

Transesterification, analysis and rheological property of biodiesel

Abstract

Biodiesel is the short chain alkyl ester of fatty acid. Commercially, it is prepared by alkaline catalyzed transesterification of vegetable oil or animal fat with short chain alcohol. Alkaline catalyzed transesterification is very efficient and can be completed in a short time. With maximum concentration of NaOH and molar ratio of methanol to oil 200:1 with a co-solvent, transesterification can be completed within 1 min. The transesterification can be extended to transacetylation of long chain alcohol, but the transacetylation rate is about 10 times slower. Passing a solution of long chain alcohols (including policosanol) in ethyl acetate, acetylation of the alcohols is completed in 8 min. All the reaction products can be separated into individual lipid class with a single size exclusion column (Phenogel 100 Å). Thus, monitoring of products from biodiesel reactor is facilitated and quantification is very much simplified.

In this study, it is shown that the molar free energy of viscous flow of a biodiesel (ΔG_{vis}^o) at different pressures (p) is the sum of the free energy of viscous flow in vacuum ($\Delta G_{vis(o)}$) and the increment in free energy of viscous flow per unit pressure (δG_{vis}). Expansion of this simple relationship according to basic thermodynamics leads to Eq.(1), which can be used for prediction of a biodiesel viscosity (η_p) at different temperatures (T) and pressures.

$$\ln \eta_p = a + bp + \frac{c}{T} + d \frac{p}{T} \quad (1)$$

where a , b , c and d are thermodynamic constants.

Similarly, viscosity of a biodiesel blend can be predicted from Eq.(2)

$$\ln \eta_{blend} = a + bn_1 + \frac{c}{T} + d \frac{n_1}{T} \quad (2)$$

where n_1 is the mole fraction of biodiesel in the blend and a , b , c and d are thermodynamic constants.

The predicted viscosities from both equations are in good agreement with the experimental values.

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน การวิเคราะห์ และการทำนายความหนืดของไบโอดีเซล

บทคัดย่อ

ไบโอดีเซลเป็นเอสเทอร์แอลกอฮอล์สายสั้นกับกรดไขมัน ในทางการค้าเตรียมโดยปฏิกิริยาทราน เอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมันพืชหรือไขสัตว์ด้วยแอลกอฮอล์สายสั้น เช่นเมทิล หรือเอทิลแอลกอฮอล์โดยมีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีค่าเป็นตัวเร่งนั้นมีประสิทธิภาพสูงเกิดได้สมบูรณ์ในเวลาสั้น หากความเข้มข้นของค่าอยู่ที่จุดสูงสุด และอัตราส่วน โมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ 200:1 พร้อมกับมีตัวทำละลายร่วม ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดได้สมบูรณ์ภายใน 1 นาที ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันนี้สามารถขยายไปใช้กับปฏิกิริยาทรานอะเซทิเลชันของแอลกอฮอล์สายยาว ทว่าปฏิกิริยาทรานอะเซทิเลชันจะช้ากว่าประมาณ 10 เท่า การอะเซทิเลตแอลกอฮอล์สายยาว รวมถึงสารโพลีโคซานอลในเอทิลอะซิเตตทำได้โดยการผ่านสารเหล่านี้ที่ละลายในเอทิลอะซิเตตลงไปในปฏิกรณ์ ปฏิกิริยาจะสมบูรณ์ในเวลาประมาณ 8 นาที ผลึกภัณฑ์ในปฏิกิริยาทั้งหมดสามารถแยกออกจากกันตามประเภทสารด้วยคอลัมน์แบบแยกตามขนาดโมเลกุล (Phenogel 100 อังสตรอม) เพียงอันเดียว ดังนั้น การติดตามปฏิกิริยา และการวิเคราะห์ปริมาณสารทำได้สะดวกและรวดเร็ว

การศึกษานี้ยังได้ชี้ให้เห็นถึงพลังงานอิสระของการไหลของไบโอดีเซล (ΔG_{vis}^0) ที่ความดันต่างๆ นั้นเกิดจากผลรวมของพลังงานอิสระของการไหลที่สูญญากาศกับพลังงานอิสระของการไหลที่เปลี่ยนแปลงไปต่อ 1 หน่วยความดัน เมื่อทำการขยายออกจะได้สมการทำนายความหนืด (η_p) ของไบโอดีเซลที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ ดังสมการ 1

$$\ln \eta_p = a + bp + \frac{c}{T} + d \frac{p}{T} \quad (1)$$

โดย a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวทางอุณหพลศาสตร์

ในทำนองเดียวกัน ความหนืดของไบโอดีเซลผสมสามารถทำนายได้ด้วยสมการ 2

$$\ln \eta_{blend} = a + bn_1 + \frac{c}{T} + d \frac{n_1}{T} \quad (2)$$

โดย n_1 เป็นสัดส่วนโดยโมลของไบโอดีเซลผสมและ a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวทางอุณหพลศาสตร์

ทั้งสมการ 1 และสมการ 2 สามารถทำนายความหนืดของไบโอดีเซลและไบโอดีเซลผสมได้ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง