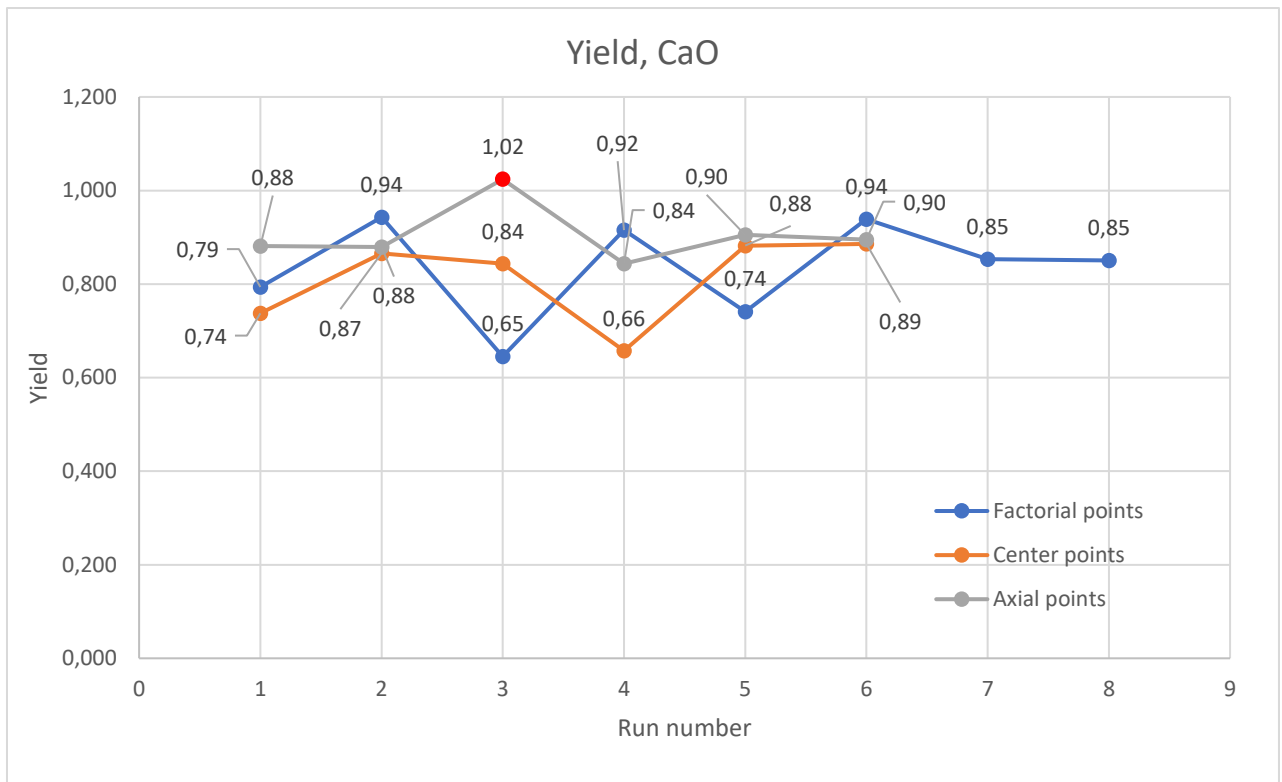
Figur 5 viser at med middelverdiene som parametere kan man se at det er oppnådd resultater i underkant av 90% utbytte. I «center points» sjekkes det for middelverdien for alle parameterne, med gjentakende forsøk for å se at det blir oppnådd samme resultater. Forsøk nummer 1 og 4, avviker fra de andre resultatene. Dette velger jeg å ikke vektlegge for mye da det åpenbart er en trend som disse ikke følger. Ved veiing av biodieselen var det dessverre litt katalysator i bunn av flaskene. Dette kan ha hatt en liten innvirkning på resultatene, men det benyttes totalt - 4,2 gram per test, og det er langt i fra så mye som lå igjen i flaskene. I det store bildet, vil dette kun være desimaler på vekten.





Figur 6: Utbytte fra forsøket ved «axial points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 5. Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kalsiumoksid som katalysator.

«Axial points», som man ser i Figur 6, har jevne resultater med utbytte på rundt 90 %. I disse forsøkene testes parametere rett utenfor endepunktene. Ved maksimumsverdiene legges til alfa-verdien (Appendix II) og ved minimumsverdiene trekker vi fra alfa-verdien. Ved forsøk nummer 3 blir resultatet ugyldig ettersom at det overstiger 100%. Her har det ikke reagert fullstendig og man ender opp med mye tri-, di- og monoglyserider. Vi ser bort fra dette forsøket.

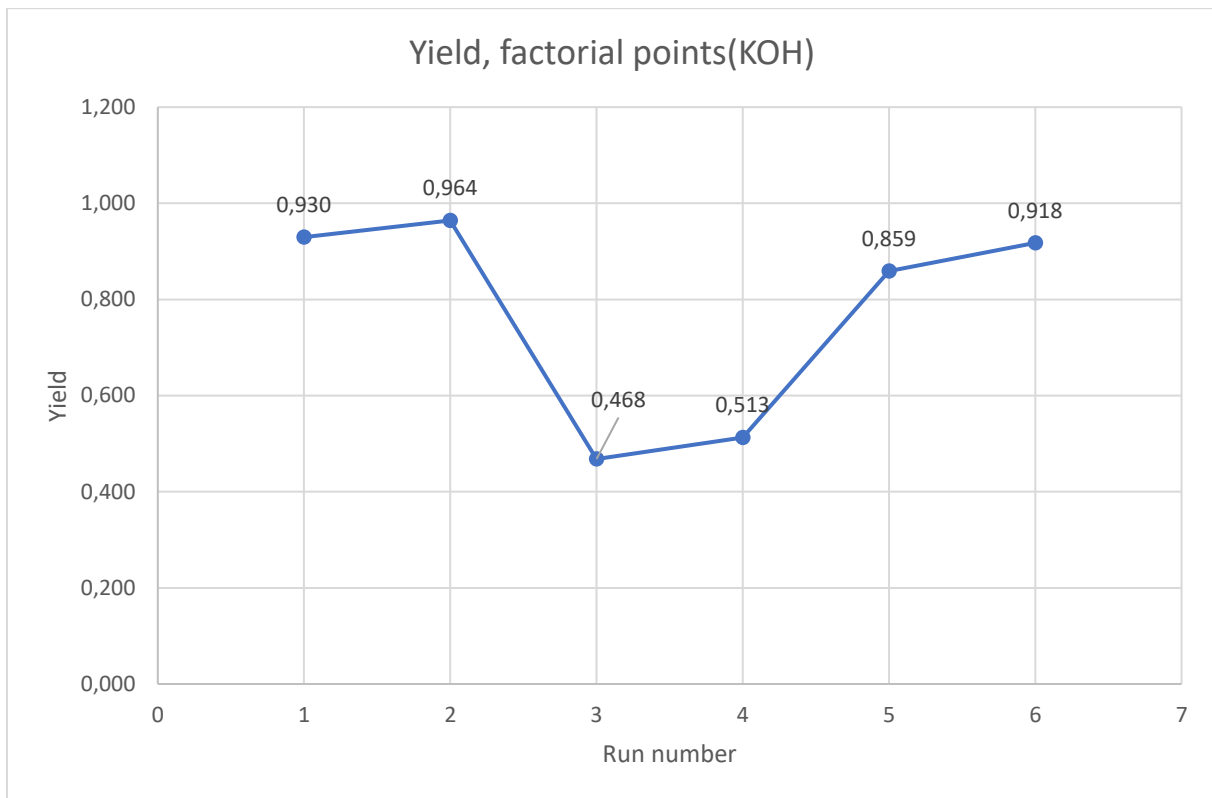


Figur 7: Utbytte for ulike labkjøringer. Merk at det er 8 "factorial points".

Figur 7 viser alle forsøkene for kalsiumoksid samlet i et diagram, dersom man ser bort fra de resultatene som avviker fra trenden, får vi utbytter mellom 84-94%. Det beste resultatet for heterogen katalysator var da 94% utbytte ved forsøk 2 i gruppen «Factorial points».

