

**AROMATIZATION OF PALM FATTY ACID DISTILLATE (PFAD) OVER  
HZSM-5 CATALYSTS**

Sunisa Anutamjarikun

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

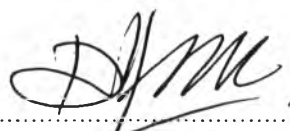
I 28368897

580065


**Thesis Title:** Aromatization of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) over  
HZSM-5 Catalysts  
**By:** Sunisa Anutamjarikun  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisor:** Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut

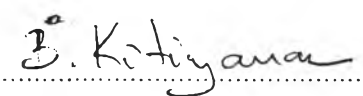
---

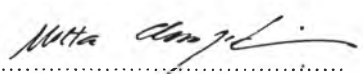
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn  
University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of  
Science.

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

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

  
.....  
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

  
.....  
(Assoc. Prof. Metta Chareonpanich)

## ABSTRACT

5673026063: Petroleum Technology Program

Sunisa Anutamjarikun: Aromatization of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) over HZSM-5 Catalysts.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut 63 pp.

Keywords: HZSM-5/ Fatty acid/ Aromatization

The catalytic reaction of palm fatty acid distillate (PFAD), a by-product from crude palm oil refining process, was investigated over HZSM-5 catalysts to produce petrochemical aromatics. The catalytic reaction was operated in a fixed-bed reactor system at 500 °C, 1 atm, and WHSV of 5 h<sup>-1</sup>. By varying SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios (23, 30, and 50). HZSM-5 (30) exhibited the highest aromatic yields with significant amount of light paraffins. Although HZSM-5 (23) provided the highest Brønsted acidity, the hydrophilicity of this catalyst led to the competitive adsorption between intermediate hydrocarbons and water. In order to improve the aromatics yield, Ga and Zn were loaded on HZSM-5 (30) catalysts by incipient wetness impregnation (IWI) method. The presence of Zn and Ga on HZSM-5 (30) catalysts preferentially promoted the dehydrogenation activity, resulting in lower light paraffins and higher aromatics yield. Even though both catalysts enhanced the aromatization activity, the oxygen removal pathways were apparently different. Over HZSM-5 and Ga/HZSM-5, the decarbonylation reaction occurred by the presence of strong Brønsted acid site, resulting in high amount of CO production. On the other hand, Zn/HZSM-5 promoted the decarboxylation reaction, leading to the great amount of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> productions.

## บทคัดย่อ

สุนิสา อนุธรรมจารีกุล . : การผลิตอะโรมาติกจากกรดไขมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (Aromatization of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) over HZSM-5 Catalysts) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศิริพร จงผาดิวุฒิ 63 หน้า

กรดไขมันปาล์มเป็นผลพลอยได้ที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบถูกนำไปใช้ในการผลิตอะโรมาติกที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพของการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิดเบด-นิ่งที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ ในการเปลี่ยนแปลงสัดส่วน  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 จาก 23 30 และ 50 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (30) ให้ผลผลิตของอะโรมาติกสูงสุดและยังมีพาราฟินตัวเล็กๆ เป็นจำนวนมาก ถึงแม้ว่า HZSM-5 (23) จะมีความเป็นกรด Brønsted สูงสุด แต่ด้วยสมบัติความชอบน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้เกิดแข่งขันในการดูดซับระหว่างสารมัธยันต์ไฮโดรคาร์บอนและน้ำ Ga และ Zn ถูกเติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (30) โดยวิธีการเอิบชุ่ม (incipient wetness impregnation) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการมีอยู่ของ Zn และ Ga บนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (30) นั้นเป็นการส่งเสริมการดึงไฮโดรเจนออก ทำให้ผลผลิตพาราฟินตัวเล็กๆ ลดลงและอะโรมาติกมากขึ้น ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองสามารถปรับปรุงความสามารถในการอะโรมาไทเซชันได้ แต่กระบวนการกำจัดออกซิเจนของทั้งสองค่อนข้างต่างกัน โดยที่บนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (30) และ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ga/HZSM-5 จะเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชันซึ่งปฏิกิริยานั้นจะเกิดขึ้นบนตำแหน่งของความเป็นกรด Brønsted ส่งผลให้เกิดการผลิตก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณมาก ในทางกลับกันตัวเร่งปฏิกิริยา Zn/HZSM-5 กระตุ้นปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชันส่งผลให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมาก

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible if there is no the assistance of the following individuals.

First of all, I greatly appreciate Assoc.Prof. Siriporn Jongpatiwut, my thesis advisors, for providing invaluable recommendations, creative comments, and kindly support throughtout the course of this research work.

I would like to thank Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Assoc. Prof Metta Chreonpanich for their kind advice and for being my thesis committee.

This research work was partially supported by the Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC) and Thailand Research Fund (IRG5780012).

Special appreciation goes to all of The Petroleum and Petrochemical College's staff who help in various aspects, especially the research affairs staff who kindly help with the analytical instruments used in this work.

For my friends at PPC, I would like to give special thanks for their friendly support, encouragement, cheerfulness, and assistance. Without them, two years in the college will be meaningless for me. I had the most enjoyable time working with all of them.

