

การปรับปรุงคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปาล์ม

Improvement of Catalyst Properties for Deoxygenation Reaction of Palm Oil

มาลี สันติคุณาภรณ์

Malee Santikunaporn

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ จังหวัดปทุมธานี 12121

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปาล์มภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบแพคเบดที่มีการไหลต่อเนื่อง บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแตกต่างกัน 2 ชนิด คือ แพลทินัมบนอะลูมินาและแพลทินัมบนฟลูออรีน-อะลูมินา ภายใต้สภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิและความดันคงที่ที่ 325 องศาเซลเซียส และ 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว จากการศึกษาพบว่า ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันเกิดขึ้นได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง กล่าวคือ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนฟลูออรีน-อะลูมินาเป็นของผสมไฮโดรคาร์บอน C15-C18 เพียงอย่างเดียวและมีค่าการเลือกเกิดสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินาเป็นของผสมไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่ C9-C18 โดยมีปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นน้อยกว่า 40 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันสามารถเกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนฟลูออรีน-อะลูมินาซึ่งมีความเป็นกรดสูง ในขณะที่ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันสามารถเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินาซึ่งมีความเป็นกรดต่ำ

คำสำคัญ : ปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชัน น้ำมันปาล์ม แพลทินัม ไฮโดรคาร์บอน

Abstract

Synthesis of hydrocarbons from the deoxygenation of palm oil was studied under the continuous packed-bed reactor on two different acidity catalysts which were Pt/Al₂O₃ and Pt/F-Al₂O₃ under a flow of hydrogen at constant temperature of 325°C and pressure of 500 psi. From the experimental results, amount of products and selectivity of desired products were depended on acidity of catalysts. Deoxygenation of palm oil preferred catalysts having high acidity. Whereas products obtained from Pt/F-Al₂O₃ were C15-C18 hydrocarbon mixtures with 100% selectivity, amount of products obtained from Pt/Al₂O₃ was 40%wt. of C9-C18 hydrocarbon mixtures. In addition, decarboxylation reaction highly occurred on Pt/F-Al₂O₃ having high acidity. In contrast, hydrogenation reaction highly occurred on Pt/Al₂O₃ having low acidity.

Keywords : Deoxygenation, palm oil, platinum, hydrocarbon

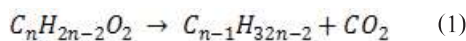
1. บทนำ

การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuels) มีความสำคัญมาก เพราะสามารถนำมาใช้แทนน้ำมันปิโตรเลียมจากฟอสซิล ที่มีอยู่ในปริมาณจำกัด และสามารถช่วยลดปัญหามลภาวะทางอากาศได้อีกด้วย [1] โดยเฉพาะการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse gas)

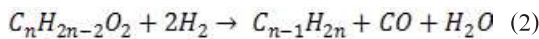
เชื้อเพลิงชีวภาพที่เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันคือ ดีเซลชีวภาพ หรือไบโอดีเซล (Bio-diesel) ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน (Renewable resources) เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์หรือสาหร่าย โดยใช้กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) ใต้ผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปของเอทิลเอสเทอร์ (Ethyl esters) หรือ เมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) ซึ่งน้ำมันที่ได้จะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้ [2] แต่ไบโอดีเซลมีข้อจำกัดบางประการ ซึ่งได้แก่ ค่าความร้อนของไบโอดีเซลประมาณร้อยละ 90 ของน้ำมันดีเซล นอกจากนี้การนำน้ำมันดีเซลผสมกับไบโอดีเซลในสัดส่วนที่ไม่เหมาะสม จะทำให้ค่าความเสถียร (Oxidation stability) ของน้ำมันผสมมีค่าต่ำ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ซึ่งโดยปกติแล้วน้ำมันดีเซลจะไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อนำไบโอดีเซลไปใช้งานในเครื่องยนต์ดีเซล จำเป็นต้องมีการดัดแปลงส่วนประกอบของเครื่องยนต์ที่เป็นยาง ซึ่งอาจจะละลายในไบโอดีเซลได้ ทำให้การใช้งานจำกัด และไบโอดีเซลมีการปล่อยก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ในปริมาณที่สูงกว่าน้ำมันดีเซล ซึ่งไนโตรเจนออกไซด์เป็นสาเหตุทำให้เกิดฝนกรดได้

