Continuous Esterification of Crude Palm Oil with Ethanol

Thanet Waisuwan

A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Doctor of Philosophy in Chemical Engineering
Prince of Songkla University
2012

Copyright of Prince of Songkla University

Thesis Title Continuous Esterification of Crude Palm Oil with Ethanol

Author Mr.Thanet Waisuwan

Major Program Chemical Engineering

Major Advisor:

……..…

(Assoc.Prof.Dr.Chakrit Tongurai)

Co-advisor:

…….…….

(Dr.Sutham Sukmanee)

Examining Committee:

……Chairperson

(Assoc.Prof.Dr.Galaya Srisuwan)

…….....

(Assoc.Prof.Dr.Chakrit Tongurai)

……...

(Dr.Sutham Sukmanee)

……...

(Asst.Prof.Dr.Sukritthira Ratanawilai)

…….……..

(Dr.Sininart Chongkhong)

The Graduate School, Prince of Songkla University, has approved this thesis as fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering

..……

(Prof.Dr.Amornrat Phongdara)

Dean of Graduate School

ชื่อวิทยานิพนธ์ การทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่องของน้ำมันปาล์มดิบด้วยเอทานอล
ผู้เขียน นายธเนศ วัยสุวรรณ
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2554

บทคัดย่อ

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานหมุนเวียนที่โดดเด่นมาก ซึ่งสามารถผลิตจากน้ำมันหรือไขมันได้หลายชนิด ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันกับแอลกอฮอล์โดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าใช้เอทานอลทำปฏิกิริยาจะได้เอทิลเอสเตอร์เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งถือว่าเป็นไบโอดีเซลจากธรรมชาติอย่างบริบูรณ์ ส่วนน้ำมันปาล์มดิบก็เป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลสำหรับประเทศไทย แต่เนื่องจากมีกรดไขมันอิสระอยู่มาก จึงจำเป็นต้องลดกรดก่อนที่จะเข้าสู่การทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะลดกรดไขมันอิสระและฟอสฟอรัสในน้ำมันปาล์มดิบโดยการเอสเตอริฟิเคชันด้วยเอทานอล ซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสม เพราะได้เอทิลเอสเตอร์เป็นผลิตภัณฑ์และสามารถกำจัดฟอสฟาไทด์ไปพร้อมกัน การศึกษานี้ได้ตรวจสอบหาสภาวะที่เหมาะสมของเอสเตอริฟิเคชัน 3 แบบคือ การใช้คลื่นอัลตราโซนิคแบบกะ (ขนาด 300 กรัมต่อกะ) และแบบต่อเนื่อง (ขนาด 1.47 ลิตร) และแบบถังกวนต่อเนื่อง (ขนาด 87 ลิตร) โดยออกแบบการทดลองด้วยวิธีของ Taguchi ผลการศึกษาพบว่า ในการใช้คลื่นอัลตราโซนิค สำหรับแบบกะและแบบต่อเนื่อง สภาวะที่เหมาะสมเรียงตามลำดับความสำคัญ คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 60 โดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดไขมันอิสระ เป็น 30 ต่อ 1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (เป็นค่าคงที่สำหรับแบบต่อเนื่อง) เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และแอมปลิจูดของกำลังอะคูสติกร้อยละ 75 (สำหรับแบบกะ) สามารถลดกรดไขมันอิสระลงจากร้อยละ 6 เหลือร้อยละ 0.50 และ 0.35 โดยน้ำหนักตามลำดับ หากกำจัดน้ำออกจากปฏิกิริยาด้วยการเอสเตอริฟิเคชันแบบสองขั้นตอน สมดุลก็จะเลื่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์ และสามารถลดกรดไขมันอิสระลงได้เหลือร้อยละ 0.22 โดยน้ำหนัก สำหรับแบบถังกวนต่อเนื่อง สภาวะที่เหมาะสมเรียงตามลำดับความสำคัญในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของ เอทานอลต่อกรดไขมันอิสระ เป็น 30 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 60 โดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ สามารถลดกรดไขมันอิสระลงจากร้อยละ 7.5 เหลือร้อยละ 0.81 โดยน้ำหนัก จากการเปรียบเทียบการใช้พลังงานพบว่าประสิทธิภาพเชิงพลังงาน ของการใช้คลื่นอัลตราโซนิคแบบกะและแบบต่อเนื่องและแบบถังกวนต่อเนื่องมีค่าเป็นร้อยละ 8.23 6.85 และ 79.70 ตามลำดับ การเอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่องโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิคมีข้อดี คือไม่จำเป็นต้องพึ่งแหล่งความร้อนจากภายนอก ทำให้ประหยัดหน่วยให้ความร้อน และใช้เวลาเพียง 1 ชั่วโมง ก็สามารถลดกรดไขมันอิสระจากร้อยละ 6.26 เหลือเพียง 0.35 และกำจัดฟอสฟอรัสจาก 11.24 เหลือเพียง 1.46 มก./กก. ปริมาณฟอสฟอรัสผ่านมาตรฐาน EN 14214: 2008

