

Abstract

Project Code: MRG5180163

Project Title: Selection and design of glycerol ethers production for renewable fuel

Investigator: 1) Asst.Prof.Dr.Worapon Kiatkittipong, Silpakorn University (PI)

2) Prof.Dr.Suttichai Assabumrungrat, Chulalongkorn University (Mentor)

E-mail Address: kworapon@su.ac.th

Project Period: 24 months

Glycerol, a major by-product of biodiesel production, was employed as a fuel extender in this study. The study can be divided into two main section i.e. 1) glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with *tert*-butyl alcohol (TBA) in reactive distillation, and 2) self-etherification of fluidized catalytic cracking (FCC) gasoline and glycerol.

For the first section, firstly, the equilibrium thermodynamic analysis is investigated by applying three group contribution methods i.e. Joback's, Benson's and Gani's to determine the equilibrium composition by minimizing Gibbs free energy approach. Gani's group contribution method provides the best agreement with the experimental results. Secondly, the kinetic parameter determination was performed to fit with the experimental results carried out in an autoclave reactor. The Langmuir-Hinshelwood based on activity model shows the best reaction rate description. Furthermore, the obtained kinetic rate expressions are also well verified with independent experimental results in fixed bed reactors reported in literature. Finally, the production of glycerol ethers in reactive distillation (RD) is investigated. The suitable RD configuration consists of 6 rectifying stages and 6 reaction stages without stripping stage. The simulations are in good agreement with the experimental results.

For self-etherification in the second section, the process was originally investigated by etherifying the entire (FCC) gasoline with glycerol. The reactions were carried out in a pressurized liquid phase reactor in the presence of three different catalysts (i.e. Amberlyst 16, Amberlyst 15, and β -zeolite) at 70 °C and 2.6 MPa with a volume ratio of FCC gasoline to glycerol ratio of 84:16 for 10 h. The catalytic activity could be ordered as Amberlyst 16 > Amberlyst 15 >> β -zeolite. 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 and ASTM D-86, respectively. It was found that the olefin content decreased opposing with increasing of octane number due to ethers of glycerol formation and the etherified gasoline product has lower bRvp than that of original FCC gasoline. The process of FCC gasoline etherification with glycerol showed great environmental benefits; in addition, ethers produced renewably from glycerol could extend the gasoline volume.

Keywords: Glycerol, Renewable energy, Etherification, Reactive distillation, FCC gasoline

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: **MRG5180163**

ชื่อโครงการ: การเลือกและออกแบบระบบผลิตสารประกอบกลีเซอรอลอีเทอร์

เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน

นักวิจัย: 1) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรพล เกียรติกิตติพงษ์ มหาวิทยาลัยศิลปากร (หัวหน้าโครงการ)

2) ศาสตราจารย์ ดร.สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (นักวิจัยที่ปรึกษา)

E-mail Address: kworapon@su.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 24 เดือน

งานวิจัยนี้ได้นำกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน การศึกษาสามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วนหลักได้แก่ การผลิตสารประกอบอีเทอร์จากกลีเซอรอลและเทอร์เชียรี บิวทิล แอลกอฮอล์ในหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยา และปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์ในตัวของแก๊สโซลีนจากกระบวนการฟลูอิดไคเซตอะไลติกแครกกิงและกลีเซอรอล

สำหรับการผลิตอีเทอร์จากกลีเซอรอลและเทอร์เชียรี บิวทิล แอลกอฮอล์โดยหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยา ในลำดับแรกเป็นการพิจารณาสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ โดยวิธีกรุปคอนทริบิวชัน 3 วิธีได้แก่ วิธีของโจแบค วิธีของเบนสัน และวิธีของกานี ถูกนำมาใช้ในการทำนายองค์ประกอบสารที่ภาวะสมดุลโดยวิธีการหาค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่ต่ำที่สุด ซึ่งพบว่าวิธีของกานีสามารถทำนายองค์ประกอบสารที่ภาวะสมดุลได้ดีที่สุด ลำดับต่อมาเป็นการหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดอัดแรงดัน โดยพบว่าแบบจำลองของแลงเมียร์-ฮินเชลวูดซึ่งอธิบายในรูปแอคติวิตีสามารถอธิบายผลการทดลองได้เหมาะสมที่สุด อีกทั้งค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้ยังอธิบายผลการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งจากผู้วิจัยอื่นได้ดี ในลำดับสุดท้ายเป็นการผลิตกลีเซอรอลอีเทอร์ในหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยา พบว่ารูปแบบของหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดประกอบด้วยชั้นเรคติฟายอิงจำนวน 6 ชั้น ชั้นการเกิดปฏิกิริยาจำนวน 6 ชั้น และไม่มีชั้นสตรipping โดยผลจากแบบจำลองสอดคล้องกับการยืนยันด้วยผลการทดลองเป็นอย่างดี

ส่วนที่สองเป็นการศึกษาปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์ในตัวของแก๊สโซลีนจากกระบวนการฟลูอิดไคเซตอะไลติก แครกกิงและกลีเซอรอลซึ่งทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดอัดแรงดันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความดัน 2.6 เมกะปาสกาล สัดส่วนแก๊สโซลีนต่อกลีเซอรอล 84:16 เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ลิสต์ 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าแอมเบอร์ลิสต์ 15 และเบต้าซีโอไลต์ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของน้ำมันโดยทำการทดสอบหาค่าออกเทนวิจัย ค่าความดันไอของ Reid และ

ค่าอุณหภูมิการกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D-2699, ASTM D-5191 และ ASTM D-86 ตามลำดับ โดยพบว่าน้ำมันผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณโอเลฟินส์ลดลง ค่าออกเทนสูงขึ้นและค่าความดันไอของสารผสมมีค่าต่ำลงเมื่อเทียบกับแก๊สโซลีนตั้งต้นซึ่งเป็นคุณสมบัติตามที่ต้องการ ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงที่ได้มีปริมาณมากขึ้นซึ่งเป็นส่วนที่มาจากการใช้พลังงานหมุนเวียนและคุณสมบัติที่ได้ยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้นอีกด้วย

คำหลัก: ก๊าซเซอรอล พลังงานหมุนเวียน ปฏิริยาการผลิตรีเทนอร์ หอกลิ้นแบบมีปฏิริยา แก๊สโซลีน จากกระบวนการฟลูอิดไคซ์คะตะไลติกแครกกิง