

Abstract

Project Code: RSA5680036

Project Title: Second generation of biodiesel production by hydroprocessing of waste oil

Investigator: Asst.Prof.Dr.Worapon Kiatkittipong, Silpakorn University and co-workers

E-mail Address: kiatkittipong@su.ac.th

Project Period: 36 months

The non-ester biodiesel obtained from the hydrotreating process (as known bio-hydrogenated diesel, BHD) has already been proved to benefit over conventional fatty acid methyl ester (FAMES) biodiesel. The aim of research is to produce BHD and epoxides valuable chemical intermediates from non-food feedstock to increase sustainability as a concept of biorefinery.

Oil extracted from spent coffee grounds and palm fatty acid distillate (PFAD), inedible by-product, was employed as feedstock to produce BHD. Hydrotreating of coffee oil was performed over sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and Pd/C as well as monometallic Ni-based catalysts i.e. nickel sulphide (NiS), nickel phosphide (NiP) and nickel carbide catalysts (NiC) supported on γ -Al₂O₃. The effects of operating parameters, including reaction time, operating temperature, and H₂/oil ratio, on reaction performance were investigated. The result revealed that reaction time of 2 h and operating temperature of 400°C were favorable operating conditions, and the liquid products mostly consisted of *n*-C₁₅ and *n*-C₁₇. Unfavorable cracking of diesel product is pronounced at high temperature and prolonged reaction time. Although an increase of H₂/oil promoted overall reaction and hydrodeoxygenation activity for both NiMo/ γ -Al₂O₃ and Pd/C, hydrocracking was enhanced over Pd/C which led to a significant increase in gasoline yield. Moreover, hydrocarbons analysis showed that the liquid product obtained from Pd/C contained a significant amount of olefins (22.3 wt%) while that from NiMo/ γ -Al₂O₃ contained high amount of isoparaffins (10.8 wt%). Among Ni-based catalysts, the activity of the catalysts are in the order of NiC > NiP > NiS; however NiC tended to promote cracking reaction resulting in high gasoline and gaseous yields. On the other hand, although NiS gives the lowest oil conversion, it is favorable to diesel yield with lowest methanation and cracking activity. Significant amount of aromatics (4 wt%) with

some isomerization products (0.9 wt%) can also be observed in NiS catalyzed liquid products while trace amount of these compounds were detected for NiP and NiC catalysts. Comparing between bimetallic NiMoS and NiS monometallic catalyst, NiMoS catalyst could enhance the conversion from 72 to 81% and promote the diesel yield from 33 to 40% because of a synergistic effect of Mo₂S and NiS. Without Mo, NiS exhibited low isomerization reaction (isoparaffins content 0.9 wt%) because of without isomerization sites of Mo₂S. Physiochemical analysis of the diesel fraction exhibited satisfactory properties. The density and kinematic viscosity were consistent with the specification of commercial bio-hydrogenated diesel, NExBTL. Since main products are straight chain hydrocarbons, high cetane index (> 110) could be achieved from NiS, NiP and NiC catalysts.

Instead of pure hydrogen, direct use of syngas, a cheaper hydrogen-rich gas, as a deoxygenating agent for BHD production is presented in this study. Low-cost PFAD, an inedible by-product from refining palm oil, is used as feedstock in the presence of Pd/C catalyst. The results indicate that syngas can be effectively used in BHD production, while the achieved BHD yield is slightly lower than that obtained from pure hydrogen. The liquid products contain mostly *n*-C₁₅ and *n*-C₁₇, which fall into a diesel range. Decarbonylation is a prominent pathway under both hydrogen and syngas atmospheres. After reactivation, the activity of the catalyst could be fully recovered for at least four reused cycles. Reaction pathways for the catalytic deoxygenation under syngas are also proposed with the underlying mechanism on the role of CO.

Apart from BHD production, epoxides valuable chemical intermediates production from methyl oleate was investigated in order to make the current ester based biodiesel more sustain. TiO₂ was coated inside the microcapillary reactor wall by a static method, while H₂O₂ and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) were used as oxidant and stabilizer, respectively. The reaction performance was evaluated as oxirane oxygen yield and selectivity. Without TiO₂ coated catalyst or formic acid, trace oxirane yield was obtained. Without EDTA as stabilizer, decomposition of H₂O₂ occurred as bubbles formation causing system operation failure. The results indicated that TiO₂ coated catalyst as well as the presences of EDTA and formic acid were crucial for epoxidation reaction, and oxirane yield of 43.1% could be achieved at the optimal reaction temperature of 60°C and residence time of 2.7 min. The results were compared with the data obtained from a batch reactor. Microcapillary reactor offered continuous operation with 23 times higher reaction rate of

epoxide production than batch reactor. However, TiO_2 coated layer was partially peeled off over 3 h leading to a decrease in epoxide yield.