Thesis Title	Continuous Esterification of Crude Palm Oil with Ethanol
Author	Mr.Thanet Waisuwan
Major Program	Chemical Engineering
Academic Year	2011

ABSTRACT

Biodiesel is the most outstanding renewable energy, produced from several oils and fats through base catalyzed transesterification with an alcohol. If ethanol is used, ethyl ester, completely natural biodiesel, will be obtained. Crude palm oil (CPO) is the most potential raw material for biodiesel production in Thailand, but unfortunately it contains a high level of free fatty acid (FFA) content which should be reduced before conducting the transesterification. This research aimed to reduce FFA and phosphorus content of CPO using acid catalyzed esterification with ethanol; it is the optimized pretreatment process for CPO because the product is ethyl ester and degumming of phosphatide can be concurrent. This study investigated optimized conditions of the esterification using 3 experimental types i.e. batch (300 g/batch) and continuous (1.47 L) assisted by ultrasonic irradiation and also a continuous stirred-tank reactor (87 L), exploiting Taguchi method to design the experiments. The optimum conditions in descending order for batch and continuous ultrasonic methods are catalyst amount 60 wt% of FFA, molar ratio of ethanol to FFA at 30:1, temperature at 60ºC (fixed for continuous experiments), reaction time of one hour and amplitude of acoustic power at 75% (for batch method only), consequently reduce FFA content (from 6 wt%) to 0.50 and 0.35 wt%, respectively. If water, by product of the reaction, can be abolished, the equilibrium will shift to the product side that be shown by FFA reduction to 0.22 wt% with 2 steps esterification. The optimum conditions in descending order of CSTR method (reacted at 60ºC) are retention time of one hour, molar ratio of ethanol: FFA at 30: 1 and catalyst amount 60 wt% of FFA, obtaining final FFA content (from 7.5 wt%) of 0.81 wt%. As for energy consumption comparison shows that batch ultrasonic, continuous ultrasonic and CSTR experiments have an energy efficiency of 8.23, 6.85 and 79.70%, respectively. The obvious advantages of ultrasonic irradiation over the conventional method are that no external heating source is required for the reaction, resulting in saving the heating unit and a shorter time to achieve a lower FFA content and it can reduces FFA and phosphorus content from 6.26 to 0.35 wt% and from 11.24 to 1.46 mg/kg, respectively. This phosphorus content also meets the EN 14214: 2008.

Acknowledgement

I would like to put a special thank to my advisor, Assoc.Prof.Dr.Chakrit Tongurai for his advisory and financial support on this research and also to my co-advisor Dr.Sutham Sukmanee for many useful advisory.

I am very grateful to my examination committees for their useful suggestion.

I appreciate the help from the staff members of Department of Chemical Engineering, and Specialized R&D Center for Alternative Energy from Palm Oil and Oil Crops, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University for their helpful coordinate.

I appreciate the scholarships subsidized by The National Research Council of Thailand (NRCT) and Prince of Songkla University Graduate Studies Grant Contract (2010 Academic Year).

Finally, I would like to thank Mrs.Niramon Waisuwan and my family for their help, encouragement and support my study thoroughly.

Thanet Waisuwan