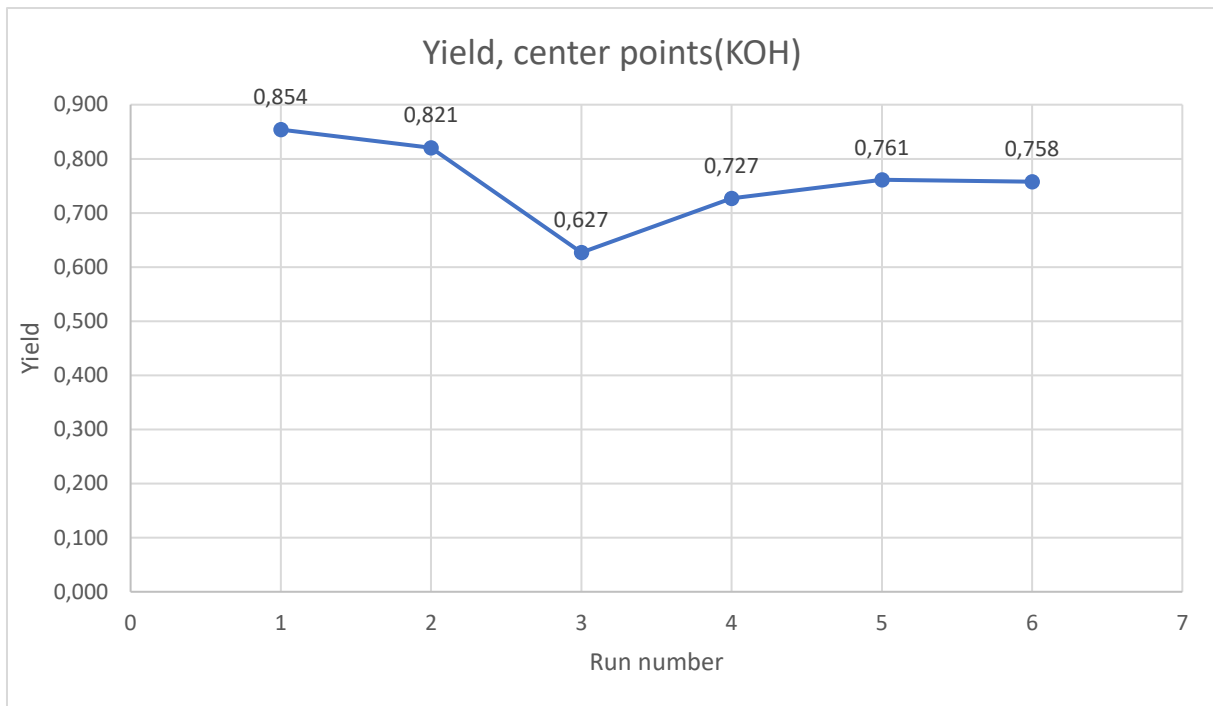
## 4.2 Bestemme optimale forhold for homogen katalysator

I likhet med heterogen katalysator vil forsøkene bli presentert i samme grupper for å holde det ryddig og oversiktlig. Merk at det er noen punkter færre enn det var for heterogen katalysator. Dette skyldes at det ikke ble dannet noen separasjon når prøvene sto i skilletrakten.



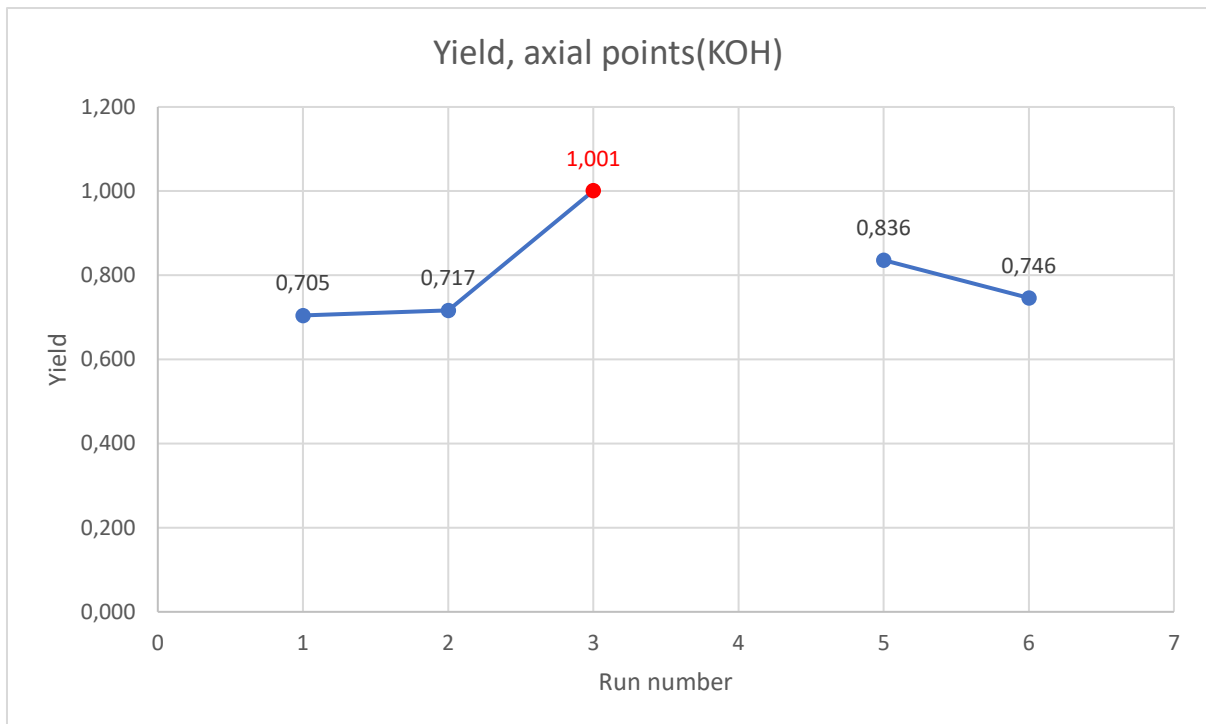
Figur 8: Utbytte fra forsøket ved «factorial points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 2. Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kaliumhydroksid som katalysator.

Figur 8 viser «factorial points» for kaliumhydroksid. Man kan se at det var store variasjoner i prøvene, og at det mangler 2 punkter kontra Figur 4. Dette kommer av at det ikke ble noen separasjon i skilletrakten, og det var derfor ikke mulig å få et relevant resultat. Likevel vil dette bli tatt opp igjen i diskusjonskapittelet. Selv om det beste utbyttet ble oppnådd ved parameterne til forsøk 2, valgte jeg heller å benytte meg av forsøk nummer 1 sine parameterne som den ukjente. Det kommer av at det var mye lettere å vaske dette forsøket, og det var ikke stor forskjell i utbyttet.



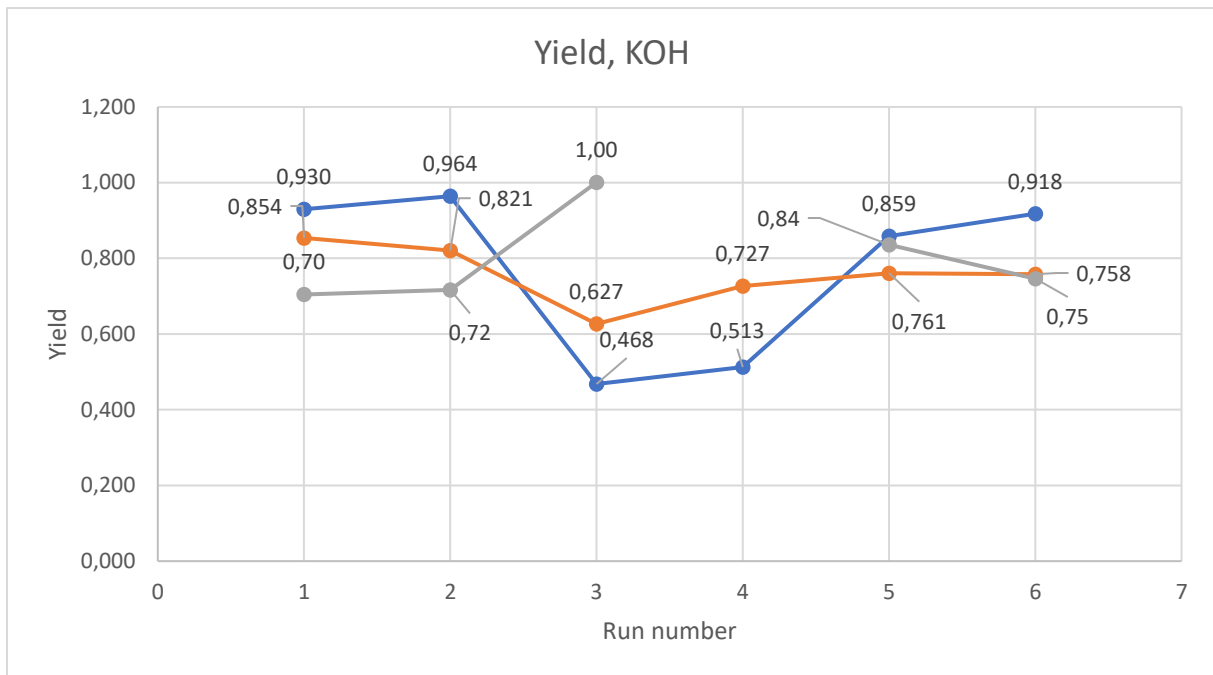
Figur 9: Utbytte fra forsøket ved «center points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 6. Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kaliumhydroksid som katalysator.

«Center points» fra Figur 9 viser at vi har en viss regelmessighet i forsøket, men forsøk nummer 3 avviker litt fra de andre forsøkene. Dette legger jeg ikke for stor vekt på da, det antakeligvis har skjedd en feil ved dette forsøket, det er antageligvis en teknisk feil som jeg vil dra frem i utbedringsdelen av masteroppgaven.



