

**DESIGNING MICROSTRUCTURE OF NANOPOROUS CARBON AS A  
CATALYST SUPPORT FOR BIODIESEL PRODUCTION**

Juta Jaroonkiattikhun

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,  
and Case Western Reserve University  
2013

I 2837230 x

5 61007

**Thesis Title:** Designing Microstructure of Nanoporous Carbon as a Catalyst Support for Biodiesel Production  
**By:** Juta Jaroonkiattikhun  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan  
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai

---

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

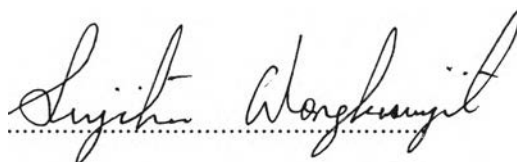


..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

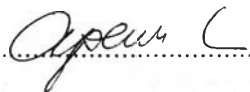
**Thesis Committee:**



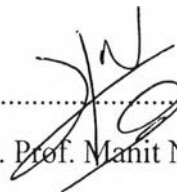
.....  
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)



.....  
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)



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



.....  
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)



.....  
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

## ABSTRACT

5472013063: Polymer Science Program

Juta Jaronkiattikhun: Designing Microstructure of Nanoporous Carbon as a Catalyst Support for Biodiesel Production

Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, Assoc. Prof.

Sujitra Wongkasemjit, and Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai

58 pp.

Keywords: Nanoporous carbon/ Catalyst support/ Biodiesel/ Partial hydrogenation

Nanoporous carbon materials prepared from polybenzoxazine precursor have been used as catalyst supports for biodiesel upgrading. In this study, polybenzoxazine was synthesized from 1,6-hexamethylene diamine, bisphenol-A, and formaldehyde while silica particles were used as templates to attain controllable mesoporous carbons. SEM micrographs revealed that the obtained carbons consisted of interconnected 3D particles. The BET confirmed 327 m<sup>2</sup>/g surface area, 3.741 cc/g pore volume, and 24.2 nm average pore size. For biodiesel upgrading, the conversion of methyl linoleate (C 18:2) to methyl oleate (C 18:1) for partial hydrogenation by using Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> supported on carbon materials (Pd/porous carbon) was investigated. The effect of the carbon microstructure on the upgrading performance was compared with commercial microporous activated carbon. Palladium (Pd) mesoporous supports exhibited higher catalytic activity than microporous catalyst in the hydrogenation reaction.

## บทคัดย่อ

นางสาวจุฑา จรุงเกียรติคุณ: การออกแบบ โครงสร้างคาร์บอนขนาดอนุภาคนาโนเพื่อใช้ในกระบวนการพัฒนาคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซล (Designing Microstructure of Nanoporous Carbon as a Catalyst Support for Biodiesel Production) อ. ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัชฎ์ฤกษ์ ฉายสุวรรณ, รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และรองศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย 58 หน้า

วัสดุคาร์บอนมีรูพรุนถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวยึดเกาะตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการพัฒนาคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซล โดยขั้นตอนการสังเคราะห์คาร์บอนจะมาจากการเผาโพลีเบนซอกลูซีนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส กระบวนการสังเคราะห์โพลีเบนซอกลูซีนใช้ 1,6 เฮกซะเมทิลีน ไดเอมีน (1,6-hexamethylene diamine), บิสฟีนอลเอ (bisphenol-A), และ ฟอรัลดีไฮด์ (formaldehyde) เป็นสารตั้งต้น และใช้ซิลิกาเป็นแม่พิมพ์ในการกำหนดขนาดของรูพรุนภายในวัสดุ จากการวิเคราะห์คาร์บอนด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและการส่องดูพื้นผิวด้วยกำลังขยายสูงพบว่าคาร์บอนมีพื้นที่ผิว 327 ตร.ม./กรัม, ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 29.95 นาโนเมตร, ปริมาตรรูพรุน 3.741 มล./กรัม และแต่ละรูพรุนมีลักษณะที่ติดต่อกันเป็นโครงร่างในเชิงสามมิติสำหรับการพัฒนาคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซล องค์ประกอบสารเมทิลไลโนเลอิก (C 18:2) ในน้ำมันจะถูกเปลี่ยนเป็นเมทิลโอเลอิก (C 18:1) เพื่อป้องกันปฏิกิริยาออกซิเดชันตรงบริเวณพันธะคู่และพัฒนาจุดหลอมเหลวของไบโอดีเซล โดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน จากการศึกษาและเปรียบเทียบผลของการใช้คาร์บอน, แอคติเวตคาร์บอน และซิลิกาเป็นตัวยึดเกาะตัวเร่งปฏิกิริยา แพลลาเดียมพบว่าซิลิกาเป็นตัวยึดเกาะที่ช่วยป้องกันปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่สุด แต่คาร์บอนเป็นตัวยึดเกาะที่พัฒนาให้เกิดน้ำมันทรานที่ทำให้มีจุดหลอมเหลวต่ำที่สุด

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to thank Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, Ph.D. Students, PPC staffs, and all of my friends for their kind assistance, good advice, and great support during my research times. I had pleasant working time with all of them. The acknowledgments would not be complete without saying how much I appreciate the moral support that I have received from my family.

