

**DEOXYGENATION OF BEEF FAT FOR THE PRODUCTION OF  
HYDROGENATED BIODIESEL OVER Pd SUPPORTED MESOPOROUS  
TITANIA CATALYSTS: EFFECT OF CATALYST PREPARATION**



Tossaporn Jindarat

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  
2012

**Thesis Title:** Deoxygenation of Beef Fat for the Production of Hydrogenated Biodiesel over Pd Supported Mesoporous Titania Catalysts: Effect of Catalyst Preparation

**By:** Tossaporn Jindarat

**Program:** Petrochemical Technology


**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut  
Prof. Somchai Osuwan  
Dr. Suchada Butnark

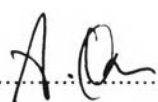
---


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)

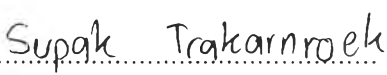
**Thesis Committee:**

  
.....  
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan)

  
.....  
(Dr. Suchada Butnark)

  
.....  
(Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka)

  
.....  
(Dr. Supak Trakarnroek)

## ABSTRACT

5371030063: Petrochemical Technology Program  
Tossaporn Jindarat: Deoxygenation of Beef Fat for the Production of Hydrogenated Biodiesel over Pd Supported Mesoporous Titania Catalysts: Effect of Catalyst Preparation  
Thesis Advisors: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, Dr. Suchada Butnark, and Prof. Somchai Osuwan 76 pp.  
Keywords: Deoxygenation/ Pd/TiO<sub>2</sub>/ Hydrogenated biodiesel/ Beef fat

Hydrogenated biodiesel is one of the biofuels that has gained attention in recent years due to its superior fuel properties compared to conventional biodiesel. In our previous work, Pd supported TiO<sub>2</sub> was shown to be a promising catalyst for the deoxygenation of triglycerides towards hydrogenated biodiesel. In this research, the effect of catalyst preparation on the production of hydrogenated biodiesel was evaluated. Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by incipient wetness impregnation (IWI) and photochemical deposition (PCD) by using both mesoporous TiO<sub>2</sub> supports synthesized via a combined sol-gel process with a surfactant-assisted templating method (SG-TiO<sub>2</sub>) and commercial TiO<sub>2</sub> support (P25-TiO<sub>2</sub>). Moreover, Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst synthesized via a combined single-step sol-gel process (SSSG) with surfactant-assisted templating method was conducted to compare with two other methods. The catalysts were tested in a fixed-bed continuous flow reactor at 500 psig, 325 °C, H<sub>2</sub>/feed molar ratio of 30, and liquid hourly space velocity (LHSV) of 4 h<sup>-1</sup>. The products obtained from all catalysts were in the specification range of diesel fuel and the main diesel products were n-heptadecane and n-pentadecane resulting from decarboxylation/decarbonylation pathway. Among all catalysts, SSSG Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst provided the highest conversion of triglycerides and selectivity of the desired products. The high activity and product selectivity of SSSG could be due to its high surface area and the ability in Pd dispersity.

## บทคัดย่อ

ทศพร จินดารัตน์ : การกำจัดออกซิเจนออกจากไขมันวัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะพัลลาเดียมบนตัวรองรับไทเทเนียในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องเพื่อผลิตไฮโดรจีเนตเตดไบโอดีเซล : (Deoxygenation of Beef Fat for the Production of Hydrogenated Biodiesel over Pd Supported Mesoporous Titania Catalysts: Effect of Catalyst Preparation) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ศิริพร จงผาคิวติ ดร.สุชาดา บุตรนาค และ ศ. ดร.สมชาย ใสสุวรรณ 76 หน้า

ไฮโดรจีเนตเตดไบโอดีเซลเป็นน้ำมันชีวมวลที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากคุณสมบัติที่ดีกว่าน้ำมันไบโอดีเซลทั่วไป เช่น ค่าซีเทนสูง ค่าพลังงานความร้อนสูงและมีความสามารถในการผสมรวมกับน้ำมันดีเซลที่ได้จากปิโตรเลียมดี ในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะพัลลาเดียมบนตัวรองรับไทเทเนีย (Pd/TiO<sub>2</sub>) ถูกพิจารณาว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีเยี่ยมต่อกระบวนการดีออกซิจีเนชันไขมันวัวเพื่อการผลิตไฮโดรจีเนตเตดไบโอดีเซล เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะพัลลาเดียมบนตัวรองรับชนิดอื่น ในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะพัลลาเดียมบนตัวรองรับไทเทเนียที่มีผลต่อการผลิตไฮโดรจีเนตเตดไบโอดีเซลจากไขมันวัวผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมจากวิธีการที่แตกต่างกัน ได้แก่ วิธีการฝังแบบชื้น (incipient wetness impregnation) วิธีการฝังโดยใช้แสง (photochemical deposition) บนตัวรองรับไทเทเนียทั้งที่เตรียมจากกระบวนการโซลเจลและตัวรองรับทางการค้า นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังถูกเตรียมจากวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว (single-step sol-gel) ในการศึกษาจะทดสอบความไวในการทำปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องชนิดเบดนิ่งที่สภาวะความดัน 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนกับสารที่ป้อนเท่ากับ 30 และใช้อัตราการไหลของสารป้อนต่อปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 4 ต่อชั่วโมง จากการศึกษาพบว่า ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนอยู่ในช่วงน้ำมันดีเซล โดยมีเฮปตะเดเคนและเพนตะเดเคนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาดิคาร์บอกซิเลชัน/ดิคาร์บอนิลเลชัน อีกทั้งยังพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมจากวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียวสามารถเปลี่ยนไดรอกลิเซอไรด์ในไขมันวัวไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้มากที่สุด และให้สัดส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนในช่วงน้ำมันดีเซลสูงสุด ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากความสามารถในการกระจายตัวที่ดีของโลหะพัลลาเดียมบนตัวรองรับไทเทเนีย

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not successfully completed without the kindness of advisor's team.

First and foremost, my utmost gratitude to Asst.Prof. Siripom Jongpatiwut for encouragement, invaluable recommendations, and kind support. And the special thanks for my co-advisor, Dr. Suchada Butnark, and Prof. Somchai Osuwan, for all of comment and good suggestion.

I am grateful to thank Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka and Dr. Supak Trakarnroek for their kind advice and for being my thesis committee.

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

I would like to specially thank for all of 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.

Finally, my graduation would not be acheived without best wish from my parents, who help me for everything and always give me greatest love, willpower and financial support until this study completion.

## 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
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
2.1 Diesel Fuel	3
2.1.1 Petroleum-based Diesel	3
2.1.2 Bio-based Diesel	4
2.1.2.1 Biodiesel	7
2.1.2.2 Renewable Diesel	10
2.2 Titanium Dioxide (TiO <sub>2</sub> )	15
2.2.1 General Remarks	15
2.2.2 Crystal Structure and Properties	16
2.2.3 Synthesis and Morphologies	16
2.2.3.1 Solution Routes	17
2.2.3.2 Gas Phase Methods	18
2.3 Sol-Gel Process	21
2.4 Photochemical Deposition (PCD)	27

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>35</b>
3.1 Equipments	35
3.2 Chemicals	35
3.3 Gases	36
3.4 Experimental Procedures	36
3.4.1 Catalyst Preparation	36
3.4.1.1 Preparation TiO <sub>2</sub> Support by Sol-Gel Method	37
3.4.1.2 Metal (Palladium) Loading	37
3.4.1.3 Combined Single-Step Sol-Gel Process with Surfactant-assisted Templating Method (SATM)	38
3.4.2 Catalyst Characterizations	39
3.4.2.1 Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis	39
3.4.2.2 Atomic Absorption Spectroscopy	39
3.4.2.3 X-Ray Diffraction	39
3.4.2.4 Hydrogen Chemisorption	40
3.4.2.5 Surface Area Analysis	40
3.4.2.6 Temperature Programmed Oxidation	40
3.4.3 Hydrodeoxygenation Experiments	41
3.4.4 Product Analysis	43
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>44</b>
4.1 Catalyst Characterization	44
4.1.1 Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analyzer	44
4.1.2 N <sub>2</sub> Adsorption-desorption	46
4.1.3 X-ray Diffraction	51
4.1.4 Atomic Absorption Spectroscopy	53

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.1.5 Hydrogen Chemisorption	54
4.1.6 Temperature-programmed Oxidation	55
4.2 Deoxygenation of Beef Fat	56
4.2.1 Standard Analysis	56
4.2.2 Feed Analysis	61
4.2.3 Effect of Catalyst Preparation on the Deoxygenation of Beef Fat over Pd Supported Titania Catalysts	63
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	71
<b>REFERENCES</b>	72
<b>CURRICULUM VITAE</b>	76



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Fatty acid composition of some common edible fat and oil	6
2.2	Some bulk properties of the three main polymorphs of TiO <sub>2</sub> (anatase, rutile, and brookite)	20
2.3	Results of XRD measurements for TiO <sub>2</sub> samples	24
2.4	Surface area of TiO <sub>2</sub> samples	24
3.1	Description of flow diagram	42
3.2	The reaction conditions for producing the renewable diesel	42
3.3	The chromatographic temperature program for liquid product analysis	43
4.1	Textural properties of the catalysts	51
4.2	Summary of XRD analysis of catalysts	53
4.3	The actual metal loading of the catalysts	53
4.4	The percent metal dispersion of palladium supported titania catalysts	54
4.5	Amount of carbon deposit on the spent catalyst after reaction	55
4.6	Retention times and response factors of standard chemicals	60
4.7	Composition of beef fat feedstock	61
4.8	Fatty acid composition of beef fat	62
4.9	Product distribution on the deoxygenation of beef fat over Pd/TiO <sub>2</sub> catalysts	69
4.10	Product distribution on the deoxygenation of beef fat over Pd/TiO <sub>2</sub> catalysts	70

