

**EFFECT OF METAL TYPE ON *CIS-TRANS* SELECTIVITY AND
STABILITY OF THE CATALYST FOR PARTIAL HYDROGENATION OF
FAMES**

Jakkrapong Jitjamnong

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

2014

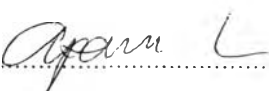
I28370703

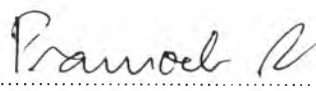
Thesis Title: Effect of Metal Type on *Cis-Trans* Selectivity and Stability of the Catalyst for Partial Hydrogenation of FAMES
By: Jakkrapong Jitjamnong
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Prof. Yuji Yoshimura

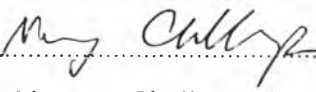
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


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


.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Dr. Nuwong Chollacoop)

ABSTRACT

5573006063: Petroleum Technology Program
Jakkrapong Jitjamnong: Effect of Metal Type on *Cis-Trans*
Selectivity and Stability of the Catalyst for Partial Hydrogenation of
FAMEs.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and
Prof. Yuji Yoshimura 74 pp.
Keywords: Biodiesel/ Partial hydrogenation/ *Cis-Trans* selectivity/ Oxidative
- stability/ Magnesium-modified

Biodiesel or fatty acid methyl ester (FAME) can be produced by transesterification from vegetable oils or animal fats with methanol. The main problems of biodiesel quality are oxidative stability and cold flow properties, which can be improved by partial hydrogenation. This research focused on the effect of metal type on the partial hydrogenation reaction of polyunsaturated FAMEs under reaction conditions of 0.4 MPa hydrogen pressure and 80-120 °C temperature. The effect of a Mg modifier on *cis-trans* selectivity over a partial hydrogenation reaction of polyunsaturated FAMEs using soybean oil as a feedstock was also studied. Three of metal (Pd, Pt, and Ni) supported on SiO₂ were prepared by incipient wetness impregnation. The catalysts and products were characterized by using AAS, SAA, XRD, GC, FTIR, Rancimat Tester, and CO pulse chemisorption. Among the catalysts studied, the Pd catalyst presented the highest catalytic activity since it could convert both C18:3 and C18:2 rapidly after 4 h of reaction time. Moreover, it substantially increased the amount of *cis*-C18:1. On the other hand, Ni catalyst showed the lowest catalytic activity. In addition, it was found that all magnesium-modified catalysts decreased *trans*-C18:1 formation in the partial hydrogenation of soybean oil biodiesel.

บทคัดย่อ

จักรพงษ์ จิตต์จำนงค์ : ผลกระทบของชนิดโลหะที่มีผลต่อความสามารถในการเลือกสรรการเกิดซิส-ทรานส์ไอโซเมอร์และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนของน้ำมันไบโอดีเซล (Effect of Metal Type on *Cis-Trans* Selectivity and Stability of the Catalyst for Partial Hydrogenation of FAMES) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ Prof. Yuji Yoshimura 74 หน้า

น้ำมันไบโอดีเซลหรือกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์สามารถผลิตได้จากกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือน้ำมันจากสัตว์กับเมทานอล ปัญหาหลักของคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซลคือเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและคุณสมบัติการไหลเท ซึ่งสามารถปรับปรุงโดยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน งานวิจัยนี้ศึกษาผลกระทบของชนิดของโลหะในกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเมทิลเอสเทอร์ภายใต้ความดัน 0.4 เมกะปาสกาล อุณหภูมิ 80-120 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังศึกษาผลกระทบของสารปรับปรุงแมกนีเซียมในการเลือกสรรการเกิดซิส-ทรานส์ไอโซเมอร์โดยผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวเมทิลเอสเทอร์โดยการใช้ไขมันถั่วเหลืองเป็นวัตถุดิบตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา (พาเลเดียม แพลทินัม นิกเกิล) บนซลิกาถูกเตรียมโดยวิธีการทำให้ชุ่ม ตัวเร่งปฏิกิริยาและน้ำมันไบโอดีเซลถูกวิเคราะห์โดยการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณโลหะ เครื่องมือวิเคราะห์พื้นผิว เอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน แก๊สโครมาโตกราฟี ฟลูอิดทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติไบโอดีเซล และเครื่องมือวิเคราะห์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดพบว่าพาเลเดียมแสดงประสิทธิภาพเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด เนื่องจากสามารถเปลี่ยนคาร์บอน 18 อะตอมที่มีพันธะคู่สามตำแหน่งและคาร์บอน 18 อะตอมที่มีพันธะคู่สองตำแหน่งได้อย่างรวดเร็วหลังจากผ่านการทำปฏิกิริยาสีชั่วคราว นอกจากนี้ยังเพิ่มจำนวนซิสไอโซเมอร์ของคาร์บอน 18 อะตอมที่มีพันธะคู่หนึ่งตำแหน่ง ในทางตรงกันข้ามนิกเกิลแสดงประสิทธิภาพเร่งปฏิกิริยาได้น้อยที่สุด นอกเหนือจากนี้ยังพบว่าสารปรับปรุงแมกนีเซียมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดช่วยลดการเกิดทรานส์ไอโซเมอร์ของคาร์บอน 18 อะตอมที่มีพันธะคู่หนึ่งตำแหน่งในกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลือง

ACKNOWLEDGEMENTS

This research work could not have been accomplished without the assistance and supports from all these individuals and organizations.

First of all, I am deeply grateful to my advisor, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, who gave me a great experience and always encouraged me. It was so kind of her to help me everything and provide me invaluable guidance and beneficial recommendations in my thesis.

My gratitude is extended to the thesis committees, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Nuwong Chollacoop for their important comments.

I would like to thank for the funding supported by The Petroleum and Petrochemical College; and The Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy, Thailand.

I sincerely thankful to the quality analysis department, supply and terminal operations, oil business unit, PTT Public Company Limited, Thailand for instrumental analysis support.

I also gratefully acknowledge Prof. Yuji Yoshimura, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, for providing material support such as silica, precursors of catalysts, and also their helps on instrumental analysis.

Special thank to Ms. Chachchaya Thunyaratchatanon, PhD student at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand and Dr. Natthida Numwong for helps and suggests along this thesis work.

I would like to take this opportunity to give appreciation to all entire PPC friends and staffs who have provided helpful assistance and many useful technical supports at various occasions.

Finally, I also would like to dedicate this research to my family who have always been my encouragement. I am deeply grateful thanks to them for their love, care, and understanding to me all the time.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Acceptance Page	ii
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Feedstocks for Biodiesel Production	3
2.2 Properties of Biodiesel Feedstocks	4
2.3 Vegetable Oil	7
2.4 Transesterification of Vegetable Oil	9
2.5 Biodiesel	14
2.6 Production of Biodiesel	17
2.7 Biodiesel Properties	17
2.8 Partial Hydrogenation	21
III EXPERIMENTAL	25
3.1 Materials and Equipment	25
3.1.1 Equipment	25
3.1.2 Chemicals	26
3.1.3 Gases	26
3.2 Methodology	26

CHAPTER	PAGE
3.2.1 Transesterification of Soybean Oil	26
3.2.2 Biodiesel Cleaning	27
3.2.3 Catalyst Preparation	27
3.2.4 Partial Hydrogenation	28
3.3 Biodiesel Analysis	29
3.3.1 Gas Chromatography (GC)	29
3.3.2 Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR)	30
3.3.3 Rancimat Testing	30
3.3.4 Cold Flow Properties Testing	31
3.4 Catalyst Characterization	31
3.4.1 X-ray Diffraction (XRD)	31
3.4.2 Autosorb-1 MP Surface Area Measurement	32
3.4.3 CO Pulse Adsorption	32
3.4.4 Atomic Absorption Spectrometry (AAS)	32
IV RESULTS AND DISCUSSION	33
4.1 Feed Biodiesel Analysis	33
4.2 Effect of Reaction Temperature on Partial Hydrogenation	36
4.3 Effect of Modifier on Partial Hydrogenation	55
4.4 Biodiesel Properties	63
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	65
REFERENCES	66
CURRICULUM VITAE	74

