

$$\frac{dF_{\text{MTBG}}}{dW} = r_1 \quad (33)$$

$$\frac{dF_{\text{DTBG}}}{dW} = r_2 \quad (34)$$

$$\frac{dF_{\text{TTBG}}}{dW} = r_3 \quad (35)$$

As shown in Fig. 10, the simulation results agreed well with their experimental results operated in fixed bed reactor with the space time of 18 g s ml⁻¹ and glycerol:TBA feed molar ratio of 1:8. Even the space time was increased by 19 times (342 g s ml⁻¹), good agreement of simulation results are still obtained as shown in Fig. 11.

4.3 Reactive distillation study

Simulations of the etherification of glycerol and TBA in the reactive distillation (RD) were then carried out using RADFRAC model in the Aspen Plus. The obtained LH-A reaction rate from the previous section was employed for investigating the design variables and operating variables. The design variables considered here consist of the number of tray in rectifying (N_{Rec}), reaction (N_{Rxn}) and stripping (N_{Strip}) section. Note that the chemical properties were estimated by Gani's group contribution and the glycerol to TBA feed ratio ($F_{\text{glycerol}}/F_{\text{TBA}}$) was set at 0.25. The feed stage of heavy reactant, glycerol, was placed on the top of reaction zone and light reactant, TBA, was placed on the lowest of reaction zone.

The desired products i.e. DTBG and TTBG were obtained in the liquid residue. The conversion of glycerol and selectivity of desired products were defined as follows.

Conversion of glycerol =

$$\frac{\text{difference in molar flowrate of inlet and outlet of glycerol}}{\text{feed molar flowrate of glycerol}} \times 100 \quad (36)$$

Selectivity of desired products =

$$\frac{\text{molar flowrate of DTBG and TTBG in residue}}{\text{difference in molar flowrate of inlet and outlet of glycerol}} \times 100 \quad (37)$$

4.3.1 Effect of design variables

The effect of the number of reaction stages (with constant of total catalyst loading) and stripping stages on the reactive distillation performance was shown in Fig. 12. Both conversion and selectivity decreased with increasing the number of stripping stage from 0 to 6 stages. This can be explained that the increase of the number of stripping stages causes the slight temperature decreasing in reaction zone and thus decreases the glycerol conversion and the desired products, DTBG and TTBG, which are the consecutive products of further etherification of MTBG.

The effects of number of rectifying stages are shown in Fig. 13. It is noted that the number of stripping stage is set at zero according to the above results. It was found that both conversion and selectivity slightly increased with increasing the number of rectifying stages and become constant with the rectifying stages of 6 stages. This is due to the fact that more water was removed by increasing the number of rectifying stages and therefore high etherification reaction could be enhanced. However, more TBA was also removed to the distillate, hence, the effect of increasing rectifying stages on the reaction performance could not be more pronounced. Figs. 12 and 13 also show the effect of number of reaction stages. Increasing the number of reaction stages increased the conversion of glycerol and products selectivity since more reaction stages pronounce the etherification by increasing the residence time. From the simulation as shown in Figs 12 and 13, the optimum design for the reactive distillation is 6 rectifying and 6 reactions without stripping stage. An experiment was carried out at the suitable configuration obtained from the simulation with a set of operating conditions as shown in Table 4. The concentration profiles of the residue were compared with

the simulated as shown in Fig. 14. The dashed lines represent the simulated results, while the symbols are the data from the experiment. The simulated results were in good agreement with the experimental results and took around 12 hours to achieve the steady state condition. The liquid mole fraction of each component at each stage inside the reactive distillation and the temperature profile were shown in Fig. 15. Clearly, the vapor liquid equilibrium stages ensure that water is produced and excess TBA exists in the top of the column. Furthermore, the products i.e. MTBG, DTBG and TTBG are in the bottom stream.

4.3.2 Effect of reboiler heat duty and reflux ratio

By varying the heat duty and reflux ratio, similar tendencies of conversion and selectivity were obtained as shown in Figs. 16(a) and (b). It can be seen that the conversion and selectivity increased initially with increasing reflux ratio before dropping down. This is due to the trade-off in concentration of TBA and water which are major components in distillate. The increase of the reflux ratio increased the concentration of TBA in the reaction section where it can react with glycerol to produce more ethers. However, the increase of reflux ratio increased the concentration of water in the reaction section and lowered the catalytic performance. The effect of heat duty of reboiler on the conversion and selectivity were also presented in Figs. 16 (a) and (b). The increase of heat duty increased the conversion and selectivity however this effect becomes smaller at higher heat duty. As the heat duty increased, more glycerol can travel up in to the reactive section and then reacted with TBA. The optimum reflux ratio showed higher value with higher heat duty of reboiler.

5. Conclusion

This paper studies the glycerol etherification with *tert*-butyl alcohol catalyzed by Amberlyst 15 in reactive distillation. From the equilibrium study, it was demonstrated that among three group contribution methods (i.e. Joback, Benson and Gani group contribution method), Gani's group contribution method estimated the nearest Gibbs free energy comparing to available database. The estimated equilibrium conversion and product distribution at reaction temperature in a range of 338-358 K showed good agreement with that obtained by experimental results from this study and as reported in the literature. Three temperature levels of 338, 348, and 358 K were used in the study to obtain the parameters in the Arrhenius' equation of the reaction rate constant and the Van't Hoff equation of water sorption equilibrium. The Langmuir-Hinshelwood activity based model which takes into account the effect of water adsorption is the best kinetic model to fit the experimental results. The obtained kinetic parameters were also well verified with the independent experiments in fixed bed reactor from the literature. Lastly, both simulation and experimental studies in reactive distillation indicated that the suitable configuration consists of 6 rectifying stages and 6 reaction stages without stripping stage.

Acknowledgements

Financial supports from Silpakorn University Research and Development Institute (SURDI), the Thailand Research Fund and Commission on Higher Education are gratefully acknowledged. We also thank Prof. Shigeo Goto and Dr.Veerayut Lersbamrungsuk for valuable discussion.

Nomenclature

a_i activity of species i , dimensionless

E_a	activation energy, kJ mol^{-1}
F_i	molar flow rate of species i , mol min^{-1}
G^{tot}	total Gibbs free energy, kJ mol^{-1}
ΔH	standard enthalpy change of reaction, kJ mol^{-1}
k_{ja}	forward rate constant of reaction j th for activity based model, $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$
k_{-ja}	backward rate constant of reaction j th for activity based model, $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$
k_{jx}	forward rate constant of reaction j th for mole fraction based model, $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$
k_{-jx}	backward rate constant of reaction j th for mole fraction based model, $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$
K_{ja}	equilibrium constant of reaction j th for activity base, dimensionless
K_{jx}	equilibrium constant of reaction j th for mole fraction base, dimensionless
K_w	sorption constant, dimensionless
M	number of data points
n_i	number of mole of species i , mol
n^{tot}	total number of moles, mol
N_{Rec}	number of tray in rectifying section
N_{Rxn}	number of tray in reaction section
N_{Strip}	number of tray in stripping section
r	reaction rate, $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$
R	gas constant, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ΔS	standard entropy change of reaction, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
t	reaction time, s

T temperature, K
 W catalyst weight, kg
 x_i mole fraction of i th component, dimensionless

Greek letters

γ_i activity coefficient of species i estimated by UNIFAC method, dimensionless
 μ_i chemical potential of species i ,
 $\bar{\mu}_i^0$ standard chemical potential of species i ,

Subscript

a activity base
x mole fraction base
exp experimental data
eq equilibrium
 i species i
 j for j th reaction

Abbreviations

DTBG di *tert*-butyl ether of glycerol
G glycerol
IB isobutylene
LH Langmuir-Hinshelwood kinetic model
LH-A Langmuir-Hinshelwood based on activity model
MTBG mono *tert*-butyl ether of glycerol

PL	Power law model
PL-A	Power law based on activity model
PL-X	Power law based on mole fraction model
TBA	<i>tert</i> -butyl alcohol
<i>tert</i>	tertiary
TTBG	tri <i>tert</i> -butyl ether of glycerol

References

- Abella, L. C., Gaspillo, P.-A. D., Maeda, M., & Goto, S. (1999). Kinetic study on the dehydration of *tert*-butyl alcohol catalyzed by ion exchange resins. *Int. J. Chem. Kinet.*, *31* (12), 854-859.
- Abildskov, J., Constantinou, L., & Gani, R. (1996). Towards the development of a second-order approximation in activity coefficient models based on group contributions. *Fluid Phase Equilib.*, *118* (1), 1-12.
- Assabumrungrat, S., Kiatkittipong, W., Sevitoon, N., Prasertdam, P., & Goto, S. (2002). Kinetics of liquid phase synthesis of ethyl *tert*-butyl ether from *tert*-butyl alcohol and ethanol catalyzed by beta-zeolite supported on monolith. *Int. J. Chem. Kinet.*, *34* (5), 292-299.
- Assabumrungrat, S., Wongwattanasate, D., Pavarajarn, V., Prasertdam, P., Arpornwichanop, A., & Goto, S. (2004). Production of ethyl *tert*-butyl ether from *tert*-butyl alcohol and ethanol catalyzed by β -zeolite in reactive distillation. *Korean J. Chem. Eng.*, *21* (6), 1139-1146.
- Benson, S. W. (1976). *Thermochemical Kinetics*. 2nd ed. New York, John Wiley and Sons.

- Benson, S. W., & Buss, J. H. (1958). Additivity rules for the estimation of molecular properties. thermodynamic properties. *J. Chem. Phys.*, 29 (3), 546-572.
- Bhatia, S., Mohamed, A. R., Ahmad, A. L. & Chin, S. Y. (2007). Production of isopropyl palmitate in a catalytic distillation column: Comparison between experimental and simulation studies. *Comput. Chem. Eng.*, 31 (10), 1187-1198.
- Boonthamtirawuti, O., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Prasertthdam, P., & Assabumrungrat, S. (2009). Kinetics of liquid phase synthesis of *tert*-amyl ethyl ether from *tert*-amyl alcohol and ethanol over Amberlyst 16. *J. Ind. Eng. Chem.*, 15 (4), 451-457.
- Bradin, D. S. (1996). Biodiesel fuel. United States patent US Patent 5578090. BRI, Macon, Ga.
- Carlos, C.-G., J., Teresa, L.-A., Ricardo, L.-O., & Eduardo, S. P.-C. (2010). A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: Multiplicity and operation aspects. *Comput. Chem. Eng.*, 34 (2), 196-209.
- Constantinou, L. & Gani, R. (1994). A new group contribution method for the estimation of properties of pure compounds. *AIChE J.* 40 (10), 1697–1710.
- David, L., & Calef, B. (1940). Fuel for compression ignition engines. United States patent US 2221839. The atlantic refining company, Philadelphia.
- Dhale, A. D., Myrant, L. K., Chopade, S. P., Jackson, J. E., & Miller, D. J. (2004). Propylene glycol and ethylene glycol recovery from aqueous solution via reactive distillation. *Chem. Eng. Sci.*, 59 (14), 2881-2890.
- Jarungthammachote, S., & Dutta, A. (2008). Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. *Energy Conv. Manag.*, 49 (6), 1345-1356.

- Joback, K. G., & Reid, R. C. (1987). Estimation of pure-component properties from group contributions. *Chem. Eng. Commun.*, 57 (1), 233 - 243.
- Karinen, R. S., & Krause, A. O. I. (2006). New biocomponents from glycerol. *Appl. Catal. A-Gen.*, 306, 128-133.
- Kiatkittipong, W., Assabumrungrat, S., Praserttham, P., & Goto, S. (2002). A pervaporation membrane reactor for liquid phase synthesis of ethyl *tert*-butyl ether from *tert*-butyl alcohol and ethanol. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 35 (6), 547-556.
- Klepáčová, K., Mravec, D., & Bajus, M. (2005). *Tert*-butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Appl. Catal. A-Gen.*, 294 (2), 141-147.
- Klepáčová, K., Mravec, D., & Bajus, M. (2006). Etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins. *Chem. Pap.*, 60 (3), 224-230.
- Klepáčová, K., Mravec, D., Kaszonyi, A., & Bajus, M. (2007). Etherification of glycerol and ethylene glycol by IB. *Appl. Catal. A-Gen.*, 328 (1), 1-13.
- Klincewicz, K. M., & Reid, R. C. (1984). Estimation of critical properties with group contribution methods. *AIChE J.*, 30 (1), 137-142.
- Marrero, J., & Gani, R. (2001). Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilib.*, 183-184, 183-208.
- Melero, J. A., Vicente, G., Morales, G., Paniagua, M., Moreno, J. M., Roldán, R., Ezquerro, A., & Pérez, C. (2008). Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and IB over sulfonic mesostructured silicas. *Appl. Catal. A-Gen.*, 346 (1-2), 44-51.
- Morgan, W.D. (2008). Methods for producing triol ethers by reactive distillation. United States patent US 20080228011. Endicott biofuels II, LLC, Houston, TX
- Nichita, D. V., Gomez, S., & Luna, E. (2002) Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method. *Comput. Chem. Eng.*, 26 (12), 1703-1724..

- Noureddini, H. (2000). Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit. United States patent US Patent 6015440. Board of Regents of the University of Nebraska (Lincoln, NE).
- Olah, G. A. (1996). Cleaner burning and cetane enhancing diesel fuel supplements. United States patent US 5520710. George A. Olah, Beverly hills, Calif.
- Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G., & Dogu, T. (2010) Conversion of biodiesel by-product glycerol to fuel ethers over different solid acid catalysts, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 8 (A18)
- Quitain, A., Itoh, H., & Goto, S. (1999). Reactive distillation for synthesizing ethyl *tert*-butyl ether from bioethanol. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 32 (3), 280-287.
- Rihko, L. K. & Krause, A. O. I. (1996). Etherification of FCC light gasoline with methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (8), 2500-2507.
- Vadapalli, A. & Seader, J. D. (2001). A generalized framework for computing bifurcation diagrams using process simulation programs. *Comput. Chem. Eng.*, 25 (2-3), 445-464.
- Yang, B.-L., Yang, S.-B., & Yao, R.-Q. (2002). Synthesis of ethyl *tert*-butyl ether from *tert*-butyl alcohol and ethanol on strong acid cation-exchange resins. *React. Funct. Polym.*, 44 (2), 167-175.
- Yin, X., B.-L Yang & S. Goto. (1995). Kinetics of liquid-phase synthesis of ethyl *tert*-butyl ether from *tert*-butyl alcohol and ethanol catalyzed by ion-exchange resin and heteropoly acid. *Int. J. Chem. Kinet.* 27 (11), 1065-1074.
- Zhou, C.-H., Beltramini, J. N., Fan, Y.-X., & Lu, G. Q. (2008). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.*, 37, 527-549.

Tables

Table 1. Summary of Gibbs free energy values estimated from Aspen Plus compared with those from database.

Name	G_f (kJ mol ⁻¹)				Deviation (%)		
	Joback	Benson	Gani	database	Joback	Benson	Gani
MTBG	-370.18	-369.64	-388.19	-	-	-	-
DTBG	-301.84	-318.50	-356.33	-	-	-	-
TTBG	-233.50	-269.07	-269.59	-	-	-	-
TBA	-151.18	-157.03	-180.70	-177.60	-14.87	-11.57	1.74
IB	62.09	96.90	59.41	58.08	6.90	66.84	2.29
Glycerol	-438.52	-417.35	-446.67	-447.10	-1.92	-6.65	-0.09
ETBE	-102.52	-103.43	-110.93	-121.70	-15.76	-15.01	-8.84
MTBE	-110.94	-103.78	-107.10	-117.50	-5.58	-11.67	-8.84

Table 2. Equilibrium constants estimated by Aspen Plus program.

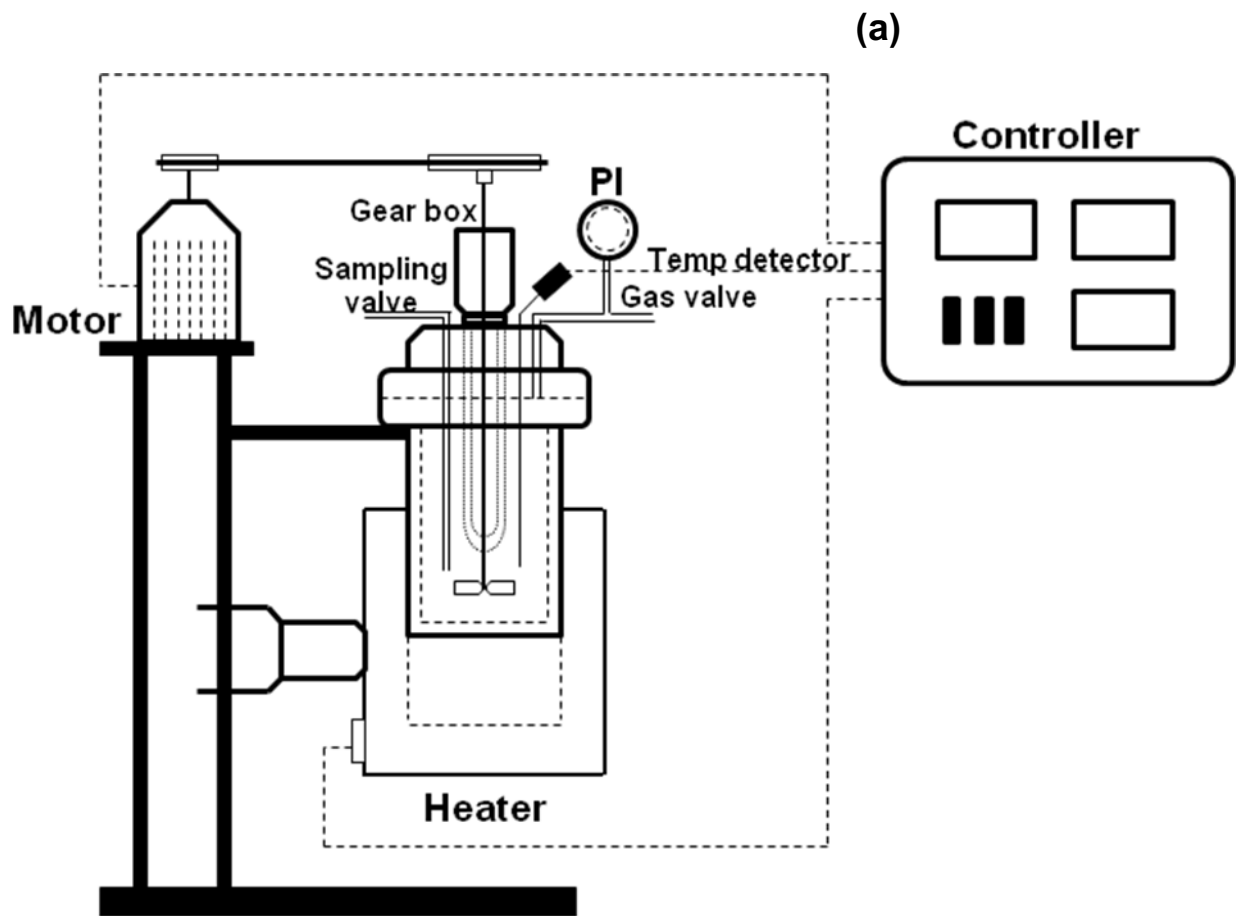
reaction	Rate constant
r_1	$K_{1a} = \exp(-7.52+2095/T)$
	$K_{1x} = \exp(-5.15+1523/T)$
r_2	$K_{2a} = \exp(-11.68+2573/T)$
	$K_{2x} = \exp(-10.31+1857/T)$
r_3	$K_{3a} = \exp(-15.08+2573/T)$
	$K_{3x} = \exp(-17.44+3315/T)$

Table 3. Kinetic rate constants from PL-A, PL-X and LH-A models.