Finally, I wish to thank my family for moral support, understanding, and always give me greatest love, willpower and financial support until this study completion.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Acceptance Pages	ii
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 BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)	3
2.1.1 Fatty Acids	4
2.1.2 Physical Refinery Process	5
2.2 Aromatic	10
2.2.1 Method of Production (Kulprathipanja, 2010)	11
2.3 Reaction Pathway of Fatty Acid to Aromatics	13
2.4 Zeolites	13
2.4.1 Catalytic Properties of the Zeolites (Hagen, 2006)	14
2.4.2 Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5)	14
2.4.3 Acidity of Zeolites	16
2.4.4 Shape Selectivity	17
2.4.5 Modification of Zeolites	21
<b>III EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Materials and Equipment	25

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.1.1 Feedstocks	25
3.1.2 Gases	25
3.1.3 Chemicals and Others	25
3.1.4 Equipment	26
3.2 Methodology	26
3.2.1 Catalyst Preparation	26
3.2.2 Catalytic Activity Testing	27
3.2.3 Catalyst Characterization	28
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Catalytic Characterization	32
4.1.1 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	32
4.1.2 Brunauer-Emmett-Teller Method (BET)	32
4.1.3 X-ray Diffraction (XRD)	34
4.1.4 Temperature Programmed Reduction (TPR)	35
4.1.5 Temperature Programmed Desorption (TPD)	36
4.1.6 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	40
4.2 Catalytic Activity Testing	43
4.2.1 Proposed Reaction Pathway for Transformation of PFAD to Atomatics	44
4.2.2 Effect of SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ratio of HZSM-5 Zeolites	45
4.2.3 Effect of Metal Loading	48
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>54</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>55</b>
<b>APPENDICES</b>	
<b>Appendix A Feedstock Analysis</b>	<b>58</b>

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>Appendix B</b> The PFAD Conversion and Product Yields	59
<b>Appendix C</b> Stability of the Catalysts	60
<b>CURRICULAM VITAE</b>	63



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Typical fatty acid composition (FAC) of palm fatty acid distillate	3
2.2	Typical composition (wt%) of PFAD	4
2.3	Approximate world demand of high - volume aromatic petrochemicals	10
2.4	TPD-NH <sub>3</sub> adsorption for ZSM-5 with different molar ratios of Si/Al	16
2.5	Molecular diameters and pore sizes of zeolites	20
2.6	The alkylation of toluene with methanol over H-ZSM-5 (70) and silicalite/H-ZSM-5 (70)	24
4.1	The actual and expected metal loading of the catalysts	32
4.2	Textural properties of the parent HZSM-5 catalysts	33
4.3	Strong Brønsted acid sites of the parent, Zn/HZSM-5, and Ga/HZSM-5 catalysts from TPD of isopropylamine	40
4.4	The quantitative of Zn species over Zn/HZSM-5 catalysts	42
A1	Compositions of PFAD analysed by a GC-FID	58

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Fractionation and refining of crude palm oil and crude palm kernel oil	5
2.2	Bleacher process.	6
2.3	Filtration tank.	8
2.4	Deodorization.	9
2.5	Typical aromatics complex wit UOP technology.	11
2.6	Proposed cracking chemistry for the transformation of oleic acid to aromatics	13
2.7	Structure of ZSM-5 zeolite.	15
2.8	Coke formation in zeolites	15
2.9	Individual steps of a heterogeneously catalyzed gas-phased reaction	18
2.10	Reactant selectivity: cleavage of hydrocarbons	19
2.11	Product selectivity: methylation of toluene	20
2.12	Transition state selectivity of disproportionation of <i>m</i> -xylene	21
2.13	Product distributions as a function of Zn loading. Reaction conditions: 0.1 MPa, 450 °C, WHSV 3.88 h <sup>-1</sup> , time on stream = 3 h.	23
3.1	Schematic of the experimental set-up for aromatization of naphtha.	28
4.1	XRD patterns of Zn/HZSM-5 catalysts prepared by incipient wetness impregnation (IWI) method.	34
4.2	XRD patterns of Ga/HZSM-5 catalysts prepared by incipient wetness impregnation (IWI) methods.	35
4.3	TPR-H <sub>2</sub> profiles of Ga/HZSM-5 catalysts with different Ga loading.	36
4.4	Isopropylamine-TPD profiles of parent HZSM-5	

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
	37
4.5	38
4.6	39
4.7	41
4.8	43
4.9	45
4.10	45
4.11	47
4.12	48
4.13	50
4.14	51
4.15	

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
	conversion, and product yield. ( <i>Reaction conditions: 500 °C under atmospheric pressure, WHSV= 5 h<sup>-1</sup>, and TOS = 3 h</i> )	52
4.16	Product yield of CO, CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O over Ga/HZSM-5 catalysts. ( <i>Reaction conditions: 500 °C under atmospheric pressure, WHSV= 5 h<sup>-1</sup>, and TOS = 3 h</i> )	53
A1	Chromatogram of PFAD analysed by a GC/FID (Agilent GC 6890).	58
B1	Effect of Zn and Ga loading on HZSM-5 zeolites on the PFAD conversion, and product yield. ( <i>Reaction conditions: 500 °C under atmospheric pressure, and WHSV= 5 h<sup>-1</sup></i> )	59
C1	Effect of SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio of HZSM-5 zeolites on the PFAD conversion, and product yield. ( <i>Reaction conditions: 500 °C under atmospheric pressure, and WHSV= 5 h<sup>-1</sup></i> )	60
C2	Effect of Zn loading on HZSM-5 zeolite on the PFAD conversion, and product yield. ( <i>Reaction conditions: 500 °C under atmospheric pressure, and WHSV= 5 h<sup>-1</sup></i> )	61
C3	Effect of Ga loading on HZSM-5 zeolite on the PFAD conversion, and product yield. ( <i>Reaction conditions: 500 °C under atmospheric pressure, and WHSV= 5 h<sup>-1</sup></i> )	59