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Fatty acid composition of some vegetable oils	6
2.2 Physico-chemical properties of commonly used biodiesel feedstocks	7
2.3 Comparision between properties of biodiesel and petroleum-based diesel fuels	16
4.1 FAME composition of feed biodiesel	34
4.2 FAME compositions of catalysts after 4 h of reaction time (120 °C)	37
4.3 The percentage of metal loading on each type of catalysts	49
4.4 Percentage of metal dispersion, particle size and turnover frequency (TOF)	51
4.5 Surface area, total pore volume, and average pore diameter of SiO ₂ , Pd/SiO ₂ , Pt/SiO ₂ , and Ni/SiO ₂ catalyst from Autosorb-1 surface area analyzer	54
4.6 <i>Trans</i> -C18:1 after hydrogenation reaction (4 h) of soybean oil: (reaction conditions: 80 °C, 4 bar, 150 ml/min of H ₂ flow rate, 1000 rpm of stirring rate, 1 wt.% catalyst)	58
4.7 Surface area, total pore volume, and average pore diameter of Pd/SiO ₂ , Pt/SiO ₂ , Ni/SiO ₂ , Pd-Mg/SiO ₂ , Pt-Mg/SiO ₂ , and Ni-Mg/SiO ₂ catalyst from Autosorb-1 surface area analyzer	62
4.8 Biodiesel properties before and after partial hydrogenation	64

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	General formation of triglyceride.	8
2.2	Transesterification reaction.	9
2.3	Transesterification reaction step.	10
2.4	Mechanism of base catalyzed transesterification.	11
2.5	Mechanism of acid catalyzed transesterification.	12
2.6	Partial hydrogenation of FAME for improving the oxidation stability.	21
2.7	Reaction mechanism for the hydrogenation of fatty acid; (1) linoleic acid, (2) <i>trans</i> linoleic acid (3) oleic acid, (4) elaidic acid, and (5) stearic acid.	22
2.8	The geometric structure of oleic acid (<i>cis</i> -C18:1) and elaidic acid (<i>trans</i> -C18:1).	23
3.1	Schematic of the partial hydrogenation reaction.	28
4.1	Chromatogram of feed biodiesel obtain from gas chromatograph.	35
4.2	FTIR spectrum of feed biodiesel.	35
4.3	Effect of metal type: (a) 1 wt.% Pd/SiO ₂ (b) 1.82 wt.% Pt/SiO ₂ (c) 10 wt.% Ni/SiO ₂ on FAME composition of biodiesel after partial hydrogenation reaction using catalyst reduced under H ₂ at 300 °C (for Pd/SiO ₂ and Pt/SiO ₂) and 400 °C (for Ni/SiO ₂) (Reaction condition: 120 °C, 4 bar, 150 ml/min of H ₂ flow rate, 1000 rpm of stirring rate, and 1 wt.% of catalysts compared with 130.395 g of biodiesel).	38