Model	Rate constant	Activation energy, E_a (kJ mole ⁻¹)
PL-X	$k_1 = \exp(26.299-10006/T)$	81.77
	$k_2 = \exp(26.437-10468/T)$	88.09
	$k_3 = \exp(5.0194-3952/T)$	32.85
PL-A	$k_1 = \exp(30.499-9988/T)$	83.04
	$k_2 = \exp(30.629-10425/T)$	86.67
	$k_3 = \exp(7.0013-3704/T)$	30.79
LH-A	$k_1 = \exp(31.872-8690/T)$	82.15
	$k_2 = \exp(32.659-10624/T)$	88.33
	$k_3 = \exp(7.6561-4189/T)$	34.83

Table 4. Standard operating conditions of reactive distillation

Condition of feed		Column specification	
Temperature (K)	298	Rectifying stage	6
Feed flow rate (ml/min)		Reaction stage	6
glycerol	2	Stripping stage	0
tert-butyl alcohol	8	Total catalyst weight (kg)	0.020
Pressure (bar)	1	Heat duty (watt)	80
Feed stage		Reflux ratio (-)	2
glycerol	8		
tert-butyl alcohol	13		



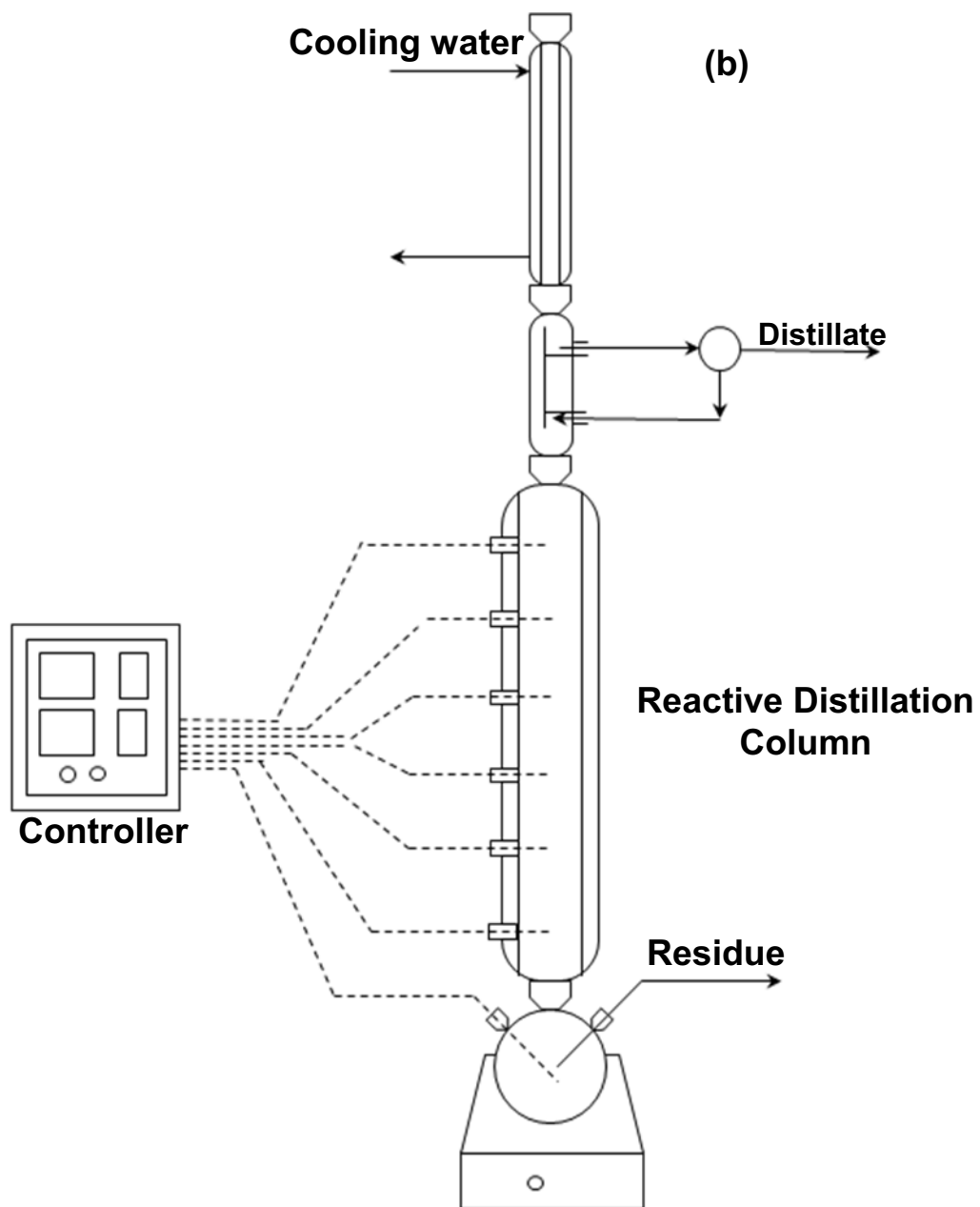


Fig. 1. Schematic diagram of (a) autoclave reactor and (b) reactive distillation.

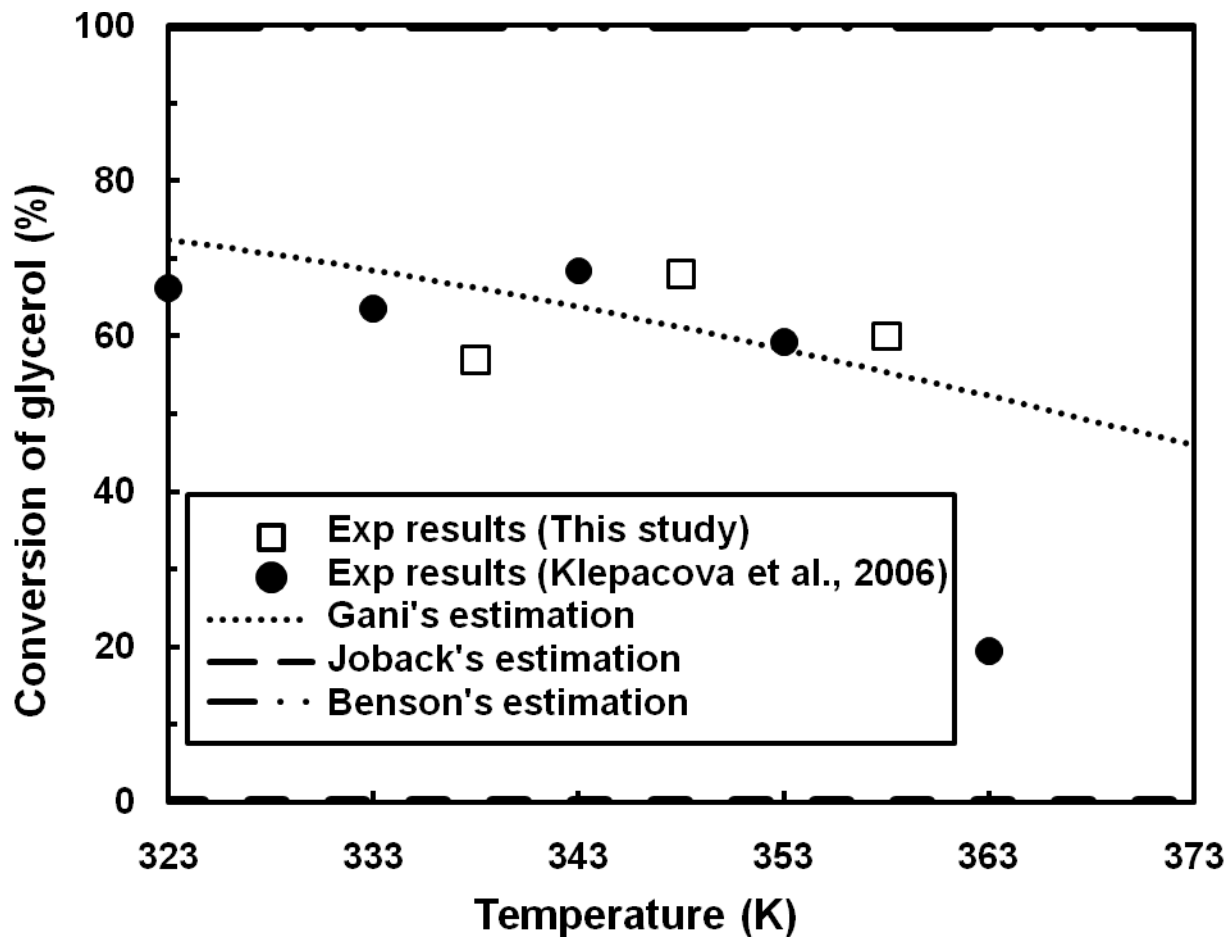


Fig. 2. Effect of reaction temperature on equilibrium conversion of glycerol from simulation and experiment.

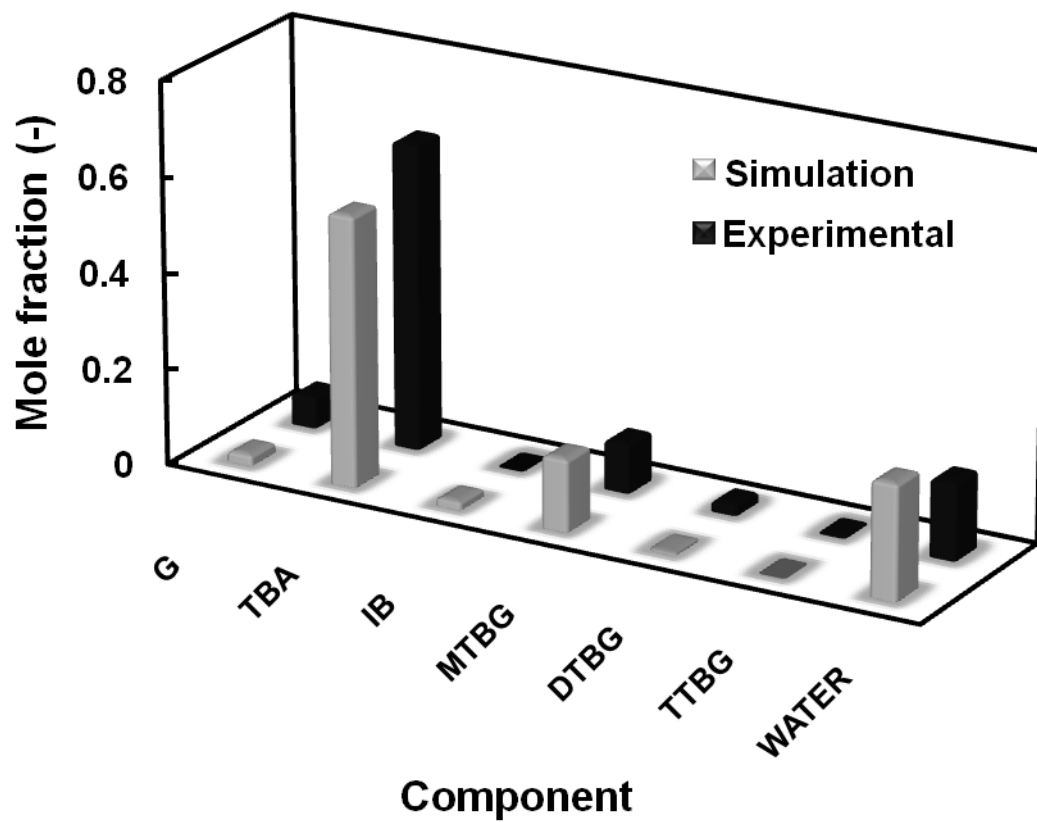


Fig. 3. Equilibrium composition obtained from the simulation using Gani's group contribution and the experiment at 348 K.

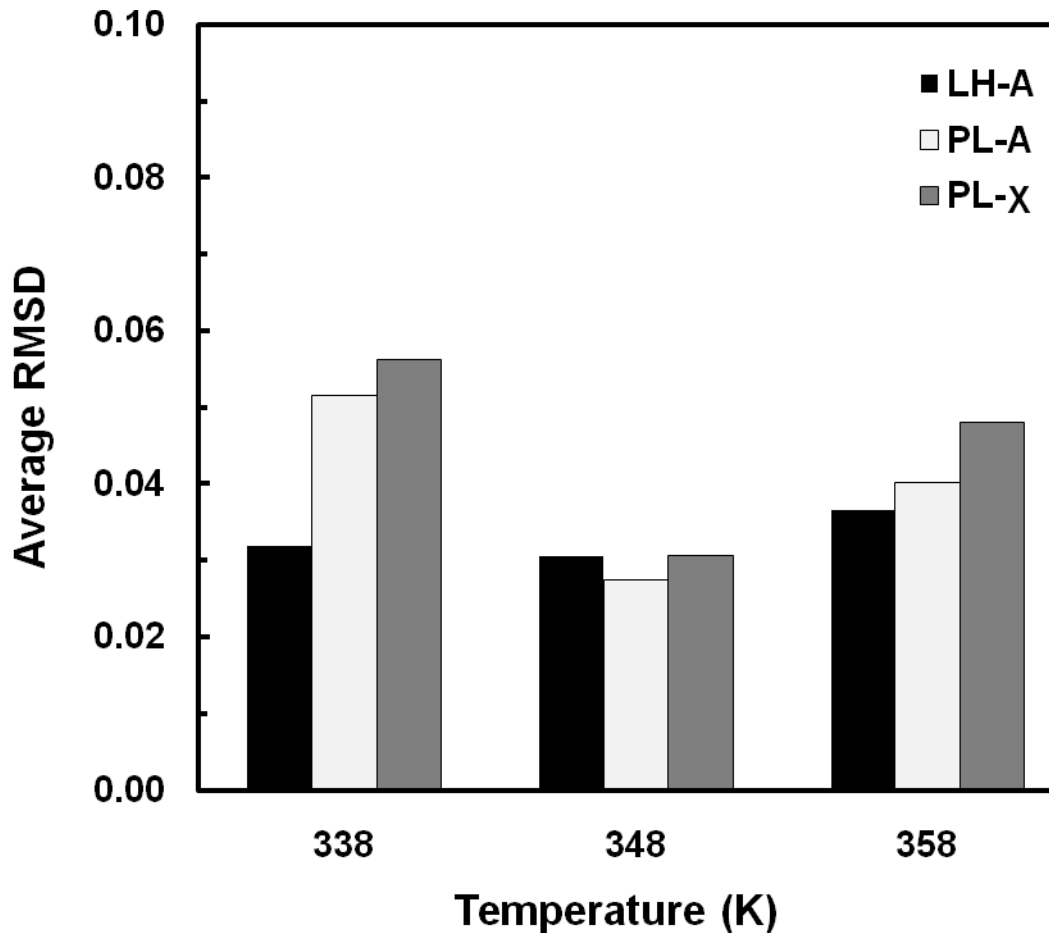


Fig. 4. Average RMSD values of PL and LH kinetic models for both activity and mole fraction at various temperatures.

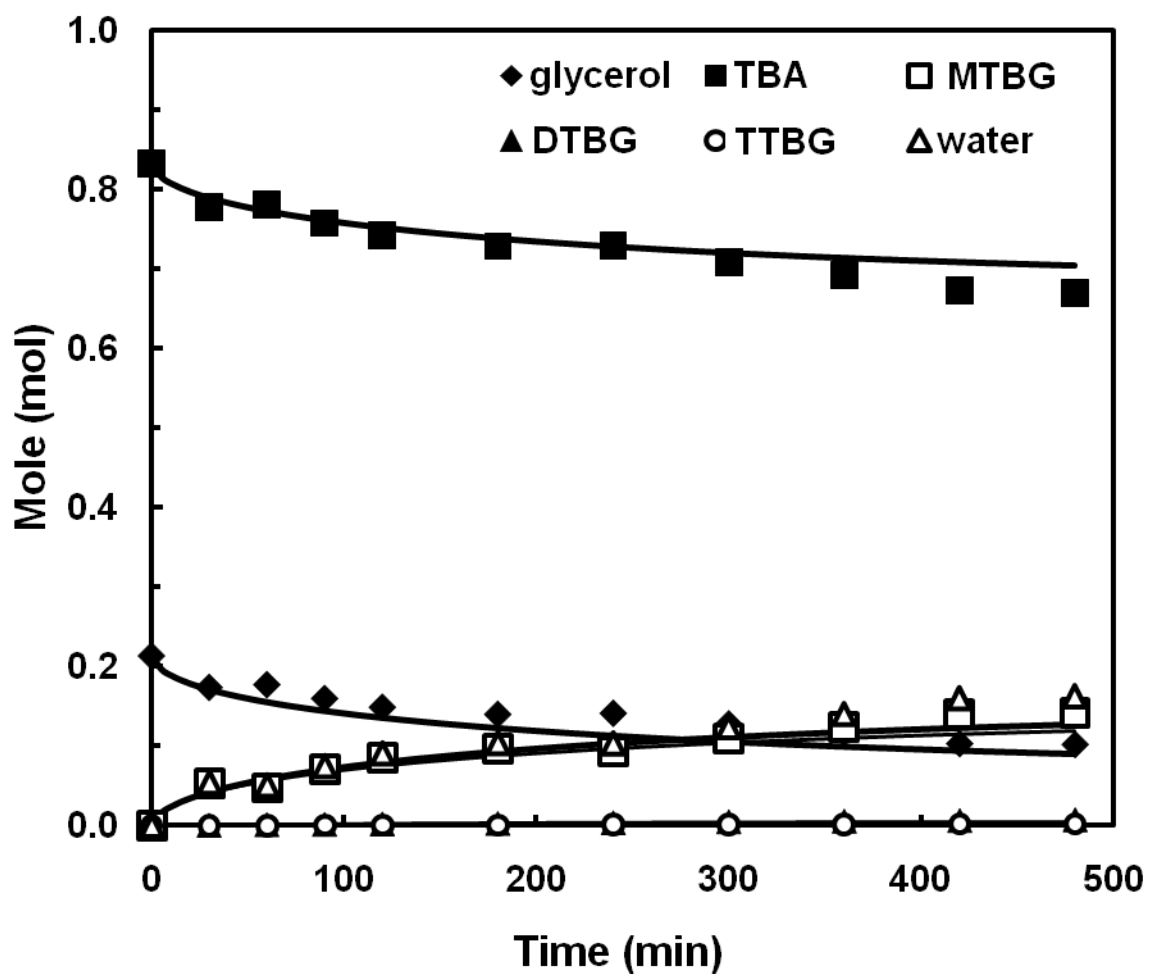


Fig. 5. Mole changes with time at 338 K (catalyst weight = 1.025 g, G:TBA = 1:4, 5 bar), (symbols: experimental results, solid lines: LH-A model).

