

**DEOXYGENATION OF FATTY ACID FOR THE PRODUCTION OF  
RENEWABLE DIESEL**



**Suttipong Luckanahasaporn**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole**

**2008**

**512041**

**Thesis Title:** Deoxygenation of Fatty Acid for the Production of Renewable Diesel  
**By:** Suttipong Luckanahasaporn  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Dr. Siriporn Jonpatiwut  
Prof. Somchai Osuwan  
Prof. Daniel E. Resasco

---

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

.....*Nantaya Yanumet*..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

.....*Siriporn*.....  
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

.....*A. Osuwan*.....  
(Prof. Somchai Osuwan)

.....*Daniel E. Resasco*.....  
(Prof. Daniel E. Resasco)

.....*Suchada Butnark*.....  
(Dr. Suchada Butnark)

.....*Apanee Luengnaruemitchai*.....  
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

## ABSTRACT

4971020063: Petrochemical Technology Program  
Suttipong Luckanahasaporn: Deoxygenation of Fatty Acid for the  
Production of Renewable Diesel  
Thesis Advisors: Dr. Siriporn Jongpatiwut, Prof. Somchai Osuwan,  
and Prof. Daniel E. Resasco, 68 pp.  
Keywords: Renewable diesel/ Deoxygenation/ Oleic acid/ Palmitic acid/  
NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pd/C

The deoxygenation of oleic acid and palmitic acid to diesel-like hydrocarbons was studied over commercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Pd/C catalysts. In the deoxygenation of oleic acid over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under hydrogen atmosphere, n-octadecane (n-C18) and n-heptadecane (n-C17) was observed as main products with small amounts of stearic acid, octadecanol, CO, and water. The reaction pathway has been proposed; that is, oleic acid is hydrogenated to stearic acid, followed by the hydrogenation of stearic acid to octadecanol. After that, octadecanol can undergo either hydrodeoxygenation via dehydration to octadecene and hydrogenation to n-C18, or hydrodecarbonylation via decarbinylation to heptadecene and hydrogenation to n-C17. The deoxygenation of oleic acid over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is more selective to hydrodeoxygenation path as higher yield of n-C18 was observed. Due to the higher acidity, the dehydration was enhanced over NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resulted in higher n-C18 selectivity compared to that obtained with unsulphided catalyst. In contrast, Pd/C gave only n-C17 hydrocarbon resulted from hydrodecarbonylation path. Similarly, the preferred reaction for palmitic deoxygenation over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is hydrodeoxygenation while the preferred reaction over Pd/C is hydrodecarbonylation. The optimum condition for deoxygenation of both oleic acid and palmitic acid is at 325°C, 500 psig.

## บทคัดย่อ

สุทธิพงษ์ ลักษณ์สพร: การกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันเพื่อการผลิตไบโอดีเซลคุณภาพสูง (Deoxygenation of Fatty Acid for the Production of Renewable Diesel) อ.ที่ปรึกษา: ดร. ศิริพร จงผาดิวุฒิ, ศ.ดร. สมชาย ไอสวรรณ, ศ.ดร. เคนีเยล อี ริชส์โก 68 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันโอเลอิก และ กรดไขมันปาล์ม บนตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, และ Pd/C เพื่อการผลิตสารไฮโดรคาร์บอนที่มีลักษณะเหมือนน้ำมันดีเซล ในการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันโอเลอิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ ออกตะเดเคน (n-C18) และ เฮปตะเดเคน (n-C17) โดยมี กรดสเตียริก, และ ออกตะเดคานอล เป็นสารมัธยันต์ และมีผลพลอยได้คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ และ น้ำ โดยที่กระบวนการเกิดปฏิกิริยาสามารถนำเสนอได้ดังนี้ กรดไขมันโอเลอิก จะทำการเติมไฮโดรเจน ได้เป็น กรดสเตียริก และ กรดสเตียริกจะถูกรีดิวส์ได้เป็น ออกตะเดคานอล หลังจากนั้น ออกตะเดคานอล จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้สองรูปแบบ แบบที่หนึ่งคือ ถูกกำจัดออกซิเจนโดยการเติมไฮโดรเจนได้เป็น ออกตะเดซิน และถูกไฮโดรเจนอีกครั้งไปเป็น n-C17 หรือ แบบที่สอง ออกตะเดคานอลจะถูกกำจัดหมู่คาร์บอนิลออก ได้เป็น เฮปตะเดซิน และ ถูกไฮโดรเจนไปเป็น n-C17 การกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันโอเลอิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> นั้นจะเลือกที่จะเกิดกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจนชันมากกว่าดังจะเห็นได้จากการที่มีผลิตภัณฑ์เป็น n-C18 มากกว่านั่นเอง และจากการที่ NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> นั้นมีค่าความเป็นกรดสูงกว่า ทำให้ปฏิกิริยาเกิดการกำจัดน้ำออกได้ดีกว่ายังผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น n-C18 มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีซัลเฟอร์ ในทางกลับกันนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น n-C17 เป็นหลัก และมีปฏิกิริยาหลักคือปฏิกิริยาการกำจัดหมู่คาร์บอนิล สำหรับปฏิกิริยาหลักในการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> คือ ไฮโดรดีออกซิเจนชัน และ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C คือ ไฮโดรดีคาร์บอนิลชัน ซึ่งเหมือนกันกับปฏิกิริยาของกรดไขมันโอเลอิก และ สภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา คือ ที่ อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส และ ความดัน 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

