

**PARTIAL HYDROGENATION OF POLY-UNSATURATED FATTY ACID  
METHYL ESTER FOR BIODIESEL UPGRADING USING PALLADIUM  
SUPPORTED ON SILICA**

Kullasap Simakul

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

I 28374137

**Thesis Title:** Partial Hydrogenation of Polyunsaturated Fatty Acid Methyl Ester for Biodiesel Upgrading Using Palladium Supported on Silica

**By:** Kullasap Simakul

**Program:** Petroleum Technology

**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai

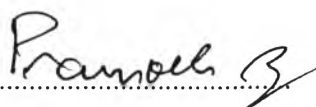
---


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:**

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

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

  
.....  
(Dr. Nuwong Chollacoop)

## ABSTRACT

5373005063: Petroleum Technology Program

Kullasap Simakul: Partial Hydrogenation of Polyunsaturated Fatty Acid Methyl Ester for Biodiesel Upgrading Using Palladium Supported on silica.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai 67 pp.

Keywords: Partial hydrogenation/ Biodiesel upgrading/ Palladium on silica/ Effect of pore size of support.

Biodiesel or fatty acid methyl ester (FAME) can be produced by transesterification of vegetable oils with methanol in the presence of a catalyst. However, some biodiesel properties such as oxidative stability and cold flow properties depend on the degree of unsaturation in FAME chains. If vegetable oils contain higher amounts of unsaturated fatty acid, they have lower oxidative stability but good cold flow properties. Therefore, the quality of biodiesel can be improved by partial hydrogenation. This research focused on the catalytic performance of partial hydrogenation of polyunsaturated FAMEs from palm oil using palladium supported on silica ( $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ ), prepared by the incipient wetness impregnation method, as a catalyst. The effects of pore size of the support and Pd loading on catalytic activity were also studied. The partial hydrogenation reaction was performed in a batch reactor. The  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  were characterized by Gas Chromatograph, X-ray Diffractometer, Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectrometer, Temperature Programmed Desorption / Reduction / Oxidation analyzer and Atomic Absorption Spectrometer. The catalysts with large pore size (Q50) had higher activity and produced more trans-isomers.

## บทคัดย่อ

กุลทรัพย์ สิมะกุล : กระบวนการเติมไฮโดรเจนบางส่วนของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวในน้ำมันไบโอดีเซลสำหรับการพัฒนาคุณภาพของเชื้อเพลิงไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพาลาเดียมบนซิลิกา (Partial Hydrogenation of Polyunsaturated Fatty Acid Methyl Ester for Biodiesel Upgrading Using Palladium Supported on silica) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย 67 หน้า

น้ำมันไบโอดีเซลหรือกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์สามารถผลิตได้จากกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอล อย่างไรก็ตามคุณสมบัติบางประการของไบโอดีเซล เช่น เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและคุณสมบัติการไหลเท่นั้นขึ้นอยู่กับจำนวนกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว ถ้ามีจำนวนกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวสูง จะส่งผลให้ค่าเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำแต่มีคุณสมบัติการไหลเทที่ดี ดังนั้นจึงต้องมีการพัฒนาคุณภาพของไบโอดีเซลโดยกระบวนการเติมไฮโดรเจนบางส่วน งานวิจัยนี้ศึกษาการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเติมไฮโดรเจนบางส่วนบนกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ซึ่งผลิตจากน้ำมันปาล์มโดยใช้พาลาเดียมบนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ถูกเตรียมโดยวิธีการทำให้ชุ่ม งานวิจัยนี้ศึกษาถึงผลกระทบของขนาดที่ต่างกันของรูของซิลิกาและเปอร์เซ็นต์ของพาลาเดียมบนซิลิกาอีกด้วย กระบวนการเติมไฮโดรเจนบางส่วนเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ตัวเร่งปฏิกิริยาพาลาเดียมบนซิลิกาถูกวิเคราะห์ลักษณะพิเศษโดยเครื่องมือหลายชนิด เช่น ก๊าซโครมาโตกราฟี เอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด เครื่องวิเคราะห์สมบัติผิวในการเกิดปฏิกิริยาวัสดู และอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี หลังจากการทดลองแล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพาลาเดียมบนซิลิกาที่มีขนาดรูของซิลิกาใหญ่ มีประสิทธิภาพในกระบวนการเติมไฮโดรเจนบางส่วนสูงและผลิตไอโซเมอร์ที่จัดเรียงตัวในทิศตรงข้ามกันมากขึ้น