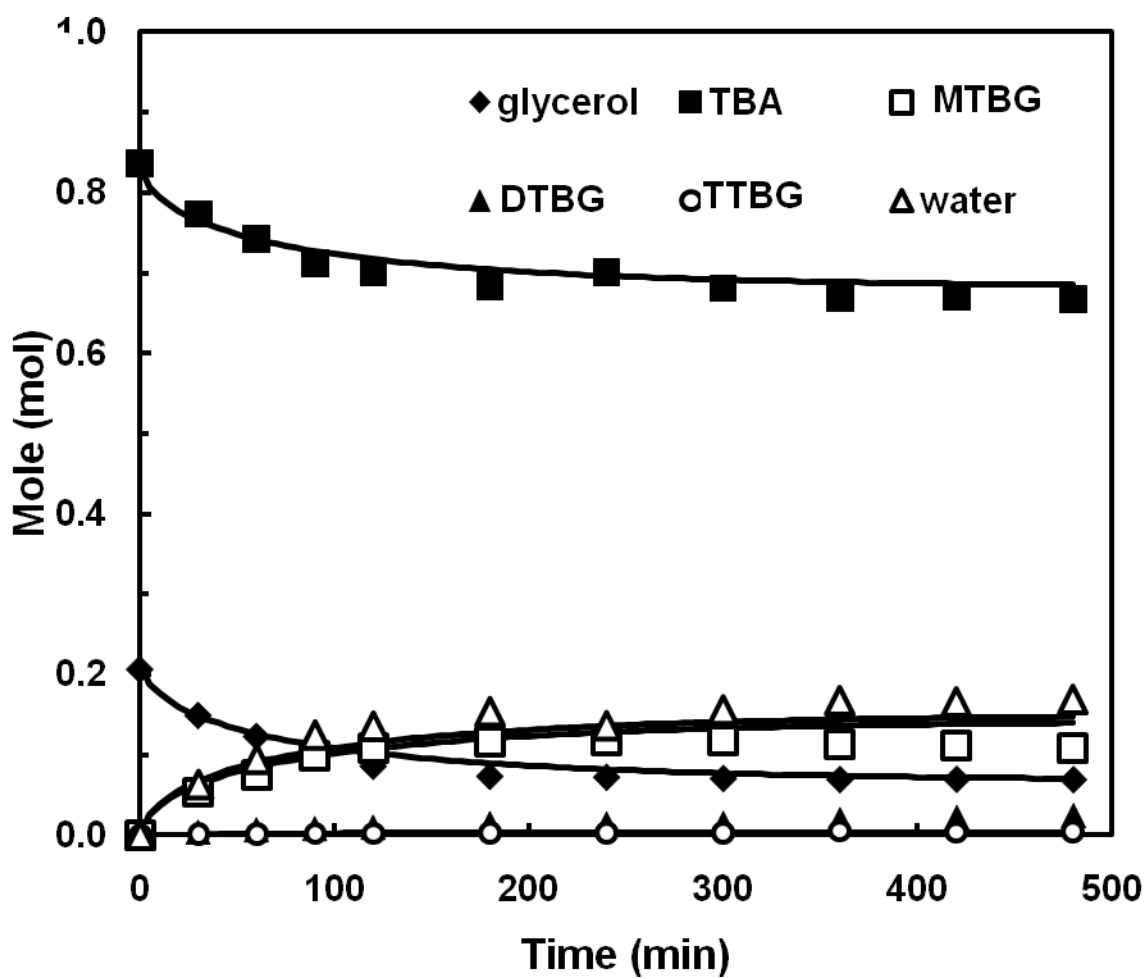


Fig. 6. Mole changes with time at 348 K (catalyst weight = 1.025 g, G:TBA = 1:4, 5 bar), (symbols: experimental results, solid lines: LH-A model).

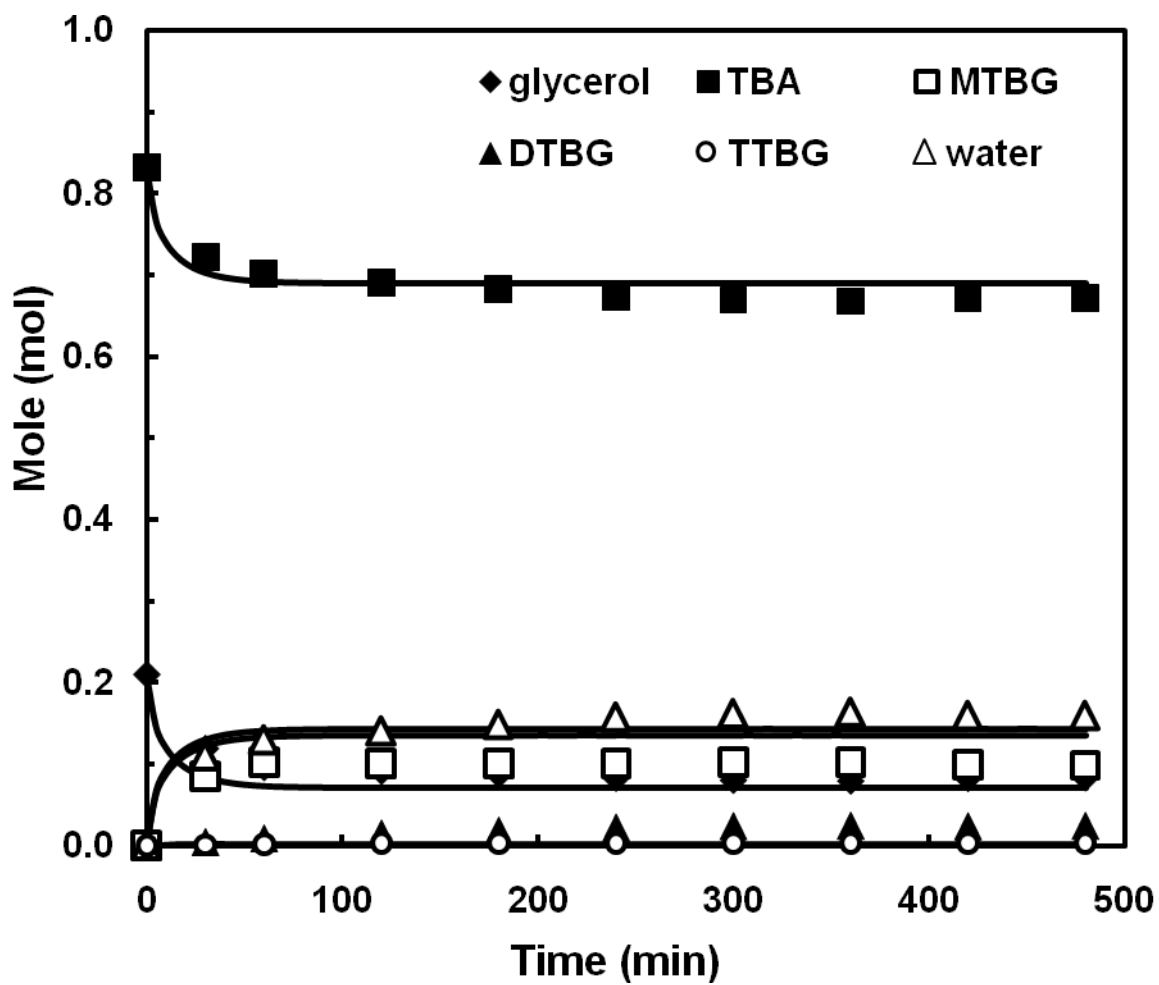


Fig. 7. Mole changes with time at 358 K (catalyst weight = 1.025 g, G:TBA = 1:4, 5 bar), (symbols: experimental results, solid lines: LH-A model).

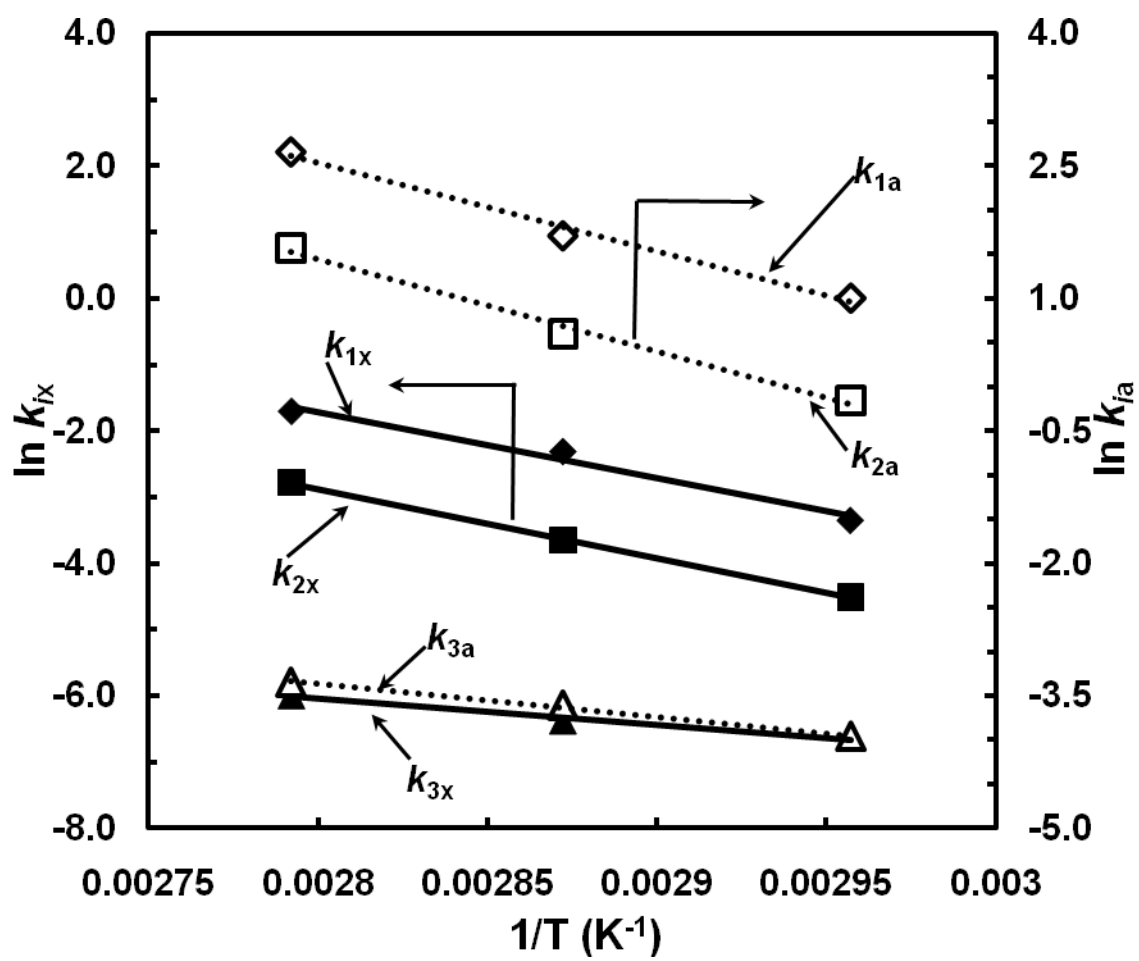


Fig. 8. Arrhenius's plots of PL-X (solid lines) and PL-A (dot-dashed lines).

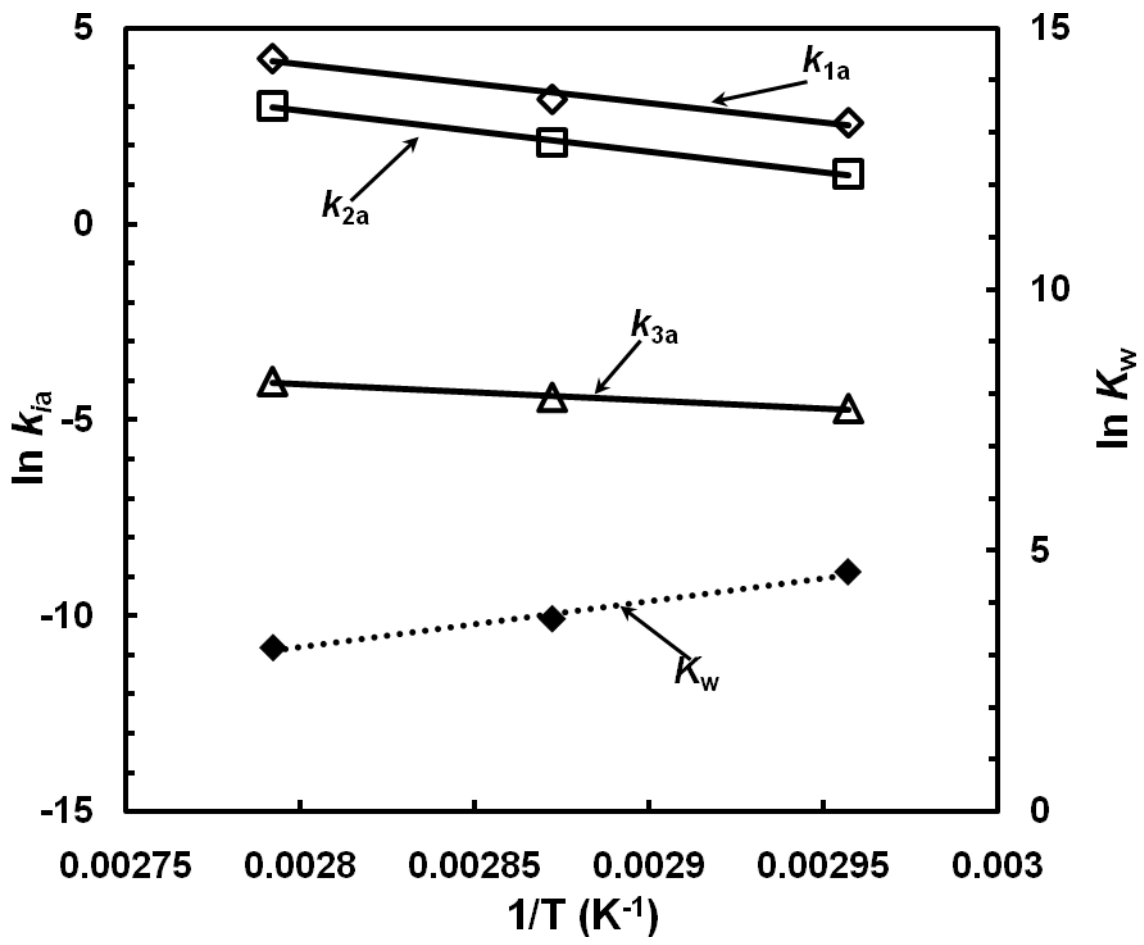


Fig. 9. Arrhenius's (solid line) and Van't Hoff plots (dashed line) of LH-A model.

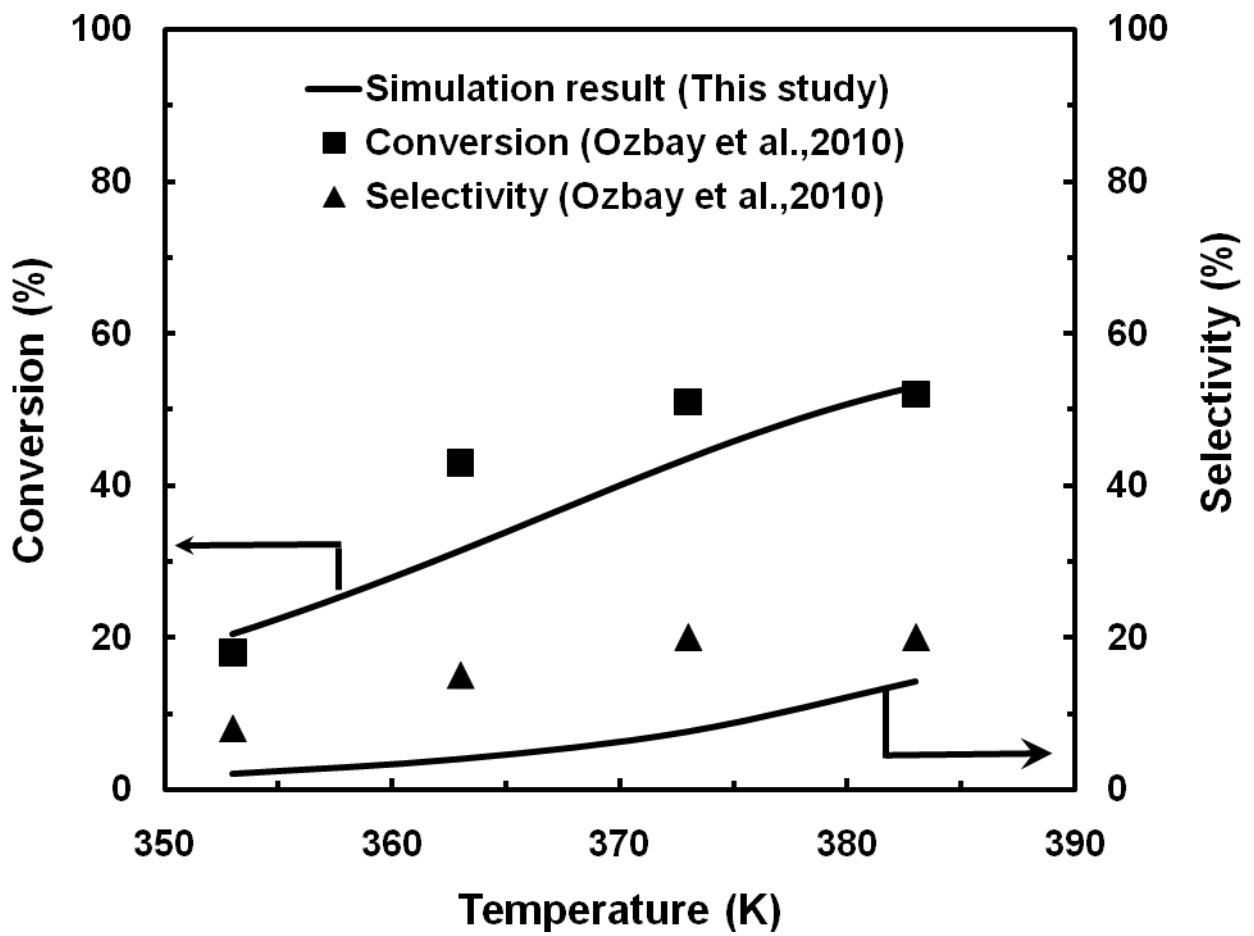


Fig. 10. Effect of reaction temperature on fixed bed reactor performance.

