การผลิตเมทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันจากปาล์มในเมทานอลวิกฤติยิ่งยวด

นางสาวดวงกมล อยู่เจริญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PRODUCTION OF METHYL ESTERS FROM PALM FATTY ACIDS IN SUPERCRITICAL METHANOL

Miss Duangkamol Yujaroen

A Thesis submitted in Partial fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Depatment of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2006
Copyright of Chulalongkorn University

490645

Thesis Title	PRODUCTION OF METHYL ESTERS FROM PALM FATTY ACIDS IN SUPERCRITICAL METHANOL
By	Miss Duangkamol Yujaroen
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Artiwan Shotipruk, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Associate Professor Seerong Prichanont, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Artiwan Shotipruk, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Muenduen Phisalaphong, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Catteleeya Pattamaporm, Ph.D.)

ดวงกมล อยู่เจริญ : การผลิตเมทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันจากปาล์มในเมทานอลวิกฤติยิ่งยวด (PRODUCTION OF METHYL ESTERS FROM PALM FATTY ACIDS IN SUPERCRITICAL METHANOL) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. อาทิวรรณ โชติพฤกษ์, 72 หน้า

วิธีโดยทั่วไปในการผลิตเมทิลเอสเทอร์(ไบโอดีเซล)ด้วยการตัวเร่งปฏิกิริยากรดหรือเบสนั้นส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสภาพเป็นกรดหรือเบส ทำให้ต้องมีขั้นตอนที่ล้างผลิตภัณฑ์ที่ยุ่งยากและก่อให้เกิดมลภาวะน้ำเสีย งานวิจัยนี้จึงพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะวิกฤตยิ่งยวดเมทานอล เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและลดข้อเสียของวิธีเดิม โดยมีสารตั้งต้นเป็นกรดไขมัน สาเหตุที่ใช้กรดไขมันเป็นสารตั้งต้นเนื่องจากมีราคาถูก เป็นผลพลอยได้จากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม โดยทำการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเมทิลเอสเทอร์ในถังปฏิกรณ์แบบกะด้วยสภาวะต่างๆ ดังนี้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 250- 300 องศาเซลเซียส สัดส่วนโดยโมลของระหว่างไขมันและเมทานอล 1:1 ถึง 1:12 และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วง 10-80 นาที จากผลการทดลองแสดงให้เห็นได้ว่าสัดส่วนโดยโมลระหว่างกรดไขมันและเมทานอลที่ดีที่สุดคือ 1:6 โดยเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ 30 นาทีและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดเมทิลเอสเทอร์สูงสุดคือ 300 องศาเซลเซียสโดยได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ 94 %

กรณีศึกษาผลกระทบของน้ำที่มีผลต่อการเกิดเมทิลเอสเตอร์โดยมีน้ำปะปนไปกับสารตั้งต้นระหว่าง 0-30 % (ปริมาตรโดยปริมาตรกรดไขมัน) ในสภาวะวิกฤติยิ่งยวดของเมทานอลพบว่าน้ำที่ปะปนไปนั้นสามารถลดการเกิดเมทิลเอสเทอร์ลงได้ ซึ่งการลดลงของการเกิดเมทิลเอสเทอร์นั้น เนื่องมาจากน้ำได้เข้าไปมีบทบาทในการไฮโดรไลซีสเมทิลเอสเทอร์ ดังนั้นจึงศึกษาการไฮโดรไลซีสของเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งพบว่าน้ำสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโรไลซีสเมทิลเอสเทอร์และลดการเกิดเมทิลเอสเทอร์ให้ลดลง และเมื่อเปรียบในกรณีของการไฮโรไลซีสโดยมีเมทานอลเข้าร่วมในปฏิกิริยาพบว่าการเกิดไฮโรไลซีสนั้นจะลดต่ำลง ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่มีเมทานอลเข้าไปร่วมในปฏิกิริยานั้นน่าจะไปลดความสามารถที่น้ำจะไฮโดรไลซีส

กรณีเปรียบเทียบผลการทดลองสภาวะในการเกิดเมทิลเอสเทอร์ในสภาวะเมทานอลวิกฤติยิ่งยวดด้วยการใช้กรดไขมันปาล์มและน้ำมันปาล์มนั้นพบว่าการใช้กรดไขมันนั้นสามารถลดสัดส่วนโดยโมล อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยายาให้ดีได้กว่าเดิม และเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบใช้กรดพบว่าการใช้กรดไขมันในสภาวะวิกฤติยิ่งยวดสามารถได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ที่สูงมากกว่าและมีกระบวนการที่ง่ายกว่าเนื่องจากไม่ต้องผ่านกระบวนการทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นกลาง.

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....ดวงกมล อยู่เจริญ.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อาทิวรรณ โชติพฤกษ์.....

ปีการศึกษา.....2549.....

4870295121 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD : METHYL ESTER / PALM FATTY ACID / SUPERCRITICAL METHANOL / TRANSESTERIFICATION / ESTERIFICATION / ACID CATALYST / BASE CATALYST

DUANGKAMOL YUJAROEN : PRODUCTION OF METHYL ESTER FROM PALM FATTY ACIDS IN SUPERCRITICAL METHANOL. THESIS ADVISOR : ASST. PROF.ARTIWAN SHOTIPRUK, Ph.D., 72 pp.

This study investigated the biodiesel production via a noncatalytic esterification reaction in supercritical methanol. The palm oil fatty acids were chosen as the raw material because of its availability as a low cost byproduct of palm oil industry. The variables affecting the methyl ester (biodiesel) conversion were investigated, which included molar ratio of fatty acids and methanol (1:1 to 1: 12), reaction temperature (250 and 300°C) and reaction time (from 10 to 80 min). The results from this study showed that esterification of palm oil fatty acids in supercritical methanol gave the high conversion of 94 % and was obtained at the molar ratio 1:6 (fatty acids: methanol) and at 300 °C after 30 min. Furthermore, water whose content in fatty acid between 0-30 %v/v was found to lower the percent yield of methyl ester by hydrolyzing methyl ester back to fatty acids, and the degree of hydrolysis increased as water content and reaction time increased. When compare the result of methyl ester yield obtained from methyl esterification of fatty acids in with methyl transesterification of purified oil, the result shows that the esterification of palm fatty acids requires lower operating conditions (Molar ratio and Time). When compared with conventional acid catalyzed process, supercritical methyl esterification of fatty acids required shorter reaction time and no neutralization process was needed.

Department.....Chemical Engineering.....Student's signature.....
Field of study..Chemical Engineering.....Advisor's signature.....
Academic year.....2006.....

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my advisor Asst. Prof. Artiwan Shotipruk for her encouragement, support, and guidance provided throughout the two year course of my thesis work.

Special thanks to all my thesis committee: Asst. Prof. Seeroong Prichanont, Asst. Prof. Muenduen Phisalaphong, and Asst. Prof. Cattaleeya Pattamaprom, as well as Prof. Motonobu Goto (Kumamoto University, Japan) and Assoc. Prof. Mitsuru Sasaki (Kumamoto Unviersity, Japan) for their most invaluable suggestion.

I would like to thank to Mr.Kijchai Kanjanapaparkul for assistance in setup instrument for my work. Burapha munkong Industry Public Company Limited supply palm fatty acids sample used in this study.

Financial supports from the 90th anniversary of chulalongkorn university Fund (Ratchadphiseksomphot Endowment Fund) is also acknowledged.

Finally, I would like to express the highest gratitude to my parents, my sister, and all of my friends for their help, their unfailing understanding and affectionate encouragements

CONTENTS

Page

ABSTRACT IN THAI..... iv

ABSTRACT IN ENGLISH..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

TABLE OF CONTENS..... vii

LIST OF TABLES..... ix

LIST OF FIGURES..... x

CHAPTER I INTRODUCTION

1.1 Motivation..... 1

1.2 Objective..... 2

1.3 Working Scope..... 3

1.4 Expected Benefits..... 3

CHAPTER II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW

2.1 Bio-oil and biodiesel..... 4

2.1.1 Bio-oil..... 4

2.2.1.1 Direct use and blending..... 4

2.2.1.2 Microemulsion..... 5

2.2.1.3 Thermal cracking 5

2.1.2 Biodiesel..... 6

2.2. Transesterification..... 6

2.2.1 Catalytic transesterification method..... 7

2.2.2 Supercritical Methanol..... 11

2.3 Production of biodiesel from fatty acids..... 11

2.3.1 Fatty acids..... 11

2.3.2 Esterification of fatty acids..... 17

2.4 Factors affecting biodiesel production

2.4.1 Ratio of alcohol to oil..... 17

2.4.2 Reaction temperature..... 18

2.4.3 Reaction time..... 18

2.4.4 Using organic co-solvent..... 18

Page

2.4.5 Purify reactant.....19
2.4.6 Catalyst type and concentration.....19
2.4.7 Presence of water.....19

2.5 Fuel properties of vegetable biodiesel.....20
2.5.1 Kinematic Viscosity.....20
2.5.2 Density.....21
2.5.3 Cetane number.....21
2.5.4 Could point and pour point 21
2.5.5 Flash point.....22
2.6 Literature review.....22