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not successfully completed without the kindness of my advisor, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, who gave appreciate suggestion, be guidance of this thesis since start and until successful, checked and corrected the fault of this thesis. And special thanks for my thesis committee, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvijit and Dr. Nuwong Chollacoop for good advice and commendation.

It is a pleasure to thank all of the staff of Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their helping in providing facilities and materials for my thesis experiment. And this thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I am indebted to Ms. Natthida Numwong, Ph.D. student for her help, suggestion and encouragement and thank many of my colleagues to support me to made this thesis possible. At least, my graduation would not be achieved without best wish from my family, who always help and give me willpower 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>4</b>
2.1 Feedstocks For Biodiesel Production	4
2.1.1 Oilseed Crops	5
2.1.2 Microalgae	10
2.1.3 Animal Fats	10
2.1.4 Waste Oils	11
2.2 Vegetable Oils	11
2.3 Production of Biodiesel	14
2.3.1 Direct Use and Blending	14
2.3.2 Microemulsification	14
2.3.3 Pyrolysis	14
2.3.4 Dilution	15
2.3.5 Transesterification	16
2.4 Biodiesel	17
2.5 Partial Hydrogenation	20
2.6 Palladium on Silica Support	21
2.7 Properties of Biodiesel	23

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.7.1 Cetane Number	23
2.7.2 Sulphur Content	24
2.7.3 Lubricity	24
2.7.4 Cloud Point	24
2.7.5 Flash Point	25
2.7.6 Viscosity	25
2.7.7 Volatility (Distillation)	25
2.7.8 Oxidation Stability	26
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
3.1 Materials and Equipment	27
3.1.1 Equipment	27
3.1.2 Chemicals	27
3.1.3 Gases	27
3.2 Methodology	28
3.2.1 Catalysts Preparation	28
3.2.2 Partial Hydrogenation	28
3.3 Biodiesel Analysis	29
3.3.1 Gas Chromatography (GC)	29
3.3.2 Rancimat Testing	30
3.3.3 Cold Flow Properties Testing	30
3.4 Catalysts Characterization	31
3.4.1 X-ray Diffraction (XRD)	31
3.4.2 Surface Area Analysis (SAA)	31
3.4.3 Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS)	32
3.4.4 Atomic Absorption Spectrometry (AAS)	32
3.4.5 Temperature - Programmed Desorption/ Oxidation/Reduction (TPD/R/O)	32

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>34</b>
4.1 Feed Biodiesel Analysis	34
4.2 Catalyst Activities for Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES	35
4.2.1 Effect of Pore Diameter and Particle Size of Silica Support	35
4.2.2 Effect of Percentage of Palladium Loading	44
4.2.3 Catalyst Characterization	51
4.3 Biodiesel Property after Partial Hydrogenation of Polyunsaturated FAMES	53
4.3.1 Oxidative Stability	54
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>55</b>
5.1 Conclusion	55
5.2 Recommendation	55
<b>REFERENCES</b>	<b>56</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>60</b>
<b>Appendix A</b> Gas Chromatography	60
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>67</b>