จากข้อจำกัดของไบโอดีเซลดังกล่าว ปัจจุบันได้มีการศึกษาการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยตรง โดยผ่านปฏิกิริยาดีออกซิเจนชัน ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการดังกล่าว มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล [3] ปฏิกิริยาดีออกซิเจนชัน ประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อย 3 ปฏิกิริยา [4-5] ดังสมการ

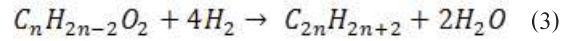
ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน:



ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน:



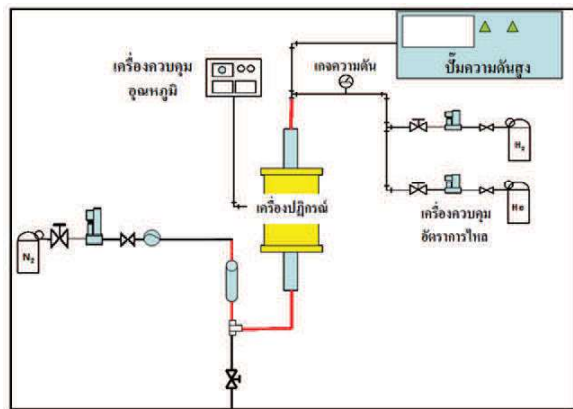
ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน:



งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาถึงผลของความ เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดไฮโดรคาร์บอน ภายใต้ปฏิกิริยาดีออกซิเจนชัน เพื่อสังเคราะห์เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพทดแทนน้ำมันดีเซล

2. วิธีการวิจัย

น้ำมันปาล์มซึ่งเป็นน้ำมันพืชถูกใช้เป็นสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษามี 2 ชนิดคือ แพตทินัมบนอะลูมินา (Pt/Al₂O₃) และแพตทินัมบนฟลูออรีน-อะลูมินา (Pt/F-Al₂O₃) ซึ่งมีความเป็นกรดแตกต่างกัน [6] ปฏิกิริยาดีออกซิเจนชันของน้ำมันปาล์มได้ถูกศึกษาภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบ แพกเบดที่มีการไหลอย่างต่อเนื่อง แสดงผังรูปที่ 1 เครื่องปฏิกรณ์ทำมาจากท่อสเตนเลสรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 นิ้ว ความยาว 18 นิ้ว โดยภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาไว้บริเวณกึ่งกลางท่อ เครื่องปฏิกรณ์นี้ถูกวางไว้ในเตาเผาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาดีออกซิเจนชันตามอุณหภูมิที่ต้องการ ก่อนการทดสอบปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวัดที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในสภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจน (99.999%, BIG) หลังจากนั้นปรับอุณหภูมิให้คงที่ที่ 325 °ซ. ในสภาวะที่ความดันสูง (500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว) เมื่อเวลาผ่านไปแล้ว 1 ชั่วโมง จึงทำการเก็บผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส หลังจากนั้นอีก 5 ชั่วโมงให้ทำการเก็บ



รูปที่ 1 ไดอะแกรมของระบบสำหรับการทดสอบปฏิกิริยาดีออกซิเจนชัน

ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC HP 6890 series)

3. ผลการวิจัยและอภิปราย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการผลิตไฮโดรคาร์บอนเพื่อทดแทนน้ำมันดีเซล ด้วยปฏิกิริยาคีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 2 ชนิดที่มีความเป็นกรดแตกต่างกัน ได้แก่ แพลทินัมบนอะลูมินา และแพลทินัมบนฟลูออรีน-อะลูมินา โดยที่แพลทินัมบนฟลูออรีน-อะลูมินามีความเป็นกรดสูงกว่าแพลทินัมบนอะลูมินา ตารางที่ 1 แสดงชนิดกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการศึกษา

จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าน้ำมันปาล์มประกอบด้วยกรดไขมัน 3 ชนิดเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งกรดไขมันดังกล่าวมีขนาดและโครงสร้างโมเลกุลแตกต่างกัน ได้แก่ กรดไขมันอิ่มตัวปาล์มมิติกซึ่งมีจำนวนคาร์บอน 16 อะตอมในหนึ่งโมเลกุล และกรดไขมันไม่อิ่มตัวโอเลอิกและกรดไลโนเลอิกซึ่งมีคาร์บอน 18 อะตอมในหนึ่งโมเลกุล

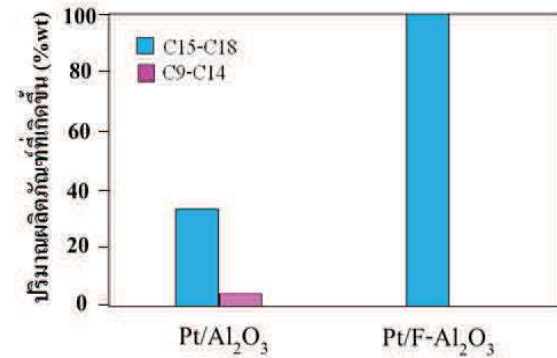
ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสถานะเป็นของเหลวจากกระบวนการคีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มสามารถ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ (1) ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ คือ ผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 15 ถึง 18 อะตอมในหนึ่งโมเลกุล (C15-C18) ทั้งนี้เนื่องจากกรดไขมันในน้ำมันปาล์มที่ใช้ศึกษานั้นส่วนใหญ่ คือกรดปาล์มมิติก ซึ่งจะได้ เฮกซะเดเคน ($C_{16}H_{34}$) และเพนตะเดเคน ($C_{15}H_{32}$) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก สำหรับกรดโอเลอิก และกรดไลโนเลอิก จะได้ ออกตะเดเคน ($C_{18}H_{38}$) และเฮปตะเดเคน ($C_{17}H_{36}$) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และ (2) ผลิตภัณฑ์ตัวอื่นๆ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่พึงประสงค์ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 9-14 อะตอมในหนึ่งโมเลกุล (C9-C14)

ผลการศึกษาการเกิดไฮโดรคาร์บอนจากน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินา และแพลทินัมบนฟลูออรีน-อะลูมินาที่อุณหภูมิคงที่ 325 °ซ. และความดันคงที่ 500 ปอนด์/ตร.นิ้ว แสดงดังรูปที่ 2

จากรูปที่ 2 พบว่า การเกิดปฏิกิริยาคีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนฟลูออรีน-อะลู

มินา ตารางที่ 1 องค์ประกอบของน้ำมันพืชที่ใช้ในงานวิจัย

น้ำมันพืช	กรดไขมันอิ่มตัว			กรดไขมันไม่อิ่มตัว
	ปาล์มมิติก ($C_{16}H_{32}O_2$)	โอเลอิก ($C_{18}H_{34}O_2$)	ไลโนเลอิก ($C_{18}H_{32}O_2$)	
ปาล์ม	45.2	38.8	9.4	6.6

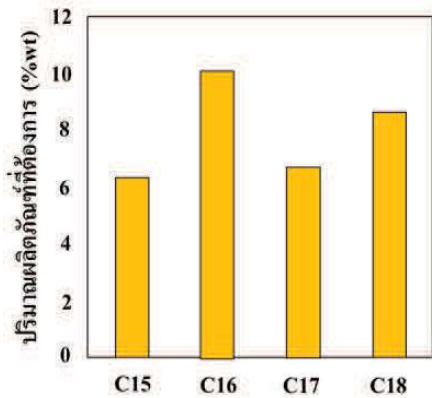


รูปที่ 2 ปริมาณผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นบน Pt/Al₂O₃ และ Pt/F-Al₂O₃

