

ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และกรดไขมันจากปาล์มในเมทานอลวิกฤตียังยวด
ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย



นายอัครพล เพชรมาลา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

BIODIESEL FROM PURIFIED PALM OIL AND PALM FATTY ACID IN
SUPERCRITICAL METHANOL WITH SULFATED ZIRCONIA CATALYST

Mr. Akaraphol Petchmala

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

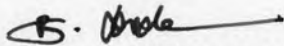
Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University


510657

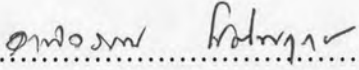
Thesis Title BIODIESEL FROM PURIFIED PALM OIL AND PALM FATTY
ACID IN SUPERCRITICAL METHANOL WITH SULFATED
ZIRCONIA CATALYST
By Mr. Akaraphol Petchmala
Field of Study Chemical Engineering
Thesis Principle Advisor Assistant Professor Artiwan Shotipruk, Ph.D.

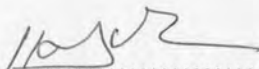
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

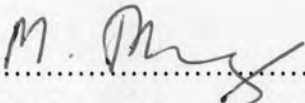

..... Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerthirunwong, Dr.Eng.)

THESIS COMMITTEE


..... Chairperson
(Associate Professor Seeroong Prichanont, Ph.D.)


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


..... External Member
(Assistant Professor Cattaleeya Pattamaprom, Ph.D.)


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

อัครพล เพชรมาลา: ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และกรดไขมันจากปาล์มในเมทานอล
 วิฤติยงยวร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (BIODIESEL FROM PURIFIED
 PALM OIL AND PALM FATTY ACID IN SUPERCRITICAL METHANOL
 WITH SULFATED ZIRCONIA CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร.อา
 ทิวรรณ โชติพิฤกษ์, 79 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันและเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม
 บริสุทธิ์และกรดไขมันจากปาล์มในสภาวะวิกฤติยงยวของเมทานอลร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย โดย
 การศึกษาจะเริ่มจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่สภาวะแตกต่างกันจากนั้นจะนำไปวิเคราะห์
 คุณลักษณะและเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะถูก
 ใช้ทดสอบในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันและเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์
 และกรดไขมันจากปาล์ม จากนั้นจะเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดไปใช้ในการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม
 ในการผลิตไบโอดีเซล ดังเช่น อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียกับสารตั้งต้น (0-1 wt %),
 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (200-300 °C), เวลาในการทำปฏิกิริยา (0-15 นาที) และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล
 กับสารตั้งต้น (6:1-42:1) สำหรับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ และ (3:1-12:1) สำหรับกรดไขมันจากปาล์ม นอกจากนี้จะศึกษา
 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ผ่านการใช้งานแล้วกลับมาใช้ซ้ำอีกครั้ง ในงานวิจัยนี้พบว่าสภาวะที่
 เหมาะสมในกานเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียคือนำเซอร์โคเนียมออกไซด์ 40 กรัม จุ่มแช่ในกรดซัลฟิวริก
 เข้มข้น 0.1 โมล/ลิตรเป็นเวลา 30 นาทีที่อุณหภูมิ 70 °C จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา
 24 ชั่วโมงและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอส
 เทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ในสภาวะวิกฤติยงยวของเมทานอลร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย
 คืออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับสารตั้งต้นที่ 24:1 และอัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นที่ 0.5
 % อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ใช้คือ 250 °C เป็นเวลา 10 นาที ในกรณีกรดไขมันจากปาล์มพบว่าสภาวะที่
 เหมาะสมคืออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับสารตั้งต้นที่ 6:1, อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้น
 คือ 0.5 % ที่อุณหภูมิ 250 °C และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 1 นาที โดยได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ประมาณ 80
 % สำหรับทั้งน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และกรดไขมันจากปาล์ม อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์
 โคเนียคือเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ซึ่งก็สามารถแก้ไขปัญหาดังกล่าวได้โดยการจุ่มแช่ในกรดและนำไปเผาซ้ำอีกครั้ง

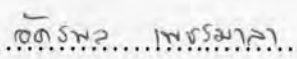
ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... อัครพล เพชรมาลา.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก..... อ.ทิวรรณ โชติพิฤกษ์.....
 ปีการศึกษา.....2551.....