Figur 10: Utbytte fra forsøket ved «axial points». Høyeste utbytte var oppnådd ved Run number 5. Alle forsøkene her er gjort ved bruk av kaliumhydroksid som katalysator.

Som vist i Figur 10 fikk jeg ingen separasjon ved forsøk nummer 4 og ved forsøk nummer 3 endte det med et ugyldig resultat. Dette kom av at det var en stor mengde som ikke hadde reagert fullstendig, og jeg ser bort fra dette resultatet. Utenom disse resultatene ble det ved forsøk 5 oppnådd høyest utbytte. Dette er likevel ikke i nærheten av det beste man potensielt kan oppnå ved bruk av kaliumhydroksid som katalysator (Figur 11).



Figur 11: Utbyttet for alle løbkjøringer til kaliumhydroksid.

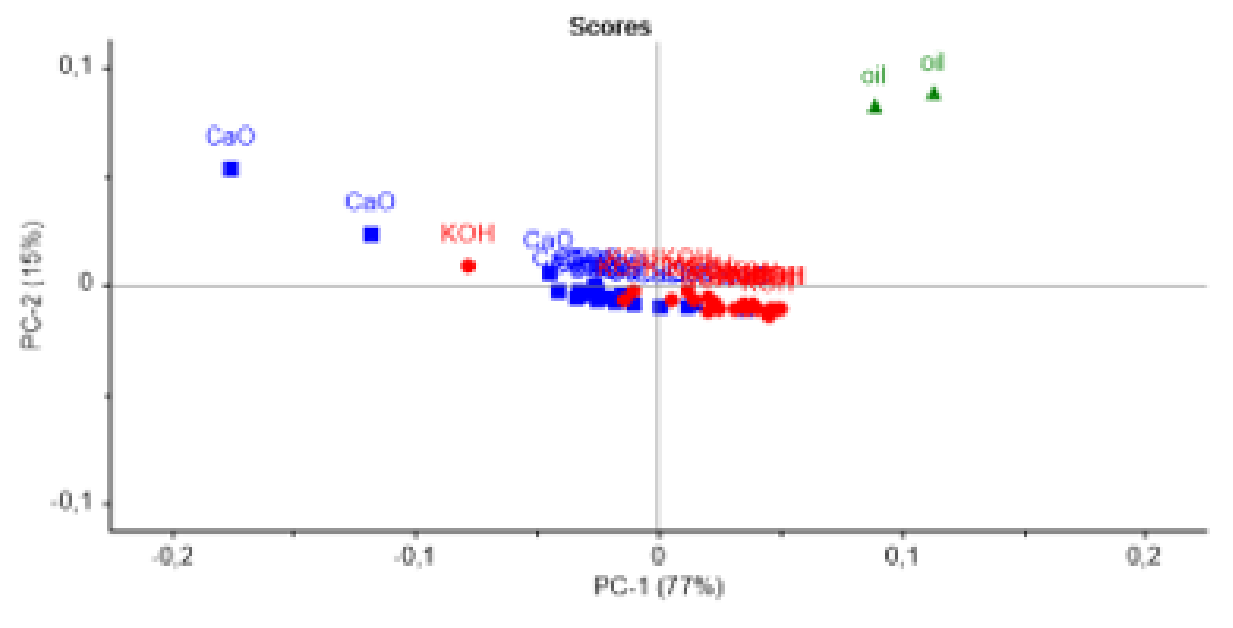
Fra Figur 11 ser man at «factorial points» prøve nummer 1 og 2 er de som ga best utbytte, da gjelder det samme grunnlaget som ble kommentert for Figur 8. Velger derfor å benytte prøve nummer 1 for «factorial points» sine parametere som parametere for den ukjente katalysatoren.

#### 4.3 Katalysatorer fra bedrifter

Ved bruk av katalysatorene som kom fra bedrifter, ble det benyttet parametere som ble funnet til å være optimale for henholdsvis heterogen- og homogen katalysator. Det var ikke mulig å få et resultat i utbytte, siden lagene som ble dannet i skilletrakten ikke kunne fjernes før de ble analysert videre. Jeg tok derfor vare på prøvene og brukte spektroskopi på de ulike fasene som ikke var gjenkjennelige.

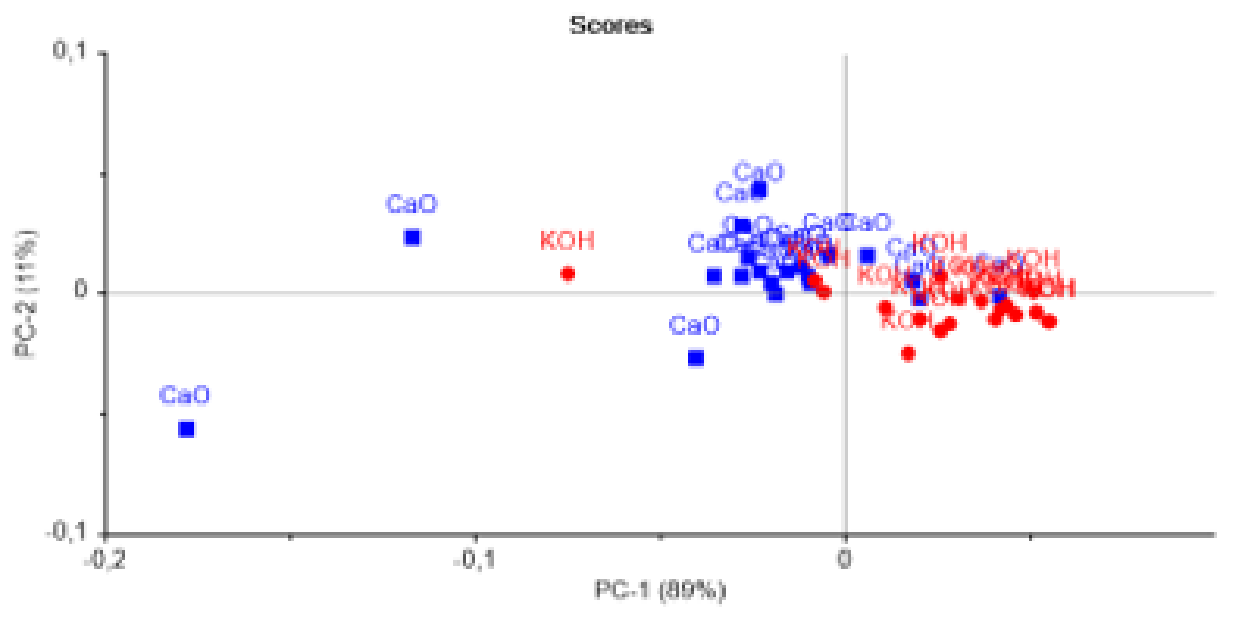
#### 4.4 Resultater fra FTIR Spektroskopi

FTIR spektroskopi har blitt brukt for å verifisere produktet fra biodieselforsøkene og evaluere forskjellene i FAME fra forsøkene der ulike katalysatorer har blitt brukt. FTIR spekteret som ble funnet ble forbehandlet og analysert med Principle Component Analysis (PCA). Forbehandlingen ble gjort ved bruk av Extended Multiplicative Signal Correction (EMSC) og ved å ta gjennomsnittet av tekniske replikaer. Scatter plot på Figur 12 viser at FTIR spekteret til transesterifikasjons produktet for KOH og CaO katalysatorer er veldig ulike fra FTIR spekteret til oljen som ble benyttet under forsøkene. Dette indikerer at det oppnådde transesterifikasjons produktet er FAME og ikke TAG



Figur 12: Scatter plot av PCA fra FTIR spekter til transesterifikasjons produkter og oljer

Videre, ved analysing av FTIR spekteret for kun FAME, ser man at transesterifikasjons produktet for KOH og CaO har litt ulik kjemisk sammensetning, da de danner to klare separate grupper på scatter plottet Figur 13 .



Figur 13: Scatter plot av PCA for FTIR spekter til transesterifikasjons produktene.

## 5. Diskusjon

I dette kapitlet skal det presenteres det jeg anser som de optimale parameterne for homogen og heterogen katalysator. Resultatene skal sammenlignes med andre lignende forsøk for å verifisere mine egne forsøk. Det er en veldig stor bredde i mine forsøk i forhold til andre studier, da mange av de fokuserer på kinetikk og ikke bare å finne de optimale forholdene. Dette kan føre til vanskeligheter ved sammenligning av resultater.

