

**PARTIAL HYDROGENATION OF POLYUNSATURATED
FATTY ACID METHYL ESTERS FOR BIODIESEL UPGRADING**

Natthida Numwong

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2012

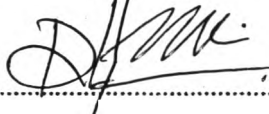
128373923

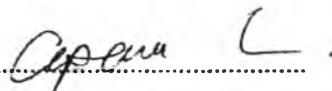
Thesis Title: Partial Hydrogenation of Polyunsaturated Fatty Acid Methyl Esters for Biodiesel Upgrading
By: Natthida Numwong
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Prof. Yuji Yoshimura

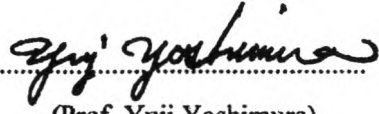
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.


..... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

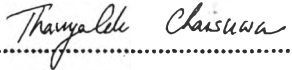
Thesis Committee:



.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


.....
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)


.....
(Prof. Yuji Yoshimura)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Dr. Nuwong Chollacoop)

ABSTRACT

5081008063: Petrochemical Technology Program

Natthida Numwong: Partial Hydrogenation of Polyunsaturated Fatty Acid Methyl Esters for Biodiesel Upgrading

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Prof. Yuji Yoshimura, 144 pp.

Keywords: Partial hydrogenation/ Catalyst/ Biodiesel/ Oxidative stability

In this work, the improvement of biodiesel oxidative stability by partial hydrogenation of polyunsaturated fatty acid methyl esters (FAMES) was studied, and can be divided into two parts based on the type of biodiesel feedstock. In the first part, partial hydrogenation of polyunsaturated FAMES derived from palm oil was investigated. The Pd supported on carbon catalysts prepared from incipient wetness impregnation (IWI) technique, were used as a catalyst. The influences of Pd precursor, catalyst calcination condition, type of carbon support, and particle size of carbon support were studied for the partial hydrogenation of polyunsaturated FAMES derived from palm oil. The results revealed that Pd particle size plays an important role on the hydrogenation activity of the catalyst. The Pd supported on activated carbon prepared from $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and calcined under N_2 at 500°C , which possessed Pd particle size of ~ 17 nm, provided suitable performance for the partial hydrogenation of palm oil-derived polyunsaturated FAMES and resulted in an improvement of the oxidative stability with small effect on the cold flow properties. The smaller particle size of activated carbon shows the higher hydrogenation activity. In addition, the effects of type of reactor (batch and continuous flow) and reaction conditions in continuous flow reactor (temperature, hydrogen partial pressure, and biodiesel feed flow rate) were investigated. It was found that a batch-type reactor provides higher selectivity towards monounsaturated C18:1 FAME than that of a continuous-flow reactor. However, at the conversion lower than 78%; selectivity of C18:1 obtained from both types of reactors were almost the same. The higher

reaction temperature and hydrogen partial pressure, and lower biodiesel feed flow rate exhibited higher conversion of polyunsaturated C18:2 and C18:3 FAMES.

In the second part, biodiesel feedstock was changed to rapeseed oil, which contains higher polyunsaturated FAMES composition when compared with palm oil. The Pd supported on mesoporous amorphous materials (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) prepared by IWI technique, were used as a catalyst. The effects of SiO_2 pore size and support acidic properties were studied. The results showed that pore size of the SiO_2 support had a significant effect on the activity and *cis-trans* selectivity of the catalyst. The Pd on ~45 nm pore size SiO_2 exhibits the highest hydrogenation activity, whereas; *cis-trans* selectivity depends on contact probability between reactant and catalyst. Furthermore, the acidic properties of the support showed a significant effect on the sulfur (S) tolerance. The acidic supports ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Al_2O_3) revealed a higher degree of S tolerance. In addition, the selectivity towards *cis*-isomers of the Pd catalysts could be increased by using acidic supports and the addition of S. Finally, the influence of metal type: Pt, Pd, and Ni, on catalytic activity and *cis-trans* selectivity was considered. It was found that Pd is the best catalyst in terms of partial hydrogenation, which results in a lower saturated FAMES composition when compared with the Pt and Ni catalysts at the same conversion. In addition, Pd shows the highest hydrogenation activity, which provides an advantage in terms of mild operating conditions.