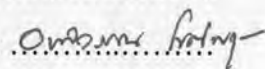
4970696221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD : TRANSESTERIFICATION / ESTERIFICATION / SUPERCRITICAL / SULFATED ZIRCONIA

AKARAPHOL PETCHMALA : BIODIESEL FROM PURIFIED PALM OIL AND PALM FATTY ACID IN SUPERCRITICAL METHANOL WITH SULFATED ZIRCONIA CATALYST. THESIS PRINCIPLE ADVISOR: ASST.PROF. ARTIWAN SHOTIPRUK, Ph.D., 79 pp.

This study investigated transesterification and esterification of purified palm oil and palm fatty acids in supercritical methanol with $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst. Firstly, the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts were synthesized at different conditions, characterized, and the results were compared with the commercial $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts. Then, these catalysts were tested for the production of biodiesel by transesterification and esterification of purified palm oil and palm fatty acids. The most suitable catalyst was then selected for the study to determine the suitable operating conditions such as mass ratio of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts to reactants (0-1 wt %), reaction temperature (200-300 °C), reaction time (0-15 minutes), and molar ratio of methanol to reactant, (6:1-42:1) for purified palm oil and (3:1-12:1) for palm fatty acid, on fatty acid methyl ester (FAMES) yield. Then the effect of catalyst recycling on the FAMES yield were determined and presented. In this work, the suitable preparation condition of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst was to immerse 40 g of ZrO_2 in 18 ml of 0.1 mol/liter of H_2SO_4 for 30 minutes at 70 °C, after which the catalysts were dried at 110 °C for 24 hours, and was calcined at 500 °C for 2 hours. The most suitable conditions for transesterification reaction of purified palm oil in supercritical methanol with $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst were the molar ratio of methanol to reactants of 24:1 and the catalyst to reactants mass ratio of 0.5 % at 250 °C, and the reaction was 10 min. For palm fatty acid, the ratio of methanol to reactants of 6:1, the catalyst to reactants mass ratio of 0.5 % at 250 °C, and the reaction time of 1 min were the most optimal conditions. About 80 % FAMES yield was achieved for both purified palm oil and palm fatty acid. However, the limitation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst was its rapid deactivation, which nevertheless could be solved by re-impregnation and re-calcinations.

Department:Chemical Engineering... Student's signature:.....

Field of study:...Chemical Engineering... Principle Advisor's signature: .....

Academic year:.....2008.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to sincerely thank and express his sincere gratitude to his advisor, Assistant Professor Artiwan Shotipruk, for his supervision, encouraging guidance, advice, discussion and helpful suggestions throughout the course of this Master Degree study. Furthermore, he is also grateful to Associate Professor Seeroong Prichanont, Associate Professor Maundueng and Assistant Professor Cattaleeya Pattamaprom for serving as chairman and member of thesis committees, respectively.

I would like to thank to Assistant Professor Navadol Laosiripojana for good advice and supporting sulfated zirconia catalyst. Thai V.O. Fuels Company Limited supply palm fatty acids sample and Chumporn Palm Oil Industry Public Company Limited supply purified palm oil sample used in this study.

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

Most of all, the author would like to express the highest gratitude to his family for their love, inspiration, encouragement and financial support throughout this study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER I: INTRODUCTION.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Working Scopes.....	3
1.4 Expected benefits.....	4
CHAPTER II: BACKGROUND & LITERATURE REVIEW.....	5
2.1 Biodiesel as engine fuel.....	5
2.2 The production of biodiesel.....	5
2.2.1 Direct use and blending.....	5
2.2.2 Microemulsions.....	7
2.2.3 Pyrolysis.....	7
2.2.4 Transesterification (Alcoholysis).....	9
2.2.4.1 Catalytic transesterification method.....	10
<i>Alkali-catalyzed process</i>	10
<i>Acid-catalyzed process</i>	13
<i>Acid- and Alkali-catalysed two-step transesterification</i>	14
<i>Heterogeneous catalysts process</i>	15
<i>Enzymatic transesterification</i>	15
2.2.4.2 Non-Catalytic transesterification method (Supercritical Methanol).....	15