### 5.1 Vurdering av utbyttet ved bruk av heterogen katalysator

Dersom man ser på de helhetlige resultatene fra forsøkene er det oppnådd et utbytte mellom 65 – 94%, noe som er et stort område. Utbyttet fra de beste forsøkene er i nærheten av andre studier sine forsøk med samme katalysator. Det beste resultatet var ved forsøk to for «factorial points», der jeg oppnådde et resultat på 94%. Dette ble oppnådd ved følgende parametere:

- Molar ratio(metanol/olje): 12:1
- Reaksjonstid: 45 minutter
- Andel katalysator: 1 vekt% CaO
- Temperatur: 60 °C

#### 5.1.1 Resultater fra lignende forsøk (CaO)

Ved bruk av 8 vekt% CaO, 12:1 molar ratio metanol til olje og en reaksjonstid på 3 timer ble det oppnådd et 95% (Liu et al., 2008). Dette forsøket ble utført med soyaolje i stedet for rapsolje, som ble benyttet i mine forsøk. Et annet studie med samme reaksjon oppnådde 93 % utbytte ved bruk av 5 vekt% CaO, 6:1 molar ratio metanol til olje og en reaksjonstid på 80 minutter (Viola, 2012). I denne studien ble det benyttet avfallsolje.

#### 5.1.2 Sammenligning av resultater

Resultatene fra disse forsøkene tilsier at konvertering fra vegetabiliske oljer til biodiesel, ved bruk av CaO som heterogen katalysator, har en maksimal konvertering på omtrentlig 95 % ved transesterifisering, der alle parameterne er optimalisert. I forsøkene referert til ovenfor ble det brukt en benkreaktor med mekanisk rører. I mine forsøk ble det benyttet vanlige labreaktorer med magnetrørere, det ble også benyttet kondensatorer for å hindre at metanol forsvinner fordampert under reaksjonen.



## 5.2 Vurdering av utbyttet ved bruk av homogen katalysator

Ved bruk av kaliumhydroksid som katalysator for transesterifisering endte resultatene med best utbytte rundt 93 %, dette ble oppnådd ved følgende parametre:

- Molar ratio(metanol/olje): 6:1
- Reaksjonstid: 45 minutter
- Andel katalysator: 1 vekt% KOH
- Temperatur: 60 °C

### 5.2.1 Resultater fra lignende studier (KOH)

Et annet studie (Rashid & Anwar, 2008) som benyttet parametre i nærheten av de som ble brukt i mitt studie, oppnådde et resultat på 95-96 % utbytte. Dette studiet benyttet seg av:

- Molar ratio(metanol/olje): 6:1
- Reaksjonstid: 70 minutter
- Andel katalysator: 1 vekt% KOH
- Temperatur: 65 °C

Noiroj et al. oppnådde et utbytte på 91,07% ved:

- Molar ratio(metanol/olje): 15:1
- Reaksjonstid: 2-3 timer
- Andel katalysator: 3-6 vekt% KOH
- Temperatur: <70 °C

Ved det siste refererte studiet var KOH immobilisert på aluminiumoksid for å hindre at det skulle løse seg i blandingen. Dette er for å lage en heterogen katalysator ut fra en homogen. Likevel vil denne formen for katalysatorer være utsatt for utlutning

Med utlutning mener jeg at en liten del av kaliumhydroksiden som er immobilisert på aluminiumoksid vil reagere med blandingen og sige inn i reaksjonen. Dette kan sees på som en deaktivering av slike katalysatorer, i likhet med CaO som vil deaktiveres ved gjentagende bruk.

For å lage KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysator løser man KOH i vann og impregnerer steiner av aluminiumoksid. Deretter tørker man dem i en vanlig tørkeovn (som regel rundt et døgn), for så å kalsinere det ved 500°C i 3 timer (Noiroj et al., 2009).

### 5.2.2 Sammenligning med resultater fra andre studier

Som man ser på resultatene ender jeg med omtrent samme utbytte som andre studier. Det er likevel litt underlig at man kan bruke så forskjellige metoder ved bruk av katalysatoren og likevel oppnå lignende resultater (Noiroj et al., 2009). De resultatene som ikke ga et høyt utbytte har jeg ikke fokusert på, da det ikke er noen grunn å trekke sammenligninger for forsøk der parameterne ikke fører til optimalt utbytte.

### 5.3 Parametere sin innvirkning på utbyttet/resultatet

Siden det ble gjennomført veldig mange forsøk vil det ikke bli diskutert rundt hvert enkelt forsøk. Dette er fordi det vil bli repeterende for mange av forsøkene, og da er det mer hensikstmessig å diskutere der man har store avvik eller feil ved forsøket. Utbedringer av forsøket og dets gjennomføringer for å hindre feil, vil bli diskutert i et senere kapittel for bedre oversiktighet.

I dette studiet ble resultatet optimalisert med hensyn av 3 varierende parametere og en konstant parameter:

- Konsentrasjon av katalysator (1-3 vekt%)
- Metanol/olje blandingsforhold (6:1 – 12:1)
- Reaksjonstid (45 – 120 minutter)
- Temperatur, konstant

#### 5.3.1 Temperatur

Temperaturen ble holdt konstant ved 60 °C. Grunnen til dette er fordi dette studiet skulle benyttes for å stille inn parameterne til et småskalaanlegg ved NMBU. Det er vanskelig med oppskalering av prosesser, og for sikkerhetens skyld var det heller ikke ønskelig å bruke en høyere temperatur enn 60 °C. Dette kommer av fordampningspunktet til metanol, som avgir giftige avgasser og er veldig lettantennelige ved temperatur over 60 °C. I anlegget finnes det en del elektrisk drevet pumper, noe som skaper da en stor risiko for antenning.

Dersom man kunne sikre at avgassene ikke blir slippet ut og heller blir kondensert til metanol, som igjen går tilbake til prosessen, vil man kunne øke reaksjonstemperaturen og antakelig også effektiviteten av prosessen. I benkeforsøkene ble det benyttet kondensatorer for å hindre fordamping av metanol. Med dette kunne jeg hevet temperaturen enda høyere, noe som er gunstig når man eventuelt får tettet anlegget og ønsker å optimalisere ved en høyere temperatur.

### 5.3.2 Katalysator konsentrasjon

Fra resultatene der CaO ble benyttet som katalysator er det vanskelig å trekke noen slutning om lav eller høy konsentrasjon har innvirkning på resultatene. Men ved å se på forsøk nummer 3 for «axial points», kan man se at vi fikk et ugyldig resultat som følge av at det var veldig lite ren FAME. Her var det nok en stor andel ikke reagert olje som førte til at utbyttet oversteg 100%. Grunnen til at det var svært lite ikke reagert olje har antageligvis bakgrunn i at det var kun 0,32 vekt% katalysator innblandet i dette forsøket. Dette kan man konkludere med når alle forsøkene i gruppen «center points» ble utført med de samme parameterne, utenom katalysator konsentrasjon.

Ved bruk av KOH som katalysator ble det oppnådd best resultat ved en katalysator konsentrasjon på 1%, i likhet med CaO. Ved forsøk 7 og 8 i gruppen «factorial points», der det var benyttet 3%, ble det ikke noen fase-separasjon. På grunn av dette var det ikke mulig å få ut nevneverdig informasjon om utbyttet. Det samme problemet oppsto ved bruk av 3,68 % konsentrasjon ved forsøk 4 i gruppen «axial points». Jeg kan anta at en så høy konsentrasjon kan føre til dårlig fase separasjon, men kan dessverre ikke konkludere med dette da jeg ved forsøk 3 og 4 i gruppen «factorial points» fikk et utbytte på 47 og 51 %, ved bruk av 3% konsentrasjon.

Resultatene ga ingen konkrete svar angående hvilke konsentrasjoner som er optimale for transesterifikasjon. Det er likevel kjent gjennom at katalysator konsentrasjon har et område der den fungerer mest optimalt. Ved for lav katalysator konsentrasjon kan man oppleve at reaksjonstiden blir svært lang da det kreves mye aktiveringsenergi, og man har ikke nok tilstedeværelse av katalysator. Dersom man bruker for mye katalysator kan man, som i dette studiets tilfelle, ved homogen katalysator slite med å få et faseskille. Og man kan derfor slite med å ta ut biodieselen (Verma & Sharma, 2016).

#### Figur 25.3.3 Metanol/olje blandingsforhold

Selv om man ser på Figur 2 at man trenger et blandingsforhold på 3:1 for å få en fullstendig reaksjon, er det vanlig å benytte seg av et høyere forhold for å forsikre seg om reaksjonen går over til produktsiden. Fra resultatene der det ble benyttet CaO ble det beste utbyttet oppnådd ved bruk av blandingsforholdet 12:1 mellom metanol og olje. Et annet forsøk som oppnådde et godt utbytte var forsøk 6 i gruppen «factorial points», dette kan indikere at det er optimalt med en høy andel alkohol ved bruk av heterogen katalysator. Likevel kan man ikke konkludere med dette da det ble oppnådd gode resultater i underkant av 90% utbytte med mindre alkoholemengder. Selv ved et forhold på 3,96:1 ble det oppnådd et utbytte på 88%.

