ENHANCED BIODIESEL PRODUCTION BY MULTIPLE FEEDS REACTIVE DISTILLATION

MISS JITTAR WORAWATTHOMRONG

A SPECIAL RESEARCH PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING (CHEMICAL ENGINEERING)
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THONBURI
2011

Enhanced Biodiesel Production by Multiple Feeds Reactive Distillation

Miss Jittar Worawatthomrong B.Eng. (Chemical Engineering)

A Special Research Project Submitted in Partial Fulfillment

of the Requirements for

The Degree of Master of Engineering (Chemical Engineering)

Faculty of Engineering

King Mongkut's University of Technology Thonburi

2011

Special Research Project Committee

…….	Chairman of Special Research
(Asst. Prof. Dr.Veara Loha, Ph.D.)	Project Committee
……	Member and Special
(Assoc. Prof. Dr. Thongchai Srinophakun, Ph.D.)	Research Project Advisor
…….	Member
(Dr. Nonsee Nimitsiriwat, Ph.D.)	

Copyright reserved

Special Research Project Title	Enhanced Biodiesel Production by Multiple Feeds Reactive Distillation
Special Research Project Credits	6
Candidate	Miss Jittar Worawatthomrong
Special Research Project Advisor	Assoc.Prof. Dr.Thongchai Srinophakun
Program	Master of Engineering
Field of Study	Chemical Engineering
Department	Chemical Engineering
Faculty	Engineering
B.E.	2554

Abstract

This study proposed a simulation model of the biodiesel production from palm oil and methanol in the reactive distillation using sodium hydroxide as the homogeneous catalyst. To enhance this production, the process with a multiple feeds column was provided in two different configurations. One was a column with splitted only sodium hydroxide feed stream, while another one was the column with splitted both sodium hydroxide and oil feed streams. The study revealed that, in the single feed column, the reaction mostly occurred only on the stage where sodium hydroxide was fed because sodium hydroxide cannot lift up to the higher stage. For the multiple feeds column with splitted sodium hydroxide feed stream, major product was produced on stage where the two reactants; oil and mixture of methanol and sodium hydroxide, were mixed. At the same time, for the multiple feeds column with splitted sodium hydroxide and oil feed stream, the product can be generated in every reactive stage. In addition, the effects of operating conditions namely the boil up ratio, the reflux ratio and the residence time, were studied comparatively. Both boil up ratio and reflux ratio were varied from 0.2 and 1 and residence time from 1 to 4 minutes. The results presented that the more boil up ratio was, the less product quality obtained. Besides, the more reflux ratio was, the more product quality obtained. However, at 0.2 of reflux ratio, the product can reach its standard specification at 96.5 wt.%. Thus, the optimum boil up ratio and reflux ratio were 0.2 and 0.2, respectively. The advantage of the multiple feeds columns were at the specific condition. The multiple feeds columns produced higher quality and more quantity of product than the single feed column. Moreover, the single feed spent 4.5 minutes to obtain the same product specification while the two multiple feeds configurations spent only 1 minute and 2 minutes, respectively.

Keywords: Reactive distillation/Biodiesel production/Tranesterification/Palm oil

หัวข้อโครงการศึกษาวิจัย	การพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้การป้อนหลายสายในหอกลั่นที่เกิดปฏิกิริยา
หน่วยกิต	6
ผู้เขียน	นางสาวจิตรา วรวัฒน์ธำรง
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร. ธงไชย ศรีนพคุณ
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
คณะ	วิศวกรรมศาสตร์
พ.ศ.	2554

บทคัดย่อ

หอกลั่นที่เกิดปฏิกิริยาเป็นหนึ่งในอุปกรณ์ทางวิศวกรรมเคมีที่เกิดจากการรวมกันระหว่างหอกลั่นและเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งหอกลั่นที่เกิดปฏิกิริยานี้จะมีการเกิดปฏิกิริยาภายในหอกลั่น ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาและกลั่นแยกส่วนได้ในคราวเดียว ซึ่งหอกลั่นที่เกิดปฏิกิริยาจะถูกนำมาใช้ในการวิจัยนี้ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ ทรานเอสเตอร์ริฟิเคชั่นของน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ช่วยในการเกิดปฏิกิริยา งานวิจัยนี้เสนอการสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและเมธานอลในหอกลั่นที่เกิดปฏิกิริยา และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ซึ่งจุดประสงค์หลักคือการนำเสนอการพัฒนาหอกลั่นปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด โดยมีการนำเสนอรูปแบบของหอกลั่นที่เกิดปฏิกิริยา 2 รูปแบบ คือ กระบวนการผลิตที่มีการป้อนเมธานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ในทุกๆชั้นที่เกิดปฏิกิริยา และกระบวนการผลิตที่มีการป้อนเมธานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์และน้ำมันปาล์มในทุกๆชั้นที่เกิดปฏิกิริยา เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้ จากการศึกษาพบว่า กระบวนการผลิตที่มีการป้อนเพียงสายเดียว โซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีอยู่เพียงบริเวณชั้นที่ถูกป้อน ทำให้เกิดปฏิกิริยาเพียงชั้นเดียว แต่ในกระบวนการผลิตที่มีการป้อนหลายสาย จะมีการเกิดปฏิกิริยาในทุกๆชั้นของหอกลั่น แต่จะเกิดมากที่สุดในชั้นที่ป้อนสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในกระบวนการผลิตที่มีการป้อนเมธานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์และน้ำมันปาล์มจึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการปรับเปลี่ยนสภาวะในการดำเนินงานของหอกลั่น โดยมีตัวแปรคือ อัตราการต้มระเหย อัตราการป้อนกลับ และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในหอกลั่น พบว่ากระบวนการผลิตทั้งสองลักษณะมีผลการศึกษาแนวโน้มไปในแนวทางเดียวกัน กล่าวคือ เมื่อเพิ่มอัตราการต้มระเหยจะทำให้ผลิตภัณฑ์มีคุณภาพต่ำลง ในขณะที่การเพิ่ม