บทคัดย่อ

ณัฐริดา นุ่มวงศ์ : การปรับปรุงคุณภาพไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบบางส่วนของเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่หลายตำแหน่ง (Partial Hydrogenation of Polyunsaturated Fatty Acid Methyl Esters for Biodiesel Upgrading) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ศ. ดร. ยูจิ โยชิมูระ 144 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidative stability) ของไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบบางส่วนของเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่หลายตำแหน่ง (polyunsaturated C18:3 and C18:2 fatty acid methyl esters) ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นสองส่วนตามชนิดของน้ำมันพืชที่นำมาใช้ผลิตไบโอดีเซล โดยใน ส่วนแรกได้ทำการศึกษากับเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้แพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอน (Pd/C) ซึ่งเตรียมจากวิธี Incipient Wetness Impregnation (IWI) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และได้ทำการศึกษาอิทธิพลของชนิดของ Pd precursor สภาวะในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของตัวรองรับคาร์บอน และขนาดอนุภาคของตัวรองรับคาร์บอน จากผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่า ขนาดอนุภาคของแพลเลเดียมมีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพ (activity) ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมจาก $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และถูกเผาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งมีขนาดอนุภาคของแพลเลเดียมประมาณ 17 นาโนเมตรนั้น ให้คุณสมบัติที่เหมาะสม ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบบางส่วนของเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากน้ำมันปาล์ม ซึ่งสามารถปรับปรุงเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยไม่กระทบต่อคุณสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซลมากนัก และผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่าตัวรองรับคาร์บอนที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า จะให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้ดีกว่า นอกจากนั้นแล้ว ยังได้ทำการศึกษาปัจจัยของชนิดของเตาปฏิกรณ์ (reactor) ซึ่งประกอบไปด้วยเตาปฏิกรณ์แบบกะ (batch) และแบบต่อเนื่อง (continuous flow) รวมทั้งศึกษาสภาวะในการทำปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง อันได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราการไหลของสารตั้งต้นไบโอดีเซล และพบว่าเตาปฏิกรณ์แบบกะมีความสามารถในการเลือกเกิด (selectivity) ต่อเมทิลเอสเทอร์ที่มีพันธะคู่จำนวน 1 ตำแหน่ง (monounsaturated C18:1 fatty acid methyl ester) มากกว่าเตาปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม ที่ค่าการเปลี่ยนแปลง (conversion) ต่ำกว่า 78% เตาปฏิกรณ์ทั้งสองชนิดให้ความสามารถในการเลือกเกิดต่อเมทิลเอสเทอร์ที่มีพันธะคู่จำนวน 1 ตำแหน่ง

เท่ากัน และยังพบว่าอุณหภูมิและความดันที่มากขึ้น อีกทั้งอัตราการไหลของสารตั้งต้นไป โอดีเซลที่ลดลง สามารถเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาของเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่หลายตำแหน่งได้