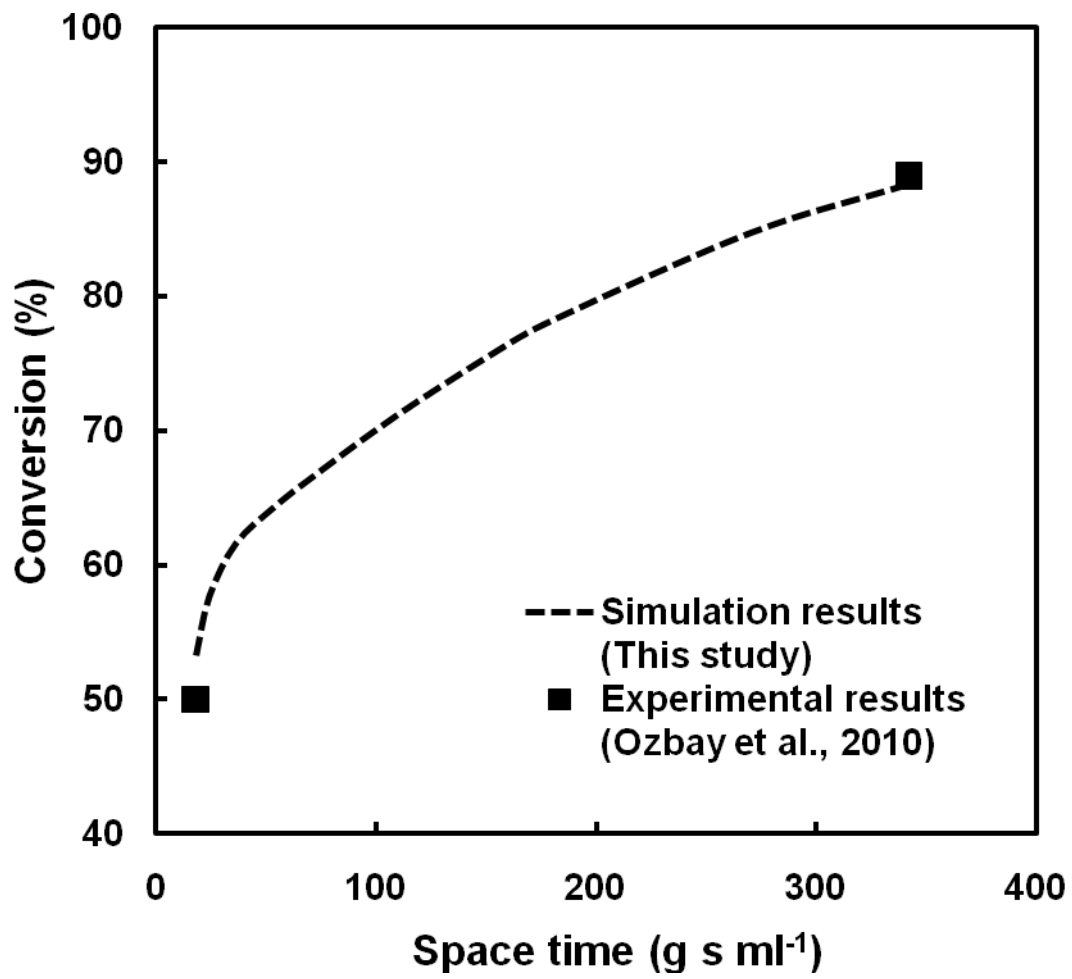


Fig. 11. Effect of space time on fixed bed reactor performance.

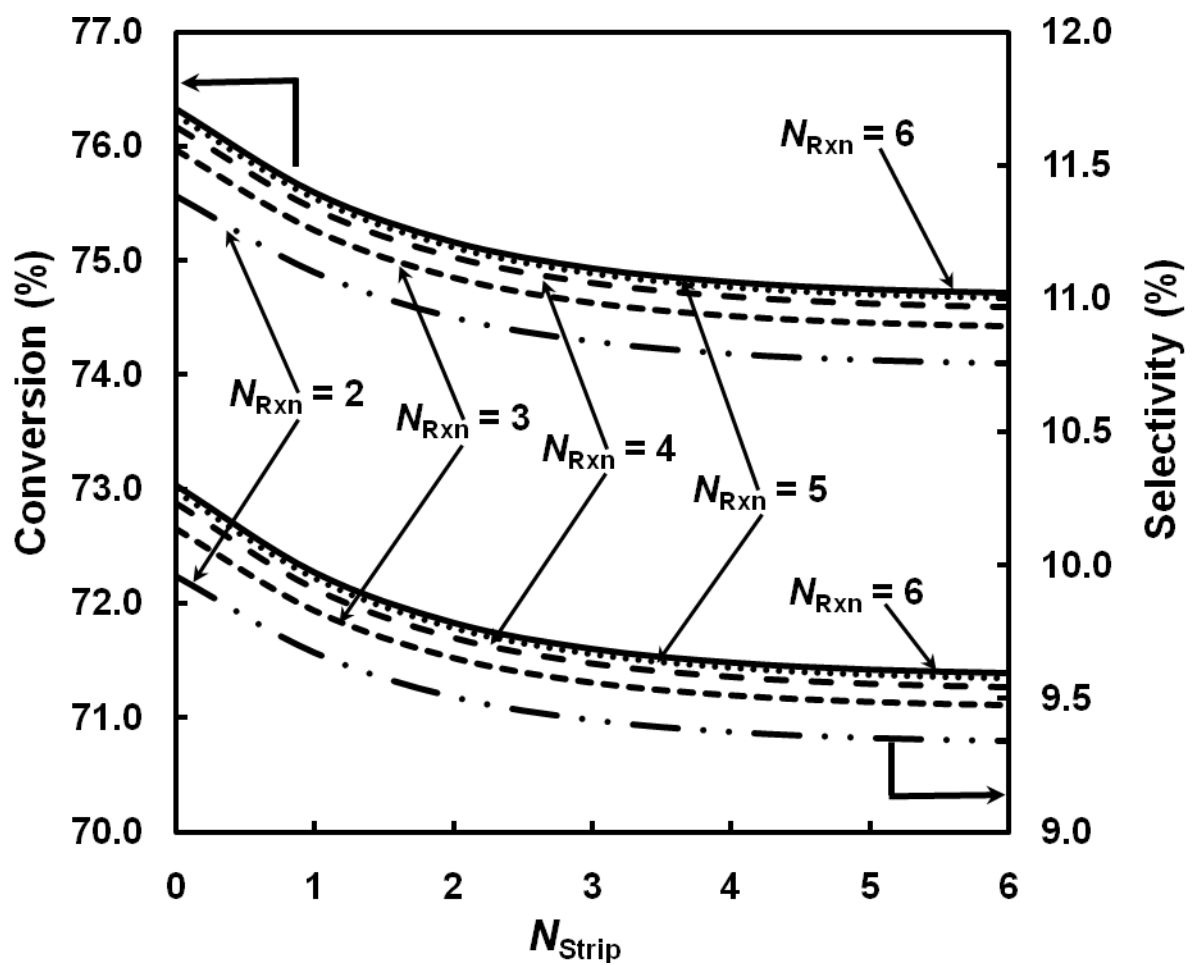


Fig. 12. Effect of the number of stripping stages on the conversion and selectivity for various reaction stages (rectifying =6 stage, reflux ratio = 2, heat duty = 80kW).

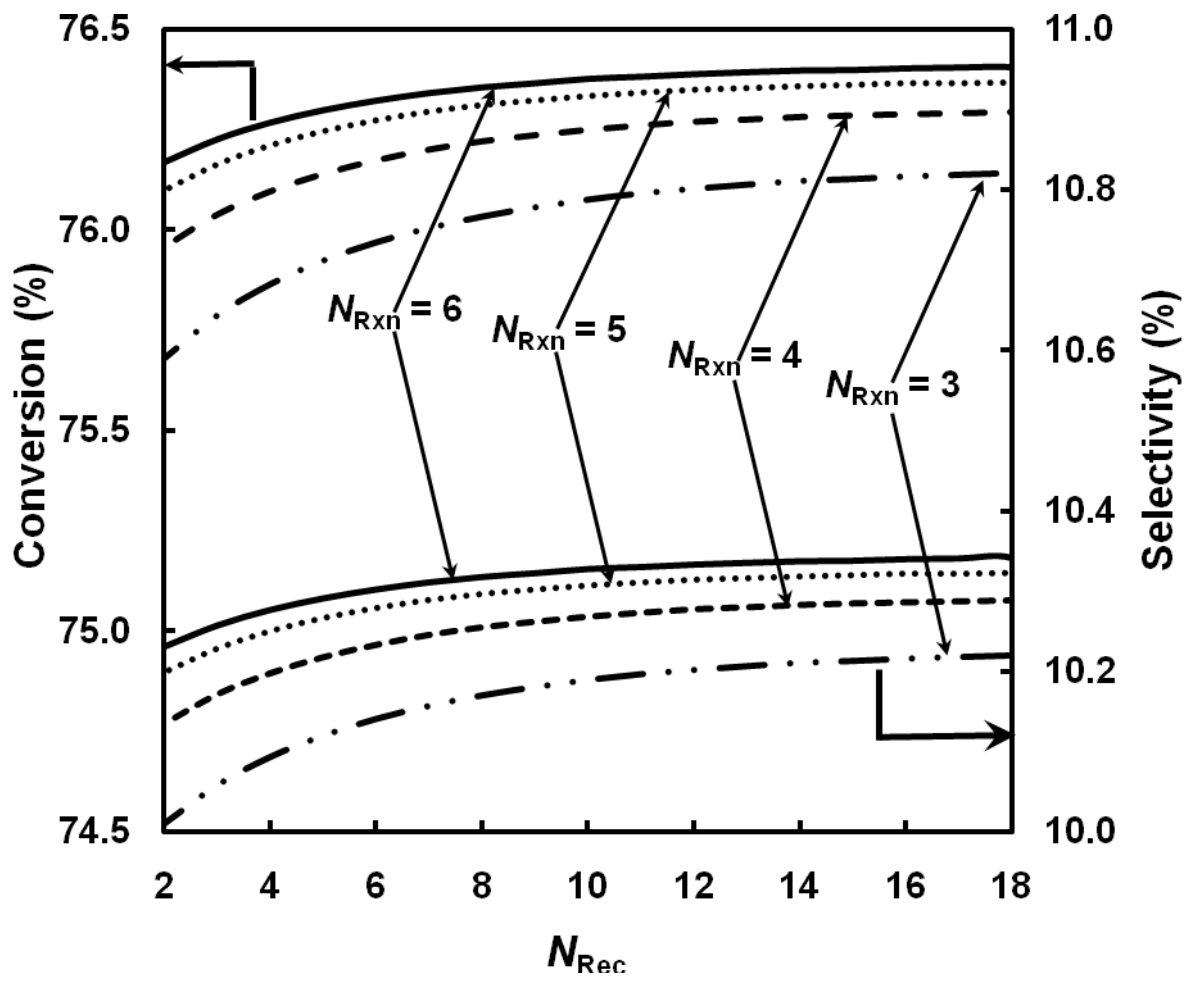


Fig. 13. Effect of the number of rectifying stages on the conversion and selectivity for various reaction stages (stripping = 1 stage, reflux ratio = 2, heat duty = 80kW).

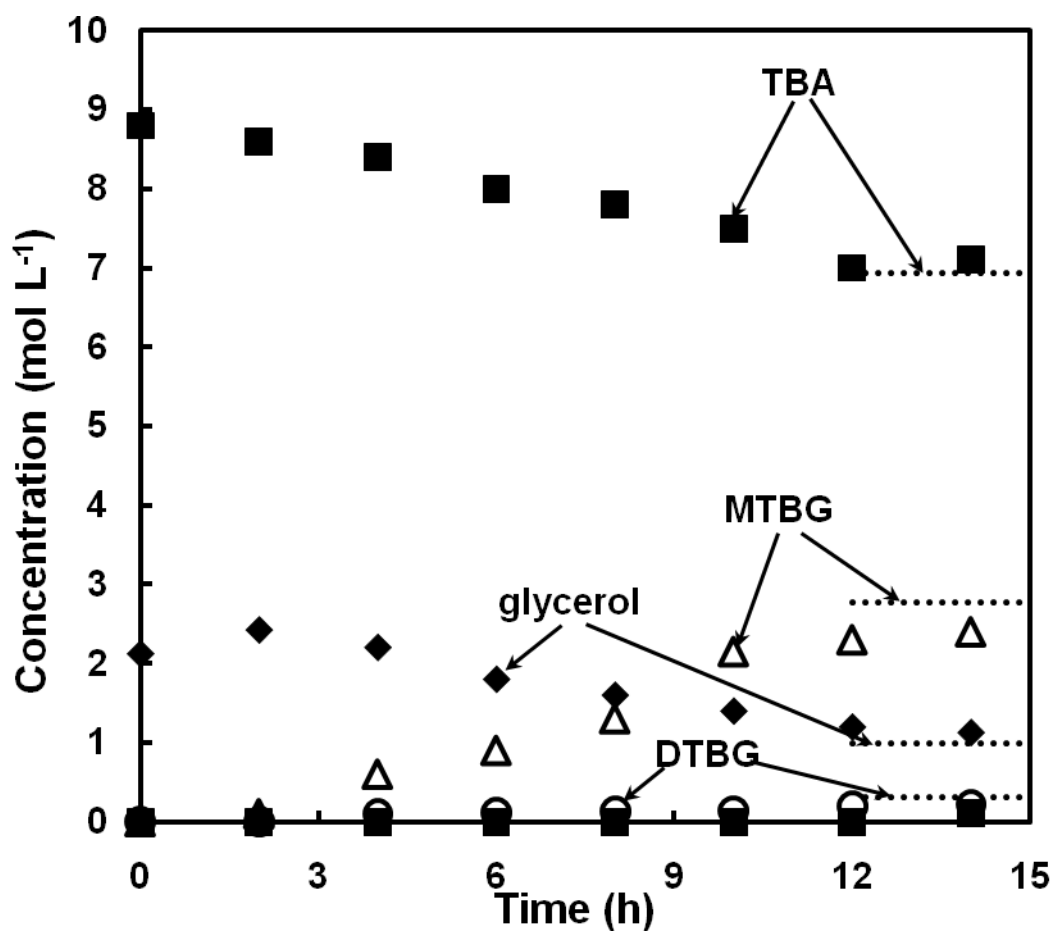


Fig. 14. Concentration profiles of bottom product with suitable RD configuration: experiment (symbols) and simulation (dashed line).

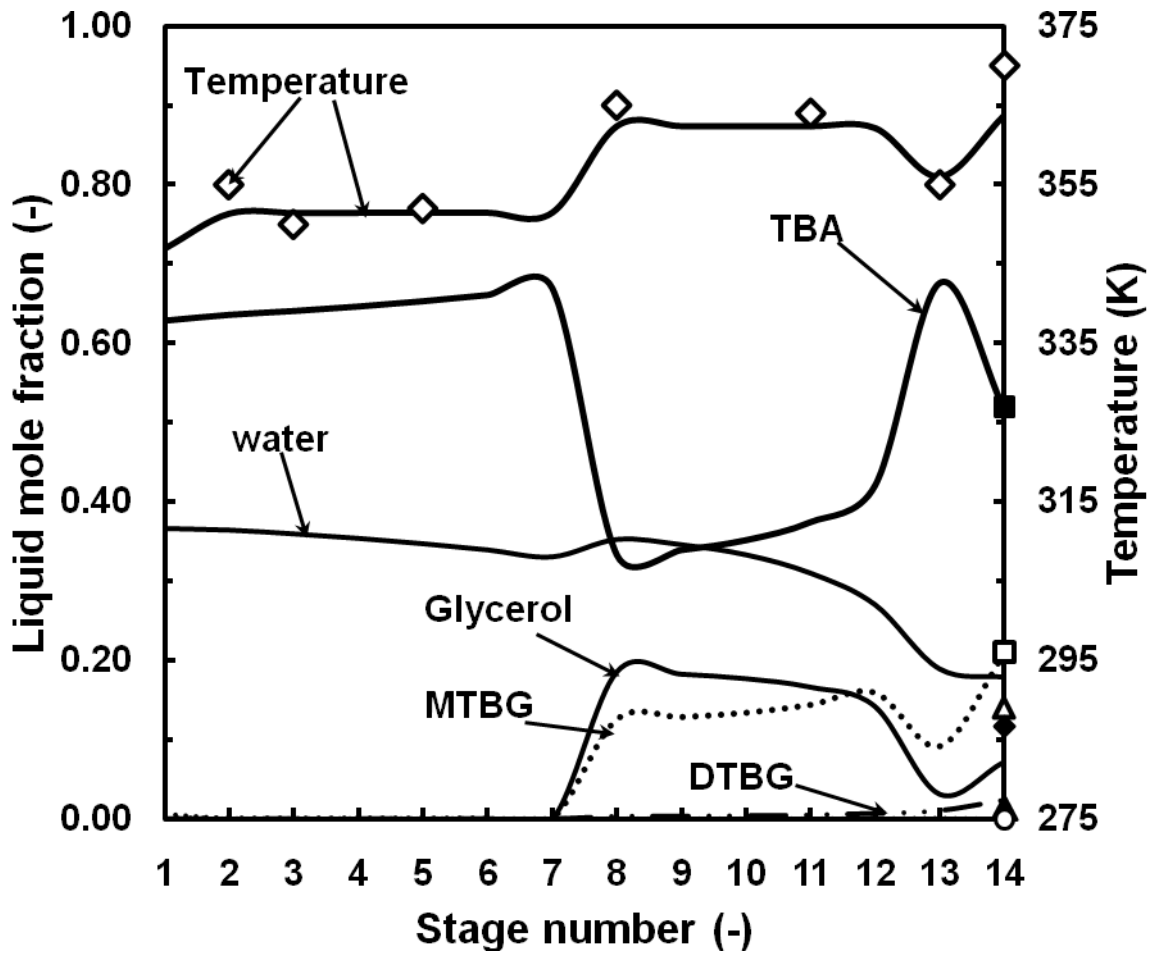
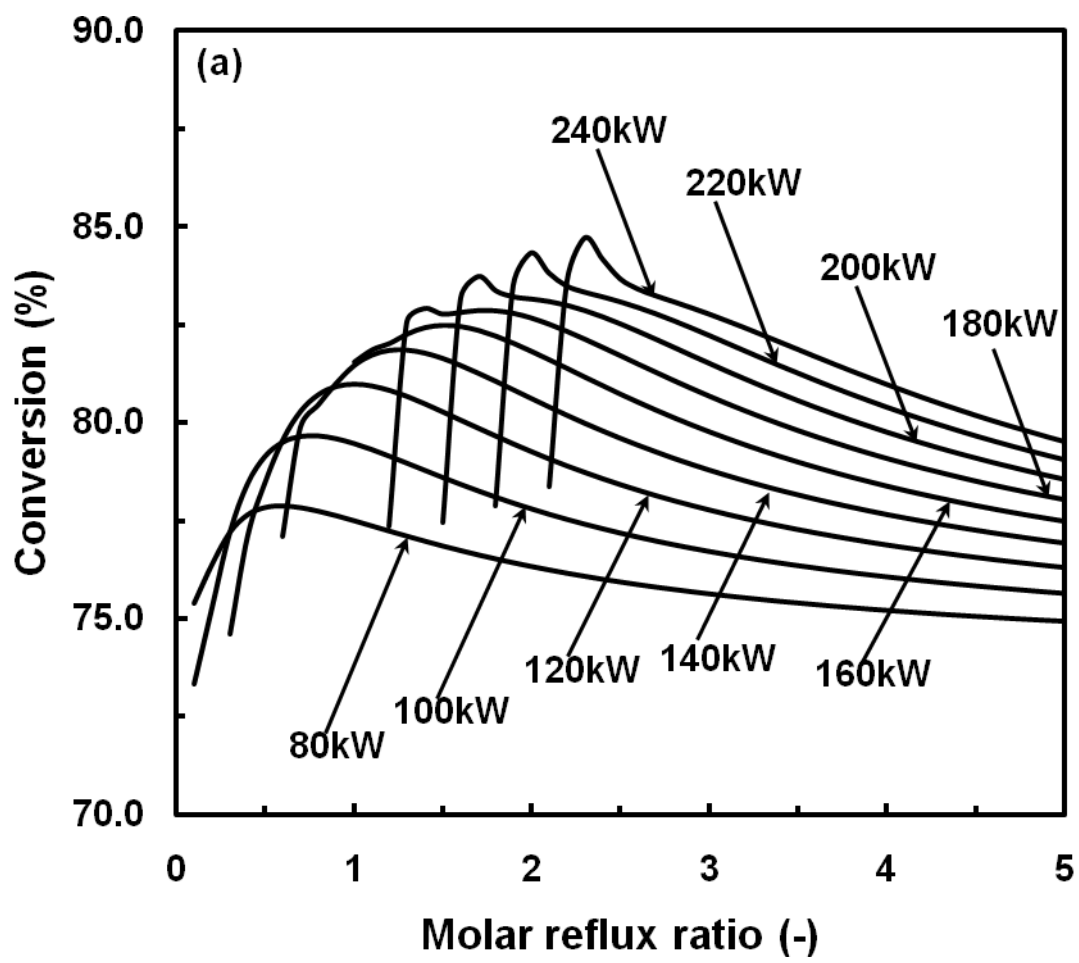


Fig. 15. Mole fraction and temperature profiles along the column at standard operating condition.