Keywords: Bio-hydrogenated diesel (BHD), Hydroprocessing, Deoxygenation, Diesel-like hydrocarbon,

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RSA5680036

ชื่อโครงการ: การผลิตไบโอดีเซลในยุคที่ 2 จากน้ำมันเหลือทิ้ง

นักวิจัย: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรพล เกียรติกิตติพงษ์ มหาวิทยาลัยศิลปากร และคณะ

E-mail Address: kiatkittipong_w@su.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 36 เดือน

ไบโอดีเซลที่ไม่ใช่เอสเทอร์ซึ่งได้จากกระบวนการไฮโดรทรีต (หรือที่เรียกว่า bio-hydrogenated diesel, BHD) ได้ถูกพิสูจน์แล้วว่าดีเหนือกว่าการใช้ไบโอดีเซลชนิดเอสเทอร์ที่ใช้กันในปัจจุบัน งานวิจัยนี้มุ่งหวังในการผลิตน้ำมันชีวภาพสังเคราะห์ชนิด BHD และการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มซึ่งเป็นหลักการสำคัญเพื่อความยั่งยืนของแนวคิดไบโอรีไฟเนอรี

น้ำมันสกัดจากกากกาแฟเหลือทิ้ง และไขมันปาล์มอิสระ (palm fatty acid distillate, PFAD) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการผลิตน้ำมันปาล์มเพื่อการบริโภคเป็นสารตั้งต้นหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดไฮโดรทรีตในงานวิจัยนี้ น้ำมันจากกากกาแฟจึงถูกนำมาเข้ากระบวนการไฮโดรทรีตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ และยังได้ทำการศึกษ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเดี่ยวที่ทำการกระตุ้นด้วยกระบวนการต่างๆ ได้แก่ นิกเกิลซัลไฟด์ นิกเกิลฟอสไฟด์ และนิกเกิลคาร์ไบด์ และทำการศึกษาที่ภาวะการดำเนินการต่างๆ ได้แก่ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ และสัดส่วนไฮโดรเจนต่อน้ำมัน จากการทดลองพบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 2 ชั่วโมงและ 400 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าองค์ประกอบหลักที่พบในผลิตภัณฑ์เฟสของเหลวคือ นอร์มัลเพนตะเดเคน และ นอร์มัลเฮปตะเดเคน ซึ่งมีคาร์บอนอะตอมน้อยกว่าคาร์บอนอะตอมในกรดไขมันของกรดปาล์มติกและสเตียริกอยู่ 1 อะตอมตามลำดับ อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการแตกตัวของผลิตภัณฑ์ดีเซลไปเป็นไฮโดรคาร์บอนเบาจะถูกส่งเสริมเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มสัดส่วนไฮโดรเจนที่ป้อนต่อน้ำมันสามารถส่งเสริมปฏิกิริยาโดยรวมและส่งเสริมปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชันในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองด้วย อย่างไรก็ตามสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์พบว่าปฏิกิริยาการแตกตัวของผลิตภัณฑ์ดีเซลจะถูกส่งเสริมขึ้นอย่างมากและได้เป็นไฮโดรคาร์บอนในช่วงแก๊สโซลีนมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ส่งผลให้มีปริมาณโอเลฟินส์สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับอลูมินา (ปริมาณโอเลฟินส์เท่ากับ 22.3 และ 4.8 %โดยมวล ตามลำดับ) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินาจะส่งเสริมปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (ปริมาณไอโซพาราฟินส์เท่ากับ 10.8 และ 1.7 %โดยมวล ตามลำดับ) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเดี่ยวพบว่านิกเกิลคาร์ไบด์มีความว่องไวมากกว่า นิกเกิลฟอสไฟด์และนิกเกิลซัลไฟด์