ในส่วนของ ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับ โอดีเซลที่ได้จากน้ำมันเมล็ดเรพ (rapeseed oil) ซึ่งมีส่วนประกอบของเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่หลายตำแหน่งมากกว่าน้ำมันปาล์ม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ แพลเลเดียมบนตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ (mesoporous material) อันได้แก่ ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) และซิลิกา-อะลูมินา ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งเตรียมจากวิธี IWI และได้ทำการศึกษาปัจจัยของขนาดรูพรุนของตัวรองรับซิลิกา รวมทั้งความเป็นกรดของตัวรองรับ ซึ่งผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่า ขนาดรูพรุนของตัวรองรับซิลิกามีอิทธิพลสำคัญต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและความสามารถในการเลือกเกิดซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ (*cis*- and *trans*-isomers) แพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนประมาณ 45 นาโนเมตร ให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันสูงที่สุด ในขณะที่ความสามารถในการเลือกเกิดซิสและทรานส์ไอโซเมอร์นั้น ขึ้นอยู่กับความถี่ในการเจอกันระหว่างสารตั้งต้นไป โอดีเซลและตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นแล้ว ความเป็นกรดของตัวรองรับยังเป็นปัจจัยสำคัญต่อความทนทานต่อซัลเฟอร์ (sulfur) ในน้ำมันของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวรองรับอะลูมินาและซิลิกา-อะลูมินาซึ่งมีความเป็นกรด สามารถทนทานต่อซัลเฟอร์ในไป โอดีเซลได้เป็นอย่างดี นอกจากนั้นแล้วยังพบว่า การใช้ตัวรองรับที่มีความเป็นกรดและการเพิ่มปริมาณซัลเฟอร์ในไป โอดีเซลสามารถเพิ่มความสามารถในการเลือกเกิดซิสไอโซเมอร์ได้ ในส่วนสุดท้าย ได้ทำการศึกษาปัจจัยของชนิดของโลหะ ได้แก่ แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) และนิกเกิล (Ni) ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและความสามารถในการเลือกเกิดซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ โดยพบว่า แพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบบางส่วน ซึ่งให้เมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแพลทินัมและนิกเกิลที่ค่าการเปลี่ยนแปลงที่เท่ากัน และแพลเลเดียมยังมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันดีที่สุด ซึ่งเป็นข้อดีในการสามารถนำไปใช้งานได้ในสภาวะอุณหภูมิและความดันต่ำ

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to acknowledge the Chulalongkorn University Dussadi Phipat Endowment Fund, Chulalongkorn University, the Petroleum and Petrochemical College, and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand, for their financial support throughout this dissertation.

I would like to express my sincere thanks to Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, who gives me a chance to attending Ph.D. program. Her kindness, helpfulness, valuable guidance, and encourage are greatly appreciated. A special gratitude is expressed to Prof. Yuji Yoshimura for his unconditioned kindness, innovative ideas, valuable guidance, and taking care of me during my stay at AIST, Japan. Without my advisors, this research may not be possible. I extend my appreciation to Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, and Dr. Nuwong Chollacoop for being as thesis committees and their comments and recommendations.

I am grateful for the suggestions and kind assistance in English writing of Mr. Robert Wright and Ms. Barbara Best, my English teacher. My great appreciation must be expressed to all PPC staff, especially C.P.O. Poon Arjpru and Mr. Chaturong Tiamsiri for their kind assistance in fabricating my experimental apparatuses. Special thank also give to my PPC and KMITL friends for sharing happiness, knowledge, and troubles with me. Also, I would like to thank AIST researchers, particularly Dr. Makoto Toba, Dr. Takehisa Mochizuki, Dr. Tetsuya Suzuta, and Ms. Yohko Abe for their assistances in instrument using during doing laboratory at AIST. Especially, I would like to thank all of my friends at AIST, who made my life in Japan enjoyable and unforgettable.

Finally, I would like to express my deep appreciation to my beloved family. Their loves and supports encourage me to succeed my Ph.D. study. This dissertation is totally dedicated to them.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	xiv
List of Figures	xvi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 State of Problem	1
1.2 Objectives	2
1.3 Scope of Work	3
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	 5
2.1 Vegetable Oils	5
2.2 Derivatives of Triglycerides as Biodiesel	8
2.3 Biodiesel	10
2.4 Oxidative Stability of Biodiesel	13
2.5 Improvement of Biodiesel Oxidative Stability by Partial Hydrogenation	15
2.6 Heterogeneous Catalyst for Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES	18
 III EXPERIMENTAL	 20
3.1 Chemicals	20
3.2 Synthesis of Carbon Aerogel	21