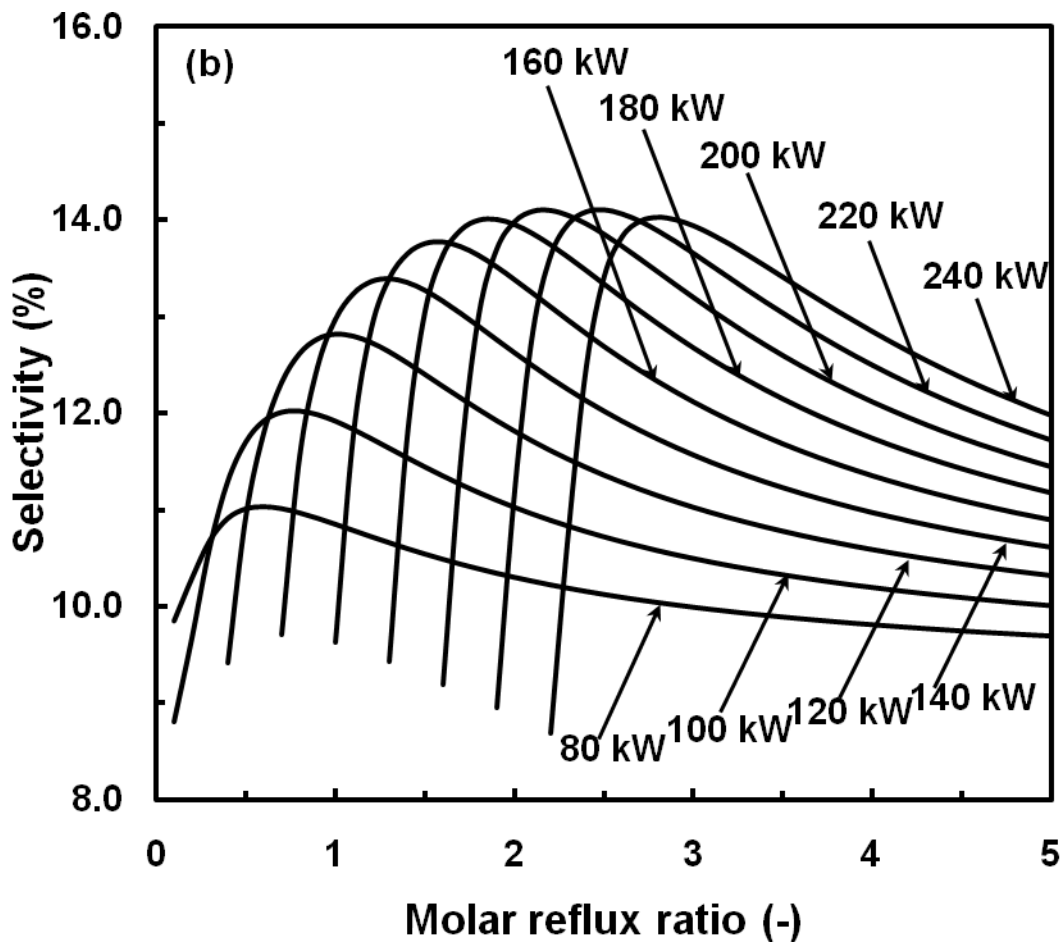


Fig. 16 Effect of reflux ratio on (a) glycerol conversion and (b) selectivity at various heat duty of reboiler (6 rectifying stages, 6 reaction stages and without stripping stage).

of the column improves all the performance indicators, namely oxygen product purity, recovery and productivity compared to the conventional way of packing the adsorber with adsorbent particles of one uniform size. In contrast, just 2- or 3-layers of different sized particles improves the recovery and productivity at the expense of oxygen product purity. A detailed analysis of these results with physical insights into the process will be covered in the presentation.

Keywords: Layered adsorber, PPSA process, Air separation, Oxygen concentrator, 5A zeolite.

Production of Ether from Glycerol: Kinetic Study

**Parinya Intarachoen¹, Patomchai Ratanakarn¹, Worapon Kiatkittipong^{1,*},
Choowong Chaisuk¹, Navadol Laosiripojana² and Suttichai Assabumrungrat³**

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology,
Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, THAILAND

²The Joint Graduate School of Energy and Environment,
King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, THAILAND

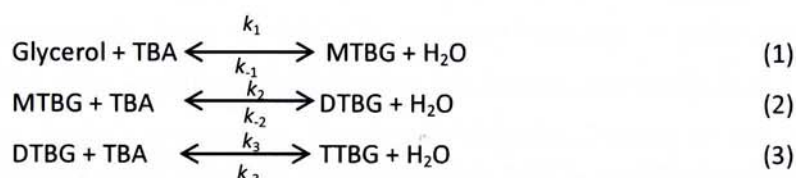
³ Center of Excellence in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of
Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330,
THAILAND

* Corresponding author. Tel.: +66 3421 9368; Fax. +66 3421 9368
E-mail address: kworapon@su.ac.th

Etherification of glycerol for oxygenate fuel production is one of a promising processes for glycerol upgrading. The product from etherification of glycerol (G) with tert-butyl alcohol (TBA) consists of mono-, di- and tri- tert-butyl ether of glycerol (MTBG, DTBG, and TTBG). MTBG has a low solubility in diesel fuel and therefore the etherification of glycerol should maximize the formation of DTBG and TTBG (Klepacova et al., 2005; Karinen et al., 2006). DTBG and TTBG are usable as cetane enhancer with decreasing of carbon monoxide and particulate matter emission from incomplete combustion. However, until now, the kinetic parameters of these reactions have not been reported yet.

In this work, the production of ether from glycerol and TBA over Amberlyst 15 cation-exchange

resin has been determined in batch reactor. The reaction is performed at 5 bar, G/TBA molar ratio of 1:4 with three temperature levels of 338, 348 and 358 K to obtain the kinetic parameters. The reaction is performed at the maximum agitation speed (600 rpm) to avoid the limitation of external mass transfer. The kinetic models of Power Law (PL) based on activity (PL-A) and concentration (PL-C) were employed to fit with the experimental results. To determine the best-fitted kinetic parameters, the relative root mean square deviation (RMSD) was minimized. The reactions taking place in the direct etherification of glycerol and TBA can be summarized as follows :

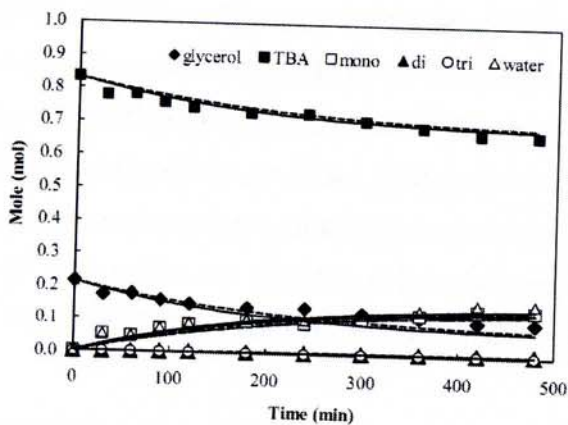


Kinetic parameter determination:

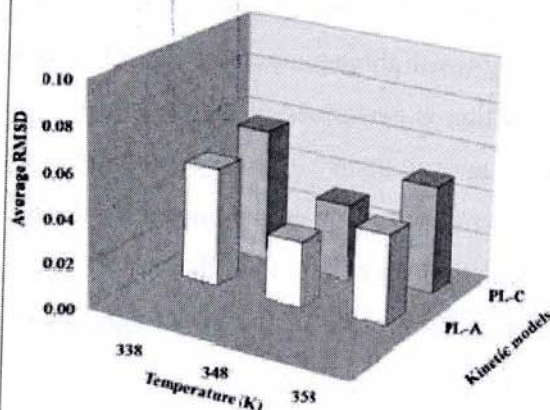
As shown in Fig. 1 (a), both PL-A and PL-C kinetic model can fit the experimental results well. A deviation of PL-C and PL-A kinetic models from the experiments is indicated by the average RMSD values as shown in Fig. 1 (b). The PL-A is slightly better than PL-C because of smaller RMSD value. This is due to the reaction in liquid phase normally deviate from the ideal mixture and therefore rate expression in term of activity should be more appropriate. The expressions of the rate constants and activation energy are summarized in Table 1.

Table 1. Pre-exponential factor and activation energy obtained from PL-A and PL-C

Model	Pre-exponential factor	Activation energy, E_a (kJ mole ⁻¹)
PL-C	k_1	3.270
	k_2	3.275
	k_3	1.613
PL-A	k_1	3.418
	k_2	3.422
	k_3	1.946



(a)



(b)

Fig.1. (a) Mole change with time at 338 K (catalyst weight = 1.025 g, G: TBA = 1:4, P = 5 bar).

(Solid lines: PL-A model, dashed lines: PL-C model)

(b) Average RMSD values of both kinetic models in each temperature

Keywords: Etherification, Kinetic, *tert*-butyl of glycerol.

References:

- [1] Karinen, R.S., A.O.I. Krause, New biocomponents from glycerol, *Appl. Catal., A: Gen.* 306 (2006) 128-133.
- [2] Klepáčová, K., D. Mravec and M. Bajus, *tert*-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins, *Appl. Catal., A: Gen.* 294 (2005) 141-147.

The 2nd Thammasat University International Conference on Chemical, Environmental and Energy Engineering

On the 75th Anniversary of Thammasat University

TU ChEEE 2009

Moving Forward in

the Era of Climate Change

Conference Information
Committees
Plenary lectures
Program Overview
Conference Program
Session Overview
Table of Content

Organized by the Department of Chemical Engineering,
Thammasat University, Thailand

Co-organized by the Department of Chemical Engineering,
Tokyo Institute of Technology, JAPAN

March 3rd - 4th, 2009

SWISSÔTEL LE CONCORDE BANGKOK HOTEL, Bangkok, Thailand

Chemical Engineering (ChE)
Energy Technology and Management (ENM)
Environmental Technology and Management (EVM)



TEP-TEPE



Utilization of Glycerol as a Fuel Extender by Etherified with FCC Gasoline

S. Suwanmanee¹, W. Kiatkittipong², and S. Assabumrungrat¹

¹Center of Excellence in catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand,
E-mail: Suttichai.A@Chula.ac.th

²Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom 7300, Thailand,
E-mail: kworapon@su.ac.th

Abstract

Glycerol, a by-product of biodiesel production was employed as the fuel extender in this study. The process was investigated by etherifying the entire fluidized catalytic cracking (FCC) gasoline with glycerol (99.5% purity) catalyzed by commercial catalyst i.e., Amberlyst 15, Amberlyst 16 and β -zeolite. The reactions were carried out in a pressurized liquid phase reactor at 70 °C and 2.6 MPa with a molar ratio of FCC gasoline to glycerol ratio of 4:1 for 10 h. FCC gasoline is a potential valuable feedstock of reactive olefins for production of oxygenated ethers. On the contrary, these olefinic compounds should be diminished also in order to meet the new mandatory of gasoline composition which allows the olefin content not to exceed 18 vol% as regulated by Euro 4 standard. The properties of FCC and etherified FCC products were determined by the standard analysis of Research Octane Number (RON), blending Reid vapor pressure (bRvp), distillation temperature following the standard methods of ASTM D -2699, ASTM D 5191-99 and ASTM D 86-05, respectively. The process of FCC gasoline etherification with glycerol has several benefits. Ethers produced from glycerol which considered as renewable could extend the gasoline volume. The etherified gasoline product has lower blending Reid vapor pressure (bRvp). The loss of octane number due to olefin reduction could be compensated by in situ ether production.

Keywords: Renewable energy, glycerol, etherification, FCC gasoline.

1. Introduction

Nowadays global warming and energy crisis are recognized as the most global severe problems. The transportation might be a significant part of the concern. Biodiesel is an alternative fuel that is produced by chemically reacting a vegetable oil or animal fat with an alcohol such as methanol or ethanol. An advantage of biodiesel is that it is “carbon neutral” in terms of CO₂ since the CO₂ has recently come from the atmosphere through fixation by planting. However, for every 9 kg of biodiesel produced, about 1 kg of a crude glycerol by-product is formed (Dasari et al.,

2005). As the biodiesel production is increasing exponentially, the crude glycerol generated from the transesterification has also been generated in a large quantity carrying thus an oversupply.

Etherification of glycerol is one of promising process for oxygenate fuel production. However, until now the research works are limited with only two etherification agents isobutylene (IB) and tert-butyl alcohol (TBA) for the etherification with glycerol (Noureddini and Harmeier, 1998), (Klepacova et al., 2005; Klepacova et al., 2006), (Karinen and Krause, 2006). Isobutylene reacts with glycerol of acid catalyst and a mixture of mono-, di- and

tri-tert-butyl ethers of glycerol is formed. Higher glycerol ether mainly di- and tri-tert-butyl ethers could be similar as the current commercial oxygenate additive used as oxygenates to gasoline. Furthermore, addition of these ethers has positive effect on the quality of gasoline and preferentially ethers are active by reduction of fumes and particulate matters, carbon oxides and carbonyl compounds in exhaust.

FCC gasoline contained many C₄-C₈ reactive olefins e.g. IB, isoamylene (IA) which is a promising source for etherification. On the contrary, these olefins content should be eliminated or minimized before using as a gasoline in the environment viewpoint. The etherification of entire FCC gasoline have been successful experimented with methanol (Pescarollo et al., 1993) and ethanol (Kiatkittipong et al., 2008, 2009). The etherification of FCC light gasoline with methanol was firstly studied by Pescarollo et al., 1993. Kiatkittipong et al., 2008 studied etherification of FCC gasoline with ethanol catalyzed by commercial catalysts, i.e., Amberlyst 16 and β -zeolite. Comparing between two catalysts, β -zeolite was a more suitable catalyst for the etherification of FCC gasoline with ethanol because not only a better catalytic activity for etherification, but some isomerization also occurs without aromatization. It offered products with higher RON and ethanol conversion with lower bRvp. A satisfied drivability index showed the cold start problem might not be occurred even in low bRvp (Kiatkittipong et al., 2009).

In this study, the process was investigated by etherifying the entire FCC gasoline with glycerol catalyzed by commercial catalysts, i.e., Amberlyst 16, Amberlyst 15 and β -zeolite. The suitable operating conditions (temperature, amount of catalysts) were primarily screened. The properties of etherified gasoline product, i.e., RON, bRvp and distillation temperature were compared with original FCC gasoline.

2. Experimental

2.1 Chemicals

FCC gasoline is cut off from a catalytic cracking unit of an oil refinery. Glycerol grade AR (99.5 vol. %) from QR&C.

2.2 Catalysts

Amberlyst 16, Amberlyst 15 and β -zeolite used in this study were purchased from Chemica Fluka and Tosoh (Japan), respectively. The catalysts were dried overnight in an oven at 110°C before use. The physical properties of the catalysts were shown in Table 1.

Table 1: Physical properties of catalysts

	Surface area (m ² /g)	Particle size (μ m)	Pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
Amberlyst 16	45	700	20	1.82
Amberlyst 15	53	600-850	30	0.40
Beta-zeolite	625	45	0.58	0.129

2.3 Apparatus

Etherification of FCC gasoline with glycerol was carried out in a cylindrical shape autoclave reactor as shown in Fig. 1. The volume of reactor was 100 cm³ with reactor height of 8 cm and outside and inside diameters of 5 and 4 cm, respectively. The turbine was used to stir the mixture. A valve for liquid sampling and a port for the thermocouple were installed at the top. The mixture was stirred by using turbine at the maximum speed of 1163 rpm for all experiments. At this speed, the effect of external mass transfer resistance could be neglected. The reactor was maintained at a constant temperature by circulating hot water in jackets.

2.4 Analysis

The standard analysis of Research Octane Number (RON), blending Reid vapor pressure (bRvp) and distillation temperature were carried out by following the standard methods of following the standard methods of ASTM D - 2699, ASTM D 5191-99 and ASTM D 86-05, respectively

2.5 Operation procedure

The reaction system consisted of 84 cm³ of FCC gasoline, 16 cm³ of glycerol and 10 g of catalyst and was carried out at 70 °C for 10 h under a pressure of 2.6 MPa. After run, the reactor was cooled down to a room temperature before opening the reactor and collecting the sample in order to prevent the evaporation loss

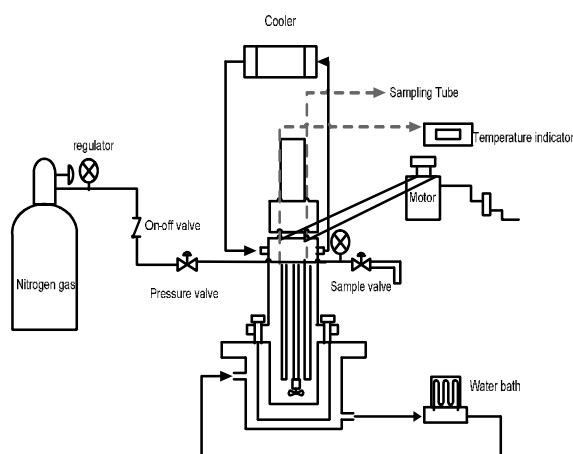


Figure1: Schematic diagram of the experimental apparatus

3. Results and Discussions

3.1 Catalyst and operating condition screening

3.1.1 Catalyst screening

Among three acidic catalysts (i.e., Amberlyst 16, Amberlyst 15 and β -zeolite), only Amberlyst 16 gives a complete conversion of glycerol after 10 hours of reaction. Therefore Amberlyst 16 was selected as a suitable catalyst for the reaction.

