PT/HY^{core}-PD/TIO$_2$^{shell} CATALYSTS FOR THE ONE-POT REACTION OF JATROPHA OIL TO BIOJET FUEL

Vorachit Umnuayporn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
2015

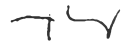
Thesis Title:	Pt/HY^{core}-Pd/TiO_2^{shell} Catalysts for the One-pot Reaction of Jatropha Oil to Biojet Fuel
By:	Vorachit Umnuayporn
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut

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:



.....

(Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....

(Dr. Tanate Danuthai)

ABSTRACT

5673033063: Petroleum Technology Program
Vorachit Umnuayporn: Pt/HY^{core}-Pd/TiO$_2$^{shell} Catalysts for the One-pot Reaction of Jatropha Oil to Biojet Fuel.
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut 67 pp.
Keywords: Deoxygenation/ Hydrocracking/ Hydroisomerization/ Hydrotreated Renewable Jet Fuel/ Jatropha Oil

Biojet fuel is obtained by the hydrodeoxygenation of triglycerides followed by hydrocracking and hydroisomerization reactions of the intermediate long chain hydrocarbons. In our previous studies, the catalysts for the two reactions were Pd/TiO$_2$ and Pt/HY respectively. In this research, the two catalysts were combined into Pt/HY^{core}-Pd/TiO$_2$^{shell} catalysts with different Pd/TiO$_2$^{shell} compositions (i.e. 31 %, 36 %, 44 %, and 57 wt%). The catalytic activities of the core-shell catalyst were tested in a continuous flow fixed bed reactor, compared with the pure Pt/HY, Pd/TiO$_2$ and physical mixture of the two catalysts. XRD, TEM, BET, TPD, TPR, and AAS results showed that Pt/HY^{core}-Pd/TiO$_2$^{shell} catalysts were successfully synthesized without losing Pt/HY and Pd/TiO$_2$ catalyst properties. The core-shell catalysts with Pd/TiO$_2$^{shell} of 31 %, 36 %, 44 %, and 57 % exhibited 100 % conversion of triglycerides into gasoline, jet, and diesel fuel range products while Pt/HY catalyst exhibited very low conversion of triglycerides with high oxygenate products and Pd/TiO$_2$ catalyst only converted to diesel range paraffin hydrocarbons. The products obtained over core-shell catalyst were shorter chain hydrocarbons compared to those obtained from the physical mixing catalyst due to its core-shell mechanism that jatropha oil was first deoxygenated in Pd/TiO$_2$^{shell} before further cracked in Pt/HY^{core}. Among all prepared catalysts, the core-shell catalyst with 36 % Pd/TiO$_2$^{shell} gave the highest biojet fuel yield of 40 % at TOS of 2 h.

บทคัดย่อ

วรชิต อำนวยพร : การผลิตน้ำมันเจ็ทจากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY^{core}-$Pd/TiO_2{}^{shell}$ (Pt/HY^{core}-$Pd/TiO_2{}^{shell}$ Catalysts for the One-pot Reaction of Jatropha Oil to Biojet Fuel) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ 67 หน้า

การผลิตน้ำมันเจ็ทที่มาจากพลังงานหมุนเวียน เริ่มจากน้ำมันที่มีส่วนผสมของไตรกลีเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดิออกซิจิเนชันตามด้วยปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง และ ปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของสารมัธยันตร์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนสายยาว การศึกษาที่ผ่านมาได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/TiO_2 และ Pt/HY ตามลำดับ งานวิจัยนี้ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองตัวมารวมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคอร์เชลล์ในสัดส่วนต่างๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอร์เชลล์ที่เตรียมขึ้นจะถูกนำมาทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาจากน้ำมันสบู่ดำเป็นน้ำมันเจ็ท โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งชนิดไหลต่อเนื่อง ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค XRD, TEM, BET, TPD, TPR และ AAS แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอร์เชลล์ที่เตรียมขึ้นยังคงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY และ Pd/TiO_2 ไว้ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอร์เชลล์ที่สัดส่วนน้ำหนัก Pd/TiO_2 ที่ 31 %, 36 %, 44 % และ 57 % สามารถแปรงสภาพน้ำมันสบู่ดำทั้งหมดเป็นไฮโดรคาร์บอนในช่วงจุดเดือดของน้ำมันแก๊โซลีน น้ำมันเจ็ท และ น้ำมันดีเซล ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY แปรงสภาพน้ำมันสบู่ดำได้ต่ำและได้ผลิตผลของออกซิจิเนตเป็นหลัก และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/TiO_2 ได้ผลิตผลไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงในช่วงน้ำมันดีเซล ผลผลิตไฮโดรคาร์บอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอร์เชลล์โซ่สั้นกว่าเมื่อเทียบกับผลผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมทางกายภาพในสัดส่วนเดียวกันเพราะกลไกของคอร์เชลล์ เนื่องจากไตรกลีเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/TiO_2 ก่อนที่จะผ่านปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HY ในจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยาคอร์เชลล์ที่สัดส่วน Pd/TiO_2 36 % ได้ผลผลิตน้ำมันเจ็ทได้สูงสุดที่ 40 %

ACKNOWLEDGEMENTS

For the success of this thesis, I would like to thank many people and organization who have contributed to my thesis work.

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

I would like to thank Dr. Suchada Butnark and Mr. Chaiwat Tachakritikul for suggestion and discussion throughout this research work.

I would like to thank Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Tanate Danuthai for kindly serving on 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.

This research work was partially supported by the Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC), Thailand Research Fund (IRG5780012), Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, and PTT Public Company Limited, Thailand.

I would like to thank Ms. Tepin Hengsawad, Mr. Sikarin Tamiyakul and all of my friends at PPC for 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, 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

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**