FIGURE		PAGE
4.4	Comparison of C18 FAME composition of biodiesel after hydrogenation reaction (4 h) in conditions : 120 °C, 4 bar, 150 ml/min of H ₂ flow rate, 1000 rpm of stirring rate, 1 wt.% of Palladium loading, 1.82 wt.% of Platinum loading, 10 wt.% of Ni loading, and 1 wt.% of catalyst.	40
4.5	Effect of metal type: (a) 1 wt.% Pd/SiO ₂ (b) 1.82 wt.% Pt/SiO ₂ (c) 10 wt.% Ni/SiO ₂ on FAME composition of biodiesel after partial hydrogenation reaction using catalyst reduced under H ₂ at 300 °C (for Pd/SiO ₂ and Pt/SiO ₂) and 400 °C (for Ni/SiO ₂) (Reaction condition: 100 °C, 4 bar, 150 ml/min of H ₂ flow rate, 1000 rpm of stirring rate, and 1 wt.% of catalysts compared with 130.395 g of biodiesel).	41
4.6	Comparison of C18 FAME composition of biodiesel after hydrogenation reaction (4 h) in conditions : 100 °C, 4 bar, 150 ml/min of H ₂ flow rate, 1000 rpm of stirring rate, 1 wt.% of Palladium loading , 1.82 wt.% of Platinum loading, 10 wt.% of Ni loading, and 1 wt.% of catalyst.	43
4.7	Effect of metal type: (a) 1 wt.% Pd/SiO ₂ (b) 1.82 wt.% Pt/SiO ₂ (c) 10 wt.% Ni/SiO ₂ on FAME composition of biodiesel after partial hydrogenation reaction using catalyst reduced under H ₂ at 300 °C (for Pd/SiO ₂ and Pt/SiO ₂) and 400 °C (for Ni/SiO ₂) (Reaction condition: 80 °C, 4 bar, 150 ml/min of H ₂ flow rate, 1000 rpm of stirring rate, and 1 wt.% of catalysts compared with 130.395 g of biodiesel).	44

FIGURE		PAGE
4.8	Comparison of C18 FAME composition of biodiesel after hydrogenation reaction (4 h) in conditions : 80 °C, 4 bar, 150 ml/min of H ₂ flow rate, 1000 rpm of stirring rate, 1 wt.% of Palladium loading, 1.82 wt.% of Platinum loading, 10 wt.% of Ni loading, and 1 wt.% of catalyst.	46
4.9	Effect of temperature: (a) 1 wt.% Pd/SiO ₂ (b) 1.82 wt.% Pt/SiO ₂ (c) 10 wt.% Ni/SiO ₂ on FAME composition of biodiesel after partial hydrogenation reaction using catalyst reduced under H ₂ at 300 °C (for Pd/SiO ₂ and Pt/SiO ₂) and 400 °C (for Ni/SiO ₂) (Reaction condition: 120 °C-80 °C, 4 bar, 150 ml/min of H ₂ flow rate, 1000 rpm of stirring rate, and 1 wt.% of catalysts compared with 130.395 g of biodiesel).	47
4.10	XRD patterns of 1 wt.% Pd supported on silica (a) dried, (b) calcined, and (c) reduced.	52
4.11	XRD patterns of 1.82 wt.% Pt supported on silica (a) dried, (b) calcined, and (c) reduced.	53
4.12	XRD patterns of 10 wt.% Ni supported on silica (a) dried, (b) calcined, and (c) reduced.	53
4.13	Effect of modifier of biodiesel after hydrogenation reaction (4 h) in conditions : 80 °C, 4 bar, 150 ml/min of H ₂ flow rate, 1000 rpm of stirring rate, 1 wt.% of Pd-Mg loading, 1.82 wt.% of Pt-Mg loading, 10 wt.% of Ni-Mg loading and 1 wt.% of catalyst.	56

FIGURE		PAGE
4.14	Comparison of C18 FAME composition of biodiesel after hydrogenation reaction (4 h) in conditions : 80 °C, 4 bar, 150 ml/min of H ₂ flow rate, 1000 rpm of stirring rate, 1 wt.% of Pd loading, 1 wt.% of Pd-Mg loading, 1.82 wt.% of Pt loading, 1.82 wt.% of Pt-Mg loading, 10 wt.% of Ni loading, 10 wt.% of Ni-Mg loading and 1 wt.% of catalyst.	58
4.15	XRD patterns of Pd supported on silica (a) dried, (b) calcined, Pd-Mg supported on silica (c) dried, (d) calcined, and (e) reduced.	60
4.16	XRD patterns of Pt supported on silica (a) dried, (b) calcined, Pt-Mg supported on silica (c) dried, (d) calcined, and (e) reduced.	60
4.17	XRD patterns of Ni supported on silica (a) dried, (b) calcined, Ni-Mg supported on silica (c) dried, (d) calcined, and (e) reduced.	61