CHAPTER	PAGE
3.3 Catalyst Preparation	21
3.3.1 Pd Supported on Carbon Materials	21
3.3.2 Pd Supported on Amorphous Mesoporous Materials	22
3.4 Catalyst Characterization	22
3.4.1 X-ray Diffraction (XRD) Technique	23
3.4.2 Surface Area Analysis	23
3.4.3 Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)	23
3.4.4 Transmission Electron Microscopy (TEM)	24
3.4.5 CO-Pulse Chemisorption Technique	24
3.4.6 NH ₃ -Adsorption Technique	24
3.5 Transesterification of Rapeseed Oil	24
3.6 Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES	25
3.6.1 Batch-Type Reactor	25
3.6.2 Continuous Flow-Type Reactor	26
3.7 Biodiesel Analysis	27
3.7.1 Gas Chromatography (GC)	27
3.7.2 Fourier Transform-Infrared Spectrometry (FT-IR)	28
3.7.3 Rancimat Testing	28
3.7.4 Cold Flow Properties Testing	29
IV PARTIAL HYDROGENATION OF POLYUNSATURATED FATTY ACID METHYL ESTERS OVER Pd/C: EFFECT OF CATALYST PREPARATION	30
4.1 Abstract	30
4.2 Introduction	31
4.3 Experimental	32
4.3.1 Materials	32
4.3.2 Synthesis of Carbon Aerogel	32
4.3.3 Catalyst Preparation	33

CHAPTER	PAGE
4.3.4 Catalyst Characterization	34
4.3.5 Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES	34
4.3.6 Biodiesel Analysis	35
4.4 Results and Discussion	36
4.4.1 Effect of palladium precursor	36
4.4.2 Effect of Catalyst Calcination Condition	41
4.4.3 Effect of Type of Carbon Support	47
4.4.4 Effect of Particle Size of Carbon Support	52
4.5 Conclusions	53
4.6 Acknowledgements	53
4.7 References	54
V PARTIAL HYDROGENATION OF POLYUNSATURATED FATTY ACID METHYL ESTERS OVER Pd/ACTIVATED CARBON: EFFECT OF TYPE OF REACTOR	57
5.1 Abstract	57
5.2 Introduction	58
5.3 Experimental	59
5.3.1 Materials	59
5.3.2 Catalyst Preparation	59
5.3.3 Catalyst Characterization	60
5.3.4 Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES	61
5.3.4.1 Batch-Type Reactor	61
5.3.4.2 Continuous Flow-Type Reactor	61
5.4 Results and Discussion	64
5.4.1 Catalyst Characterization	64
5.4.2 Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES in a Batch-Type Reactor	66

CHAPTER	PAGE
5.4.3 Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES in a Continuous Flow Reactor	72
5.4.3.1 Effect of Reaction Temperature	72
5.4.3.2 Effect of Hydrogen Partial Pressure	73
5.4.3.3 Effect of Biodiesel Feed Flow Rate	74
5.4.4 Difference in Catalytic Performances between a Batch-Type Reactor and Continuous-Flow Reactor	77
5.5 Conclusions	79
5.6 Acknowledgements	80
5.7 References	80
 VI EFFECT OF SiO₂ PORE SIZE ON PARTIAL HYDROGENATION OF RAPESEED OIL-DERIVED FAMES	 85
6.1 Abstract	85
6.2 Introduction	86
6.3 Experimental	87
6.3.1 Catalyst Preparation	87
6.3.2 Catalyst Characterization	88
6.3.3 Transesterification of Rapeseed Oil	88
6.3.4 Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES	89
6.4 Results and Discussion	90
6.4.1 Support and Catalyst Characterization	90
6.4.2 Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES	92
6.4.3 Pore Size Effect on TOF	96
6.4.4 Pore Size Effect on Selectivity	97
6.4.5 Kinetics Analysis	99
6.4.6 Pore Size Effect on Fuel Properties of Hydrogenated FAMES	103
6.5 Conclusions	107

