ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และกรดไขมันจากปาล์มในเมทานอลวิกฤติยิ่งยวด 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 PURIFIRD 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 Lerdhirunwong, Dr.Ing.)

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: ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และกรดไขมันจากปาล์มในเมทานอลวิกฤติยิ่งยวดร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (BIODIESEL FROM PURIFIED PALM OIL AND PALM FATTY ACID IN SUPERCRITICAL METHANOL WITH SULFATED ZIRCONIA CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร.อาทิวรรณ โชติพฤกษ์, 79 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และกรดไขมันจากปาล์มในสภาวะวิกฤติยิ่งยวดของเมทานอลร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย โดยการศึกษาจะเริ่มจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่สภาวะแตกต่างกันจากนั้นจะนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะและเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะถูกใช้ทดสอบในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และกรดไขมันจากปาล์ม จากนั้นจะเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดไปใช้ในการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล ดังเช่น อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียกับสารตั้งต้น (0-1 wt %), อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (200-300 °C), เวลาในการทำปฏิกิริยา (0-15 นาที) และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับสารตั้งต้น (6:1-42:1) สำหรับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ และ (3:1-12:1) สำหรับกรดไขมันจากปาล์ม นอกจากนี้จะศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ผ่านการใช้งานแล้วกลับมาใช้ซ้ำอีกครั้ง ในงานวิจัยนี้พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในกานเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียคือนำเซอร์โคเนียมออกไซด์ 40 กรัม จุ่มแช่ในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตรเป็นเวลา 30 นาทีที่อุณหภูมิ 70 °C จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ในสภาวะวิกฤติยิ่งยวดของเมทานอลร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียคืออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับสารตั้งต้นที่ 24:1 และอัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นที่ 0.5 % อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ใช้คือ 250 °C เป็นเวลา 10 นาที ในกรณีกรดไขมันจากปาล์มพบว่าสภาวะที่เหมาะสมคืออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับสารตั้งต้นที่ 6:1, อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นคือ 0.5 % ที่อุณหภูมิ 250 °C และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 1 นาที โดยได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ประมาณ 80 % สำหรับทั้งน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และกรดไขมันจากปาล์ม อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียคือเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ซึ่งก็สามารถแก้ไขปัญหาดังกล่าวได้โดยการจุ่มแช่ในกรดและนำไปเผาซ้ำอีกครั้ง

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....อัครพล เพชรมาลา.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

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 SO_4^{2-}/ZrO_2 catalyst. Firstly, the SO_4^{2-}/ZrO_2 catalysts were synthesized at different conditions, characterized, and the results were compared with the commercial SO_4^{2-}/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 SO_4^{2-}/ZrO_2 catalysts to reactants (0-1 wt %), reaction temperature (200-300 °C), reaction time (0-15 minutes), and molar ratio of methanol to reactatant, (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 SO_4^{2-}/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 SO_4^{2-}/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 SO_4^{2-}/ZrO_2 catalyst was its rapid deactivation, which nevertheless could be solved by re-impregnation and re-calcinations.

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

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

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

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to sincerely thanks 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 thanks 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

Alkali-catalyzed process 10

Acid-catalyzed process 13

Acid- and Alkali-catalysed two-step transesterification 14

Heterogeneous catalysts process 15

Enzymatic transesterification 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 SO_4^{2-}/ZrO_2 catalysts.....34

Table 4.1 Physical properties of SO_4^{2-}/ZrO_2 catalysts.....38

Table 4.2 Elemental analysis of SO_4^{2-}/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, SO_4^{2-}/ZrO_2 catalysts:reactants mass ratio was 0.5 , reaction temperature 290 °C, and reaction time was 10 minutes for transesterfification and 1 minute for esterifiication....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, SO_4^{2-}/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, SO_4^{2-}/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, SO_4^{2-}/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 temparature 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, SO_4^{2-}/ZrO_2 catalysts:reactants mass ratio was 0.5 and reaction time were 10 minutes for transesterification and esterification.....46