การผลิต 5-ไฮดรอกซีเมททิลเฟอฟิวรอลและเฟอฟิวรอลจากกากมันสำปะหลัง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกคาร์บอน

สำนักงานวิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นางสาว วชิราภรณ์ แดงประเสริฐ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2552
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5 2 7 0 4 7 2 6 2 1

PRODUCTION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND FURFURAL FROM CASSAVA WASTE USING CARBON BASED CATALYST

Miss Wachiraporn Dangprasert

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2009
Copyright of Chulalongkorn University

522238

Thesis Title	PRODUCTION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND FURFURAL FROM CASSAVA WASTE USING CARBON BASED CATALYST
By	Miss Wachiraporn Dangprasert
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Associate 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

(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong,Dr.Ing)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)

ARTIWAN SHOTIPRUK ..... Thesis Advisor

(Associate Professor Artiwan Shotipruk, Ph.D.)

..... Examiner

(Associate Professor Muenduen Phisalapong, Ph.D.)

..... External Examiner

(Associate Professor Navadol Laosiripojana, Ph.D.)

วชิราภรณ์ แดงประเสริฐ : การผลิต 5-ไฮดรอกซีเมททิลเฟอฟิวรอลและเฟอฟิวรอลจากกากมันสำปะหลังโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกคาร์บอน (PRODUCTION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND FURFURAL FROM CASSAVA WASTE USING CARBON BASED CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร อาทิวรรณ โชติพฤกษ์, 70 หน้า.

ในปัจจุบันการผลิตไฮดรอกซีเมททิลเฟอฟิวรอลและเฟอฟิวรอลได้รับความสนในเป็นอย่างมาก เนื่องจากไฮดรอกซีเมททิลเฟอฟิวรอลและเฟอฟิวรอลเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตแอลเคนซึ่งแอลเคนสามารถนำไปผลิตเป็นพลังงานเชื้อเพลิงได้ ดังนั้นในการทดลองนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการผลิต 5- ไฮดรอกซีเมททิลเฟอฟิวรอล และ เฟอฟิวรอลจากวัสดุชีวมวล โดยส่วนแรกได้ใช้กากมันสำปะหลังเป็นสารตั้งต้นเพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกคาร์บอนและอัตราส่วนของสารละลายในระบบซึ่งประกอบด้วยอะซิโตนกับไดเมททิลซัลฟอกไซด์ (70/30 % โดยน้ำหนัก) และน้ำ จากการทดลองพบว่าระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาได้ปริมาณ 5-ไฮดรอกซีเมททิลเฟอฟิวรอล และ เฟอฟิวรอลมากกว่าระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาในทุกๆอัตราส่วนของสารละลาย และอัตราส่วนของสารละลายที่เหมาะสมคืออัตราส่วนของอะซิโตนกับไดเมททิลซัลฟอกไซด์ (70/30 % โดยน้ำหนัก) และน้ำที่ 10/90 % โดยน้ำหนัก จากอัตราส่วนของสารละลายที่เหมาะสม ทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมของอุณหภูมิระหว่าง 220-270 องศาเซลเซียส เวลา 0 ถึง 12 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.05 0.1 และ 0.15 กรัม จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการผลิต 5- ไฮดรอกซีเมททิลเฟอฟิวรอล และ เฟอฟิวรอลจากกากมันสำปะหลังในสารละลายอะซิโตนกับไดเมททิลซัลฟอกไซด์ (70/30 % โดยน้ำหนัก) และน้ำที่ 10/90 % โดยน้ำหนัก คือที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เวลา 1 นาที โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกคาร์บอน 0.05 กรัมซึ่งที่สภาวะนี้จะทำให้ผลิต 5- ไฮดรอกซีเมททิลเฟอฟิวรอล และ เฟอฟิวรอลจากกากมันสำปะหลังได้ 12.1 และ 2 เปอร์เซนต์ นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกคาร์บอนในกระบวนการผลิต 5- ไฮดรอกซีเมททิลเฟอฟิวรอล และ เฟอฟิวรอลจากวัสดุชีวมวล โดยใช้เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส กลูโคส ไซโลส และฟรุกโตสเป็นสารตั้งต้น จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกคาร์บอนสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส และช่วยเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจากไซโลสและฟรุกโตสอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันจากกลูโคสเป็นฟรุกโตสได้ ดังนั้นควรเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกคาร์บอนเพื่อให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....วชิราภรณ์ แดงประเสริฐ.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา...2552.....

5270472621 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEYWORDS : HOT COMPRESS WATER/ HYDROXYMETHYFURFURAL/ FURFURAL/ CASSAVA WASTE/ CARBON BASD CATALYST

WACHIRAPORN DANGPRASER: PRODUCTION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND FURFURAL FROM CASSAVA WASTE USING CARBON BASED CATALYST. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. ARTIWAN SHOTIPRUK, Ph D., 70 pp.

