DEOXYGENATION OF BEEF FAT FOR THE PRODUCTION OF HYDROGENATED BIODIESEL OVER Pd AND NiMo CATALYSTS: EFFECT OF CATALYST SUPPORT

Rutkorn Chinsutthi

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 Beef Fat for the Production of Hydrogenated Biodiesel over Pd and NiMo Catalysts: Effect of Catalyst Support
By:	Rutkorn Chinsutthi
Program:	Petrochemical Technology Program
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong Dr. Suchada Butnark Prof. Somchai Osuwan

---

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)	(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)
.....	.....
(Dr. Suchada Butnark)	(Prof. Somchai Osuwan)
.....	.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)	(Dr. Supak Trakarnroek)

ABSTRACT

5271030063: Petrochemical Technology Program
Rutkorn Chinsutthi: Deoxygenation of Beef Fat for the Production of Hydrogenated Biodiesel over Pd and NiMo Catalysts: Effect of Catalyst Support
Thesis Advisors: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, Dr. Suchada Butnark, and Prof. Somchai Osuwan 73 pp.
Keywords: Deoxygenation/ Pd/Al_2O_3/ SiO_2/ TiO_2/ C/ KL/ Triglyceride/ Hydrogenated biodiesel/ Beef fat/ Pd catalysts/ NiMo catalysts

Hydrogenated biodiesel is one of the biofuels not containing oxygen in its molecules. The absence of oxygen leads to many advantages such as high cetane number, high heating value, and high miscibility with fossil fuels. In this research, the effect of catalyst supports on the production of hydrogenated biodiesel using beef fat as feedstock has been investigated. Pd-based catalysts (Pd/Al_2O_3, $Pd/F\text{-}Al_2O_3$, Pd/SiO_2, Pd/TiO_2, Pd/C, and Pd/KL) and NiMo-based catalysts (i.e. $NiMo/Al_2O_3$, $NiMo/F\text{-}Al_2O_3$, $NiMo/SiO_2$, $NiMo/TiO_2$, NiMo/C, and $NiMo/CeO_2\text{-}ZrO_2$) were prepared by incipient wetness impregnation. The fresh and spent catalysts were characterized by XRD, TPR, BET, and TPO. The prepared catalysts were tested in a continuous flow packed-bed reactor at 500 psig, 325 °C, H_2/feed molar ratio of 30, and LHSV 1 h^{-1}. The products obtained from all catalysts were hydrocarbons in diesel specification range. The results showed that by varying catalyst supports the corresponding catalyst had different properties in term of surface area and metal particle size. The triglyceride conversion increased with decreasing Pd crystallite size. However, hydrocarbon selectivity was not significantly changed with catalyst supports. The main products from Pd catalysts were heptadecane and pentadecane, resulting from hydrodecarbonylation. Among Pd catalysts, Pd/TiO_2 exhibited the highest hydrocarbon yield. For NiMo catalysts, octadecane and hexadecane were the main hydrocarbon products, resulting from hydrodeoxygenation.

บทคัดย่อ

รัตน์กรณ์ ชินสุทธิ : การกำจัดออกซิเจนออกจากไขมันวัวในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องเพื่อผลิตไฮโดรจีเนตเตทไบโอดีเซล : (Deoxygenation of Beef Fat for the Production of Hydrogenated Biodiesel over Pd and NiMo Catalysts: Effect of Catalyst Support) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ ผศ. ดร. ธรรมนูญ ศรีทะวงศ์ ดร.สุชาดา บุตรนาค และ ศ. ดร.สมชาย โอสุวรรณ 73 หน้า

ไฮโดรจีเนตเตทไบโอดีเซลเป็นน้ำมันชีวมวลที่ไม่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล ทำให้มีคุณสมบัติที่ดีกว่าไบโอดีเซลทั่วไป เช่น ค่าซีเทนสูง ค่าพลังงานความร้อนสูงและมีความสามารถในการผสมรวมกับน้ำมันดีเซลที่ได้จากปิโตรเลียมดี งานวิจัยนี้ศึกษาตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการผลิตไฮโดรจีเนตเตทไบโอดีเซลจากไขมันวัวผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะพัลลาเดียมบนตัวรองรับหลายชนิด (Pd/Al_2O_3, $Pd/F\text{-}Al_2O_3$, Pd/SiO_2, Pd/TiO_2, Pd/C, และ Pd/KL) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะนิเกิลกับโมลิบดินัมบนตัวรองรับหลายชนิด ($NiMo/Al_2O_3$, $NiMo/F\text{-}Al_2O_3$, $NiMo/SiO_2$, $NiMo/TiO_2$, NiMo/C, และ $NiMo/CeO_2\text{-}ZrO_2$) เตรียมโดยวิธีการฝังแบบชื้น ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค XRD, TPR, BET, และ TPO และถูกทดสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องชนิดเบดนิ่งที่สภาวะความดัน 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนกับสารที่ป้อนเท่ากับ 30 และอัตราการไหลของสารป้อนต่อปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ต่อชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนอยู่ในช่วงน้ำมันดีเซล จากผลการทดลองพบว่าตัวรองรับมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติแตกต่างกันในด้านพื้นที่ผิวและขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเมื่อขนาดผลึกของโลหะพัลลาเดียมลดลง อย่างไรก็ตามการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนไม่ขึ้นกับตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะพัลลาเดียมมีเฮปตะเดคเคนและเพนตะเดคเคนเป็นผลิตภัณฑ์หลักเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีคาร์บอนิลเลชัน เมื่อเทียบในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะพัลลาเดียมพบว่า Pd/TiO_2 ให้สัดส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนสูงสุด สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะนิกเกิลกับโมลิบดินัมได้ออกตะเดคเคนและเฮกซะเดคเคนเป็นผลิตภัณฑ์หลักเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First and foremost, my utmost gratitude to Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, Dr. Suchada Butnark, and Prof. Somchai Osuwan, my thesis advisors, for encouragement, invaluable recommendations, and kindly support.

I am grateful to thank Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Dr. Supak Trakarnroek for their kind advice and for being my thesis committee.

This thesis work is funded by S&T Postgraduate Education and Research Development Office, the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand, and the Petroleum and Petrochemical College.

I would like to thank staff of the Petroleum and Petrochemical College for their kind help with the analytical instruments.

I am heartly thankful to my friends at PPC for their friendly support, assistance, encouragement, and cheerfulness.

I offer my regards and blessings to all of those who supported me to complete this work.

Last but not least, I would like to thank my parent and my family for their love, understanding, and unconditionally support, thank you so much.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**