DEOXYGENATION OF JATROPHA OIL FOR THE PRODUCTION OF HYDROGENATED BIODIESEL: EFFECT OF ACTIVE METALS

Teeralak Tharawut

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
2011

Thesis Title:	Deoxygenation of Jatropha Oil for the Production of Hydrogenated Biodiesel: Effect of Active Metals
By:	Teeralak Tharawut
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut
	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.

..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

....

(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut) (Prof. Somchai Osuwan)

....

(Prof. Daniel E. Resasco) (Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)

.....

(Dr. Suchada Butnark)

ABSTRACT

5271037063: Petrochemical Technology Program
Teeralak Tharawut: Deoxygenation of Jatropha Oil for the Production of Hydrogenated Biodiesel: Effect of Active Metals
Thesis Advisors: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, Prof. Somchai Osuwan, and Prof. Daniel E. Resasco 71 pp.
Keywords: Hydrogenated Biodiesel/ Jatropha Oil/ Deoxygenation/ Decarbonylation

Hydrogenated biodiesel is referred to as diesel-like hydrocarbons that do not contain oxygen in their molecules. Its properties are much better than those of typical biodiesel such as higher heating value, higher cetane number, and lower corrosiveness. It can be produced via deoxygenation process. In this work, the production of hydrogenated biodiesel from jatropha oil was studied over catalysts containing different active metals. The studied catalysts are Pd/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, Cu/Al_2O_3, $NiCu/Al_2O_3$, $NiMo/Al_2O_3$, and $CoMo/Al_2O_3$. The reactions were carried out in a continuous flow packed-bed reactor at 325°C, 500 psig, H_2/feed molar ratio of 30 by varying liquid hourly space velocities (LHSV) (0.5, 1, 2, 3, and 4 h^{-1}). The results showed that Pt/Al_2O_3 catalyst gave the highest catalytic activity among the others at the same LHSV. The liquid products obtained over these catalysts are hydrocarbons in the range of diesel fuel. The different catalysts give different product distributions. The hydrocarbons obtained over Pd/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, and $NiCu/Al_2O_3$ catalysts are mainly n-heptadecane (n-C17). In contrast, Cu/Al_2O_3, $NiMo/Al_2O_3$, and $CoMo/Al_2O_3$ give n-octadecane (n-C18) as the main product. Moreover, the reaction intermediates which are stearic acid, palmitic acid, hexadecanol, octadecanol, monoglycerides, and fatty esters were also observed. The amount of intermediates increased with increasing LHSV.

บทคัดย่อ

ธีราลักษณ์ ธราวุธ : การผลิตไฮโดรจีเนตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ: ผลของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Deoxygenation of Jatropha Oil for the Production of Hydrogenated Biodiesel: Effect of Active Metals) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ศ. ดร. แดเนียล อี รีซัสโก 71 หน้า

ไฮโดรจีเนตไบโอดีเซลคือน้ำมันดีเซลที่มีองค์ประกอบเป็นสารไฮโดรคาร์บอนซึ่งไม่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลทำให้มีสมบัติที่ดีกว่าไบโอดีเซลทั่วไป เช่น ค่าพลังงานความร้อนเมื่อเผาไหม้และค่าซีเทนที่สูงกว่า อีกทั้งมีคุณสมบัติในการกัดกร่อนต่ำ การสังเคราะห์ไฮโดรจีเนตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชทำได้โดยผ่านกระบวนการดีออกซิจิเนชัน ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการผลิตไฮโดรจีเนตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะต่างชนิดกัน ได้แก่ Pd/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, Cu/Al_2O_3, $NiCu/Al_2O_3$, $NiMo/Al_2O_3$, และ $CoMo/Al_2O_3$ โดยได้ทำการศึกษาภายใต้เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องชนิดเบดนิ่งที่สภาวะอุณหภูมิ 325°C, ความดัน 500 psig, สัดส่วนโดยโมลไฮโดรเจนต่อน้ำมันสบู่ดำเท่ากับ 30 โดยแปรผันระยะเวลาของสารที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (LHSV) 0.5, 1, 2, 3, และ 4 h^{-1} จากผลการทดลองพบว่า Pt/Al_2O_3 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่ LHSV เท่ากัน สารผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดเป็นไฮโดรคาร์บอนในช่วงน้ำมันดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันจะให้การกระจายตัวของสารผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน ปฏิกิริยาบน Pd/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, และ $NiCu/Al_2O_3$ จะได้เฮปตะเดคเคนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ในขณะที่ Cu/Al_2O_3, $NiMo/Al_2O_3$, และ $CoMo/Al_2O_3$ ให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นออกตะเดคเคน นอกจากนี้ยังพบสารมัธยันต์ได้แก่ กรดสเตียริก, กรดปาล์มมิติก, เฮกซะเดคานอล, ออกตะเดคานอล, โมโนกลีเซอไรด์, และเอสเตอร์ปนอยู่ในสารผลิตภัณฑ์ โดยปริมาณของสารตัวกลางจะเพิ่มขึ้นเมื่อ LHSV สูงขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not be accomplished without the assistance of many people and support of my advisor, co-advisor, colleagues and my family.

First, I gratefully appreciate Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, my advisor. She provided superb guidance, encouragement, and creative suggestion. My thanks are also for her kindness, for being patient in listening to my opinion and in proofing my writing.

I would also thank Prof. Somchai Osuwan, Prof. Daniel E. Resasco, my co-advisor, Dr. Suchada Butnark, and Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, my thesis committee for several enlighten suggestions, discussions and comments are greatly acknowledged. This thesis would never have been completed without their consistent help.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, and by PTT Public Company Limited.

Finally, I would like to thank all of my friends for their friendly cheerful and useful assistance. Also, I would like to take this opportunity to thank my parents for their encouragement, understanding, and love.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**