

**HYDROCRACKING OF C₁₅ - C₁₈ HYDROCARBONS OVER Pt/HY
CATALYSTS FOR HYDROTREATED RENEWABLE JET FUEL
PRODUCTION**

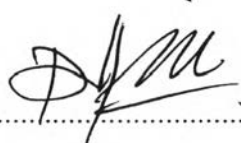
Chettapong Wijakkul

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

I28369889

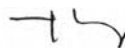
Thesis Title: Hydrocracking of C₁₅ - C₁₈ Hydrocarbons over Pt/HY
Catalysts for Hydrotreated Renewable Jet Fuel Production
By: Chettapong Wijakkul
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisor: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut

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



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

Thesis Committee:



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



.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)



.....
(Dr. Suchada Butnark)

ABSTRACT

5573003063: Petroleum Technology Program

Chettapong Wijakkul: Hydrocracking of C₁₅ - C₁₈ Hydrocarbons
over Pt/HY Catalysts for Hydrotreated Renewable Jet Fuel
Production

Thesis Advisor: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut 75 pp.

Keywords: Hydrocracking/ Pt/HY zeolite/ Chain length/ Catalyst preparation/
Hydrotreated renewable jet fuel

Hydrotreated renewable jet (HRJ) fuel has gained much attention as a replacement for conventional petroleum-based aviation fuels. In this research, the performance of hydroprocessing of different *n*-paraffin feedstocks present in hydrogenated biodiesel (*n*-C₁₅, *n*-C₁₆, *n*-C₁₇, and *n*-C₁₈) over a bifunctional 0.1 wt.% Pt/HY catalyst prepared by using two different methods—incipient wetness impregnation (IWI) and ion-exchange (IE) techniques—was investigated. The prepared catalysts were tested in a continuous flow packed-bed reactor at 310-320 °C, 490-510 psig, liquid hourly space velocity of 0.5-2.5 h⁻¹, and H₂/feed molar ratio of 30. The conversion of hydrocracking of different *n*-paraffin feedstocks over Pt/HY increased with increasing feedstock chain length. The higher conversion of the heavier *n*-paraffins could also be ascribed to stronger physisorption, which led to greater density on the catalyst surface and consequently to higher reaction rates. Considering product distribution, hydrocracking of octadecane gave the highest jet product yield of 47%. The reactivity on the IE catalysts was higher than that of the IWI catalysts, which might be due to Pt dispersion, resulting in a reduction of the diffusion limitation between the metallic and acidic sites. Moreover, different catalyst preparations gave the same reaction pathway but different in reaction rates.

บทคัดย่อ

เชษฐพงศ์ วิจักขณ์กุล : กระบวนการแตกตัวภายใต้แก๊สไฮโดรเจนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ HY ซีโอไลต์เพื่อการผลิตน้ำมันเครื่องบินที่มาจากพลังงานหมุนเวียน (Hydrocracking of C_{15} - C_{18} Hydrocarbons over Pt/HY Catalysts for Hydrotreated Renewable Jet Fuel Production) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ศิริพร จงผาคิว 75 หน้า

น้ำมันเครื่องบินที่มาจากพลังงานหมุนเวียนซึ่งผลิตจากสารตั้งต้นที่เป็นชีวมวลกำลังได้รับความสนใจมากขึ้น อันเนื่องมาจากความต้องการเพื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันเครื่องบินแบบเดิมที่ผลิตจากน้ำมันปิโตรเลียม งานวิจัยนี้ทำการศึกษาศักยภาพของกระบวนการผลิตภายใต้แก๊สไฮโดรเจนด้วยสารป้อนเดี่ยวที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว (พาราฟินส์) ในรูปแบบสายโซ่ตรง โดยในงานศึกษานี้ สายโซ่จะประกอบด้วยคาร์บอนจำนวน 15, 16, 17 และ 18 อะตอม ซึ่งพบในน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากสารตั้งต้นชีวมวลผ่านกระบวนการผลิตภายใต้แก๊สไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานศึกษานี้ประกอบด้วยโลหะแพลทินัม 0.1% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่มีความเป็นกรด HY ซีโอไลต์ ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสองแบบ คือ การฝังตัวแบบชุ่ม และการแลกเปลี่ยนไอออน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจะถูกทดสอบสมรรถนะโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งชนิดไหลต่อเนื่อง ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันเครื่องบินที่มาจากพลังงานหมุนเวียน คือ อุณหภูมิ 310 - 320 องศาเซลเซียส ความดัน 490 - 510 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว สัดส่วนของสารป้อนต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 - 2.5 ต่อชั่วโมง และ สัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อสารป้อนเท่ากับ 30 ผลการทดลองพบว่า การเกิดปฏิกิริยาของสารป้อนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกันจะสูงขึ้นเมื่อสารป้อนมีคาร์บอนอะตอมบนสายโซ่มากขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นของการเกิดปฏิกิริยาของสารป้อนที่หนักกว่าน่าจะเป็นผลจากความสามารถในการดูดซับทางกายภาพที่มากกว่า ซึ่งทำให้ความหนาแน่นของสารป้อนที่หนักกว่าบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีมากกว่า จึงทำให้สารป้อนที่หนักกว่าเกิดปฏิกิริยาได้ไวกว่า ดังผลที่ได้จากการทดลอง สารป้อนพาราฟินส์ที่มี 18 คาร์บอนอะตอมให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันเครื่องบินมากที่สุดเท่ากับร้อยละ 47 เมื่อเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการต่างกันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนมีศักยภาพในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีฝังตัวแบบชุ่ม ซึ่งน่าจะมีผลมาจากกระจายตัวของโลหะแพลทินัมที่มีดีกว่า ส่งผลให้เกิดการลดข้อจำกัดในการเคลื่อนที่ของผลิตภัณฑ์ระหว่างส่วนที่เป็นโลหะและกรด นอกจากนี้วิธีการเตรียมที่แตกต่างกันมีวิถีของปฏิกิริยาที่เหมือนกันแต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to thank many people and organizations who have contributed to my thesis work.