Ved å analysere resultatene fra forsøk med KOH som katalysator kan man se at det er relativt identiske resultater ved bruk av både høyt og lavt blandingsforhold mellom metanol og olje. Dette tilsier at blandingsforholdet har lite innvirkning på utbyttet til reaksjonen. Det er likevel blitt lagt merke til at

forsøk der det var mindre alkohol tilstede i reaksjonen var svært mye lettere å vaske, noe som vil være utslagsgivende dersom man velger å gå videre med homogen katalysator og er nødt til å implementere en vaskeprosess. Ved lavere blandingsforhold, som for eksempel forsøk 1 i gruppen «factorial points» trengte man ikke å vaske mer enn en gang. Det samme skjedde ved forsøk 1 i gruppen «axial points».

Selv om resultatene tilsier at molar forholdet ikke har mye å si, er dette en feil antagelse. Molarforhold er en svært viktig parameter, som har veldig mye å si for biodieselutbyttet. Ved å benytte et lavere alkohol til oljeforhold vil man redusere olje triglyseridene sin konversjon evnen til metyl estere, samtidig kan et for høyt molarforhold føre til lavere utbytte. Det gjelder derfor å finne et optimalt forhold. Siden transesterifikasjon reaksjonen er naturlig reversibel er det derfor nødvendig med en stor mengde alkohol for å dytte reaksjonen over mot produksiden. Etter et visst toppunkt, har det også vist seg at utbyttet faller (Verma & Sharma, 2016).

#### 5.3.4 Reaksjonstid

Reaksjonstid er en svært essensiell faktor ved produksjon av biodiesel, da det direkte påvirker hvor mye biodiesel man kan produsere per tid. Fra forsøkene er det svært lite som skiller utbyttet ved ulike reaksjonstid. Ved forsøkene «center points» brukes de eksakte samme parameterne som for forsøk 5 og 6 ved gruppen «axial points». Ved å se på utbyttene fra disse forsøkene kan man derfor anta at reaksjonstiden har lite innvirkning på utbyttet. Dette stemmer ikke helt med ulike artikler jeg har lest om reaksjonstidens innvirkning på utbyttet. Konversjonsraten skal øke med reaksjonstiden, etter hvert som konversjonen skjer vil man få mer og mer biodiesel, og konversjonsraten vil sakke av. (Meher et al., 2006)

### 5.4 Feilkilder

I denne delen vil det fortløpende bli gjennomgått feilkilder og andre innvirkende faktorer som ikke har blitt tatt med i betraktning av forsøkene. Siden det var så mange forsøk som ble utført har jeg valgt å ikke legge for mye vekt på feilkildenes innvirkning på resultatene.

#### 5.4.1 Utstyr

I denne masteroppgaven ble forsøkene begrenset noe av tilgangen på utstyr, da mye av utstyret som var ønsket ville vært for dyrt å anskaffe for en masteroppgave. Derfor ble det forenklet til å bruke enkle reaktorer, varmeplater og kondensatorer. Dessverre var varmeplatene noe defekte, og jeg hadde ikke mulighet til å kontrollere temperaturen samtidig som jeg benyttet kondensatoren. Siden det ikke var mulig, tok jeg flere vann tester med termometer for å sjekke at temperaturen holdt seg konstant, ved innstilling til 60 °C. Temperaturen holdt seg konstant ved vanntestene, men det ble likevel observert at temperaturen oversteg ved noen av forsøkene. Dette ble observert da all væsken begynte å koke kraftig, og jeg begynte etterhvert å kunne kjenne med hendene, noe anslagsvis, at temperaturen ikke

endret seg drastisk. Ved noen av forsøkene skjedde det motsatte, at varmen på platene plutselig stoppet opp og som følge av dette begynte temperaturen å synke.

Ved for høy temperatur har en blanding av kaliumhydroksid og metanol lett for å øke temperaturen til blandingen den tilsettes, og dermed føre til store fordampninger av metanol og uønskede gasser. Dette ble observert ved to av forsøkene. Da var jeg nødt til å vente til temperaturen sank og jeg kunne fortsette forsøket.

#### 5.4.2 Beregning av utbyttet

Ved beregning av utbyttet benyttet jeg vekten av biodiesel til å beregne hvor mange mol med FAME jeg hadde fått produsert. Dette var antageligvis ikke den beste måten å gjøre dette på. I stedet burde jeg ha veid andelen glyserol, da dette er en fase som er veldig lett å skille ut. Ved å veie glyserolandelen kunne man brukt den støkiometriske ligningen for å beregne utbyttet. Dette tror jeg ville vært en mer nøyaktig metode å beregne utbyttet på.

## 6. Konklusjon

Fra denne masteren er det ikke mulig å fastslå de optimale parameterne utenfor testområdet. I området jeg sjekket for kan man med stor sikkerhet konkludere med at det er blitt produsert biodiesel. De optimale forholdene ble funnet til å være:

- Ved bruk av kalsiumoksid som katalysator:
  - Konsentrasjon av katalysator, 1 vekt%.
  - Reaksjonstid, 45 minutter.
  - Metanol/olje molarforhold, 12:1.
  - Temperatur, 60°C.
- Ved bruk av kaliumhydroksid som katalysator:
  - Konsentrasjon av katalysator, 1 vekt%
  - Reaksjonstid, 45 minutter.
  - Metanol/olje molarforhold, 6:1.
  - Temperatur, 60°C.

Fra forsøkene ser det også ut til at parametere som blir funnet optimale for en katalysator, ikke kan videreføres som optimale for en annen katalysator av samme type.

### 6.2 Fremtidig arbeid

Etter dette forsøket der man kan klare å finne de optimale parameterne ved enkle forsøk, vil det være naturlig å gå videre. Da kan det være nyttig å se nærmere på kinetikken til reaksjonen ved enkelte katalysatorer. For å se nærmere på kinetikken vil man bruke de optimale parameterne og teste de gjentatte ganger og ta prøver ved ulike tidspunkter. Dersom man tar prøver for hvert femtende minutt eller hver halvtime kan man se hvordan utbyttet utvikler seg med tiden. Dermed kan man også se reaksjonstiden det er lønnsomt å produsere ved.

I denne masteroppgaven har det blitt nevnt immobilisering av katalysatorer. Dette er veldig interessant å se nærmere på da det er veldig mange ulike studier på immobilisering. Dersom man finner en metode for å immobilisere homogene katalysatorer på en billig måte vil dette være veldig bra for en bærekraftig prosess. Da vil man også ha mange flere katalysatorer å velge mellom dersom man ikke vil ha katalysator i produktet som man er nødt til å rense bort. I tillegg vil man redusere kostnader svært mye da man kan bruke en katalysator flere ganger.

Under diskusjon med en annen masterstudent som skriver om et småskala-anlegg, kom det frem en idé om å utvikle en mindre versjon av anlegget til bruk på lab. Oppskalering av prosess er en vanskelig prosess der man ofte ikke oppnår ønsket utfall. Derfor kan det være gunstig å ha et mindre, identisk

anlegg for å fjerne faktorer som kommer av ulik produksjonsmetode. Som et eksempel ble det brukt magnetrører i lab forsøkene, mens i produksjonsanlegget blir det brukt «packed-bed reactor».

I denne masteroppgaven ble det nevnt at det var ønskelig å bruke en olje som ikke brukes til matproduksjon, men forsøkene ble likevel utført med rapsolje. Derfor kan det være gunstig å få testet med en annen type olje som regnes som «ikke-spiselig».

Som nevnt i feilkildene, var det en del problemer med valg av utstyr. I stedet for vanlige reaktorer ville det vært nyttig å ha en «three-necked reactor» for å kunne kontrollere temperaturen bedre. I tillegg vil jeg anbefale å benytte en annen type varmeplate eller å gå over til oppvarming i vannbad, da slipper man store temperaturvekslinger. Ved å endre oppvarmingsmetode vil det være sikrere med tanke på bruk av metanol og eksempelvis kaliumhydroksid. Det ble brukt en 1000 ml reaktor i disse labforsøkene, dette førte til stort forbruk av olje, metanol og katalysator i forhold til hva som er nødvendig. Derfor ville jeg anbefalt å anskaffe en mindre reaktor.

## 7. Kilder

- Abdullah, S. H. Y. S. (2016). A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 70: 1040 - 1051. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008>.
- Argyle, M. D. & Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*, 5 (1): 145.
- Blanco, A. & Blanco, G. (2017). Chapter 8 - Enzymes. I: Blanco, A. & Blanco, G. (red.) *Medical Biochemistry*, s. 153-175: Academic Press.
- Cardoso, L. A. C. (2016). Improvement of *Sporobolomyces ruberrimus* carotenoids production by the use of raw glycerol. *Biosource Technology*, 200: 374-379. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.108>.
- Dahman, Y. (2017). Chapter 2 - Generic Methodologies for Characterization\*\*By Yaser Dahman, Caroline Halim, Oswaldo Matos, and Louisa Chan. I: Dahman, Y. (red.) *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers*, s. 19-45: Elsevier.
- Lele, A. D. (2017). Surrogates for Biodiesel: Review and Challenges. I: Agarwal, A. K., Agarwal, R. A., Gupta, T. & Gurjar, B. R. (red.) *Biofuels: Technology, Challenges and Prospects*, s. 177-199. Singapore: Springer Singapore.
- Leung, D. Y. C. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87 (4): 1083-1095. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>.
- Lindfield, G. R. & Penny, J. E. T. (2012). 8 - Optimization Methods. I: Lindfield, G. R. & Penny, J. E. T. (red.) *Numerical Methods (Third Edition)*, s. 371-432. Boston: Academic Press.
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. & Piao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87 (2): 216-221. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.013>.
- Meher, L. C., Vidya Sagar, D. & Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10 (3): 248-268. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>.
- Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A. & Jai-In, S. (2009). A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy*, 34 (4): 1145-1150. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.06.015>.
- Omberg, K. (2015). *Small-Scale biodiesel production based on a heterogeneous technology*. MSc.: NMBU.
- Patel, N. K. (2015). Biodiesel from Plant Oils. Tilgjengelig fra: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/transesterification>.