## ACKNOWLEDGEMENTS

First of all I would like to sincerely thank Dr. Siriporn Jongpatiwut, Prof. Somchai Osuwan, and Prof. Daniel E. Resasco served as my thesis advisors, for their patient guidance, understanding and constant encouragement throughout the course of this research. Their positive attitude contributed significantly to inspiring and maintaining my enthusiasm in the field. I will always be proud to have been their student. I would like to give gratefully and acknowledge to Dr. Supak Trakarnroek for advice, suggestion, training, and guidance to make me more understanding and encouragement throughout the research work. I would like to thank Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Dr. Suchada Butnark for their kind advice and for being the thesis committee. I also would like to thank all of my teachers at the Petroleum and Petrochemical College for their generous help.

The PTT Research and Technology Institute, PTT Public Company Limited is greatly acknowledged for research funding and partial tuition fee. This thesis work is partially funded by National Center of Excellence for the Petroleum, Petrochemicals, and Advance Materials and Petrochemical and Environmental Catalysis Research Unit, Ratchadapisek Somphot Endowment.

Finally, I would like to take this opportunity to thank all of my graduate friends for their friendly help, creative suggestions and encouragement. I had a very good time working with them all. I am also greatly indebted to my parents and my family for their support, love and understanding.



<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>III    EXPERIMENTAL</b>	24
3.1 Materials and Equipment	24
3.1.1 Chemicals	24
3.1.2 Gases	24
3.1.3 Equipment	24
3.2 Methodology	25
3.2.1 Catalyst Pretreatment	25
3.2.2 Catalyst Characterization	26
3.2.3 Deoxygenation Experiment	27
3.2.4 Product Analysis	29
<b>IV    RESULTS AND DISCUSSION</b>	32
4.1 Standard Analysis Chromatogram	32
4.2 Deoxygenation Experiment	36
4.2.1 Mass Transfer Limitation	36
4.2.2 Blank Test	37
4.2.3 Effect of Reaction Parameters on the Deoxygenation of Fatty Acid	38
4.2.3.1 Deoxygenation of Oleic Acid over NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
4.2.3.1.1 Effect of Reaction Temperature	39
4.2.3.1.2 Effect of Reaction Pressure	45
4.2.3.1.3 Effect of H <sub>2</sub> /Oleic Acid Ratio	47
4.2.3.1.4 Effect of Weigh Hourly Space Velocity (WHSV)	49
4.2.3.2 Deoxygenation of Oleic Acid over Sulphided NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51
4.2.3.3 Deoxygenation of Oleic Acid over Pd/C	52
4.2.3.4 Deoxygenation of Palmitic Acid over NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53
4.2.3.4.1 Effect of Reaction Temperature	53
4.2.3.4.2 Effect of Reaction Pressure	57

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
	4.2.3.4.3 Effect of H <sub>2</sub> /Palmitic Acid Ratio	58
	4.2.3.2.4 Effect of Weigh Hourly Space Velocity (WHSV)	60
	4.2.3.5 Deoxygenation of Palmitic Acid over Sulphided NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61
	4.2.3.6 Deoxygenation of Palmitic Acid over Pd/C	62
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	63
	<b>REFERENCES</b>	65
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	68



## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Selected properties of typical diesel and biodiesel	10
3.1	The reaction conditions for studying the optimum conditions for deoxygenation of oleic acid and palmitic acid	27
3.2	Description of flow diagram	29
4.1	Response factors of each substance in the reference standard	34
4.2	Response factors of palmitic acid and oleic acid	35
4.3	Examined parameters for deoxygenation of fatty acid (palmitic acid and oleic acid)	39
4.4	The hydrocarbon product selectivity and C18/C17 ratio obtained after 3 hr of deoxygenation of 5wt% oleic acid in dodecane over NiMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst at 500 psig, WHSV 0.5 hr <sup>-1</sup> , and H <sub>2</sub> /oleic acid 70	44
4.5	The hydrocarbon product selectivity and C18/C17 ratio obtained after 3 hr of deoxygenation of 5wt% oleic acid in dodecane over NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst at 325°C, WHSV 0.5 hr <sup>-1</sup> , and H <sub>2</sub> /oleic acid 70	46
4.6	The hydrocarbon product selectivity and C18/C17 ratio obtained after 3 hr of deoxygenation of 5wt% oleic acid in dodecane over NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst at 325°C, 500 psig, and WHSV 0.5 hr <sup>-1</sup>	48
4.7	The hydrocarbon product selectivity and C18/C17 ratio of deoxygenation of 5wt% oleic acid in dodecane over NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst at 325°C, 500 psig, and H <sub>2</sub> /oleic acid 70	50

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Basic structure of triglyceride molecules	5
2.2	The production of biodiesel by transesterification of fatty acid	6
2.3	Basic scheme for biodiesel production	7
2.4	Liquid phase reactions (thermodynamic data for production of linear C17 hydrocarbons from stearic acid are provided from 300°C)	8
2.5	Gas phase reactions of CO or CO <sub>2</sub> with H <sub>2</sub> or H <sub>2</sub> O (thermodynamic data for gas phase reaction are provided at 300°C)	9
2.6	Hydrodeoxygenation reaction scheme of aliphatic methyl esters (n=6 for methyl heptanoate and n=5 for methyl hexanoate)	13
2.7	Reaction pathway for conversion of triglycerides to alkanes	16
2.8	Layer structure of MoS <sub>2</sub> . There are alternating layers of sulfur anions interspersed with layers of molybdenum cations, and their empty layers between some of the sulfur layers	18
2.9	Schematic representation of nickel-containing sites at the edges of a MoS <sub>2</sub> layer on a carbon support (Bouwens et al.,1990)	18
2.10	Reaction scheme of benzophenone (I) transformation to diphenylmethane (III)	19
2.11	The general reaction of BSTFA for the formation of trialkylsilyl derivatives	21
2.12	The structure of (a) BSA and (b) BSTFA	21
3.1	Simplified schematic diagram of sulphidation unit	26
3.2	Schematic flow diagram of high pressure experiment unit	28
3.3	High pressure reactor for deoxygenation of fatty acid experiments	28
4.1	Standard chromatogram of the mixed substances; dodecane pentadecane, hexadecane, heptadecane, octadecane, eicosane, palmitic acid, and oleic acid	32