CHAPTER	PAGE
6.6 Acknowledgements	107
6.7 References	108
VII EFFECT OF SUPPORT ACIDIC PROPERTIES ON SULFUR TOLERANCE OF Pd CATALYSTS FOR PARTIAL HYDROGENATION OF RAPESEED OIL-DERIVED FAMES	110
7.1 Letter to the Editors	110
7.2 Acknowledgements	117
7.3 References	117
VIII EFFECT OF METAL TYPE ON PARTIAL HYDROGENATION OF RAPESEED OIL-DERIVED FAMES	119
8.1 Abstract	119
8.2 Introduction	120
8.3 Materials and Methods	121
8.3.1 Materials	121
8.3.2 Catalyst Preparation	121
8.3.3 Catalyst Characterization	121
8.3.4 Transesterification of Rapeseed Oil	122
8.3.5 Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES	122
8.3.6 Biodiesel Analysis	123
8.4 Results and Discussion	123
8.4.1 Support and Catalyst Characterization	123
8.4.2 Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES	124
8.4.3 Effect of Metal Type on Hydrogenation Activity	130
8.4.4 Effect of Metal Type on Selectivity	131
8.5 Conclusions	132
8.6 Acknowledgements	133

CHAPTER	PAGE
8.7 References	133
IX CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	135
9.1 Conclusions	135
9.2 Recommendations	137
REFERENCES	138
CURRICULUM VITAE	143

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Chemical structure of common fatty acids	6
2.2	Fatty acid composition in different types of vegetable oils	7
2.3	Properties of the vegetable oils	8
2.4	Comparison between properties of biodiesel and petroleum-based diesel fuels	11
2.5	Comparison of typical fatty acid methyl ester (FAME) compositions, iodine value (IV), cloud point (CP), as well as pour point (PP) of the corresponding biodiesel obtained from different types of vegetable oil	13
4.1	Studied parameters in the effect of catalyst calcination conditions	33
4.2	Characteristics of Pd/C catalysts prepared from different Pd precursors and calcination conditions.	38
4.3	FAME composition and some fuel properties of biodiesel feed and biodiesel product after 1.5 h of reaction using as received-2 wt.% Pd/C calcined under N ₂ at 500°C prepared from PdCl ₂ and Pd(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	41
4.4	Comparison of FAME composition before and after 1.5 h of partial hydrogenation reaction using 2 wt.% Pd/C [Pd(NO ₃) ₂ .2H ₂ O] calcined under different conditions	44
4.5	Characteristics of Pd supported on activated carbon and carbon aerogel	49
5.1	FAMEs composition and some fuel properties of biodiesel feed and biodiesel product after 1.5 h of hydrogenation in a batch-type reactor	69
5.2	C18:2 and C18:3 conversions of batch and continuous-flow reactor at different reaction and contact times	74

TABLE	PAGE
6.1 Physical properties of SiO ₂ -Q3, Q10, Q30, and Q50 used as a support in this study	91
6.2 FAMEs composition and some fuel properties of rapeseed BDF and hydrogenated BDF after 1 h of reaction using Pd/Q30	95
6.3 Rate constants and saturation selectivities of Pd supported on different pore sizes SiO ₂	103
7.1 FAME composition and some fuel properties of rapeseed BDF and hydrogenated BDF with and without additional S, after 1 h of reaction using Pd/Al ₂ O ₃ (in parenthesis is the composition of C18 FAMEs)	112
7.2 Acidic properties, D _R , D _{RS} , θ, and rate constants of Pd on different supports	113
7.3 Comparison of <i>trans</i> -monounsaturated FAMEs composition at the same C18:2 and C18:3 conversion (~96%)	116
8.1 Amount of metal loading and metal dispersion of Pt, Pd, and Ni supported SiO ₂ catalysts	124
8.2 FAMEs composition and some fuel properties of rapeseed BDF and hydrogenated BDF after 1 h of reaction using Pt, Pd, and Ni supported SiO ₂ catalysts	129
8.3 C18:3, C18:2, C18:1, and C18:0 TOFs of Pt, Pd, and Ni supported SiO ₂ catalysts at 0.5 h of hydrogenation time	131
8.4 Comparison of <i>cis</i> -monounsaturated, <i>trans</i> -monounsaturated, and saturated FAMEs composition at the same conversion of C18:2 and C18:3 (55% conversion)	132