First of all, I would like to take this chance to sincerely thank my advisor, Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, for her helpful suggestion, discussion, and supervision from the very early stage of this research.

I would like to thank Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Suchada Butnark for kindly serving as my thesis committee. Their suggestions are certainly important and helpful for completion of this thesis.

I would like to thank all faculty and staff at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their kind assistance and cooperation.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College (PPC); Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology; and partially supported by PTT Public Company Limited, Thailand. Therefore, I would like to acknowledge for their supports.

A lot of thanks to all of friends, brothers, and sisters at PPC, especially Mr. Chanon Kritsanakun, Ms. Tepin Hengsawad, and friends, who give me a friendly support, encouragement, cheerfulness, and assistance. Without them, two years in PPC would have been meaningless for me. I had the most enjoyable time working with all of them.

Finally, I would like to express my sincere gratitude to thank my family, especially my parents for showing me the joy of intellectual pursuit ever since I was a child, for standing by me and for understanding every single part of my mind.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title page	i
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 LITERATURE REVIEW	
2.1 Hydrotreated Renewable Jet Fuel	4
2.2 Raw Materials for Hydrotreated Renewable Jet Fuel Production	4
2.2.1 Jatropha Oil	9
2.3 Hydrotreated Renewable Jet Fuel Production	10
2.3.1 Reaction for Hydrotreated Renewable Jet Fuel Production	10
2.3.2 Catalyst for Hydrotreated Renewable Jet Fuel Production	16
2.3.3 Effect on Hydrotreated Renewable Jet Fuel Production	23
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	27
3.1.1 Feedstocks	27
3.1.2 Catalyst Supports and Metal Precursors	27

CHAPTER	PAGE
3.1.3 Standard Chemicals and Others	27
3.1.4 Gases	27
3.2 Equipment	28
3.3 Methodology	28
3.3.1 Pt/HY Catalyst Preparation	28
3.3.2 Catalyst Characterization	29
3.3.3 Catalytic Activity Testing	31
3.3.4 Product Analysis	34
IV RESULTS AND DISCUSSION	38
4.1 Feed and Standard Analysis	38
4.2 Characterization of Fresh Catalysts	43
4.2.1 Atomic Absorption Spectroscopy	43
4.2.2 Hydrogen Chemisorption	43
4.2.3 Brunauer-Emmett-Teller Method	44
4.2.4 Temperature Programmed Desorption of Isopropylamine	44
4.2.5 Temperature Programmed Reduction	45
4.3 Catalytic Activity Testing	46
4.3.1 Effect of <i>n</i> -Paraffin Feedstock Chain Length	47
4.3.2 Effect of Different Catalyst Preparation Methods	53
4.4 Characterization of Spent Catalysts	60
4.4.1 Temperature Programmed Oxidation	60
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	62
5.1 Conclusions	62
5.2 Recommendations	62
REFERENCES	63

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	68
Appendix A Products Obtained from Hydrocracking of Different Feedstock (<i>n</i> -C ₁₅ , <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₇ , and <i>n</i> -C ₁₈) over Pt/HY Catalysts Prepared by IWI and IE	68
Appendix B Products Obtained from Hydrocracking of <i>n</i> -C ₁₆ over Pt/HY Catalysts Prepared by IWI and IE at Different LHSV	74
CURRICULUM VITAE	75