2.2.5 Esterification.....	17
2.3 Variables affecting transesterification and esterification.....	17
2.3.1 Ratio of alcohol to oil or fatty acids.....	17
2.3.2 Reaction temperatures.....	18
2.3.3 Reaction time.....	18
2.3.4 Use of organic co-solvent.....	18
2.3.5 Purity of reactant.....	19
2.3.6 Catalyst type and concentration.....	19
2.3.7 Presence of water.....	20
2.4 Literature reviews.....	20
CHAPTER III: MATERIALS & METHODS.....	34
3.1 Materials and chemicals.....	34
3.2 Preparation of catalyst.....	34
3.3 Supercritical methanol transesterification and esterification reaction.....	35
3.4 Methyl ester analysis.....	36
CHAPTER IV: RESULTS & DISCUSSION.....	37
4.1 SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ catalysts characterization.....	37
4.2 Effect of catalyst preparation conditions on FAMES yield.....	38
4.3 Effect of mass ratio of SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ catalysts to reactants.....	40
4.4 Effect of reaction time on FAMES yield.....	41
4.5. Effect of molar ratio of methanol to reactants.....	43
4.6 Effect of catalysts recycling.....	44
4.7 Effect of reaction temperature.....	46
CHAPTER V: CONCLUSION & RECOMMENDATIONS.....	48
5.1 Conclusion.....	48
5.2 Recommendations.....	49
REFERENCES.....	50
APPENDICES.....	57

APPENDIX A Experimental data for analysis.....	58
APPENDIX B Calculation of percent yield of methyl ester.....	61
APPENDIX C The 17 th Thai Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference.....	70
VITA.....	79

LIST OF TABLES

	Page
Table 2.1 Problems and potential solutions for using vegetable oils as engine fuels.....	6
Table 2.2 Review studies production of biodiesel by alkali, acid or enzyme catalyzed methods.....	25
Table 2.3 Review studies production of biodiesel by solid catalyzed methods.....	29
Table 2.4 Review studies production of biodiesel in supercritical alcohol methods.....	32
Table 3.1 Preparation conditions of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts.....	34
Table 4.1 Physical properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts.....	38
Table 4.2 Elemental analysis of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts.....	38
Table 4.3 Reaction time of non-catalytic supercritical methanol to achieve 80 % yield of FAMES.....	43
Table 4.4 The FAMES yield of Non-catalytic supercritical methanolysis after 10 minutes.....	47

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 2.1 The mechanism of pyrolysis of triglycerides.....	8
Figure 2.2 Chemical reaction of transesterification.....	9
Figure 2.3 The transesterification reactions of vegetable oil with alcohol to esters and glycerol.....	10
Figure 2.4 Mechanism of the alkali-catalyzed transesterification of vegetable oils....	11
Figure 2.5 Saponification from ester.....	12
Figure 2.6 Saponification from free fatty acid.....	13
Figure 2.7 Mechanism of acid catalyzed transesterification.....	14
Figure 2.8 Esterification reaction.....	17
Figure 3.1 Schematic diagrams of apparatus for biodiesel production in supercritical methanol.....	36
Figure 4.1 Effect of catalyst preparation conditions on FAMEs yield, molar ratio of methanol to purified palm oil was 42:1, molar ratio of methanol to palm fatty acid was 6:1, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts:reactants mass ratio was 0.5 , reaction temperature 290 °C, and reaction time was 10 minutes for transesterification and 1 minute for esterification.....	39
Figure 4.2 Effect of mass ratio of catalysts to reactants on FAMEs yield, molar ratio of methanol to purified palm oil was 42:1, molar ratio of methanol to palm fatty acid was 6:1, reaction temperature 290 °C and reaction time were 10 minutes for transesterification and esterification.....	41
Figure 4.3 Effect of reaction time on FAMEs yield, molar ratio of methanol to purified palm oil was 42:1, molar ratio of methanol to palm fatty acid was 6:1, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts:reactants mass ratio was 0.5 and reaction temperature 290 °C for transesterification and esterification.....	42
Figure 4.4 Effect of molar ratio of methanol to reactants on FAMEs yield, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts:reactants mass ratio was 0.5, reaction temperature 290°C and reaction time was 10 minutes for transesterification (a) and 1 minute for esterification (b).....	43

- Figure 4.5 Effect of recycling catalysts on FAMEs yield, molar ratio of methanol to purified palm oil was 42:1, molar ratio of methanol to palm fatty acid was 6:1, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts:reactants mass ratio was 0.5, reaction temperature 290 °C and reaction time was 10 minutes for transesterification and 1 minute for esterification.....44
- Figure 4.6 Effect of reaction temperature on FAMEs yield, molar ratio of methanol to purified palm oil was 42:1, molar ratio of methanol to palm fatty acid was 6:1, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts:reactants mass ratio was 0.5 and reaction time were 10 minutes for transesterification and esterification.....46