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	General formation of triglyceride	5
2.2	General equation of transesterification reaction	9
2.3	Methanolysis of triglyceride	9
2.4	Oxidative stability of model compounds of FAMES obtained from Rancimat test	15
2.5	Concept of partial hydrogenation of polyunsaturated FAMES	16
2.6	Partial hydrogenation of polyunsaturated FAMES	16
2.7	Schematic partial hydrogenation of polyunsaturated FAMES for upgrading conventional biodiesel	17
3.1	Schematic of partial hydrogenation in batch-type reactor	26
3.2	Schematic of partial hydrogenation in continuous flow-type reactor	27
4.1	Schematic of the partial hydrogenation experimental setup	35
4.2	XRD patterns of (a) activated carbon support, (b) as received-2 wt.% Pd/C calcined under N ₂ at 500°C prepared from PdCl ₂ , and (c) Pd(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	37
4.3	FAME composition as a function of reaction time using as received-2 wt.% Pd/C calcined under N ₂ at 500°C, prepared from: (a) PdCl ₂ and (b) Pd(NO ₃) ₂ .2H ₂ O (Reaction conditions: 120°C, 0.4 MPa, 50 ml/min H ₂ flow rate, 500 rpm stirring rate, and 1.5 wt.% catalyst compared with starting biodiesel)	40
4.4	XRD patterns of 2 wt.% Pd [Pd(NO ₃) ₂ .2H ₂ O] prepared under different calcination conditions: (a) calcined under air at 300°C, (b) calcined under air at 300°C and reduced, (c) calcined under air at 500°C, (d) calcined under air at 500°C and reduced, (e) calcined under N ₂ at 300°C, (f) calcined under N ₂ at 300°C and reduced, (g) calcined under N ₂ at 500°C, and (h) calcined under N ₂ at 500°C and reduced.	43

FIGURE	PAGE
4.5 FAME composition of biodiesel as a function of reaction time, obtained from using 2 wt.% Pd/C [Pd(NO ₃) ₂ .2H ₂ O] calcined under N ₂ at 500°C in (a) as-received form and (b) reduced form (Reaction conditions: 120°C, 0.4 MPa, 50 ml/min H ₂ flow rate, 500 rpm stirring rate, and 1.5 wt.% catalyst compared with starting biodiesel)	46
4.6 FE-SEM micrographs of activated carbon (a) and carbon aerogel (b)	48
4.7 TEM micrographs and Pd particle size distribution observed by TEM: (a) Pd/activated carbon and (b) Pd/carbon aerogel	49
4.8 FAME composition of hydrogenated biodiesel as a function of reaction time of Pd supported on (a) activated carbon and (b) carbon aerogel (Reaction conditions: 120°C, 0.4 MPa, 50 ml/min H ₂ flow rate, 500 rpm stirring rate, and 1.5 wt.% catalyst compared with starting biodiesel)	51
4.9 C18 FAMES composition of feed biodiesel and hydrogenated biodiesel after 1 h of reaction using Pd supported on activated carbon with different particle sizes (Reaction conditions: 120°C, 0.4 MPa, 50 ml/min H ₂ flow rate, 500 rpm stirring rate, and 1.5 wt.% catalyst compared with starting biodiesel)	52
5.1 Schematic of partial hydrogenation in batch-type, (a) and continuous flow-type reactor, (b)	62
5.2 XRD patterns of activated carbon support, (a) and Pd/C catalyst calcined under N ₂ at 500°C, (b).	65
5.3 FE-SEM micrograph of Pd/C catalyst	66
5.4 Total FAMES, (a) and C18 FAMES composition, (b) of biodiesel after partial hydrogenation in a batch-type reactor as a function of reaction time (Reaction conditions: 120°C, 0.4 MPa, 50 ml/min H ₂ flow rate, 500 rpm stirring rate, and 1.5 wt.% catalyst compared with starting oil)	68