3.1.2 The influence of the amount of catalyst

The amounts of Amberlyst 16 catalyst were varied for 0.5, 5 and 10 g. With Amberlyst 16 less than 10 g, glycerol could not be converted completely (results were not shown here).

3.1.3 The influence of operating temperature

Etherification of glycerol catalyzed by Amberlyst 16 were carried out in the temperature range of 50-70° C. Glycerol conversion increased with increasing operating temperature from 50° C to 70° C. It should be noted that glycerol could be completely converted within 10 hours with the operating temperature of 70° C.

3.2 Characterization of etherification products and FCC gasoline

Research Octane number (RON) and blending Reid vapor pressure (bRvp) of etherification products analyzed were shown in Table2.

Table 2: Comparison of gasoline properties

	FCC gasoline	Etherified FCC gasoline with glycerol
RON	88	90.1
bRvp (psia)	6.5	4.5
Density (g/cm ³)	0.7186	0.7403

The results show that RON of etherified FCC gasoline is higher than that of original FCC gasoline. This implies that the RON of ethers product might be higher than that of olefinic compounds which were consumed in the reaction. The bRvp of etherified FCC decrease from 6.5 psia to 4.5 psia. The reduction of bRvp is beneficial especially for hot countries or in summer. It should be noted that the increase of RON in case of etherified with glycerol are different from ethanol. In our previous study Kiatkittipong et al. 2008, FCC gasoline was etherified with 20 vol% ethanol catalyzed by β -zeolite and RON of 94.1 could be obtained. Since the unreacted ethanol can be left in the gasoline therefore the RON of the etherified product also influenced by ethanol which have high octane (RON_{ethanol} = 118). However, in the case of glycerol, glycerol could not be remaining in the gasoline. Therefore, the RON improvement might be only due to the etherification with glycerol. On the contrary, the bRvp of etherified FCC with glycerol are lower than that of etherified with 20 % vol ethanol. This is due to high bRvp of ethanol remaining in the gasoline.

Figure 2 shows distillation curve of original FCC gasoline and etherified FCC gasoline with glycerol. Etherified FCC gasoline with glycerol showed higher distillation temperature than that of original FCC gasoline. The results might support the decreasing of the bRvp of etherified product as previously shown in Table 2.

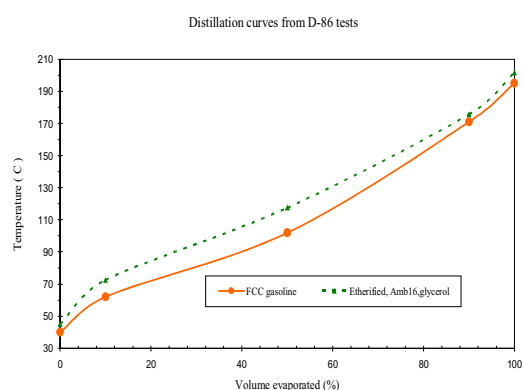


Figure2: Distillation curve from D-86 Tests

4. Conclusion

The etherification of FCC gasoline with glycerol showed a promising process for gasoline quality improvement and utilization of glycerol as a fuel extender simultaneously. The etherified FCC gasoline showed higher research octane number (RON) and lower blending Reid vapor pressure (bRvp) which are preference properties. The suitable operating condition of reaction were carried out by feeding FCC to glycerol ratio of 4:1 with operating temperature of 70°C, 10 g of Amberlyst 16 catalyst and 10 hours of reaction time.

5. Acknowledgement

Financial supports from Silpakorn University Research and Development Institute, the Thailand Research Fund and Commission on Higher Education are gratefully acknowledged. We also thank the technical supports from Thai Oil Public Company Limited.

6. References

- [1] Dasari, M.A., P.P.Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, and G.J. Suppes. (2005). "Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol". *Applied Catalysis a-General* 281:225-231.
- [2] Karinen, R.S., and A.O.I. Krause. (2006). "New biocomponents from glycerol". *Applied Catalysis a-General* 306:128-133.
- [3] Kiatkittipong, W., P. Thipsunet, S. Goto, C. Chaisuk, P. Praserthdam, and S. Assabumrungrat. (2008). "Simultaneous enhancement of ethanol supplement in gasoline

and its quality improvement". *Fuel processing technology* 89:1365-1370

- [4] Kiatkittipong W., K. Yoothongkham, S. Goto, C. Chaisuk, P. Praserthdam, and S. Assabumrungrat. (2009). "Self-Etherification Process for Cleaner Fuel Production ". *Catal Lett*. Doi: 10.1007/s10562-008-9717-9

- [5] Klepacova, K., D. Mravec, and M. Bajus. (2005). "tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins". *Applied Catalysis a-General* 294:141-147.

- [6] Klepacova, K., D. Mravec, and M. Bajus. (2006). "Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins". *Chemical Papers-Chemicke Zvesti* 60:224-230.

- [7] Magda Lovei. " Phasing Out Lead From Gasoline Worldwide Experience and Policy Implications ". *WORLD BANK TECHNICAL PAPER NO.397 Pollution Management Series*. <http://siteresources.worldbank.org/INTURBANTRANSPORT/Resources/b09phasing>.

- [8] Nouredini, H., and S.E. Harmeier. (1998). "Enzymatic glycerolysis of soybean oil". *Journal of the American Oil Chemists Society* 75:1359-1365.

- [9] Pescarollo, E., R. Trotta, and P.R. Sarathy. (1993). "Etherify Light Gasolines". *Hydrocarbon Processing* 72:53

ChemBio *tech*'08

(A Regional Conference on Chemical & Biomolecular Engineering)

December 19-20, 2008



Organized by:

Graduate Students' Association (ChBE-GSA)
Department of Chemical and Biomolecular Engineering
National University of Singapore

Ether from glycerol : Development of equilibrium thermodynamic model

Parinya Intarachoen¹, Worapon Kiatkittipong^{1,*}, Piyasan Praserttham² and Suttichai Assabumrungrat²

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology,
Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, THAILAND

² Center of Excellence in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering,
Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, THAILAND.

*E-mail address: kworapon@su.ac.th

Abstract

Since the demand of biodiesel increases rapidly, therefore the production of glycerol byproduct increased dramatically. Therefore many researches attempt to utilize glycerol in several approaches [1-3]. Etherification of glycerol is one of a promising process for oxygenate fuel production. The product form *tert*-butylation of glycerol consists of mono-, di- and tri-*tert*ether of glycerol. Di- and tri-*tert* ethers of glycerol are usable as potential cetane enhancer to diesel fuels because of their blending properties and high cetane number. Mono-*tert*-butyl ether of glycerol has a low solubility in diesel fuel and therefore the etherification of glycerol should be directed to maximize the formation of di- and tri-ethers [4]. The etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol (TBA) or isobutylene (IB) can be catalyzed by a strongly acidic macro-porous cation-exchange resin, e.g. Amberlyst (15, 31, 35, 36, 39 and 119) [5], large-pore zeolites (H-Y and H- β) [6], acidic homogeneous catalysts (e.g. *p*-toluene sulfonic acid and methane sulfonic acid) [7]. However, with the best of our knowledge, no work investigates on the thermodynamic equilibrium on this reaction.

This research describes the determination and analysis of the equilibrium limitations in the liquid-phase synthesis of ethers, *tert*-butyl of glycerol, from *tert*-butyl alcohol (TBA) and glycerol. The equilibrium simulation was based on Gibbs free energy minimization approach. Thermodynamic parameters of the components i.e. mono-, di-, and tri-*tert*-butyl glycerol (MTBG, DTBG and TTBG, respectively) are not available in Aspen Plus database. Both 1st order i.e. Joback and 2nd order i.e. Benson and Gani group contribution method were applied for estimating the missing properties of the components. The estimated Gibbs free energy of formation were compared with some of available database. The module of RGibbs reactor in Aspen Plus simulator version 2006.5 was used in this study.

The effect of temperature on glycerol conversion was illustrated in Fig. 1. The simulation results were compared with the experimental results from Klepacova et al. (2005). TBA was fed in excess with a constant ratio of TBA to glycerol of 4:1. Only Gani's group contribution method showed a good agreement with the experimental results in term of glycerol conversion over reaction temperature in range of 50-80 °C. Glycerol conversion at equilibrium decreased with increasing reaction temperature since overall reaction is exothermically.

The product distribution at operating temperature of 50 °C was shown in Fig. 2. The simulation results also showed good agreement in term of product distribution. However MTBG was obtained as a main product rather than DTBG and TTBG which are more desirable products.

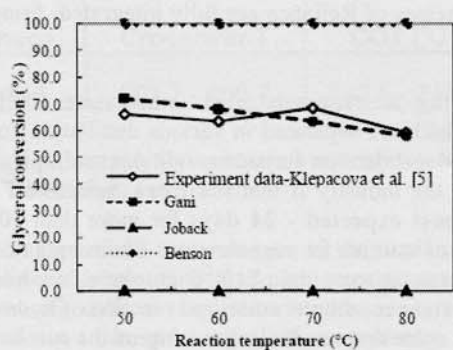


Fig. 1 The effect of reaction temperature on glycerol conversion.

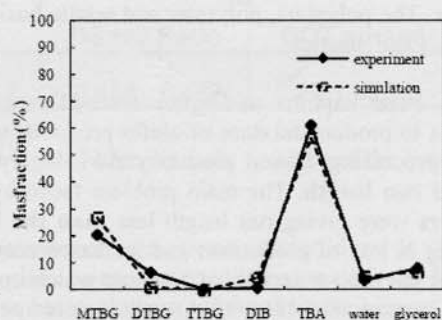


Fig. 2 Equilibrium composition obtained from simulation and experiment (50 °C, Glycerol:TBA=1:4).

References

1. Byrd, A.J., K.K. Pant, R. B. Gupta. 2008. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel* 87(13-14): 2956-2960.
2. Slinn, M., K. Kendall, C. Mallon, J. Andrews. 2008. Stream reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. *Bioresource Technol.*, 99 (13): 5851-5858.
3. Luo, N., X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P. P. Edwards. 2008. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction condition. *Fuel*, 87 (17-18): 3483-3489.
4. Fukuda, H., A. Kondo, H. Noda. 2001. Review Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.* 92 (5): 405-416
5. Klepacova, K., D. Mravec, M. Bajus. 2005. tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Appl. Catal. A: General*, 294 (2): 141-147.
6. Klepacova, K., D. Mravec, M. Bajus. 2003. Etherification of Glycerol. *Petroleum and coal*, 45 (1-2): 54-57.
7. Klepacova K., D. Mravec, M. Bajus. 2007. Etherification of glycerol and ethylene glycol by sobutylene. *Appl. Catal. A: General*, 328 (1): 1-13.

Modeling, Simulation and Optimization of Naphtha Cracker Furnace

Mr. Kushal Rastogi^a, Dr. I.D. Mall^b

^{a, b} Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology – Roorkee, India

E-Mail :kushal.rastogi@gmail.com.

Abstract

Petrochemical industry is the largest segment within the US \$ 1600 billion global chemical industry having its great share of around 40%. Cracker Plant has been a key driver in the development of petrochemical industry. The present study is focused on Cracker plant of Reliance, Hazira, India; one of the world's largest grassroots multi-feed cracker with capacity of 800 KTA ethylene and 380 KTA propylene production. The cracker can use a variety of feedstocks, like - naphtha, natural gas liquids, ethane, propane and other petroleum feedstocks. The cracker produces important raw materials for many of Reliance's key products, and plays a crucial position in the overall value-integration

PROCEEDINGS

15th REGIONAL SYMPOSIUM ON
CHEMICAL ENGINEERING (RSCE)

in conjunction with the

22nd SYMPOSIUM OF MALAYSIAN
CHEMICAL ENGINEERS (SOMChE)

INNOVATIONS FOR SUSTAINABLE FUTURE

VOLUME I & II

Impiana KLCC Hotel & Spa,
Kuala Lumpur, Malaysia
2-3 December 2008

Organized by:

Department of Chemical & Process Engineering
Faculty of Engineering & Built Environment
Universiti Kebangsaan Malaysia



In cooperation with IChemE (Malaysia)

Sponsored by:



25. **Esterification of heptanol with acetic acid towards liquid and solid acid catalyst** 821
Supareak Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjitand Piyasan Prasertthdam, Chulalongkorn University
26. **Catalytic oxidation of sulphur dioxide in exhaust gases using metal catalyst supported by Indonesian zeolite** 827
Suryo Purwono, University of Gadjja Mada
27. **A novel reactive distillation system for biodiesel preparation from palm oil** 833
Sutijan, Ratna Dewi Kusumaningtyas, Arief Budiman and Rochmadi, University of Gadjja Mada
28. **Thermal decomposition of biomass model compound using batch reactor** 839
Wahyudiono, Mitsuru Sasaki, Motonobu Goto, Kumamoto University, Japan
29. **Equilibrium thermodynamic analysis of ethers production from glycerol** 847
Worapon Kiatkittipong, Parinya Intaracharoen, Piyasan Prasertthdam and Suttichai Assabumrungrat, Silpakorn University
30. **The state of the art for ethylene cracking furnace modeling** 853
N. S. Abd Rahman, S. R. Wan Alwi, Z. A. Manan, S. Salleh, N. Ghazali, Universiti Teknologi Malaysia
31. **A kinetic model for the thermal decomposition of CaCO₃ and MgCO₃** 859
Saikat Maitra, Azmi Bustam and Binay. K. Dutta, PETRONAS University of Technology
32. **Pushing the limits for natural gas dehydration process: technology outlook, problems and opportunities** 867
Nurhayati Mellon, Azmi Mohd Shariff, Universiti Teknologi PETRONAS

EQUILIBRIUM THERMODYNAMIC ANALYSIS OF ETHERS PRODUCTION FROM GLYCEROL

Parinya Intarachoen^a, Worapon Kiatkittipong^{a,*},
Piyasan Prasertthdam^b and Suttichai Assabumrungrat^b

^a Department of Chemical Engineering,
Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University,
Nakhon Pathom 73000, Thailand.

^b Center of Excellence in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering,
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

*Corresponding author. Tel.: +66 3421 9368; Fax. +66 3421 9368
E-mail address: kworapon@su.ac.th

Keywords: equilibrium, thermodynamic analysis, *tert*-butyl of glycerol,
etherification, Aspen Plus program.

ABSTRACT

This research describes the determination and analysis of the equilibrium limitations in the liquid-phase synthesis of ethers, *tert*-butyl of glycerol, from *tert*-butyl alcohol (TBA) and glycerol. The equilibrium simulation was based on Gibbs free energy minimization approach. Because thermodynamic parameters of the components i.e. mono-, di-, and tri-*tert*-butyl glycerol (MTBG, DTBG and TTBG, respectively) are not available in Aspen Plus database, the group contribution methods i.e. Joback, Gani, and Benson were applied for estimating the missing properties of the components. The estimated Gibbs free energy of formation were compared with some of available database. The effect of operating temperature on etherification reaction was investigated. The equilibrium simulation results show good agreement with the experimental results obtained from the literature.

INTRODUCTION

Biodiesel is an alternative fuel for diesel engines. Because its primary feedstock is a vegetable oil or animal fat, biodiesel is generally considered to be renewable. Biodiesel have lower emissions of carbon monoxide, unburned hydrocarbons, and air toxics than petroleum-based diesel fuel (Zheng *et. al*, 2008). Methyl

esters or ethyl esters (known as biodiesel fuel) obtained by transesterification that are produced by chemically reacting a vegetable oil or animal fat with an alcohol such as methanol or ethanol. The main products from transesterification reaction are methyl or ethyl esters (biodiesel) while glycerol is obtained as a by-product. Since the demand of biodiesel increases rapidly, the production of glycerol becomes oversupplied. Therefore many researches attempt to utilize glycerol in several approaches (Byrd *et. al*, 2008) (Silnn *et. al*, 2008) (Luo *et. al*, 2008)

Etherification of glycerol is one of a promising process for oxygenate fuel production. The product form *tert*-butylation of glycerol consists of mono-, di- and tri-*tert*-ether of glycerol. Di- and tri-*tert*-butyl ethers of glycerol are usable as potential cetane enhancer to diesel fuels because of their blending properties and high cetane number. Mono-*tert*-butyl ether of glycerol has a low solubility in diesel fuel and therefore the etherification of glycerol should be directed to maximize the formation of di- and tri-ethers (Fukuda *et. al*, 2001). The etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol (TBA) or isobutylene (IB) can be catalyzed by a strongly acidic macro-porous cation-exchange resin, e.g. Amberlyst (15, 31, 35, 36, 39 and 119) (Klepacova *et. al*, 2006), large-pore zeolites (H-Y and H- β) (Klepacova *et. al*, 2003), acidic homogeneous catalysts (e.g. *p*-toluene sulfonic acid and methane sulfonic acid) (Klepacova *et. al*, 2007). However, with the best of our knowledge, no work investigates on the thermodynamic equilibrium on this reaction.

The aim of this research is to analyze and determine the equilibrium limitations of *tert*-butyl of glycerol ethers production from *tert*-butyl alcohol (TBA) and glycerol in liquid phase. The equilibrium simulation was based on minimizing Gibbs free energy. Both 1st order i.e. Joback and 2nd order i.e. Benson and Gani group contribution method were employed and compared. The module of RGibbs reactor in Aspen Plus simulator was used in this study. The effects of reaction temperature on equilibrium reactions were also investigated.

RESULTS

As shown in Table 1 the Gibbs free energy of TBA, IB and glycerol estimated by Gani group contribution method was close to the value from database. Equilibrium composition was calculated by minimizing the Gibbs free energy using "RGibbs" reactor model in Aspen Plus program. UNIFAC method was used for mixture property estimation.

The effect of temperature on etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol was illustrated in Figure 1. The simulation results were compared with the experimental results from Klepacova *et al.* (2005). TBA was fed in excess with a constant ratio of TBA to glycerol of 4:1. Only Gani's group contribution method showed a good agreement with the experimental results in term of glycerol conversion. Glycerol conversion at equilibrium decreased with increasing

reaction temperature since overall reaction is exothermically. The product distribution at operating temperature of 50 and 70 °C were shown in Figs. 2 and 3, respectively. The simulation results also showed good agreement in term of product distribution. However MTBG was obtained as a main product rather than DTBG and TTBG which are more desirable products.