ตามลำดับ อย่างไรก็ตามนิเกิลคาร์ไบด์ส่งเสริมปฏิกิริยาการแตกตัวทำให้ได้เป็นไฮโดรคาร์บอนในช่วงแก๊สโซลีน และปริมาณก๊าซมากขึ้นตามไปด้วย ในขณะที่นิเกิลซัลไฟด์แม้จะให้ค่าการเปลี่ยนต่ำกว่า แต่ให้ค่าผลิตภัณฑ์ในช่วงดีเซลสูง ปฏิกิริยาการแตกตัวเกิดและการเกิดก๊าซมีเทนขึ้นน้อย โดยนอกจากนี้นิเกิลซัลไฟด์ให้ปริมาณอะโรมาติกส์สูงประมาณ 4% และปริมาณไอโซพาราฟินส์ 0.9%โดยมวล ในขณะที่แทบจะไม่พบในกรณีนิเกิลฟอสไฟด์นิเกิลคาร์ไบด์ โดยหากเปรียบเทียบระหว่างเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์และนิเกิลซัลไฟด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์สามารถเพิ่มค่าการเปลี่ยนจาก 72 เป็น 81 เปอร์เซ็นต์ และส่งเสริมการเกิดผลได้ของดีเซลจาก 33 เป็น 40 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากผลของการทำงานร่วมกัน (synergistic effect) ระหว่าง Mo_2S และ NiS นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลซัลไฟด์ที่ปราศจาก Mo พบปฏิกิริยาการเกิดไอโซเมอร์ (isomerization) ต่ำเนื่องจากปราศจากบริเวณเร่งของ Mo_2S และเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชันต่ำกว่ามาก นอกจากนี้จากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของผลิตภัณฑ์ในช่วงดีเซลพบว่ามีความสมบัติเป็นที่น่าสนใจ โดยค่าความหนาแน่นและความหนืดคีนเมติกมีค่าอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานน้ำมันดีเซลชนิดไฮโดรจิเนตของ NexBTL และมีค่าดัชนีซีเทนสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐานน้ำมันดีเซลชนิดฟอสซิลอยู่มากและสอดคล้องตามเกณฑ์มาตรฐานน้ำมันดีเซลชนิดไฮโดรจิเนตของ NexBTL

งานในลำดับต่อมาเป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ก๊าซสังเคราะห์ (synthesis gas) แทนการใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ งานในส่วนนี้เลือกใช้กรดไขมันปาล์มอิสระซึ่งไม่สามารถนำมาบริโภคได้และเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการผลิตกลั่นน้ำมันปาล์มเพื่อการบริโภคเป็นสารตั้งต้น และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ จากการศึกษาพบว่าก๊าซสังเคราะห์สามารถใช้แทนการใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ได้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยนอร์มัลเพนตะเดเคน และนอร์มัลเฮปตะเดเคนซึ่งสอดคล้องกับสารตั้งต้น นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาการดีออกซิเจนออกเกิดจากผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอนิเลชันเป็นหลักทั้งภายใต้บรรยากาศก๊าซสังเคราะห์และไฮโดรเจนบริสุทธิ์ โดยหลังจากทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าคงที่อย่างน้อยสี่รอบของการใช้งาน และได้นำเสนอเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศก๊าซสังเคราะห์รวมถึงกลไกและหน้าที่ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซสังเคราะห์

นอกจากการผลิตเชื้อเพลิง BHD แล้ว งานวิจัยนี้ยังมุ่งเน้นการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากเมทิลโอเลตซึ่งเป็นการเพื่อความยั่งยืนแก่อุตสาหกรรมเอสเทอร์ไบโอดีเซลที่มีในปัจจุบัน โดยทำการสังเคราะห์สารจำพวกอีพอกไซด์ของเมทิลโอเลตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ชนิดไมโคร (microreactor) ที่ทำการเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผิวด้านในเตาปฏิกรณ์ชนิดไมโครโดยวิธีแบบอยู่นิ่ง (static method) โดยมี H_2O_2 เป็นตัวให้ออกซิเจนและกรดเอทิลีนไดอามีนเตตราอะเซติก (EDTA) เป็นสารเพิ่มเสถียรภาพ โดยทำการประเมินประสิทธิภาพของปฏิกิริยาจากค่าผลได้ของออกซิเจนของหมู่เอพอกไซด์และค่าการเลือกเกิด จากผลการทดลองพบว่า TiO_2 EDTA และกรดฟอร์มิคมีความสำคัญต่อปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน หากปราศจากการเคลือบ TiO_2 หรือกรดฟอร์มิค ค่าผลได้ของออกซิเจนของหมู่เอพอกไซด์มีค่าน้อยมาก และหากไม่มีสารเพิ่มเสถียรภาพ EDTA การสลายตัวของ H_2O_2 ส่งผลให้เกิดฟองขึ้นระบบจึงไม่สามารถดำเนินการต่อได้

โดยที่ภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 2.7 นาที่ ผลได้ของออกซิเจนออกซิเจนที่ได้เท่ากับ 43.1% และเมื่อเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้กับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ เครื่องปฏิกรณ์ระดับไมโครเมตรสามารถดำเนินการแบบต่อเนื่องโดยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบกะถึง 23 เท่า อย่างไรก็ตามชั้นเคลือบ TiO_2 เกิดการหลุดลอกบางส่วนหลังจากเวลา (time-on-stream) มากกว่า 3 ชั่วโมง ส่งผลให้ผลได้ของออกซิเจนลดลง

คำหลัก: ไบโอดีเจนเนอเรชัน ไฮโดรโปรเซสซิง ไดออกซิเจนชั้น ไฮโดรคาร์บอนในช่วงดีเซล