Finally, I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the Center of Excellence for Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x

## CHAPTER

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>II</b>	<b>LITERATURE REVIEW</b>	3
	2.1 Polybenzoxazine	3
	2.2 Porous Carbon	4
	2.3 Activated Carbon	10
	2.4 Vegetable Oils	11
	2.5 Transesterification	14
	2.6 Biodiesel	15
	2.7 Partial Hydrogenation	17
	2.8 Diesel Fuel	18
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	22
	3.1 Materials and Chemicals	22
	3.2 Gases	22
	3.3 Equipment	22
	3.4 Methodology	23
	3.4.1 Polybenzoxazine Preparation	23
	3.4.2 Pyrolysis Process	24
	3.4.3 Silica Removal	24

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.4.4 Catalyst Preparation	25
3.4.5 Tranesterification of Soybean Oil	26
3.4.6 Partial Hydrogenation of FAMES	26
3.4.7 Biodiesel Analysis	27
3.4.7.1 Gas Chromatography (GC)	27
3.4.7.2 Rancimat Testing	27
3.4.7.3 Cold Flow Properties Testing	28
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>30</b>
4.1 Abstract	30
4.2 Introduction	30
4.3 Experiment	32
4.3.1 Polybenzoxazine Preparation	32
4.3.2 Pyrolysis Process	32
4.3.3 Catalyst Preparation	32
4.3.4 Tranesterification of Soybean Oil	33
4.3.5 Partial Hydrogenation of FAMES	33
4.3.6 Biodiesel Analysis	33
4.3.6.1 Gas Chromatography (GC)	33
4.3.6.2 Racimat Testing	34
4.3.6.3 Cold Flow Properties Testing	34
4.4 Results and Discussion	35
4.4.1 Characterization of Polybenzoxazine and Carbon Xerogel	35
4.4.1.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	35
4.4.1.2 Surface and pore characteristics of carbon xerogel (SAA)	36

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.4.1.3 Morphology of carbon xerogel and activated carbon	36
4.4.2 Catalytic Activity Testing	38
4.4.2.1 Biodiesel Upgrading by Partial Hydrogenation	38
4.4.2.2 Oxidation Stability	39
4.4.2.3 Cold Flow Property	44
4.4.2.4 Properties of Biodiesel	47
4.5 Conclusion	48
4.6 Acknowledgements	48
4.7 References	48
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>52</b>
5.1 Conclusions	52
5.2 Recommendations	52
<b>REFERENCES</b>	<b>53</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>58</b>



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	surface areas, pore volume and pore diameter of carbon aerogels prepared from benzoxazine precursor.	10
2.2	Chemical structure of common fatty acids.	12
2.3	Fatty acid composition in different types of vegetable oils.	13
2.4	Properties of the vegetable oils.	13
4.1	Physical properties of AC, CX and SiO <sub>2</sub> .	37
4.2	the cis-trans composition of monounsaturated FAMES content.	45
4.3	Quality analysis of biodiesel after hydrogenation.	47

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Schematic diagram of the reaction of resorcinol with formaldehyde.	7
2.2 Schematic Precursors and the polybenzoxazine synthetic reaction.	8
2.3 SEM image of phenolic resin carbon foam before (a) and after (b) activation.	11
2.4 General formation of triglyceride.	12
2.5 Partial hydrogenation of polyunsaturated FAME.	18
3.1 Reaction of Polybenzoxazine Preparation.	24
3.2 Schematic of the partial hydrogenation reaction.	27
4.1 FT-IR spectra of benzoxazine precursor at 80°C (partially-cured) (a), polybenzoxazine at 200°C (fully-cured) (b), carbon xerogel at 800°C (c).	36
4.2 The structures of benzoxazine precursor (a), and fully-cured polybenzoxazine (b).	36
4.3 A) SEM micrographs of activated carbon, B) SEM and C) TEM micrographs of PBZ-based carbon xerogels.	38
4.4 The effect of a) Pd/Activated carbon, b) Pd/Carbon xerogel, and c) Pd/SiO <sub>2</sub> .	41
4.5 The composition of a) saturated, b) monounsaturated, c) diunsaturated and d) triunsaturated.	44
4.6 Cis- composition comparison graph between CX and SiO <sub>2</sub> .	46
4.7 Trans- composition comparison graph between CX and SiO <sub>2</sub> .	46