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 A chemical structure of triglyceride.	5
2.2 The production of biodiesel via transesterification of triglyceride.	7
2.3 The transesterification reactions of triglyceride with alcohol to ester and glycerol.	8
2.4 The transesterification reactions of triglyceride with methanol.	8
2.5 Flowchart for transformation of lipid materials (biodiesel and renewable diesel by hydrodeoxygenation) to products of engine combustion.	10
2.6 The reaction pathway for conversion of triglycerides to renewable diesel.	11
2.7 The possible liquid-phase reaction pathways for production of straight- chain hydrocarbons from fatty acids.	12
2.8 Gas phase reactions of CO or CO <sub>2</sub> with H <sub>2</sub> or H <sub>2</sub> O.	13
2.9 Crystal structures of (a) anatase, (b) rutile, and (c) brookite.	16
2.10 Morphologies of nanosized TiO <sub>2</sub> .	19
2.11 Schematic diagram showing the various steps of a sol-gel process.	22
2.12 TEM photographs of Ag-TiO <sub>2</sub> prepared by (a,b) photodeposition, (c,d) deposition–precipitation, and (e,f) impregnation methods. (a) 0.20 wt% , (b) 2.00 wt% , (c) and (e) 0.10 wt% , (d) and (f) 1.00 wt%.	29

FIGURE	PAGE	
2.13	TEM images of Pd/TiO <sub>2</sub> particles prepared at: (a) pH < 6 (b) pH = 6–8 (c) pH = 8–10 (d) pH = 10–12 (e) pH = 12–13.	32
3.1	A schematic flow diagram of high pressure experimental setup.	41
4.1	TG-DTA curve of dried samples: (a) TiO <sub>2</sub> support synthesized via a combined sol-gel process with SATM (SG-TiO <sub>2</sub> ) and (b) Pd/TiO <sub>2</sub> catalyst synthesized via a combined single-step sol-gel process with SATM (SSSG).	45
4.2	TG-DTA curve of Pd/TiO <sub>2</sub> catalyst: (a) P25-IWI, (b) P25-PCD, (c) SG-IWI, and (d) SG-PCD.	46
4.3	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of TiO <sub>2</sub> supports: (a) SG-TiO <sub>2</sub> and (b) P25-TiO <sub>2</sub> (inset: pore size distribution).	48
4.4	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of Pd/TiO <sub>2</sub> catalysts: (a) SG-IWI, (b) SG-PCD, and (c) SSSG (inset: pore size distribution).	49
4.5	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of Pd/TiO <sub>2</sub> catalysts: (a) P25-IWI, and (b) P25-PCD (inset: pore size distribution).	50
4.6	XRD patterns of SG-TiO <sub>2</sub> , P25-TiO <sub>2</sub> , Pd/TiO <sub>2</sub> catalyst: SG-IWI; P25-IWI; SG-PCD; P25-PCD and; SSSG (A:anatase, R:rutile).	52
4.7	TPO profiles of spent catalyst after reaction.	55
4.8	Chromatograms of standard n-alkanes: n-pentadecane, n-hexadecane, n-heptadecane, n-octadecane.	56
4.9	Chromatograms of standard fatty alcohols and fatty acids: hexadecanol, octadecanol, palmitic acid, stearic acid, and oleic acid.	57

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.10	Chromatograms of standard monoglyceride:monopalmitin.	57
4.11	Chromatograms of standard fatty esters: stearyl palmitate, palmityl stearate, stearyl stearate.	58
4.12	Chromatograms of standard diglycerides: dipalmitin and distearin.	58
4.13	Chromatograms of standard triglycerides: tripalmitin and tristearin.	59
4.14	Chromatogram of 20 vol% beef oil in dodecane.	61
4.15	Conversion of triglyceride and selectivity as a function of time on stream of P25-IWI catalyst (reaction condition: 500 psig, 325 °C, LHSV of 4 h <sup>-1</sup> , and H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30).	66
4.16	Conversion of triglyceride and selectivity as a function of time on stream of SG-IWI catalyst (reaction condition: 500 psig, 325 °C, LHSV of 4 h <sup>-1</sup> , and H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30).	66
4.17	Conversion of triglyceride and selectivity as a function of time on stream of P25-PCD catalyst (reaction condition: 500 psig, 325 °C, LHSV of 4 h <sup>-1</sup> , and H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30).	67
4.18	Conversion of triglyceride and selectivity as a function of time on stream of SG-PCD catalyst (reaction condition: 500 psig, 325 °C, LHSV of 4 h <sup>-1</sup> , and H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30).	67
4.19	Conversion of triglyceride and selectivity as a function of time on stream of SSSG catalyst (reaction condition: 500 psig, 325 °C, LHSV of 4 h <sup>-1</sup> , and H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30).	68