

ไบโอดีเซล : การเตรียมและสมบัติของเอสเทอร์บางชนิดจากน้ำมันพืช

Biodiesel : Preparation and Properties of Some Esters from Vegetable Oil

แวอาแซ แวหามะ* นางสาวอรัทัย ล่าลี และ นาย ภัทรารุช เรืองรักษ์

Wae-asae Waehamad^{1*}, Orathai Lalee² and Pattharavot Ruangrak³

^{1,2,3}แผนกวิชาเคมี ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี 94000

^{1,2,3}Chemistry Division, Department of Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani, 94000

บทคัดย่อ: เอสเทอร์จากน้ำมันมะพร้าวหรือน้ำมันปาล์มสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันและแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองเริ่มต้นด้วยการรีฟลักซ์น้ำมันพืชกับโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 7 โมลาร์ ในอัตราส่วน 5:6 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 75 °C เป็นเวลา 9 ชม. จะได้ผลผลิตเป็นสบู่ เมื่อนำสบู่ไปทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 4 โมลาร์ จะได้ แฟคตีเอสซิด หลังจากนั้นนำแฟคตีเอสซิดไปทำปฏิกิริยากับเมทานอล เอทานอล หรือ ไอโซโพรพานอล โดยมีกรดซัลฟิวริกเล็กน้อยเป็นเวลา 5 ชม. จะได้เอสเทอร์ซึ่งมีผลผลิตมากกว่าร้อยละ 80 สำหรับเทอร์เทียรีบิวทิลเอสเทอร์นั้นไม่สามารถจะเตรียมโดยวิธีเดียวกัน แต่จะเตรียมโดยปฏิกิริยาระหว่างแฟคตีเอสซิดคลอไรด์กับเทอร์เทียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ เทอร์เทียรีบิวทิลเอสเทอร์ที่ได้มีปริมาณเล็กน้อยและความหนืดต่ำ มีจุดเดือดอยู่ที่ 160-210 °C ซึ่งต่ำกว่าเอสเทอร์อื่นๆ และความถ่วงจำเพาะ 0.8593 กิโลกรัม/ลิตร ใกล้เคียงกับเมทิลเอสเทอร์ จึงคาดว่าเทอร์เทียรีบิวทิลเอสเทอร์จะใช้เป็นไบโอดีเซลที่ดีกว่า

Abstract: Esters from coconut oil or palm oil was prepared by reactions between fatty acid and alcohol using sulfuric acid as a catalyst. The experiment started from refluxing the edible oil with 7 M sodium hydroxide at the ratio of 5:6 v/v and the temperature of 75 °C for 9 hours to form soap. Fatty acid was then prepared by adding 4 M hydrochloric acid to soap. It was further reacted with either methanol, ethanol or isopropanol in the present of sulfuric acid for 8 hours to obtain esters with the percentage yield of more than 80 %. *t*-Butyl ester, however, was prepared by a different route. *t*-Butanol was reacted with fatty acid chloride to give *t*-butyl ester. *t*-Butyl ester prepared has the characteristics of having low ash and low viscosity. It has a boiling point in the range of 160-210 °C which is lower than the other esters and a specific gravity of 0.8593 Kg/L which is comparable to that of methyl ester. It is expected that *t*-butyl ester prepared from palm oil is able to use for better diesel oil.

Methodology: Vegetable oil 50 ml and 60 ml of 7 M NaOH was added to 250 ml round bottom flask, followed by adding 5 ml of ethanol and then refluxed at 75 °C for 9 hours. The soap was obtained by adding saturated NaCl

solution and washed several times with distilled water. Soap was then reacted with 10% excess of 4 M HCl, after washing several times with distilled water, fatty acid was collected through filtration. Fatty acid 16 g and either methanol, ethanol or isopropanol with 20% excess was put into 250 ml round bottom flask. Sulfuric acid of 1 ml was added. The reaction mixture was allowed to reflux for 8 hours. The excess alcohol was distilled out and finally dried by adding anhydrous Na_2SO_4 to receive methyl, ethyl, or isopropyl ester. Preparation of fatty acid chloride was carried out by adding fatty acid 16 g and thionyl chloride in excess in 250 ml round bottom flask and refluxed for 50 mins. The excess thionyl chloride was removed by distillation. When fatty acid chloride 17 g was brought to react with t-butanol in excess by refluxing at 85°C for 2 hours and cleaned up. t-Butyl ester was obtained. All of the products were confirmed their structures by FT-IR and performed other tests.

Results, Discussion and Conclusion: The yields of all products were more than 80%. The structure of palm oil is confirmed by FT-IR spectrum at 1705 cm^{-1} for C=O stretching, 1265 cm^{-1} for C-O stretching and 3472 cm^{-1} for O-H stretching. The structure of fatty acid chloride shows FT-IR spectrum at 1792 cm^{-1} for C=O stretching, 1291 cm^{-1} for C-O stretching and 717 cm^{-1} for C-Cl stretching. The structure of ethyl ester is confirmed by FT-IR spectrum at 1726 cm^{-1} for C=O stretching and 1188 cm^{-1} for C-O stretching. The structure of t-butanol shows FT-IR spectrum at 1206 cm^{-1} for C-O stretching and 3376 cm^{-1} for O-H stretching. The structure of t-butyl ester is confirmed by FT-IR spectrum at 1710 cm^{-1} for C=O stretching and 1203 cm^{-1} for C-O stretching. Ester of fatty acid and primary or secondary alcohol was prepared readily by esterification in the present of sulfuric acid. t-Butyl ester, however, could not be prepared from fatty acid and t-butanol by the same method due to steric hindrance of tertiary alcohol. Stronger acid, i.e. fatty acid chloride was used to obtain the ester with the percentage yield of 81. t-Butyl ester has a potential to be good biodiesel, because its percentage ash, viscosity and specific gravity are comparable to methyl ester but it has much lower boiling point.

Properties of esters of vegetable oil

Properties	Palm oil	Methyl ester (coconut oil)	Ethyl ester(coconut oil)	Isopropyl ester (coconut oil)	t-butyl ester(palm oil)
Status at room temperature	liquid	liquid	liquid	liquid	liquid
flamability	high smoke	low smoke	low smoke	low smoke	low smoke
time of combustion (sec)	~80	~40	~40	~40	~40
boiling point (°C)	>300	263-272	230-250	230-245	160-210
melting point (°C)	17.3	<0	<0	<0	<0
viscosity (cps)	100	20	20	20	20
specific gravity (kg/l)	0.9542	0.8584	0.8607	0.8651	0.8593
ash (%)	0.020	0.000	0.015	0.030	0.013

References:

1. Almeida S.C.A., Helchior C.R., Nascimento M.V.G., Vieira L.D.S.R. and Fleury G. 2002. Performance of a diesel generator fuelled with palm oil. *Fuel.*, 81 : 2097 – 2102.
2. Mohamad I.A. and Ali O.A. 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource technology.*, 85 : 253 – 256.
3. Cetinkaya A.A.W. and Watts K.C. 2000. Comparative analysis of the atomization characteristics of fifteen biodiesel fuel types. *Transactions of the american society of agricultural engineers.*, 43 : 207 – 211.

Keywords: Biodiesel, Palm oil, Coconut oil, t-Butyl ester