CHAPTER III MATERIAL AND METHOD

3.1 Chemicals 31
3.2 Experimental.....31
3.2.1 Supercritical methanol esterification reaction in batch reactor.....31
3.2.2 Conventional method esterification in batch reactor.....33
3.2.2 Effect of water on conversion of methyl ester in Esterification of palm fatty acid.....34
3.3 Methyl ester analysis.....35

CHAPTER IV AND DISSCUSSION

4.1 Supercritical esterification in batch reactor.....36
4.1.1 Effect of temperature reaction on methyl ester.....36
4.1.2 Effect of molar ration of palm fatty acids to methanol.....37
4.1.3 Effect of time reaction on methyl ester.....40

Page

4.2 Effect of water on yield of methyl esterification product..41
4.2.1 Effect of water content in fatty acid on yield methyl ester.....41
4.2.2 Hydrolysis of methyl ester 43
4.2.3 Hydrolysis of methyl ester in presence of methanol.....44
4.3 Comparison of supercritical methyl esterification with supercritical transesterification and conventional acid catalyzed process..... 45
4.3.1 Compare the with Supercritical transterification.....45
4.3.2 Compare with acid catalyzed esterification.....47

CHAPTER V CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS
5.1 Conclusions.....48
5.2 Recommendations.....48
REFERENCES.....50
APPENDICES.....53
APPENDIX A Experimental and Data Analysis.....54
APPENDIX B Calculation of molecular weight of palm fatty acids.....58
APPENDIX C Critical Point of Palm fatty acids and Methanol.....64
VITA.....72

LIST OF TABLE

Page

Table 2.1: Common saturate and unsaturated of fatty acid.....12

Table 2.2: Composition of fatty acid from palm oil.....13

Table 2.3: Property of fatty acid from palm oil.....16

Table 2.4: Studies in production of biodiesel by alkali or acid catalyzed process.....27

Table 2.5: Studies in production of biodiesel in supercritical alcohol process.....29

Table 4.1: The critical properties of fatty acids from palm oil and methanol at various compositions.....39

Table 4.2: The reproduce esterification for methyl ester product.....45

Table 4.3: Comparison of the quantity of methanol require to produce biodiesel.....47

Table 4.4: Effect of reaction time on methyl ester produced by acid catalyzed esterification of palm fatty acids.....47

LIST OF FIGURES

Page

Figure 2.1: Transesterification of triglycerides.....7
Figure 2.2: Mechanism of the acid catalyzed transesterification of vegetable oil.....8
Figure 2.3: Mechanism of the base- catalyzed transesterification of vegetable oil.....9
Figure 2.4: Saponification of the produced fatty acid alkyl esters.....10
Figure 2.5: Structure of palmitic acid.....13
Figure 2.6: Structure of Stearic acid.....13
Figure 2.7: Structure of Oleic acid.....13
Figure 2.8: Structure of linolenic acid.....14
Figure 2.9: Structure of linoleic acid.....14
Figure 2.10: General equation for esterification.....16
Figure 2.11: Cannon-Fenske capillary viscometer tube.....19
Figure 3.1: Schematic a diagram of apparatus for biodiesel production in supercritical methanol.....32
Figure 3.2: The temperature profile for the reaction inside reactor.....33
Figure 3.3: Schematic diagram of apparatus for acid catalyzed esterification.....34
Figure 4.1: Effect of temperature on methyl esterification of palm fatty acids.....36
Figure 4.2: Effects of molar ratios on methyl esterification of palm fatty acid at 250 °C and 300 °C, reaction time 30 minutes.....38
Figure 4.3: Effect of reaction time on methyl esterification of palm fatty acids at 250 and 300 °C, reaction time 30 minutes and molar ratio of fatty acid to methanol of 1:6.....40
Figure 4.4: Effect of various water on percent conversion of methyl ester from esterification of fatty acids at 300 ◦ C, 30 minutes.....41
Figure 4.5: Effect of various water on hydrolysis methyl ester for at 300 ◦ C.....43
Figure 4.6: Effect of the molar ratio of methanol to palm oil on the percent conversion of methyl ester 46