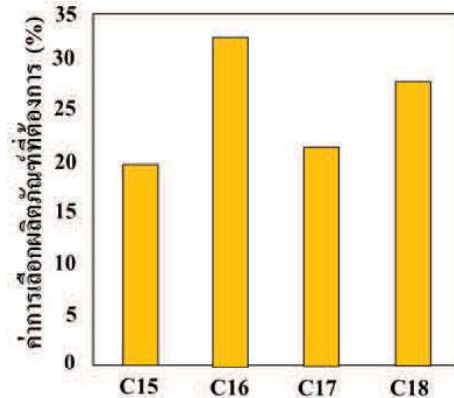
มินา ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในปริมาณที่สูงมาก (100 % โดยน้ำหนัก) แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินา ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในปริมาณที่ต่ำ (น้อยกว่า 40 % โดยน้ำหนัก) นั่นแสดงว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนฟลูออรีน-อะลูมินาเหมาะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาคีออกซิเจนชั้น โดยไม่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลต่ำกว่า C15

สำหรับปริมาณผลิตภัณฑ์ของไฮโดรคาร์บอนที่ต้องการแต่ละชนิด แสดงในรูปที่ 3

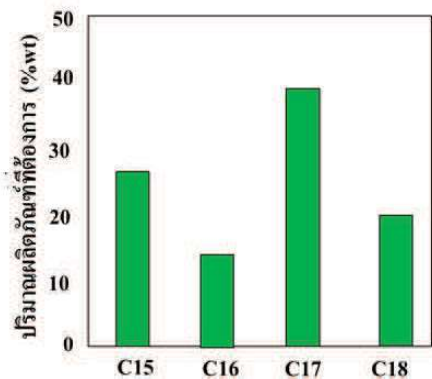
รูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าปริมาณไฮโดรคาร์บอนที่ต้องการซึ่งได้แก่ไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากับ 15 16 17 และ 18 ในหนึ่งโมเลกุลนั้น (C15, C16, C17 และ C18) มีปริมาณที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดได้แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เอื้อให้เกิดปฏิกิริยาอยู่ที่แตกต่างกัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินา ผลิตภัณฑ์ C16 และ C18 เกิดขึ้นได้มากกว่าผลิตภัณฑ์ C15 และ C17 ในทางกลับกันผลิตภัณฑ์ C15 และ C17 เกิดขึ้นได้มากกว่าผลิตภัณฑ์ C16 และ C18 บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนฟลูออรีน-อะลูมินา ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดแตกต่าง



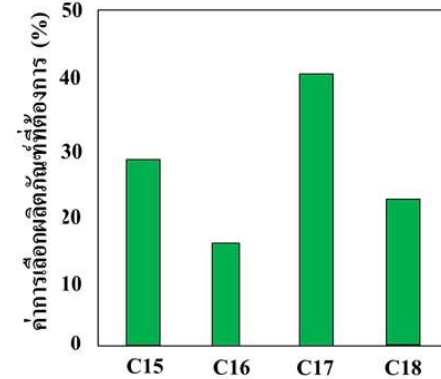
(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนอะลูมินา



(ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนอะลูมินา



(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนฟลูออรีเนต-อะลูมินา
รูปที่ 3 ปริมาณผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ต้องการ



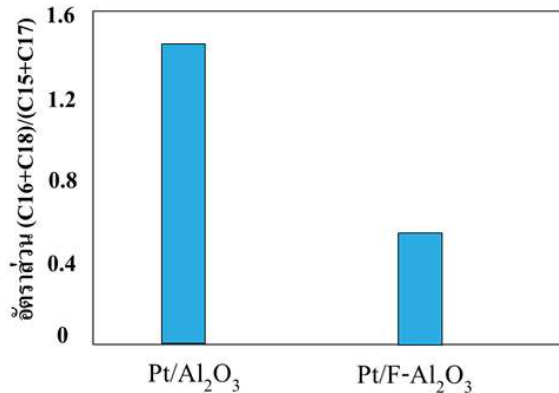
(ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนฟลูออรีเนต-อะลูมินา
รูปที่ 4 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

กัน ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนจากการเปรียบเทียบความสามารถในการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ดังแสดงในรูปที่ 4

ปริมาณกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มในตารางที่ 1 พบว่า กรดไขมันที่มีคาร์บอน 16 อะตอม (กรดปาล์มมิติก) และ 18 อะตอม (กรดโอเลอิกและกรดไลโนเลอิก) มีปริมาณใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ 45.2% และ 48.2% ตามลำดับ ดังนั้น โอกาสที่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน C16 และ C18 ควรจะใกล้เคียงกันด้วย และจากที่กล่าวไว้ในตอนต้นว่า กรดไขมัน เช่น กรดปาล์มมิติกสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 3 แนวทาง คือ ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันซึ่งจะได้ไฮโดรคาร์บอน C16 และดีคาร์บอกซิเลชันหรือดีคาร์บอนิลเลชันซึ่งจะได้ไฮโดรคาร์บอน C15 ในทำนองเดียวกันสำหรับกรดไขมัน C18 ก็สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 3 แนวทาง คือ ผลิตภัณฑ์ C18 จากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน และ C17 จากปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันหรือดีคาร์บอนิลเลชัน จาก

รูปที่ 4 พบว่า ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการแตกต่างกัน ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันส่วนใหญ่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนอะลูมินาได้ดีกว่าปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันหรือดีคาร์บอนิลเลชัน แต่ในทางกลับกันปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันหรือดีคาร์บอนิลเลชันส่วนใหญ่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนฟลูออรีเนต-อะลูมินา ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนฟลูออรีเนต-อะลูมินามีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนอะลูมินา

รูปที่ 5 แสดงอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ C16 และ C18 ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันต่อผลิตภัณฑ์ C15 และ C17 ที่เกิดจากปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันหรือดีคาร์บอนิลเลชัน พบว่า อัตราส่วน (C16+C18) ต่อ (C15+C17) มีค่าสูงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนอะลูมินา ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนอะลูมินา



รูปที่ 5 อัตราส่วนระหว่าง (C16+C18) / (C15+17) บน Pt/Al₂O₃ และ Pt/F-Al₂O₃

ตารางที่ 2 ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ (%wt.)	
	CO	CO ₂
Pt/Al ₂ O ₃	0.01	0.77
Pt/F-Al ₂ O ₃	-	9.25

เหมาะสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

ตารางที่ 2 แสดงปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันและดีคาร์บอกซิเลชัน ตามลำดับ ส่วนใหญ่พบแก๊สทั้ง 2 ชนิดในการทดสอบปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนฟลูออรีนอะลูมินา เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของแก๊สทั้ง 2 ชนิดพบว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีมากกว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงว่าปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันเกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชัน

4. สรุป

จากการศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนอะลูมินาและแพตทินัมบนฟลูออรีนอะลูมินาสามารถสรุปผลการศึกษาได้ ดังนี้

- ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงซึ่งมีจำนวนคาร์บอนเท่ากับหรือน้อยกว่าจำนวนคาร์บอนอะตอมของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันปาล์มอยู่ 1 อะตอมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนอะลูมินา และ

แพตทินัมบนอะลูมินา-ฟลูออรีน

- ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการอย่างเห็นได้ชัด

- ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเกิดขึ้นได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนอะลูมินา ในขณะที่ปฏิกิริยาปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันเกิดขึ้นได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพตทินัมบนอะลูมินา-ฟลูออรีน

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่ให้การสนับสนุนเงินทุนวิจัย อุปกรณ์และเครื่องมือวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Kubicka D, Kaluza L, Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Applied Catalysis A: General* (2010); 372: 199-208.
- [2] Al-Widyan M.I, Abu-Qudais M, Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines. *Fuel Processing Technology* (2002); 76: 91-103.
- [3] Ghadge S.V, Raheman H, Biodiesel production from mahua oil having high free fatty acids. *Biomass and Bioenergy* (2005); 28: 601-605.
- [4] Snare M, Maki-Arvela P, Eranen K, Yu. Murzin D. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006); 45: 5708-5715.
- [5] Snare M, Maki-Arvela P, Chichova D, Eranen K, Yu. Murzin D, Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. *Fuel* (2008); 87: 933-945.
- [6] Tian Z, Liang D, Lin L, Research and Development of Hydroisomerization and Hydrocracking Catalysts in Dalian Institute of Chemical Physics. *Chinese Journal of Catalysis* (2009); 30: 705-710.