The production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural from cellulosic and hemicellulosic biomass is becoming interesting because these compounds are particularly suitable starting materials for the preparation hydrocarbons (C_9-C_{15}) which have the same property as petroleum fuels. Therefore, this study aims to investigate the production of HMF and furfural from biomass. First, the cassava waste was used as substrate to study the effect of carbon based catalyst and the suitable composition of reaction medium consisting of acetone/DMSO (70/30 %w/w) and water. The composition of medium was studied ranging from 100/0 to 0/100 (pure water) of acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water both with and without carbon based catalyst. For all medium compositions, the result showed that the production yield of HMF and furfural from cassava waste conversion with carbon based catalyst were higher than the yield obtained without the catalyst, indicating the ability of the carbon based catalyst to promote the production of HMF and furfural from cassava waste. The suitable medium for the production of HMF and furfural with catalyst was 10/90 %w/w of acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water and this medium composition was used for further study to determine the suitable reaction temperature (220-270°C), reaction time (0-12 min) and dose of carbon based catalyst (0.05-0.15g). The production of HMF and furfural in 10/90 %w/w of acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water as medium was the highest at 250°C, 1 min and with 0.05 g of carbon based catalyst. At this condition, 12.1% yield of HMF and 2 % yield of furfural were obtained. Furthermore, the effect of carbon based catalyst on the reaction pathway of HMF and furfural production from biomass was study. Cellulose, hemicellulose, glucose, xylose and fructose were used as substrates in the reaction both with and without use of the catalyst. The result from this study confirms that the carbon base catalyst could enhance the hydrolysis process from cellulose to glucose, hemicellulose to glucose and xylose. Moreover, the carbon based catalyst was shown to promote the dehydration from xylose to furfural as well as from glucose to HMF and furfural. However, the limitation of carbon based catalyst was that it was found to suppress the isomerization from glucose to fructose which nevertheless can be enhanced by further adding base catalyst to improve the production of HMF and furfural from cassava waste.

Department : ...Chemical Engineering.... Student's Signature วชิราภรณ์ แดงประเสริฐ

Field of Study : Chemical Engineering... Advisor's Signature

Academic Year : 2009

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my earnest gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Artiwan Shotipruk, Ph.D and Assoc. Prof. Navadol laosiripojana, Ph.D for their encouragement, support, guidance, and unfailing faith all the way through my thesis work and study.

Thanks to all of my thesis committee, Prof. Suttichai Assabumrungrat, Assoc. Prof. Muenduen Phisalaphong, Ph.D. for their kind advices and recommendations which are invaluable for improving my work.

Many thanks are also addressed to Ms Piyada Charoenlimkul, Ms Ubonwan Chaiyo (The joint graduate school of energy and environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi) and Mrs Sunan Rangsrikansorn (Scientific and Technological Research Equipment Centre, Chulalongkorn University) for her kind assistance in commencing High performance Liquid Chromatography (HPLC)

Sincere thanks are given to all members of the Biochemical Engineering Research Laboratory and all my friends and staffs in the Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University for their assistance, support, and warm collaborations.

Finally, I would like to express my highest gratitude to my parents for their affectionate support, blessings, inspiration, and love which guide me all the way throughout my life and study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 Rational	1
1.2 Objective	3
1.3 Working scope	3
1.4 Expected benefit	4
II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	5
2.1 Biomass	5
2.2 Important constituents of lignocellulosic biomass	5
2.3 Cassava waste	6
2.4 Biomass to liquid fuel processes	7
2.5 The alkane production from biomass	8
2.6 HMF or 5-(Hydroxymethyl) furfural and its applications	10
2.7 Furfural and its applications	11
2.8 Conversion of biomass to HMF and furfural	11
2.8.1 Decomposition of biomass to monomer sugar	12
2.8.1.1 Process in hot compress water	13
2.8.2 HMF and furfural production from monomer sugar	14
2.8.2.1 Process in hot compress water	14
2.8.2.2 Process in non aqueous mediun	21
2.8.2.3 Process in mixed medium	22
III MATERIAL AND METHODS	24
3.1 Material	24
3.2 Preparation and characterization of catalyst	24
3.2.1 Preparation of catalyst	24
3.2.2 Catalyst characterization	25
3.3 Experiment	27
3.3.1 Determination of suitable conditions for cassava waste converstion to HMF and furfural	27
3.3.2 Determination of the reaction pathway of HMF and furfural production using carbon based catalyst	29
3.3.3 Determine the effect of carbon based catalyst reclycing	29

Page

3.4 HPLC analysis..... 29
3.4.1 The quantification and identification of HMF and Furfural..... 29
3.4.2 The quantification and identification of glucose, fructose, xylose and 1,6-Anhydroglucose..... 29