TABLE 1 Gibbs free energy estimation

Species	Group contribution			
	Joback	Benson	Gani	Database
TBA	-151.18	-188.95	-180.70	-177.60
IB	62.09	53.26	59.41	58.08
Glycerol	-438.52	-440.87	-453.45	-447.10
MTBG	-370.18	-417.39	-394.97	-
DTBG	-301.84	-393.92	-336.49	-
TTBG	-233.50	-370.44	-269.59	-

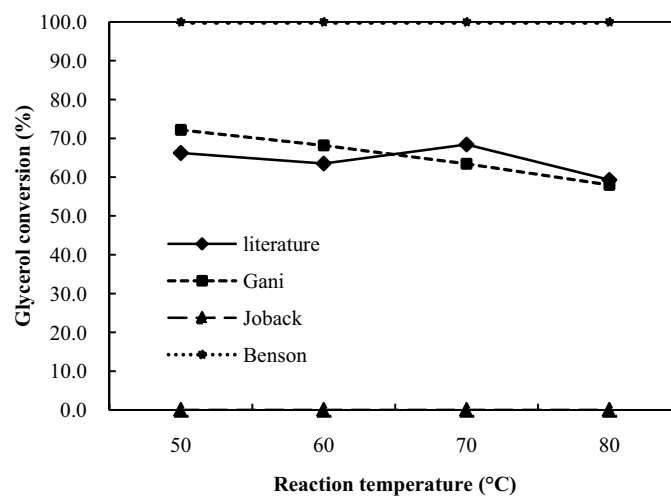


FIGURE 1 The effect of temperature on glycerol conversion.

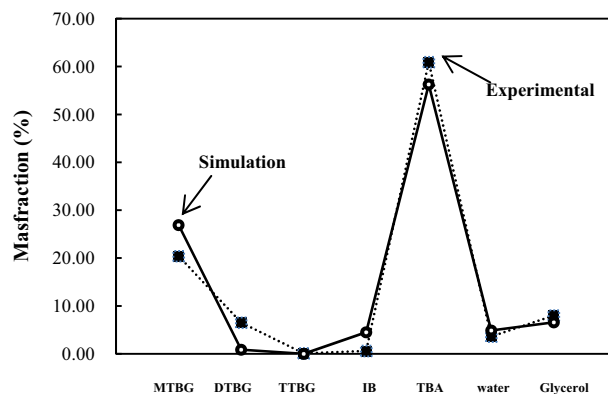


FIGURE 2 Equilibrium comparison from simulation and experiment (50°C, Glycerol:TBA=1:4).

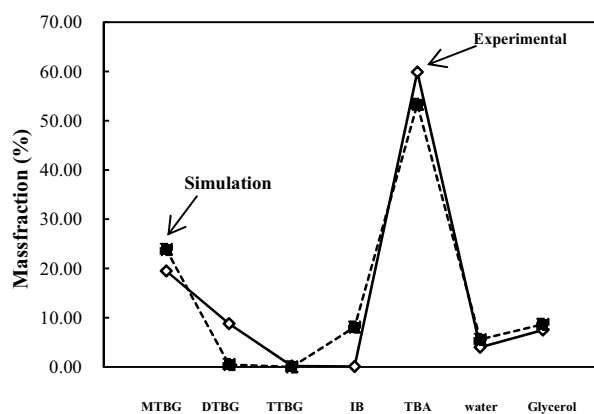


FIGURE 3 Equilibrium comparison from simulation and experiment (70°C, Glycerol:TBA=1:4).

CONCLUSIONS

Among these group contribution methods i.e. Joback, Benson and Gani group contribution method, Gani's group contribution method estimated the nearest Gibbs free energy comparing to available database. The estimated equilibrium conversion and product distribution at reaction temperature in a range of 50-80 °C showed good agreement with that obtained by experimental results reported in the literature. However, MTBG was obtained as a main product rather than DTBG and TTBG which are more desirable products.

ACKNOWLEDGEMENT

Financial supports from Silpakorn University Research and Development Institute, the Thailand Research Fund and Commission on Higher Education are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Byrd, A.J., K.K. Pant, R. B. Gupta. 2008. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel* **87(13-14)**: 2956-2960
- Fukuda, H., A. Kondo, H. Noda. 2001. Review Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.* **92 (5)**: 405-416
- Gerpen J. V. 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.*, **86 (10)**: 1097-1107
- Klepacova K., D. Mravec, M. Bajus. 2007. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Appl. Catal. A: General*, **328 (1)**: 1-13
- Klepacova, K., D. Mravec, M. Bajus. 2003. Etherification of Glycerol. *Petroleum and coal*, **45 (1-2)**: 54-57
- Klepacova, K., D. Mravec, M. Bajus. 2005. *tert*-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Appl. Catal. A: General*, **294 (2)**: 141-147
- Luo, N., X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P. P. Edwards. 2008. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction condition. *Fuel*, **87 (17-18)**: 3483-3489
- Ramadhas A. S., S. Jayaraj, C. Muraleedharan. 2005. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel* **84 (4)**: 335-340
- Slinn, M., K. Kendall, C. Mallon, J. Andrews. 2008. Stream reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. *Bioresource Technol.*, **99 (13)**: 5851-5858
- Zheng M., M. C. Mulenga, G. T. Reader, M. Wang, D. S-K. Ting, J. Tjong. 2008. Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion. *Fuel*, **87 (6)**: 714-722

40. **Biodiesel production using potassium based heterogeneous catalyst on γ -alumina support** 911
Muneer M. Baabbad, and Manal Ismail, University Kebangsaan Malaysia
41. **Dependence of mesoporous silica (sba 15) characteristics synthesized using nonionic triblock copolymers on synthesis gel composition** 917
Razali, H Mootabadi, B Salamatinia, K. T. Lee and AZ Abdullah, University Sains Malaysia
42. **Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) with $X = 0.3-0.5$ for the intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC)** 925
NoorAshrina A. Hamid, Wan Ramli Wan Daud, Norhamidi Muhamad, and Andanastuti Muchtar, University of Science Malaysia
43. **Conversion of chemically treated empty palm fruit bunch (EPFB) to Important chemicals** 929
Mailin Misson, Roslindawati haron. Mohd Fadhzir Ahmad Kamaroddin, Zaki Yamani Zakaria, Nor Aishah and Saidina Amin, Technology University of Malaysia
44. **A kinetic study of thermal behaviour of Senakin coal and Malaysian solid waste (i.e wood waste and rdf) and their blends during pyrolysis using thermogravimetric analysis** 935
Norhafizah Abd. Halim, Azil Bahari Alias, Zulkifli Abdul Rashid, Norazah Abd Rahman, Siti Shawalliah Idris, Robert Mikhail Savory and Wan Azlina W.Ab. Karim Ghani, MARA University of Technology
45. **Ethyl tert-butyl ether production fed by bio-ethanol in hybrid reactive distillation** 943
Ratanakarn Patomchai, Worapon Kiatkittipong, Piyasan Prasertthdam and Suttichai Assabumrungrat, Silpakorn University

ETHYL *TERT*-BUTYL ETHER PRODUCTION FED BY BIO-ETHANOL IN HYBRID REACTIVE DISTILLATION

Patomchai Ratanakarn ^a, Worapon Kiatkittipong ^{a,*}, Piyasan Praserttham ^b
Suttichai Assabumrungrat ^b

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Industrial
Technology Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, Thailand

^b Center of Excellence in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering,
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn
University, Bangkok 10330, Thailand.

*Corresponding author: Tel.: +66 3421 9368; Fax. +66 3421 9368; E-mail
address: kworapon@su.ac.th

Keywords: ETBE, bio-ethanol, reactive distillation, aspen plus, pervaporation.

ABSTRACT

The production of ethyl *tert*-butyl ether (ETBE), an alternative oxygenate fuel for MTBE replacement, from *tert*-butyl alcohol (TBA) and bio-ethanol in liquid-phase catalyzed by Amberlyst 15 was investigated in both experiment and simulation. The simulation was carried out by using the commercial software package, Aspen Plus. Very good agreement between the experimental and simulation results can be obtained. It has been found that an optimal column configuration for the ETBE production under the range of study comprises of 7 rectifying, 4 reaction, and 2 stripping stages. However, high heat duty was required for bio-ethanol (2.5 vol%) fed in a single reactive distillation. Therefore, combined pre-concentration unit i.e., pervaporation (PV) and distillation with reactive distillation hybrid processes were explored. Pre-concentration of bio-ethanol with organophilic pervaporation membrane showed the most promising hybrid process. The preference of hybrid reactor in term of total energy consumption could be ordered as PV(organophilic)+RD, single RD and Distillation+RD, respectively.

INTRODUCTION

Ethanol is renewable energy for solving oil crisis and global climate change. However, ethanol direct blend into gasoline showed some disadvantage e.g. high blending Reid vapor pressure (bRvp). Ethers derived from ethanol can overcome this drawback because the lower of bRvp. Refiners and auto-makers also prefer to use ethers to meet the octane number and oxygenate requirement for technical

reasons. As a result, ethers derived from ethanol could be the most suitable for gasoline extender and octane modifier rather than ethanol (Kiatkittipong et al., 2008). The most well-known ethanol derivatives ethers are ethyl tertiary butyl ether (ETBE). Most of previous works have been focused on the use of isobutylene (IB) which is found mainly in the C₄ fraction of FCC gasoline as a reactant. *tert*-Butyl alcohol (TBA) a major by product of propylene oxide production is an alternative reagent instead of IB (Quitain et al., 1999; Assabumrungrat et al., 2002, 2003; Kiatkittipong et al. 2002). This reaction is limited by chemical equilibrium, separation of product during the reaction was necessary for shifting the equilibrium conversion.

Reactive distillation (RD), a multifunctional process which combines two conventional processes of reaction and separation, has received much attention. Apart from experimental studies, some studies focusing on simulation of RD for ETBE production from TBA in order to investigate the effect of operating conditions and design parameters on the performance of RD (Yang et al., 2001; Young et al., 2003). However, very limited work was focused on using bio-ethanol for ETBE production in RD (Quitain et al., 1999).

In this work, ETBE productions from bio-ethanol and TBA in reactive distillation integrating with a conventional distillation column or pervaporation membrane as a pre-concentration unit were investigated via simulations using ASPEN PLUS. The laboratory scale of reactive distillation was set up and experimented for validating the kinetic parameters from the literature.

RESULTS AND DISCUSSION

The kinetic parameters of etherification between EtOH and TBA catalyzed by Amberlyst 15 from Yang et al. 2001 were employed for simulation in this study. The experiment was performed to validate the simulation results. As shown in Table 1, very good agreement between the experimental and simulation results can be obtained.

TABLE 1 comparison result from simulation and experimental

Components	Distillate (mole fraction)		Bottom (mole fraction)	
	experimental	simulation	experimental	simulation
ETBE	0.60	0.5861	0.00	0.0000
EtOH	0.287	0.2885	0.01	0.0042
TBA	0.06	0.000	0.00	0.0000
IB	0.00	0.0747	0.00	0.0000
H ₂ O	0.053	0.0507	0.99	0.9957

TABLE 2 Summary of the results for ETBE synthesis in difference system configurations.

Parameters	RD with pre-concentration unit		
	Single column (Only RD)	Dist + RD	PV + RD
Mol % EtOH feed stream	0.025	0.025	0.025
Feed flowrate (mol/s)			
TBA	0.1035	0.1035	0.1035
EtOH	0.1035	0.1035	0.1035
water	3.933	3.933	3.933
N_{DIST} (stages)	-	6	-
Feed stage of dilute EtOH for DIST	-	4	-
RF_{DIST}	-	3.5	-
Membrane area (m ²)	-	-	62.5
$N_{\text{Rec}}, N_{\text{Rxn}}, N_{\text{Strp}}$ (stages)	7, 4, 2	7, 4, 2	-
Mole fraction in RD			
Distillate			
$x_{\text{dist, ETBE}}$	0.5610	0.5748	0.58736
$x_{\text{dist, EtOH}}$	0.2669	0.2800	0.28942
$x_{\text{dist, IB}}$	0.1122	0.0981	0.06874
$x_{\text{dist, TBA}}$	0.0000	0.0000	0.00002
$x_{\text{dist, H2O}}$	0.0598	0.0471	0.05446
Bottom			
$x_{\text{bot, ETBE}}$	0.0000	0.0000	0.0000
$x_{\text{bot, EtOH}}$	0.0042	0.0129	0.0029
$x_{\text{bot, IB}}$	0.0000	0.0000	0.0000
$x_{\text{bot, TBA}}$	0.0000	0.0000	0.0000
$x_{\text{bot, H2O}}$	0.9957	0.9870	0.9971
Conversion of TBA (-)	0.9993	0.9999	1.0000
Yield of ETBE (-)	0.45	0.47	0.49
Energy consump. (kJ/s)			
$Q_{\text{cond, D}}$	-	25.57	-
$Q_{\text{reb, D}}$	-	47.72	-
$Q_{\text{pre-PV}}$	-	-	0
Q_{PV}	-	-	4.5
$Q_{\text{vacuum pump}}$	-	-	1.2
$Q_{\text{cond, RD}}$	20.37	20.36	20.88
$Q_{\text{reb, RD}}$	46.50	23.90	25
$Q_{\text{Total Energy Consumption}}$	66.87	117.55	51.58

The reactive distillation column was designed for ETBE synthesis using bio-ethanol of 2.5 mol% as reactant. It is found that the suitable column configuration consists of 7 rectifying, 4 reactive and 2 stripping stages for the production of 57 mol% ETBE in top product stream.

Various reactor configurations i.e. a) single RD b) Distillation + RD c) PV (organophilic) + RD as shown in Fig. 1 were investigated for ETBE production fed by bio-ethanol. The polydimethylsiloxane (PDMS)/Ceramic composite membrane was selected as an organophilic membrane for ethanol removal. The permeation flux of ethanol and water were obtained from the work of Fenjuan et al. (2007).

Table 2 summarized the results from different system configurations. The preference of hybrid reactor in terms of total energy consumption could be ordered as PV(organophilic)+RD, single RD and distillation+RD, respectively.

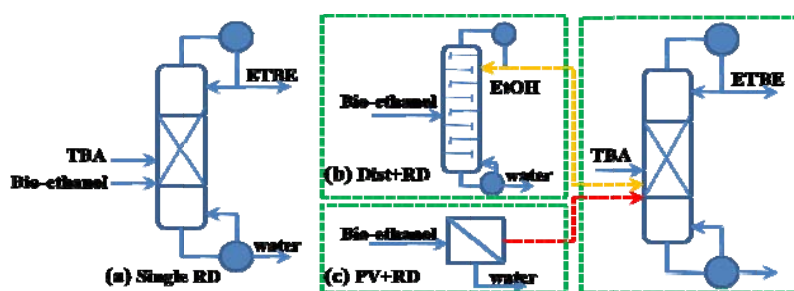


FIGURE 1 Configuration of ethyl *tert*-butyl ether synthesis process.

ACKNOWLEDGEMENT

Financial supports from Silpakorn University Research and Development Institute, the Thailand Research Fund and Commission on Higher Education are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Assabumrungrat, S., Kiatkittipong, W., Srivitoon, N., Praserttham, P., Goto, S. 2002. *Int. J. Chem. Kinet.* **34**:292–299.
- Assabumrungrat, S., Kiatkittipong, W., Praserttham, P., Goto, S. 2003. *Catal. Today* **79-80**:249–257.
- Fenjuan, X., Chen, Y., Jin, W, Xu, N. 2007. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**:2500-2230.
- Kiatkittipong, W., Assabumrungrat, S., Praserttham, P., Goto, S. 2002. *J. Chem. Eng. Jpn.* **35**:547–556.
- Kiatkittipong, W., Thipsunet, P., Goto, S., Chaisuk, C., Praserttham, P., Assabumrungrat, S. 2008. *Fuel Process. Technol.* doi:10.1016/j.fuproc.2008.06.007
- Quitain, A., Itoh, H., Goto, S. 1999. *J. Chem. Eng. Jpn.* **32**:280-287.
- Young, H. J., Tea-Lee, L. 2003. *Sep. Purif. Technol.* **31**:301-317.
- Yang, B., Yang, S., Wang, S. 2001. *J. Chem. Eng. Jpn.* **34**:1165-1170.

การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 19
ความร่วมมือทางการวิจัยระหว่างภาคการศึกษาและภาคอุตสาหกรรมในประเทศไทย
Research Cooperation Between Academies and Industries in Thailand

วันที่ 26-27 ตุลาคม 2552 ณ เฟลิกซ์ ริเวอร์ แคว รีสอร์ท กาญจนบุรี



ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม
มหาวิทยาลัยศิลปากร

ได้รับเกียรติให้เป็นเจ้าภาพร่วมกับ

สมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย

เพื่อจัดการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 19 ประจำปี 2552

ระหว่างวันที่ 26-27 ตุลาคม 2552 ณ เฟลิกซ์ ริเวอร์ แคว รีสอร์ท จ.กาญจนบุรี

การผลิตสารเพิ่มค่าซีเทนจากกลีเซอรอล : การศึกษาจลนพลศาสตร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst 15

ปริญญา อินทรเจริญ¹, วรพล เกียรติกิตติพงษ์^{1*}, นวตล เหล่าศิริพจน์², ปิยะสาร ประเสริฐธรรม³, สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์³

- 1) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร นครปฐม 73000
- 2) บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร 10140
- 3) ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร 10330

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst 15 ที่อุณหภูมิ 338, 348 และ 358 เคลวิน เพื่อคำนวณค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่แสดงด้วยสมการของอาร์เรเนียสและแนวที่ซอฟต์แวร์โดยใช้แบบจำลองทางจลนศาสตร์เป็นแบบจำลองของแลงเมียร์-อินเซลวูดที่ใช้พื้นฐานการคำนวณแบบ concentration จากผลการศึกษาพบว่าแบบจำลองแลงเมียร์-อินเซลวูดที่ใช้การคำนวณในรูปแบบของความเข้มข้นสามารถอธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดีโดยให้ผลการคำนวณที่สอดคล้องกับผลการทดลอง ค่า RMSD ที่ได้อยู่ในช่วง 0.01-0.25 และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy, Ea) อยู่ในช่วง 30-85 kJ/mol

บทนำ

สืบเนื่องจากความต้องการใช้พลังงานที่เพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่องประกอบกับปัญหาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในปัจจุบันจึงทำให้หลายประเทศหันมาสนใจการใช้พลังงานทดแทนกันมากขึ้น หนึ่งในพลังงานทดแทนที่ได้รับความนิยมกันมากในหลายๆ ประเทศคือเชื้อเพลิงไบโอดีเซล กระบวนการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันได้มาจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างแอลกอฮอล์เช่นเมทานอลหรือเอทานอลกับน้ำมันจากพืชเช่นน้ำมันปาล์ม และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลทุกๆ 9 กิโลกรัมจะได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ถึง 10 กิโลกรัม จึงมีการคาดการณ์ว่าปริมาณกลีเซอรอลที่มากขึ้นจะส่งผลทำให้ราคากลีเซอรอลในท้องตลาดต่ำลงมากในอนาคต ดังนั้นงานวิจัยในช่วงที่ผ่านมาจึงมุ่งเน้นถึงการศึกษาถึงการประยุกต์ใช้กลีเซอรอลผลิตเป็นสารที่มีประโยชน์หรือมูลค่าสูงขึ้นกว่ากลีเซอรอล กระบวนการหนึ่งที่ใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นและได้รับความสนใจคือการผลิตสารประกอบอีเทอร์ โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไอโซบิวทีน (IB) หรือเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ (TBA) ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหน้าที่เพิ่มค่าซีเทนให้กับน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล สารผลิตภัณฑ์อีเทอร์ที่ได้มี 3 ชนิดคือ mono-, di- และ tri-tert butyl of glycerol (เรียก MTBG, DTBG และ TTBG) เนื่องจากค่าการละลายของ MTBG ในเชื้อเพลิงดีเซลและไบโอดีเซลต่ำ ดังนั้น DTBG และ TTBG จึงเป็นสารที่สามารถใช้เป็นสารเพิ่มค่าซีเทนให้กับเชื้อเพลิงดีเซลได้