- Pedersen, B. (2018). *Katalysator*. Leksikon, S. N. (red.). SNL.
- Rashid, U. & Anwar, F. (2008). Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87 (3): 265-273. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.003>.
- Sciencedirect. (2016). *The transesterification of triglyserides*. Sciencedirect.
- SNL. (2018). *Kalsinering*. 20.ferbruar utg. Leksikon, S. N. (red.). SNL.
- Swiegers, G. F. (2008). Heterogeneous, Homogeneous, and Enzymatic Catalysis. A Shared Terminology and Conceptual Platform. The Alternative of Time-Dependence in Catalysis. I: *Mechanical Catalysis*.
- Veillette, M. (2017). Esterification of free fatty acids with methanol to biodiesel using heterogeneous catalysts: From model acid oil to microalgae lipids. *Chemical Engineering Journal*, 308: 101-109. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.061>.
- Verma, P. & Sharma, M. P. (2016). Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62: 1063-1071. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>.
- Viola, E. (2012). Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 179 (1): 185-190. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.050>.

# Lab manual for biodiesel production

### Introduction

The purpose of this lab is to determine if a catalyst is viable for biodiesel production. It will be evaluated up against other catalyst under the same test parameters. The biodiesel will be produced with transesterification with methanol. The catalyst we are testing will be both heterogeneous and homogeneous. In this lab we can also easily change parameters to optimize our reaction.

### Materials

- ~210 g Oil
- Methanol to oil molar ratio (6:1 - 12:1)
- Catalysts, different wt%. (1- 3%)

### Equipment

- Hot stirrer plates, with magnets.
- Condensers
- Thermometres
- 2 reactors
- Erlenmeyerflasks
- Beakers different sizes
- Pipettes
- Testtubes
- Timer
- Weightbalance
- Mask for safety when working with methanol, since methanol is very volatile. Whenever using a setup with high risk of evaporating methanol.
- Gloves

**Method:**

1. Measure out 210 grams of oil, register the actual value into a table. Calculate how much catalyst and methanol you will need according to your choice of parameters. Also measure about 50 grams of glassbeads.
2. Preheat a mixture of methanol and the catalyst to 60 °C with a condenser. Moreover, heat a separate reactor with oil to the same temperature. Let the oil hold a temperature of 60 °C for 30 minutes, to remove impurities and excess water.
3. Add methanol-catalyst mixture into the oil gradually. Let it reach 60 °C. Start the timer and let it react for the given time.
4. After it has run the given time, pour the mixture over to a separating funnel and let the samples settle overnight.
5. Purifying:
  - a. Homogeneous, titrate the glycerol. Hot water washing with distilled water until the water is clear, it might happen after 1-6 times.
  - b. Heterogeneous, pour the mixture in separating funnels without the glassbeads. Let it settle, remove the glycerol and the catalyst. Transfer to the sampleflasks.
6. Run the samples through a GC for Methyl ether and fatty acid profile, if possible mono and di-glycerides.
7. Register the yield of the purified biodiesel and compare the data with the other catalysts tested at the same parameters.

## Vedlegg – Appendix II

| Variable                           | Symbol | Levels  |
|------------------------------------|--------|---|
|                                    |        | $-\alpha$ (-1.68)    -1    0    +1 $+\alpha$ (1.68) |
| Methanol to oil molar ratio (wt %) | M      | 3.96    6:1    9:1    12:1    14.04                 |
| Catalyst concentration (wt %)      | C      | 0.32    1    2    3    3.68                         |
| Transesterification time (minutes) | T      | 19.5    45    82.5    120    145.5                  |

|  | <i>Coded value factor</i> |                     |                     | <i>Actual value factor</i> |                    |                     |
|--|---------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|--------------------|---------------------|
|  | <i>M</i>                  | <i>C</i>            | <i>T</i>            | <i>M</i>                   | <i>C</i>           | <i>T</i>            |
| <b><i>Factorial Points (2<sup>k</sup>)</i></b> | <b><i>-1</i></b>          | <b><i>-1</i></b>    | <b><i>-1</i></b>    | <b><i>6:1</i></b>          | <b><i>1</i></b>    | <b><i>45</i></b>    |
|  | <b><i>+1</i></b>          | <b><i>-1</i></b>    | <b><i>-1</i></b>    | <b><i>12:1</i></b>         | <b><i>1</i></b>    | <b><i>45</i></b>    |
|  | <b><i>-1</i></b>          | <b><i>1</i></b>     | <b><i>-1</i></b>    | <b><i>6:1</i></b>          | <b><i>3</i></b>    | <b><i>45</i></b>    |
|  | <b><i>+1</i></b>          | <b><i>1</i></b>     | <b><i>-1</i></b>    | <b><i>12:1</i></b>         | <b><i>3</i></b>    | <b><i>45</i></b>    |
|  | <b><i>-1</i></b>          | <b><i>-1</i></b>    | <b><i>1</i></b>     | <b><i>6:1</i></b>          | <b><i>1</i></b>    | <b><i>120</i></b>   |
|  | <b><i>+1</i></b>          | <b><i>-1</i></b>    | <b><i>1</i></b>     | <b><i>12:1</i></b>         | <b><i>1</i></b>    | <b><i>120</i></b>   |
|  | <b><i>-1</i></b>          | <b><i>1</i></b>     | <b><i>1</i></b>     | <b><i>6:1</i></b>          | <b><i>3</i></b>    | <b><i>120</i></b>   |
|  | <b><i>+1</i></b>          | <b><i>1</i></b>     | <b><i>1</i></b>     | <b><i>12:1</i></b>         | <b><i>3</i></b>    | <b><i>120</i></b>   |
| <b><i>Center Points (C<sub>v</sub>)</i></b>    | <b><i>0</i></b>           | <b><i>0</i></b>     | <b><i>0</i></b>     | <b><i>9:1</i></b>          | <b><i>2</i></b>    | <b><i>82.5</i></b>  |
|  | <b><i>0</i></b>           | <b><i>0</i></b>     | <b><i>0</i></b>     | <b><i>9:1</i></b>          | <b><i>2</i></b>    | <b><i>82.5</i></b>  |
|  | <b><i>0</i></b>           | <b><i>0</i></b>     | <b><i>0</i></b>     | <b><i>9:1</i></b>          | <b><i>2</i></b>    | <b><i>82.5</i></b>  |
|  | <b><i>0</i></b>           | <b><i>0</i></b>     | <b><i>0</i></b>     | <b><i>9:1</i></b>          | <b><i>2</i></b>    | <b><i>82.5</i></b>  |
|  | <b><i>0</i></b>           | <b><i>0</i></b>     | <b><i>0</i></b>     | <b><i>9:1</i></b>          | <b><i>2</i></b>    | <b><i>82.5</i></b>  |
|  | <b><i>0</i></b>           | <b><i>0</i></b>     | <b><i>0</i></b>     | <b><i>9:1</i></b>          | <b><i>2</i></b>    | <b><i>82.5</i></b>  |
| <b><i>Axial Points (2k)</i></b>                | <b><i>-1.68</i></b>       | <b><i>0</i></b>     | <b><i>0</i></b>     | <b><i>3.96</i></b>         | <b><i>2</i></b>    | <b><i>82.5</i></b>  |
|  | <b><i>+1.68</i></b>       | <b><i>0</i></b>     | <b><i>0</i></b>     | <b><i>14.04</i></b>        | <b><i>2</i></b>    | <b><i>82.5</i></b>  |
|  | <b><i>0</i></b>           | <b><i>-1.68</i></b> | <b><i>0</i></b>     | <b><i>9:1</i></b>          | <b><i>0.32</i></b> | <b><i>82.5</i></b>  |
|  | <b><i>0</i></b>           | <b><i>+1.68</i></b> | <b><i>0</i></b>     | <b><i>9:1</i></b>          | <b><i>3.68</i></b> | <b><i>82.5</i></b>  |
|  | <b><i>0</i></b>           | <b><i>0</i></b>     | <b><i>-1.68</i></b> | <b><i>9:1</i></b>          | <b><i>2</i></b>    | <b><i>19.5</i></b>  |
|  | <b><i>0</i></b>           | <b><i>0</i></b>     | <b><i>+1.68</i></b> | <b><i>9:1</i></b>          | <b><i>2</i></b>    | <b><i>145.5</i></b> |