IV RESULT AND DISCUSSION..... 30
4.1 Determine the suitable conditions for the production of HMF and furfural from cassava waste..... 30
4.1.1 Effect of medium composition..... 30
4.1.2 Effect of temperature..... 38
4.1.3 Effect of time..... 39
4.1.4 Effect of dose of carbon based catalyst..... 39
4.2 The effect of carbon based catalyst on the reaction pathway of HMF and furfural production from biomass..... 40
4.2.1 The effect of carbon based catalyst on fructose conversion... 41
4.2.2 The effect of carbon based catalyst on glucose conversion... 42
4.2.3 The effect of carbon based catalyst on xylose conversion..... 43
4.2.4 The effect of carbon based catalyst on cellulose conversion.. 44
4.2.5 The effect of carbon based catalyst on hemicellulose conversion..... 45
4.3 Comparison of catalyst activity..... 47
4.4 Effect of carbon based catalyst reclycing..... 48

V CONCLUSION AND RECCOMMENTATION..... 49
5.1 Conclusion..... 49
5.2 Reccommentation..... 50

REFERENCES..... 52
APPENDICES..... 55
Appendix A (Experimental data for analysis)..... 56
Appendix B (Experimental data)..... 61
VITA..... 70

LITS OF TABLES

		Page
Table 3.1	Physical properties of carbon based catalyst.....	25
Table 3.2	Experimental ranges of different conditions for cassava waste conversion.....	28
Table 4.1	HMF and furfural yield from fructose glucose and cellulose at composition of medium (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water) 20/80, 10/90 and 0/100 at 250 °C.....	32
Table 4.2	HMF and furfural yield from fructose glucose and cellulose at composition of medium (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water) 20/80, 10/90 and 0/100 at 250 °C.....	37

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 2.1	Reaction pathways for the conversion of biomass-derived glucoseinto liquid alkanes.....	9
Figure 2.2	Reaction network for aldol-condensation of furfural (or HMF) and acetone, followed by hydrogenation of aldol-adducts.....	10
Figure 2.3	The synthesis of HMF from hexoses.....	10
Figure 2.4	The pathways of Biomass to HMF and Furfural.....	12
Figure 2.5	Selected properties of water at high temperature and high pressure pressure.....	13
Figure 2.6	Pathways for degradation of D-glucose and D-fructose.....	16
Figure 2.7	Decomposition pathways from 5-HMF.....	17
Figure 2.8	Simple reaction pathways of glucose reaction in HCW.....	17
Figure 2.9	Tautomeric forms of D-fructose.....	18
Figure 2.10	Dehydration of saccharides to 5-Hydroxymethyl Furfural (HMF).....	19
Figure 2.11	D-fructose/DMSO associate.....	21
Figure 2.12	Proposed mechanism for the dehydration of D-fructose furanose forms 1 (a-f/b-f) to 5-hydroxymethylfurfural (5) in dimethyl sulfoxide at 150 °C.....	21
Figure 2.13	Structure analogy of DMSO and acetone.....	23
Figure 3.1	Apparatus setup for catalyst preparation instrument.....	24
Figure 3.1	FTIR spectra of sulfonated carbon based catalyst.....	26
Figure 3.2	XRD of sulfonated carbon-based catalyst.....	26
Figure 3.4	Experiment setup.....	27
Figure 4.1	Effect of the composition of medium (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water) on HMF and furfural yield at 250°.....	32
Figure 4.2	D-glucose/DMSO associate.....	33
Figure 4.3	Isomerization and dehydration of glucose.....	33
Figure 4.4	The comparison yield of HMF between with and without catalyst process at various composition of medium (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water).....	35
Figure 4.5	The comparison yield of furfural between with and without catalyst process at various composition of medium (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water).....	35
Figure 4.6	Effect of the composition of medium (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water) on HMF and furfural yield at 250°C with carbon based catalyst.....	36
Figure 4.7	Effect of temperature on HMF and furfural yield at 10/90 (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water) with carbon based catalyst.....	38
Figure 4.8	Effect of time on HMF and furfural yield at 10/90 (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water), reaction temperature 250°C with carbon based catalyst.....	39

Page

Figure 4.9	Effect of dose of catalyst on HMF and furfural yield at 250°C, 1 min and 10/90 (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water as medium.....	40
Figure 4.10	Production yield from fructose at 230°C, 10/90 (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water as medium, with and without catalyst, range of time at 0 to 12 minute.....	41
Figure 4.11	Production yield from glucose at 230°C, 10/90 (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water as medium, with and without catalyst, range of time at 0 to 12 minute.....	42
Figure 4.12	Production yield from xylose at 230°C, 10/90 (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water as medium, with and without catalyst, range of time at 0 to 12 minute.....	43
Figure 4.13	Production yield from cellulose at 230°C, 10/90 (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water as medium, with and without catalyst, range of time at 0 to 12 minute.....	44
Figure 4.14	Production yield from xylan at 230°C, 10/90 (Acetone/DMSO (70/30 %w/w) to water as medium, with and without catalyst, range of time at 0 to 12 minute.....	45
Figure 4.15	The effect of carbon based catalyst on pathway of HMF and furfural production from biomass.....	46
Figure 4.16	The activity of carbon based catalyst was compared with the commercial catalyst.....	47
Figure 4.17	Effect of carbon based catalyst reclycing.....	48
Figure 5.1	The effect of carbon based catalyst on pathway of HMF and furfural production from biomass.....	50