อัตราการป้อนกลับจะทำให้ผลิตภัณฑ์มีคุณภาพดีขึ้น โดยอัตราการต้มระเหยและอัตราการป้อนกลับที่เหมาะสมของทั้งสามกระบวนการผลิต คือ 0.2 และ 0.2 และเมื่อพิจารณา ณ สภาวะการดำเนินงานใดๆ จะพบว่า หอที่มีการป้อนหลายสายมีข้อได้เปรียบ คือ จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีกว่าและมีปริมาณมากกว่าหอที่มีการป้อนเพียงสายเดียว อีกทั้งหอที่มีการป้อนหลายสายจะใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่น้อยกว่าที่ผลิตภัณฑ์คุณภาพเดียวกัน กล่าวคือ หอที่มีการป้อนสายเดียวใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4.5 นาที ในขณะที่หอที่มีการป้อนหลายสายใช้เวลาเพียง 1 นาทีและ 2 นาทีตามลำดับ

คำสำคัญ: หอกลั่นที่เกิดปฏิกิริยา/ กระบวนการผลิตไบโอดีเซล/ ปฏิกิริยาทรานเอสเตอร์ริฟิเคชัน/ น้ำมันปาล์ม

ACKNOWLEDGEMENTS

It is my pleasure to acknowledge those who have supported lead to the success of this thesis. Firstly, I would like to express my gratitude to my advisor, Associate Professor Thongchai Srinophakun for encouragement, continuous guidance, useful recommendation and also great support throughout this work. Secondly, I would like to express my sincere thanks to Dr. Adam Harvey and Dr. Jonathan Lee for an opportunity to visit their research group at Newcastle University and value suggestion. Not forget to Asst. Prof. Veara Loha and Dr. Nonsee Nimitsiriwat who are my committees for their comments and suggestions.

Also, I would like to express profound gratitude to Chemical Engineering Practice School, King Mongkut's University of Technology Thonburi for giving me a lot of good experiences and opportunity. I would like to extend my thanks to CPCO laboratory's members at Kasetsart University for place and suggestion which were beneficial to this project. Next, I would like to thank to Miss Kantarod Chakton without her help this thesis would not be complete. Moreover, I would like to greatfully appreciate to my friends, Miss Kanyaporn Lertwimolkasem, Mr.Apirat Kuhavichanun and all of my classmates in ChEPS14 for their assistance, support, and suggestion. Lastly, I would like to express my deepest gratitude to my family for their loves, support and continuing encouragements.

CONTENTS

	PAGE
ENGLISH ABSTRACT	ii
THAI ABSTRACT	iii
ACKNOWLEDGEMENTS	v
CONTENTS	vi
LIST OF TABLES	viii
LIST OF FIGURES	ix
LIST OF ABBREVIATIONS	xi
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	**1**
1.1 Background	1
1.2 Objectives	2
1.3 Scope of work	2
2. THEORIES AND LITERATURE REVIEWS	**3**
2.1 Biodiesel	3
2.2 Palm oil	6
2.3 Tranesterification	7
2.4 Reactive distillation	10
3. METHODOLOGY	**12**
3.1 Technical and data gathering of biodiesel production	12
3.2 Simulation of production process	12
3.2.1 Simulation of single feed reactive distillation	12
3.2.2 Simulation of multiple feeds reactive distillation	12
3.3 Results and discussion	13
3.4 Conclusions and recommendations	13
3.5 Apparatus and software	13
4. RESULTS AND DISCUSSION	**14**
4.1 Simulation model	14
4.2 Single feed reactive distillation	15
4.3 Multiple feed reactive distillation	18
4.3.1 Multiple feeds reactive distillation; feed stream of sodium hydroxide	18
4.3.2 Multiple feeds reactive distillation; feed stream of sodium hydroxide and oil	23
4.4 Comparative study of single feed reactive distillation and multiple feeds reactive distillation	26
4.4.1 Effect of reflux ratio and boil up ratio of reactive distillation	26
4.4.2 Effect of residence time in reactive distillation	28

5. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS **31**
5.1 Conclusions 31
5.2 Recommendations 32

REFERENCES **33**

APPENDIX **36**
A. Calculation of rate constant 36
B. Calculation of Antoine coefficients 39

CURRICULUM VITAE **42**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

2.1	Chemical properties of vegetable oil	4
2.2	The biodiesel specification of EN 14214 and ASTM D 6751	5
2.3	Fatty acid compositions of palm oil and palm kernel oil	6
2.4	The energy of activation and reaction rate constant at 50℃ using NaOH	9
4.1	The product property result from single feed reactive distillation	15
4.2	The product property result from multiple feeds reactive distillation sodium hydroxide splitted	19
4.3	The product property result from multiple feeds reactive distillation both sodium hydroxide and oil splitted	23
A.1	The energy of activation and the modified reaction rate constant at 50 °C using NaOH	38
B.1	Normal boiling point at 1 atm, critical temperature and critical pressure of each component	41
B.2	Antoine coefficients of each component from simple Antoine equation	42

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

2.1	Transesterification	7
2.2	General equation for transesterification of triglyceride	8
4.1	Process flow diagram of biodiesel production with single feed reative distillation	16
4.2	Sodium hydroxide concentration in single feed reactive distillation (RR=1 BR=0.6)	17
4.3	Methyl ester generated in each stage of single feed reactive distillation (RR=1 BR=0.6)	17
4.4	Temperature profile of single feed reactive distillation (RR=1 BR=0.6)	18
4.5	Process flow diagram of biodiesel production with multiple feeds reactive distillation sodium hydroxide splitted	20
4.6	Sodium hydroxide concentration in multiple feeds reactive distillation Sodium hydroxide splitted (RR=1 BR=0.6)	21
4.7	Methyl ester generated in each stage of multiple feeds reactive distillation Sodium hydroxide splitted (RR=1 BR=0.6)	22
4.8	Temperature profile in multiple feeds reactive distillation sodium hydroxide splitted (RR=1 BR=0.6)	22
4.9	Process flow diagram of biodiesel production with multiple feeds reactive distillation both sodium hydroxide and oil splitted	24
4.10	Sodium hydroxide concentration in multiple feeds reactive distillation sodium hydroxide and oil splitted (RR=1 BR=0.6)	25
4.11	Methyl ester generated in each stage of multiple feeds reactive distillation Sodium hydroxide splitted (RR=1 BR=0.6)	25
4.12	Temperature profile in multiple feeds reactive distillation sodium hydroxide splitted (RR=1 BR=0.6)	26
4.13	Product purity produced by single feed reactive distillation at different boil up ratio and reflux ratio	27
4.14	Product Product purity produced by multiple feeds reactive distillation sodium hydroxide splitted at different boil up ratio and reflux ratio	27
4.15	Product purity produced by multiple feeds reactive distillation both sodium hydroxide and oil splitted at different boil up ratio and reflux ratio	28
4.16	Product specification produced by single feed reactive distillation at different residence time and reflux ratio	29
4.17	Product purity produced by multiple feeds reactive distillation sodium hydroxide splitted at different residence time and reflux ratio	29

4.18 Product purity produced by multiple feeds reactive distillation both sodium hydroxide and oil splitted at different residence time and reflux ratio 30

LIST OF ABBREVIATIONS

BR	=	Liquid boil up ratio
DG	=	Diglyceride
°C	=	Degree Celsius
C	=	Antoine coefficient
F	=	Flowrate
FAME	=	fatty acid methyl ester
GL	=	Glycerol
h	=	Hour
k	=	vapor-liquid equilibrium constant, dimensionless
kg	=	Kilogram
KOH	=	Potassium hydroxide
l	=	Liquid
MG	=	Monoglyceride
NaOH	=	Sodium hydroxide
NaOMe	=	Sodium Methoxide
P	=	Vapor pressure
Pa	=	Pascal
P_c	=	Critical pressure, kPa
r	=	number of reaction
RR	=	Liquid reflux ratio
R	=	reaction rate, mol m^{-3} s^{-1}
R1, R2, R3	=	hydrocarbon chain of the fatty groups of the triglyceride
T	=	Temperature
T_b	=	Boiling point temperature at 1 atm, ˚C
T_c	=	Critical temperature, ˚C
TG	=	Triglyceride
wt.%	=	Percent by weight
ρ	=	Mass density, kg m^{-3}