# Vedlegg – Appendix III, 1 av 2

Tabell 2: Parameterne brukt for CaO

| Amount of oil: 210 g Rapeseed oil |             |                     |       | Molar weight Rapeseed:<br>Molar weight methanol: | 974,51 [g/mol]<br>32,04 [g/mol] | Molar weight Biodiesel<br>1023,15 [g/mol] |            |                      |
|-----------------------------------|-------------|---------------------|-------|--|---------------------------------|---|------------|----------------------|
| Run number:                       | Molar ratio | Weight Rapeseed [g] | Ratio | Methanol [g]                                     | Catalyst concentration [wt%]:   | Weight Catalyst [g]                       | Time [min] | Weight Glasbeads [g] |
| 1                                 | 6:1         | 210,4810            | 6     | 41,5100  | 1 %                             | 2,0994                                    | 45         | 50,2949              |
| 2                                 | 12:1        | 210,8772            | 12    | 83,2315  | 1 %                             | 2,1096                                    | 45         | 50,4177              |
| 3                                 | 6:1         | 210,6050            | 6     | 41,5377  | 3 %                             | 6,3373                                    | 45         | 50,0771              |
| 4                                 | 12:1        | 210,0957            | 12    | 82,8905  | 3 %                             | 6,3086                                    | 45         | 50,0706              |
| 5                                 | 6:1         | 210,1904            | 6     | 41,4880  | 1 %                             | 2,1071                                    | 120        | 50,2086              |
| 6                                 | 12:1        | 210,1013            | 12    | 82,9133  | 1 %                             | 2,1150                                    | 120        | 50,5656              |
| 7                                 | 6:1         | 210,2578            | 6     | 41,4768  | 3 %                             | 6,3155                                    | 120        | 50,759               |
| 8                                 | 12:1        | 210,5273            | 12    | 83,0636  | 3 %                             | 6,3176                                    | 120        | 50,2109              |
| Run number:                       | Molar ratio | Weight Rapeseed [g] | Ratio | Methanol [g]                                     | Catalyst concentration [wt%]:   | Weight Catalyst [g]                       | Time [min] | Weight Glasbeads [g] |
| 1                                 | 9:1         | 210,4254            | 9     | 62,2670  | 2 %                             | 4,2069                                    | 82.5       | 50,4808              |
| 2                                 | 9:1         | 210,6488            | 9     | 62,3592  | 2 %                             | 4,2126                                    | 82.5       | 50,1558              |
| 3                                 | 9:1         | 210,6112            | 9     | 62,3365  | 2 %                             | 4,2309                                    | 82.5       | 50,3807              |
| 4                                 | 9:1         | 210,4214            | 9     | 62,2810  | 2 %                             | 4,2073                                    | 82.5       | 50,1682              |
| 5                                 | 9:1         | 210,5420            | 9     | 62,3010  | 2 %                             | 4,2372                                    | 82.5       | 49,994               |
| 6                                 | 9:1         | 210,2859            | 9     | 62,2230  | 2 %                             | 4,2019                                    | 82.5       | 50,967               |
| Run number:                       | Molar ratio | Weight Rapeseed [g] | Ratio | Methanol [g]                                     | Catalyst concentration [wt%]:   | Weight Catalyst [g]                       | Time [min] | Weight Glasbeads [g] |
| 1                                 | 3,96:1      | 210,2506            | 3,96  | 27,3740  | 2 %                             | 4,2050                                    | 82.5       | 50,2086              |
| 2                                 | 14,04:1     | 210,2654            | 14    | 97,0602  | 2 %                             | 4,2080                                    | 82.5       | 50,5656              |
| 3                                 | 9:1         | 210,6831            | 9     | 62,3605  | 0,32 %                          | 0,6775                                    | 82.5       | 50,3592              |
| 4                                 | 9:1         | 210,0902            | 9     | 62,1850  | 3,68 %                          | 7,7509                                    | 82.5       | 50,0663              |
| 5                                 | 9:1         | 210,2843            | 9     | 62,2237  | 2 %                             | 4,2057                                    | 19.5       | 50,0695              |
| 6                                 | 9:1         | 210,2629            | 9     | 62,2050  | 2 %                             | 4,2078                                    | 145.5      | 50,0185              |

## Vedlegg – Appendix III, 2 av 2

Tabell 3: Resultater ved bruk av CaO som katalysator.

| Axial Points |              | Center points     |          | Factorial Points |         |       |   |
|--------------|--------------|-------------------|----------|------------------|---------|-------|---|
| Run number:  | Flask Weight | Flask + Biodiesel | Weight B | Mol biodiesel    | Mol oil | Yield | Comments  |
| 1            | 28,986       | 204,4             | 175,414  | 0,171            | 0,216   | 0,794 |   |
| 2            | 28,923       | 237,7             | 208,777  | 0,204            | 0,216   | 0,943 |   |
| 3            | 28,8332      | 171,5             | 142,6668 | 0,139            | 0,216   | 0,645 |   |
| 4            | 29,0779      | 231               | 201,9221 | 0,197            | 0,216   | 0,915 | Ikke veldig mye ren biodiesel   |
| 5            | 28,915       | 192,5             | 163,585  | 0,160            | 0,216   | 0,741 | Lite ren biodiesel, veldig mye triglyserider/di-/mono                             |
| 6            | 28,976       | 236,1             | 207,124  | 0,202            | 0,216   | 0,939 | liten mengde med glyserol og katalysator i bunnen ved veiling                     |
| 7            | 28,9106      | 217,2             | 188,2894 | 0,184            | 0,216   | 0,853 |   |
| 8            | 29,198       | 217,2             | 188,002  | 0,184            | 0,216   | 0,851 | Mer farge egentlig, vanskelig å kvitte seg med glyserol og katalysator            |
| Run number:  | Flask Weight | Flask + Biodiesel | Weight B | Mol biodiesel    | Mol oil | Yield | Comments  |
| 1            | 28,7886      | 191,7             | 162,9114 | 0,159            | 0,216   | 0,737 | Litt katalysator i bunnen av flasken  |
| 2            | 28,8357      | 220,3             | 191,4643 | 0,187            | 0,216   | 0,866 | Litt katalysator i bunnen av flasken  |
| 3            | 28,9185      | 215,4             | 186,4815 | 0,182            | 0,216   | 0,843 | Litt katalysator og glyserol i bunnen av flasken                                  |
| 4            | 29,0504      | 174,3             | 145,2496 | 0,142            | 0,216   | 0,657 | Lite FAME, antakeligvis en feil i dette forsøket. Kanskje litt for lav temperatur |
| 5            | 28,9645      | 224               | 195,0355 | 0,191            | 0,216   | 0,882 |   |
| 6            | 28,8339      | 224,4             | 195,5661 | 0,191            | 0,216   | 0,886 | Litt katalysator i bunnen av flasken  |
| Run number:  | Flask Weight | Flask + Biodiesel | Weight B | Mol biodiesel    | Mol oil | Yield | Comments  |
| 1            | 29,0065      | 223,5             | 194,4935 | 0,190            | 0,216   | 0,881 | Litt katalysator i bunnen av flasken  |
| 2            | 28,9357      | 223,1             | 194,1643 | 0,190            | 0,216   | 0,880 | Veldig mye glyserol i bunnen.   |
| 3            | 28,985       | 255,5             | 226,515  | 0,221            | 0,216   | 1,024 | Veldig lite ren FAME, ugyldig resultat utbyttet er høyere enn 1                   |
| 4            | 28,9233      | 215               | 186,0767 | 0,182            | 0,216   | 0,844 |   |
| 5            | 28,8976      | 228,7             | 199,8024 | 0,195            | 0,216   | 0,905 | Litt glyserol i bunnen, ikke helt ren   |
| 6            | 28,6784      | 226,3             | 197,6216 | 0,193            | 0,216   | 0,895 |   |

## Vedlegg – Appendix IV, 1 av 2

Tabell 4: Parameterne brukt med KOH som katalysator.