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Fatty acid composition (wt.%) of biodiesel fuels prepared from various alternative oil crop feedstocks	8
2.2 Fatty acid profile (wt.%) of biodiesel fuels prepared from animal fats and waste oil feedstocks	9
2.3 Chemical structure of common fatty acids	12
2.4 Properties of the vegetable oils	13
2.5 Comparison between properties of biodiesel and diesel fuels	19
4.1 FAME composition of feed biodiesel	34
4.2 Types of silica support	36
4.3 % Pd dispersion and turnover of frequency (TOF) of 2 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> (Q3, Q10, Q30, and Q50) catalysts	40
4.4 Pd particle size of 2 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts: Q3, Q10, Q30, and Q50 obtained from XRD technique by applying Scherrer's equation	42
4.5 Surface area and total pore volume of SiO <sub>2</sub> (Q3, Q10, Q30, and Q50) and Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts from Autosorb-1 surface area analyzer	44
4.6 Average pore diameter of SiO <sub>2</sub> (Q3, Q10, Q30, and Q50) from catalogs and Autosorb-1 surface area analyzer	44
4.7 The percentage of actual Palladium on Pd/SiO <sub>2</sub> (Q3, Q10, Q30, and Q50) catalysts	49
4.8 Pd particle size of 1 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts: Q10, Q30, and Q50 obtained from XRD technique by applying Scherrer's equation	51
4.9 Oxidative stability of feed biodiesel and biodiesel after partial hydrogenation in condition: 2 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> (Q10)	54

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Types and classification of lipid feedstock sources.	4
2.2	Raw materials of biodiesel: (1) Rape seeds and flower, (2) Soy plant and beans, (3) Coconut, (4) Sunflower, and (5) Jatropha.	7
2.3	General formation of triglyceride.	11
2.4	Mechanisms for the thermal decomposition triglycerides.	15
2.5	The chemical transesterification reaction.	17
3.1	Schematic of the partial hydrogenation reaction.	29
4.1	Chromatogram of feed biodiesel obtain from gas chromatograph.	35
4.2	Effect of pore diameter of silica support: (a) Pd/SiO <sub>2</sub> Q3 (3 nm, 180-500 μm) (b) Pd/SiO <sub>2</sub> Q10 (10 nm, 75-500 μm) (c) Pd/SiO <sub>2</sub> Q30 (30 nm, 75-500 μm) (d) Pd/SiO <sub>2</sub> Q50 (50 nm, 200-500 μm) on FAME composition of biodiesel after partial hydrogenation reaction using 2 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> (reaction condition: 120 °C, 4 bar, 50 ml/min of H <sub>2</sub> flow rate, 500 rpm of stirring rate, and 1.5 wt.% of catalysts compared with starting oil).	39
4.3	XRD patterns of fresh (after calcination step) 2 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts (a) Q3, (b) Q10, (c) Q30, and (d) Q50.	41
4.4	XRD patterns of fresh (after reduction step) 2 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts (a) Q3, (b) Q10, (c) Q30, and (d) Q50.	41
4.5	XRD patterns of spent 2 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts (a) Q3, (b) Q10, (c) Q30, and (d) Q50.	42

FIGURE	PAGE
4.6 Effect of percentage of palladium loading of silica support: (a) Q10 (10 nm, 75-500 $\mu\text{m}$ ) (b) Q30 (30 nm, 75-500 $\mu\text{m}$ ) (c) Q50 (50 nm, 200-500 $\mu\text{m}$ ) on FAME composition of biodiesel after partial hydrogenation reaction using 1 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> (reaction condition: 120 °C, 4 bar, 50 ml/min of H <sub>2</sub> flow rate, 500 rpm of stirring rate, and 1.5 wt.% of catalysts compared with starting oil).	47
4.7 C18 FAMES composition of feed and product biodiesel after 1 h of partial hydrogenation using 1 wt.% compare 2 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> (Q3, Q10, Q30, and Q50) catalysts.	48
4.8 XRD patterns of fresh (after reduction step) 1 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts (a) Q10, (b) Q30, and (c) Q50.	49
4.9 XRD patterns of spent 1 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts (a) Q10, (b) Q30, and (c) Q50.	50
4.10 TPR profile of calcined 1 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts: (a) Q10, (b) Q30, and (c) Q50.	52
4.11 TPR profile of calcined 2 wt.% Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts: (a) Q3, (b) Q10, (c) Q30, and (d) Q50.	52
4.12 SEM micrographs of Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts: (a) Q3, (b) Q10, (c) Q30, and (d) Q50.	53