มากกว่า MTBG [1] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไอโซบิวทีนเช่น ion-exchange resin, zeolite, arenesulfonic-acid [2-4] แต่หากพิจารณาถึงที่มาของไอโซบิวทีนแล้วจะพบว่า ไอโซบิวทีนได้มาจากเชื้อเพลิงประเภทฟอสซิลที่มีอยู่อย่างจำกัด ดังนั้นเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตโพลีเอทิลีนออกไซด์ [5,6] จึงถูกนำมาใช้แทนไอโซบิวทีน Klepacova et al. [7] ได้ศึกษาการสังเคราะห์สาร MTBG, DTBG และ TTBG จากกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Amberlyst 15, 31, 35, 119 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst 15 ให้ค่าการเลือกเกิด (selectivity) ที่ดีที่สุด หากให้ปริมาณสารตั้งต้นเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์มากกว่ากลีเซอรอลจะส่งผลดีต่อค่าผลได้ (yield) อย่างไรก็ตามปัญหาที่พบหากใช้เทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้นคือน้ำซึ่งเป็นผลพลอยได้จะไปหยุดยั้งความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากที่กล่าวมาข้างต้นพบว่ายังไม่มีงานวิจัยใดศึกษาและเสนอจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ในวัฏภาคของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst 15 โดยค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จะนำไปใช้ในการออกแบบเพื่อประยุกต์ใช้หอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยาเพื่อผลิตสารประกอบอีเทอร์ต่อไป

วิธีการทดลอง

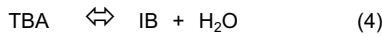
กลีเซอรอล 16 มิลลิลิตรทำปฏิกิริยากับเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ 83 มิลลิลิตรในถังปฏิกรณ์ชนิดอัดความดันที่ประกอบด้วยชุดให้ความร้อนเพื่อรักษาระดับความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง และใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคือ 338, 348 และ 358 เคลวิน สารตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นในวัฏภาคของเหลวแสดงในสมการที่ 1-3 และปฏิกิริยา dehydration แสดงในสมการที่ 4 สมการทางคณิตศาสตร์ที่แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสมการที่ 1-4 แสดงในสมการที่ 5-8 ตามลำดับ



* Corresponding author; kworapon@su.ac.th



$$r_1 = k_1 \frac{(c_{TBA} c_{Glycerol} - c_{MTBG} c_{H_2O} / K_1)}{(1 + K_w c_{H_2O})^2} \quad (5)$$

$$r_2 = k_2 \frac{(c_{TBA} c_{MTBG} - c_{DTBG} c_{H_2O} / K_2)}{(1 + K_w c_{H_2O})^2} \quad (6)$$

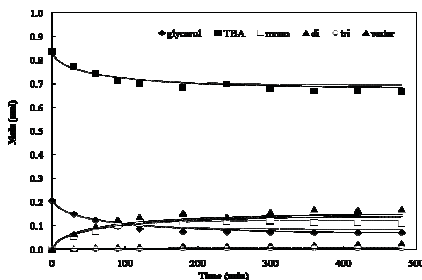
$$r_3 = k_3 \frac{(c_{TBA} c_{DTBG} - c_{TTBG} c_{H_2O} / K_3)}{(1 + K_w c_{H_2O})^2} \quad (7)$$

$$r_4 = k_4 \left(\frac{c_{TBA}}{1 + K_w c_{H_2O}} \right) \quad (8)$$

ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการคำนวณโดยโปรแกรมการคำนวณทางคณิตศาสตร์โดยวิธี curve fitting method และใช้การคำนวณค่า relative root mean square deviation (RMSD) ดังแสดงในสมการที่ 9 ในการพิจารณาหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด

$$RMSD_i = \frac{1}{M} \sqrt{\sum_{k=1}^M \left[\frac{x_{i,k} - x_{i,exp,k}}{x_{i,exp,k}} \right]^2} \quad (5)$$

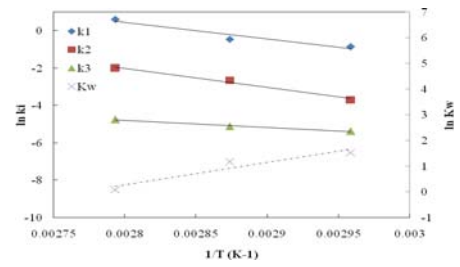
จากผลการทดลองและผลการคำนวณทางคณิตศาสตร์พบว่าแบบจำลองแลงเมียร์-ฮินเชลวูดที่ใช้การคำนวณในรูปของความเข้มข้น (concentration) สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดีโดยให้ผลการคำนวณที่สอดคล้องกับผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 1 และเมื่อพิจารณาจากค่า RMSD พบว่าค่าที่ได้อยู่ในช่วง 0.01-0.25 รูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ตามสมการของอาร์เรเนียสและแวนท์ฮอฟฟ์ โดยค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่ได้จากการคำนวณและค่าพลังงานก่อกัมมันต์แสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 1 การเปลี่ยนแปลงของโมลสารที่เวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 348 เคลวิน (สัญลักษณ์แทนผลการทดลอง เส้นที่บแทนผลการคำนวณ)

ตารางที่ 1 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและค่าพลังงานก่อกัมมันต์

ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา	พลังงานก่อกัมมันต์ (kJ/mole)
(mol/s)	
$k_1 = \exp(25.13-8823/T)$	73.3
$k_2 = \exp(26.62-10223/T)$	85.0
$k_3 = \exp(5.98-3848/T)$	32.0
$K_w = \exp(-24.01+8677/T)$	-



รูปที่ 2 ความสัมพันธ์แบบอาร์เรเนียสและแวนฮอฟฟ์สำหรับแบบจำลองแลงเมียร์-ฮินเชลวูด

สรุปผลการทดลอง

แบบจำลองแลงเมียร์-ฮินเชลวูดที่ใช้การคำนวณบนพื้นฐานของ concentration และ activity สามารถอธิบายถึงจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเอเทอร์ิฟิเคชันของกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์เป็นอย่างดีโดยให้ผลการคำนวณที่สอดคล้องกับผลการทดลองและแบบจำลองที่ใช้พื้นฐานการคำนวณแบบ activity สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาเอเทอร์ิฟิเคชันของกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ได้ดีที่สุด

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] D. Lipkin, US Patent No. 2,221,839 (1940).
- [2] R.S. Karinen, A.O.I. Krause, New biocomponents from glycerol, *Appl. Catal. A: Gen.* 306 (2006), 128.
- [3] Klepacova K., D. Mravec, and M. Bajus, *tert*-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins, *Appl. Catal. A: Gen.* 294 (2005), 141–147.
- [4] Klepacova K., D. Mravec, A. Kaszonyi and M. Bajus, Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene, *Appl. Catal. A: Gen.* 328 (2007), 1–13.
- [5] S. Assabumrungrat, W. Kiatkittipong, N. Srivitoon, P. Praserthdam, S. Goto, Kinetics of liquid phase synthesis of ethyl *tert*-butyl ether from *tert*-butyl alcohol and ethanol catalyzed by supported β -zeolite, *Int. J. Chem. Kinet.* 34 (2002) 292–299.
- [6] W. Kiatkittipong, S. Assabumrungrat, P. Praserthdam, S. Goto, Pervaporative membrane reactor for liquid phase synthesis of ethyl *tert*-butyl ether from *tert*-butyl alcohol and ethanol catalyzed by β -zeolite, *J. Chem. Eng. Jpn.* 35 (2002) 547–556.
- [7] Klepacova K., D. Mravec, and M. Bajus, Etherification of Glycerol with *tert*-Butyl Alcohol Catalysed by Ion-Exchange Resins, *Chem. Pap.* 60 (2006), 224–230.

* Corresponding author; kworapon@su.ac.th

การผลิตสารเพิ่มค่าซีเทนจากกลีเซอรอล : การประยุกต์ใช้หอกลั่นแบบมีปฏิริยา

ปริญญา อินทรเจริญ¹, วรพล เกียรติกิตติพงษ์^{1*}, นวดล เหล่าศิริพจน์², ปิยะสาร ประเสริฐธรรม³, สุทธิชัย อัสสะบารุงรัตน์³

- 1) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร นครปฐม 73000
- 2) บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร 10140
- 3) ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร 10330

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อศึกษาการประยุกต์ใช้หอกลั่นแบบมีปฏิริยา (reactive distillation) เพื่อสังเคราะห์สารประกอบอีเทอร์ซึ่งเป็นสารเพิ่มค่าซีเทนจากกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ริส 15 การจำลองระบบการเกิดปฏิกิริยาใช้ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากงานวิจัยก่อนหน้าและแบบจำลองขั้นสมดุลของการแยกเพื่อใช้ศึกษาในหอกลั่นแบบมีปฏิริยา ทำการคำนวณโดยใช้โปรแกรม Aspen Plus โดยมุ่งเน้นเพื่อออกแบบโครงสร้างของหอกลั่นแบบมีปฏิริยาที่ส่งผลดีสุดต่อระบบการสังเคราะห์สารประกอบอีเทอร์ จากผลการศึกษพบว่ารูปแบบของหอกลั่นแบบมีปฏิริยาที่ประกอบไปด้วยชั้นของการเกิดปฏิกิริยาจำนวน 7 ชั้น ชั้นของเรกติฟายอิงจำนวน 6 ชั้น และชั้นของสตรippingจำนวน 1 ชั้นมีความเหมาะสมที่สุด

บทนำ

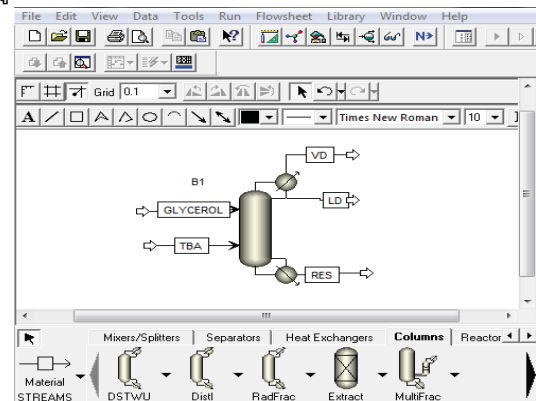
จากการเพิ่มขึ้นของปริมาณการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันทำให้คาดกันว่าปริมาณกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จะมีความต้องการของตลาด งานวิจัยที่ผ่านมาจำนวนมากจึงมุ่งเน้นที่การเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอล สารประกอบอีเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไอโซบิวทีน (IB) หรือเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ (TBA) จะมีคุณสมบัติช่วยเพิ่มค่าซีเทนให้กับเชื้อเพลิงดีเซลและไบโอดีเซล สารผลิตภัณฑ์อีเทอร์ที่ได้มี 3 ชนิดคือ mono-, di- และ tri-tert butyl of glycerol (หรือ MTBG, DTBG และ TTBG) เนื่องจากค่าการละลายของ MTBG ในเชื้อเพลิงดีเซลต่ำ ดังนั้นสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในกระบวนการนี้คือ DTBG และ TTBG ที่สามารถใช้เป็นสารเพิ่มค่าซีเทนให้กับเชื้อเพลิงดีเซล[1-2] ปัญหาที่พบหากใช้ TBA เป็นสารตั้งต้นคือน้ำที่เป็นผลพลอยได้จะไปหยุดยั้งความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา[3] อย่างไรก็ตาม TBA มีข้อดีเนื่องจากสามารถทำปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศได้ โดยหากประยุกต์ใช้กระบวนการกลั่นแบบมีปฏิริยาที่รวมระบบการเกิดปฏิกิริยาและระบบการแยกเข้าด้วยกันแล้วปฏิกิริยาจะไม่ถูกจำกัดด้วยสมดุลทำให้ค่าการเปลี่ยน (conversion) เพิ่มขึ้นด้วย[4-5]

งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อประยุกต์ใช้หอกลั่นแบบมีปฏิริยาเพื่อผลิตสารประกอบอีเทอร์จากกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ริส 15 โดยมุ่งเน้นถึงการออกแบบรูปแบบของค้ประกอบ (จำนวนชั้น) ของกระบวนการกลั่นแบบมีปฏิริยาที่ดีที่สุดต่อระบบการสังเคราะห์สารประกอบ

อีเทอร์จากกลีเซอรอลและ TBA การจำลองระบบการเกิดปฏิกิริยาจะใช้ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากงานวิจัยก่อนหน้า [6]

กระบวนการจำลองระบบ

การคำนวณจะทำโดยใช้รูปแบบ RADFRAC ในโปรแกรม Aspen Plus ค่าคุณสมบัติทางกายภาพใช้รูปแบบ UNIFAC ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงรูปแบบกระบวนการกลั่นแบบมีปฏิริยาในโปรแกรม

Aspen Plus

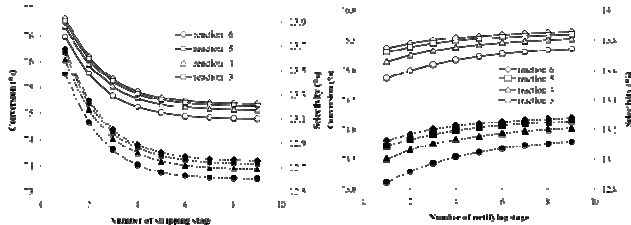
ผลและการอภิปรายผล

เพื่อการออกแบบหอกลั่นแบบมีปฏิริยาสำหรับผลิตสารประกอบอีเทอร์จากกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ริส 15 โดยทำการศึกษาถึงอิทธิพลของจำนวนชั้นของเรกติฟายอิง, ชั้นของปฏิริยา และชั้นของสตรipping ที่มีต่อประสิทธิภาพ (ค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิด) ของระบบการกลั่นแบบมีปฏิริยาต่อกระบวนการนี้ สายป้อนสารกลีเซอรอลถูกกำหนดให้อยู่ในตำแหน่งเหนือชั้นการเกิดปฏิกิริยาและสายป้อนสารเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ถูกกำหนดให้อยู่ใต้ชั้นเกิดปฏิกิริยาตามความสัมพันธ์ของจุดเดือดสารที่ไม่เท่ากัน จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อกำหนดให้ชั้นเรกติฟายอิงและชั้นสตรippingคงที่ จำนวนชั้นการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดเพิ่มขึ้น แต่หากเพิ่มจำนวนชั้นการเกิดปฏิกิริยาขึ้นมากกว่า 7 ชั้นแล้วพบว่าค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ดังแสดงในรูปที่ 2(a) และ (b)

จากรูปที่ 2(a) พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนของชั้นสตรippingขึ้น ค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดลดลง ทั้งนี้เนื่องการเพิ่มจำนวนชั้น

* Corresponding author(s); kworapon@su.ac.th

สตรีปิ้ง ทำให้กลีเซอรอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่ก้นหระเหยขึ้นไปทำปฏิกิริยากับเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ในชั้นของการเกิดปฏิกิริยาได้น้อยลง ทำให้ค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดลดลง การเพิ่มจำนวนชั้นของชั้นเรคติฟายยิ่งที่เพิ่มขึ้นช่วยในการแยกน้ำออกจากระบบได้มากขึ้นดังนั้นปฏิกิริยาจึงดำเนินไปในทางที่ให้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น ค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดจึงเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2(b)



รูปที่ 2 แสดงผลของจำนวนชั้นในหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิด

โดยจำนวนชั้นภายในหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาและสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการสำหรับการผลิตสารประกอบอีเทอร์จากกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ สามารถสรุปดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการของระบบการกลั่นแบบมีปฏิกิริยา

สภาวะในสายป้อน	รูปแบบหอกลั่น
อุณหภูมิ (K)	298 จำนวนชั้นเรคติฟายอิง 7
อัตราการป้อน (ml/min)	จำนวนชั้นการเกิดปฏิกิริยา 6
- กลีเซอรอล 1	จำนวนชั้นสตรีปิ้ง 1
- TBA 4	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กก.) 0.2
ความดัน (บาร์)	อัตราส่วนนำกลับ 2
ตำแหน่งสายป้อน	ภาวะความร้อน (วัตต์) 80
- กลีเซอรอล 8	
- TBA 13	

สรุปผลการทดลอง

การเพิ่มจำนวนชั้นการเกิดปฏิกิริยาและจำนวนชั้นเรคติฟายอิง ทำให้ค่าการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของระบบการกลั่นแบบมีปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น แต่การเพิ่มจำนวนชั้นสตรีปิ้งทำให้ประสิทธิภาพลดลง ดังนั้นรูปแบบของหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารเพิ่มค่าซีเทนจากกลีเซอรอลและเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ประกอบไปด้วยชั้นของการเกิดปฏิกิริยาจำนวน 6 ชั้น ชั้นของเรคติฟายอิงจำนวน 7 ชั้น และชั้นของสตรีปิ้งจำนวน 1 ชั้น

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนามหาวิทยาลัยศิลปากร สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Lipkin, D. US Patent No. 2,221,839 (1940).
- [2] Klepacova, K., D. Mravec, A. Kaszonyi and M. Bajus, Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene, *Appl. Catal. A: Gen.*328 (2007), 1–13.
- [3] Klepacova, K., D. Mravec, and M. Bajus, Etherification of Glycerol with *tert*-Butyl Alcohol Catalysed by Ion-Exchange Resins, *Chem. Pap.* 60 (2006), 224–230.
- [4] Quitain, A., H Itoh and S. Goto, Reactive Distillation for Synthesizing Ethyl *tert*-Butyl Ether from Bioethanol, *J. Chem. Eng. Jpn.* 32 (1999), 280-287.
- [5] Arpornwichanop, A., K. Koomsup, W. Kiatkittipong, P. Prasertthdam, S. Assabumrungrat "Production of n-butyl acetate from dilute acetic acid and n-butanol using different reactive distillation systems: Economic analysis" *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 40 (2009), 21-28.
- [6] ปริญญา อินทรเจริญ, วรพล เกียรติกิตติพงษ์, นวต เหล่าศิริพจน์, ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ "การผลิตสารเพิ่มค่าซีเทนจากกลีเซอรอล : การศึกษาจลนพลศาสตร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst 15" การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 19

* Corresponding author(s); kworapon@su.ac.th