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.2 Standard chromatogram of palmitic acid	33
4.3 Standard chromatogram of oleic acid	33
4.4 Plot of response factor versus esterification time for palmitic acid at 100°C	34
4.5 Plot of response factor versus esterification time for oleic acid at 64°C	35
4.6 Plot of oleic acid conversion versus reaction time for various mesh size of NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at constant WHSV of 1.5 hr <sup>-1</sup> (temperature: 325°C, pressure: 500 psig, feed flow rate (F): 0.47 ml/min, and H <sub>2</sub> /oleic acid: 70)	36
4.7 Plot of oleic acid conversion versus reaction time for feed flow rate at a constant WHSV of 1.5 hr <sup>-1</sup> (temperature: 325°C, pressure: 500 psig, feed flow rate (F): 0.47 ml/min, and H <sub>2</sub> /oleic acid: 70)	37
4.8 Plot of dodecane conversion versus reaction temperature using NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (temperature: 325°C, pressure: 500 psig, WHSV: 0.64 hr <sup>-1</sup> , and H <sub>2</sub> /dodecane: 8)	38
4.9 The pictures of (a) product with white solid and (b) its chromatogram analyzed by GC-MS	41
4.10 The mass spectrum of white solid obtained from GC/MS compared to that of 1-octadecanol from NIST Library	41
4.11 Reaction pathway of deoxygenation of oleic acid over NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> under hydrogen atmosphere	43
4.12 Plot of oleic acid conversion and product selectivity obtained after 3 hr versus reaction temperature using NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (pressure: 500 psig, WHSV: 0.5 hr <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> /oleic acid: 70, and feed flow rate: 0.235 ml/min)	44
4.13 Plot of oleic acid conversion and product selectivity versus reaction pressure using NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (temperature: 325°C, WHSV: 0.5 hr <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> /oleic acid: 70, and feed flow rate: 0.235 ml/min)	46

FIGURE	PAGE
4.14 Plot of oleic acid conversion and product selectivity versus H <sub>2</sub> /oleic acid ratio using NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (temperature: 325°C, pressure: 500 psig, WHSV: 0.5 hr <sup>-1</sup> , and feed flow rate: 0.235 ml/min)	48
4.15 Plot of oleic acid conversion and product selectivity versus Weigh Hourly Space Velocity, WHSV (hr <sup>-1</sup> ), using NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (temperature: 325°C, pressure: 500 psig, H <sub>2</sub> /oleic acid ratio: 70, and feed flow rate: 0.235 ml/min)	50
4.16 (a) Plot of oleic acid conversion and product selectivity versus time on stream, using NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (temperature: 325°C, Pressure: 500 psig, H <sub>2</sub> /oleic acid: 70, WHSV 0.25 hr <sup>-1</sup> ), (b) Plot of oleic acid conversion and product selectivity versus time on stream, using sulphided NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (temperature: 325°C, Pressure: 500 psig, H <sub>2</sub> /oleic acid: 70, WHSV 0.25 hr <sup>-1</sup> )	51
4.17 Plot of oleic acid conversion and product selectivity versus time on stream, using Pd/C as catalyst (Temperature: 325°C, Pressure: 500 psig, H <sub>2</sub> /oleic acid: 70, WHSV. 0.25 hr <sup>-1</sup> )	52
4.18 The picture of white solid chromatogram analyzed by GC-MS	54
4.19 The mass spectrum of white solid obtained from GC/MS compared to that of 1-hexadecanol from NIST Library	54
4.20 Reaction pathway of deoxygenation of palmitic acid	55
4.21 Plot of palmitic acid conversion and product selectivity versus reaction temperature using NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (pressure: 500 psig, WHSV: 0.5 hr <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> /palmitic acid: 70, and feed flow rate: 0.277 ml/min)	56
4.22 Plot of palmitic acid conversion and product selectivity versus reaction pressure using NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (temperature: 325°C, WHSV: 0.5 hr <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> /palmitic acid: 70, and feed flow rate: 0.277 ml/min)	58

FIGURE	PAGE
4.23 Plot of palmitic acid conversion and product selectivity versus $H_2$ /palmitic acid ratio using NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (temperature: 325°C, pressure: 500 psig, WHSV: 0.5 hr <sup>-1</sup> , and feed flow rate: 0.277 ml/min)	59
4.24 Plot of palmitic acid conversion and product selectivity versus Weigh Hourly Space Velocity, WHSV (hr <sup>-1</sup> ), using NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as catalyst (temperature: 325°C, pressure: 500 psig, $H_2$ /palmitic acid ratio: 70, and feed flow rate: 0.277 ml/min)	60
4.25 Plot of hydrocarbon products selectivity (wt%) versus time on stream (TOS) compared between unsulphided NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and sulphided NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst (temperature: 325°C, pressure: 500 psig, WHSV: 0.1 hr <sup>-1</sup> and $H_2$ /palmitic acid ratio: 70)	61
4.26 Plot of palmitic acid conversion and product selectivity versus time on stream, using Pd/C as catalyst (Temperature: 325°C, Pressure: 500 psig, $H_2$ /oleic acid: 70, WHSV 0.1 hr <sup>-1</sup> )	62