| Amount of oil: | 210 g Rapeseed | Molar weight Rapeseed: | 974,51 [g/mol] | Molar weight | 1023,15 [g/mol]              |
|----------------|----------------|------------------------|----------------|--------------|------------------------------|
|                |                | Molar weight methanol: | 32,04 [g/mol]  |              |                              |
| Run number:    | Molar ratio    | Weight Rapeseed[g]     | Ratio          | Methanol[g]  | Catalyst concentration[wt%]: |
| 1              | 6:1            | 210,5543               | 6              | 41,5582      | Mengde katalysator[g]        |
| 2              | 12:1           | 210,3097               | 12             | 82,9970      | Tid[min]                     |
| 3              | 6:1            | 210,3756               | 6              | 41,5057      | 2,0913                       |
| 4              | 12:1           | 210,0975               | 12             | 82,9015      | 2,0948                       |
| 5              | 6:1            | 210,5347               | 6              | 41,5766      | 6,3487                       |
| 6              | 12:1           | 210,1201               | 12             | 82,9321      | 6,2687                       |
| 7              | 6:1            | 210,2326               | 6              | 41,5200      | 2,0950                       |
| 8              | 12:1           | 210,5852               | 12             | 83,1038      | 2,1400                       |
| Run number:    | Molar ratio    | Weight Rapeseed[g]     | Ratio          | Methanol[g]  | Catalyst concentration[wt%]: |
| 1              | 9:1            | 210,0949               | 9              | 62,1676      | Mengde katalysator[g]        |
| 2              | 9:1            | 210,3527               | 9              | 62,2439      | Tid[min]                     |
| 3              | 9:1            | 210,5136               | 9              | 62,2566      | 4,2019                       |
| 4              | 9:1            | 210,5602               | 9              | 62,2705      | 4,2071                       |
| 5              | 9:1            | 210,4175               | 9              | 62,2800      | 4,2077                       |
| 6              | 9:1            | 210,0832               | 9              | 62,1627      | 4,2509                       |
| Run number:    | Molar ratio    | Weight Rapeseed[g]     | Ratio          | Methanol[g]  | Catalyst concentration[wt%]: |
| 1              | 3,96:1         | 210,0199               | 3,96           | 27,3524      | Mengde katalysator[g]        |
| 2              | 14,04:1        | 210,5682               | 14,04          | 97,4106      | Tid[min]                     |
| 3              | 9:1            | 210,3156               | 9              | 62,2802      | 4,2390                       |
| 4              | 9:1            | 210,2252               | 9              | 62,2013      | 4,2255                       |
| 5              | 9:1            | 210,3404               | 9              | 62,2405      | 0,6575                       |
| 6              | 9:1            | 210,4937               | 9              | 62,2830      | 7,7249                       |
|                |                |                        |                |              | 4,2452                       |
|                |                |                        |                |              | 4,2007                       |
|                |                |                        |                |              | 145,5                        |

## Vedlegg – Appendix IV, 2 av 2

Tabell 5: Resultater ved bruk av KOH som katalysator.

|             | Factorial Points |                   | Center points |               | Axial Points |       |  |
|-------------|------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------|-------|--|
| Run number: | Flask Weight     | Flask + biodiesel | Biodiesel     | Mol biodiesel | Mol Oil      | Yield | Kommentarer  |
| 1           | 28,854           | 234,4             | 205,546       | 0,200895274   | 0,216061713  | 0,930 | Kommentarer  |
| 2           | 28,9079          | 241,8             | 212,8921      | 0,20807516    | 0,215810715  | 0,964 | Lettt å vaske, da det var lite                                     |
| 3           | 28,7381          | 132,1             | 103,3619      | 0,101023213   | 0,215878339  | 0,468 | Tidkrevende å vaske. Antakeligvis på grunn av høy methanolprosent. |
| 4           | 28,7221          | 141,8             | 113,0779      | 0,110519376   | 0,215592965  | 0,513 |  |
| 5           | 29,0072          | 218,9             | 189,8928      | 0,185596247   | 0,2160416    | 0,859 |  |
| 6           | 28,9175          | 231,4             | 202,4825      | 0,19790109    | 0,215616156  | 0,918 |  |
| 7           | 28,8190          |                   | -28,819       |               |              |       | For høy prosent katalysator, fikk ingen separasjon                 |
| 8           | 28,6290          |                   | -28,629       |               |              |       | For høy prosent katalysator, fikk ingen separasjon                 |
| Run number: | Flask Weight     | Flask + biodiesel | Biodiesel     | Mol biodiesel | Mol Oil      | Yield | Kommentarer  |
| 1           | 28,8394          | 217,2             | 188,3606      | 0,184098715   | 0,215590297  | 0,854 |  |
| 2           | 28,8750          | 210,1             | 181,225       | 0,177124566   | 0,21585484   | 0,821 |  |
| 3           | 28,7532          | 167,3             | 138,5468      | 0,135412012   | 0,216019948  | 0,627 |  |
| 4           | 28,9010          | 189,6             | 160,699       | 0,157062992   | 0,216067767  | 0,727 |  |
| 5           | 28,8755          | 197               | 168,1245      | 0,164320481   | 0,215921335  | 0,761 |  |
| 6           | 28,9194          | 196,1             | 167,1806      | 0,163397938   | 0,215578291  | 0,758 |  |
| Run number: | Flask Weight     | Flask + biodiesel | Biodiesel     | Mol biodiesel | Mol Oil      | Yield | Kommentarer  |
| 1           | 29,0533          | 184,4             | 155,3467      | 0,151831794   | 0,215513335  | 0,705 | Kommentarer  |
| 2           | 28,9692          | 187,4             | 158,4308      | 0,154846112   | 0,216075977  | 0,717 | Veldig lett å vaske  |
| 3           | 28,8601          | 249,8             | 220,9399      | 0,215940869   | 0,215816769  | 1,001 | Ugyldig, resultat, men   |
| 4           | 28,9578          |                   | -28,9578      |               |              |       |  |
| 5           | 28,9311          | 213,5             | 184,5689      | 0,180392807   | 0,215842218  | 0,836 | For høy prosent katalysator, fikk ingen separasjon                 |
| 6           | 28,9364          | 193,9             | 164,9636      | 0,1612311     | 0,215999528  | 0,746 |  |



## Vedlegg – Appendix V

Lab: Bestemmelse av de beste parameterne for heterogene og homogene katalysatorer

Snorre N. Galaaen

Dato:08.02.2019 – 28.02.2019

### 1. Introduksjon

I dette forsøket skal det utforskes hvilke katalysatorer som egner seg best til transesterifikasjon ved et småskala anlegg på NMBU. Dette skal først sjekkes ved labforsøk. I tillegg skal jeg bestemme hvilke parametere som gir best utbytte. Det skal sjekkes for både heterogene og homogene katalysatorer.

Fra ulike lignende forsøk har jeg funnet parameterområdet som jeg antar er optimalt for transesterifikasjon og skal kjøre tester for.

Siden dette labforsøket ble utført som en del av masteroppgave vil lab rapporten være veldig generell og teorien vil bli forklart i best i selve oppgaven.

### 2. Teori og metoder

For å bestemme de optimale forholdene ble det brukt en RSM-metode, for å minimere antall forsøk som var nødvendig, for å bestemme de optimale forholdene. Forsøkene ble utført etter samme protokoll, og med samme utstyr. Alle parametere ble ført i et excel-ark(Appendix III og Appendix IV)

For å bestemme utbytte for eksperimentene blir dette gjort ved vekt og beregnet hvor mange mol med biodiesel som er blitt dannet. Utbyttet kan man beregne da med likning (2.1)

Ved disse forsøkene ble det også brukt glasskuler, dette er bare brukt ved heterogen katalysator, dette ble valgt på grunn av reaktorstørrelsen og væskemengden. Det var kun tilgjengelig reaktor ved størrelse 1000 ml og det var ønskelig å ikke bruke alt for mye væske da det skulle til sammen kjøres 20 forsøk med kun CaO og 20 med KOH. Glasskuler kan også øke reaksjonsoverflaten slik at metanolen og oljen reagerer raskere med hverandre. Det er ikke nødvendig å bruke glasskuler med KOH som katalysator, dette kommer av at dette er en homogen katalysator

#### *Beregning av andel metanol*

For å beregne hvor mye metanol som skulle benyttes til hvert eneste forsøk, ble dette gjort ved de bestemte molforholdene som er vist i (Appendix III og Appendix IV) da er vekten metanol gitt ved

$$m_{metanol} = \frac{m_{olje}}{M_{olje}} \times molforhold \times M_{metanol}$$

der  $m_{olje}$  er vekten av oljen som brukes under forsøket,  $M_{olje}$  er molarmassen til olje, *molforhold* er forholdet som benyttes under det forsøket og  $M_{metanol}$  er molarmassen til metanol.

Som man ser i tabellen(Appendix III og Appendix IV) testes det for ulike vektprosent av katalysator, det er viktig å forstå at det er vektprosent av massen til olje, og ikke summen av massen til olje og metanol.

Mengden av olje som blir benyttet i disse forsøkene har jeg bare fastsatt til omtrentlig 210 gram, dette ble satt etter testforsøk. Ved volumet tilsvarende 210 gram olje, oppsto det litt væskesprut på veggene og man hadde til enhver tid gode blandingsforhold

Etter forsøkene blir prøvene helt over til skilletrakter for å skille fasene fra hverandre(glyserol, katalysator og FAME). Jeg skal så fjerne glyserol og katalysator, da vil det som er igjen være FAME, triglyserider, diglyserider og monoglyserider.

For å verifisere prøvene benyttes det seg av spektroskopi, forklaring på spektroskopi finnes i teorikapittelet i masteroppgaven, kapittel 2.3.1.





**Norges miljø- og biovitenskapelige universitet**  
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet  
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003  
NO-1432 Ås  
Norway