FIGURE	PAGE
5.5 FT-IR spectra of (a) biodiesel feed, (b) =C–H stretching, and (c) C–H out of plane in <i>trans</i> -configuration in biodiesel product after partial hydrogenation in a batch reactor at 0, 0.5, 1.5, and 3 h.	71
5.6 Effect of reaction temperature on composition of C18 FAMES (Reaction conditions: 0.4 MPa, 200 ml/min H ₂ flow rate, and 90 g/h biodiesel feed flow rate)	72
5.7 Effect of hydrogen partial pressure on composition of C18 FAMES (Reaction conditions: 120°C, 200 ml/min H ₂ flow rate, and 90 g/h biodiesel feed flow rate)	73
5.8 Effect of contact time (1/WHSV) on composition of C18 FAMES (Reaction conditions: 120°C, 0.4 MPa, 200 ml/min H ₂ flow rate)	75
5.9 Oxidative stability (a) and cold flow properties (b) of biodiesel feed and biodiesel product operated at different biodiesel feed flow rates.	76
5.10 Comparison of C18 FAMES composition of biodiesel feed and product obtained from batch (B) and continuous-flow (C) reactors at different conversions of C18:2 and C18:3.	78
6.1 NH ₃ heat of adsorption versus amount of NH ₃ adsorbed of SiO ₂ supports analyzed by NH ₃ -adsorption.	91
6.2 Overall FAME composition, (A) and <i>cis</i> - or <i>trans</i> -monounsaturated FAME composition, (B) as a function of reaction time using 1 wt.% Pd/Q30 (Reaction conditions: 0.3 g catalyst, 180 ml oil, 80°C, 0.3 MPa, 200 Nml/min hydrogen flow rate, and 1000 rpm stirring rate).	94
6.3 Correlation between pore size of the SiO ₂ supports and TOF of each C18 FAMES at 0.5 h of reaction	97

FIGURE	PAGE
6.4	99
Composition of <i>trans</i> -monounsaturated FAME as a function of saturated FAME obtained from partial hydrogenation using Pd supported on different pore sizes SiO ₂ .	
6.5	101
Comparison of experimental data (dots) and theoretical estimations from POLYMATH (solid lines) of C18 FAMES composition as a function of hydrogenation time using Pd/Q30 (A) conventional model and (B) competitive adsorption model	
6.6	106
Oxidative stability (A) and cloud point (B) of BDF feed and products after hydrogenation using Pd supported on different pore sizes SiO ₂ .	
8.1	125
Overall FAME composition, (a) and <i>cis</i> - or <i>trans</i> -monounsaturated FAME composition, (b) as a function of reaction time using Pd/SiO ₂ (Reaction conditions: 80°C, 0.3 MPa, 200 ml/min hydrogen flow rate, and 1000 rpm stirring rate).	
8.2	126
Overall FAME composition, (a) and <i>cis</i> - or <i>trans</i> -monounsaturated FAME composition, (b) as a function of reaction time using Pt/SiO ₂ (Reaction conditions: 80°C, 0.3 MPa, 200 ml/min hydrogen flow rate, and 1000 rpm stirring rate).	
8.3	127
Overall FAME composition, (a) and <i>cis</i> - or <i>trans</i> -monounsaturated FAME composition, (b) as a function of reaction time using Ni/SiO ₂ (Reaction conditions: 80°C, 0.3 MPa, 200 ml/min hydrogen flow rate, and 1000 rpm stirring rate).	