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Characteristics of the potential feedstocks used for biofuel production	6
2.2 Selected properties of some common fatty acids	8
2.3 Fatty acid composition in vegetable oils	9
2.4 Selectivity of <i>n</i> -octane hydroconversion over different bi-functional Pt/HY 0.9 catalysts	20
3.1 Description of flow diagram of the hydrocracking of <i>n</i> -paraffin feedstocks experiment in high pressure packed-bed continuous flow reactor system	33
3.2 The reaction condition for hydrocracking of <i>n</i> -paraffin feedstocks	33
3.3 The chromatographic temperature program for liquid product analysis	34
3.4 The chromatographic temperature program for gas-phase product analysis	35
3.5 The chromatographic temperature program for liquid product analysis	37
4.1 Retention times of standard chemicals and standard gas mixture analyzed by a GC/FID	41
4.2 The desired Pt composition of the catalysts analyzed by AAS	43
4.3 Hydrogen chemisorption of the prepared catalysts	44
4.4 Physical characteristics of the prepared catalysts	44
4.5 Acidity of the HY parent (Si/Al 100) and Pt/HY prepared by IWI and IE method from TPD of isopropylamine	45
4.6 Molecular length of various <i>n</i> -paraffin chain lengths	51
4.7 Amount of carbon deposit on prepared catalyst after reaction	60

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Example of a chemical structure of unsaturated fat triglyceride.	7
2.2 Typical chromatogram of the liquid hydrocarbon product.	10
2.3 Reaction pathway for conversion of <i>tri</i> -glycerides to alkanes.	11
2.4 Reaction scheme for the formation of feed isomers and cracked products.	14
2.5 Schematic illustration of the dependence of hydroisomerization and hydrocracking activity on the interaction between the metal and the acidic components.	18
2.6 Schematic diagram of HY zeolite.	21
2.7 Yield of cracked product fractions per carbon number at 25% cracking yield of <i>n</i> -C ₁₇ on Pt/H-Y and Pt/H-ZSM-22.	22
2.8 Dependence of conversion of <i>n</i> -C ₁₆ and <i>n</i> -C ₂₈ on the operating parameters: (a) temperature, (b) total pressure, (c) H ₂ / <i>n</i> -paraffin ratio and (d) space velocity. The numbers on Figure 2.8c represent the percentage of evaporated wax.	23
2.9 Hydrocracking of <i>n</i> -alkanes with an even carbon number. Distribution of the cracked product.	26
2.10 Hydrocracking of <i>n</i> -alkanes with an odd carbon number. Distribution of the cracked product.	26
3.1 A schematic flow diagram of the hydrocracking of <i>n</i> -paraffin feedstocks experiment in high pressure packed-bed continuous flow reactor system.	32
4.1 Chromatogram of various <i>n</i> -paraffin feedstocks in the HBD range analyzed by a GC/FID.	38
4.2 Chromatograms of standard chemicals analyzed by a GC/FID.	39
4.3 Chromatogram of the standard gases, (a) methane, ethane, propane and <i>n</i> -butane, (b) <i>n</i> -pentane, <i>n</i> -hexane, <i>n</i> -heptane, <i>n</i> -octane and <i>n</i> -nonane.	40

FIGURE	PAGE
4.4 Typical chromatogram of (a) liquid products and (b) gas products over Pt/HY (Si/Al ratio of 100).	42
4.5 Temperature programmed reduction (TPR) profiles of the HY zeolite and Pt/HY catalysts (a) HY zeolite, (b) Pt/HY prepared by IWI and (c) Pt/HY prepared by IE.	46
4.6 Product distribution in cracking products over Pt/HY of various <i>n</i> -paraffin feedstocks; (a) <i>n</i> -C ₁₅ , (b) <i>n</i> -C ₁₆ , (c) <i>n</i> -C ₁₇ , and (d) <i>n</i> -C ₁₈ .	49
4.7 Product yield and conversion of hydrocracking of various <i>n</i> -paraffin feedstocks over Pt/HY prepared by incipient wetness impregnation.	52
4.8 Product distribution in cracking products (in moles of product per mole converted feedstock) of hexadecane (C ₁₆) feedstock over Pt/HY prepared by (a) IWI, and (b) IE.	53
4.9 Product yield and conversion of hydrocracking of <i>n</i> -C ₁₆ feedstock over Pt/HY prepared by different method.	55
4.10 Iso/normal ratio of cracked product obtained from hydrocracking of <i>n</i> -C ₁₆ feedstock over Pt/HY prepared by different method.	55
4.11 Chromatogram of <i>n</i> -hexadecane and its isomerization products.	57
4.12 Transformation of <i>n</i> -C ₁₆ on Pt/HY prepared by (a) Incipient wetness impregnation and (b) Ion-exchange method.	58
4.13 TPO profiles of spent catalysts (a) C ₁₆ - IE, (b) C ₁₅ - IWI, (c) C ₁₆ - IWI, (d) C ₁₇ - IWI, and (e) C ₁₈ - IWI.	61