

**CATALYTIC CRACKING/ISOMERIZATION OF HYDROGENATED  
BIODIESEL FOR PRODUCING BIOJET: CATALYST FORMULATION**

Kamonchanok Jariyasin

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 28369 555

580085

**Thesis Title:** Catalytic Cracking/Isomerization of Hydrogenated Biodiesel  
for Producing Biojet: Catalyst Formulation  
**By:** Kamonchanok Jariyasin  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut  
Asst. Prof. Thanakorn Wasanapiarnpong

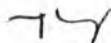
---

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)

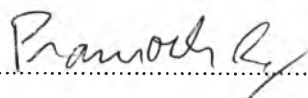
**Thesis Committee:**



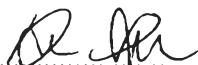
.....  
(Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut)



.....  
(Asst. Prof. Thanakorn Wasanapiarnpong)



.....  
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)



.....  
(Dr. Prem Kaewkunsri)

## ABSTRACT

5673008063: Petroleum Technology Program  
Kamonchanok Jariyasin: Catalytic Cracking/Isomerization of  
Hydrogenated Biodiesel for Producing Biojet: Catalyst Formulation.  
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut, and Asst. Prof.  
Thanakorn Wasanapiarnpong 75 pp.

Keywords: Biojet fuel/ Pt/HY/ Pseudo boehmite/ Formulation

The formulation of Pt/HY catalyst which improves mechanical strength to avoid pressure drop in the reactor, by incorporating pseudo boehmite binder for the production of biojet fuel from hydrogenated biodiesel was investigated. The formulation was performed by varying the pseudo boehmite composition (20, 40, 60, and 80 wt%) and type of acids in peptization (acetic acid and nitric acid). The mixture was extruded to a cylindrical form. After the formulation, 0.1 wt% of platinum was loaded onto the extruded HY zeolite by ion-exchange. In addition, the catalysts were characterized by several techniques including X-ray diffractometer (XRD), Brunauer-Emmett-Tellet (BET) method, temperature programmed reduction (TPR), and temperature programmed desorption (TPD) of isopropylamine. The results showed that the extruded HY zeolite added with pseudo boehmite certainly had a higher mechanical strength compared to the one without binder. It was found that the catalyst formulation modified the hydrogenation-to-acidity ratios, resulting in a higher selectivity towards hydrocarbon in gasoline range. All of the extruded catalysts gave high isomerized paraffins as a result of hydrocracking and hydroisomerization over Pt/HY catalysts. The use of nitric acid in peptization step resulted in a higher mechanical strength as compared to those obtained with acetic acid. Among the formulated Pt/HY catalysts, the one with 60 wt% pseudo boehmite formulated using nitric acid exhibited the highest yield of jet fuel (30.29 %). The optimum reaction condition to maximize the jet fuel was found at 310 °C, 500 psig, LHSV of 2.5 h<sup>-1</sup>, and H<sub>2</sub>/feed ratio of 30.

## บทคัดย่อ

กมลชนก จาริยะศิลป์ : ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกพันธะและการเปลี่ยนแปลงไอโซเมอร์ของไฮโดรจีเนตเต็ดไบโอดีเซลสำหรับผลิตน้ำมันเจ็ท: การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking/Isomerization of Hydrogenated Biodiesel for Producing Biojet: Catalyst Formulation)  
 อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริพร จงผาคิวุฒิ และ ผศ. ดร. ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ 75 หน้า

ในงานวิจัยนี้ได้การศึกษาการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาของ Pt บนตัวรองรับซีโอไลต์ เพื่อใช้ในการผลิตน้ำมันเจ็ทที่มาจากพลังงานหมุนเวียนจากน้ำมันไฮโดรจีเนตเต็ดไบโอดีเซล โดยมีการเติม pseudo boehmite ซึ่งช่วยในการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่แตกต่างกัน (ร้อยละ 20, 40, 60, และ 80 โดยน้ำหนัก) และใช้กรดในการขึ้นรูป 2 ชนิดคือ กรดไนตริกและกรดอะซิติก การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเตรียมโดยการรีดอัด จนออกมาเป็นรูปทรงกระบอก หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขึ้นรูปแล้วจะถูกเติมโลหะ Pt ปริมาตรร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักโดยวิธีการแลกเปลี่ยนประจุ จากนั้นทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคทางกายภาพและทดสอบความแข็งแรงเชิงกล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจะถูกนำมาทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งชนิดไหลต่อเนื่อง ในสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันเจ็ท จากการทดลองภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดงให้เห็นว่า การเติมสารที่ช่วยในการขึ้นรูปลงในตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรงมากขึ้น แต่จะส่งผลกระทบต่อสัดส่วนระหว่างปฏิกิริยาการไฮโดรจีเนชันและความเป็นกรด เป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเจาะจงในการเกิดน้ำมันแก๊สโซลีนสูงขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่กิ่ง ซึ่งเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาแตกพันธะและการกระจายตัวที่มีประสิทธิภาพของโลหะ Pt บนตัวรองรับซีโอไลต์ นอกจากนี้กรดไนตริกมีความเหมาะสมมากกว่ากรดอะซิติกในการขึ้นรูปซีโอไลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วน pseudo boehmite ร้อยละ 60 และใช้กรดไนตริกในการขึ้นรูปจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนในช่วงน้ำมันเจ็ทร้อยละ 30.29 สภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้ได้น้ำมันเจ็ทสูงสุดคือ อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส ความดัน 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการไหลเชิงสเปซ 2.5 ต่อชั่วโมง และอัตราส่วนโมลไฮโดรเจนต่อโมลสารตั้งต้นเท่ากับ 30

## ACKNOWLEDGEMENTS

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

I wish 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 also like to thank my co-advisor, Asst. Prof. Thanakorn Wasanapiarnpong, for the supports, suggestions, and discussion through this research work.

I would like to thank Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Prem Kaewkunsri for kindly serving as my thesis committee. Their suggestions are certainly important and helpful for completion of this thesis.

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

This thesis work was partially supported by the Petroleum and Petrochemical College (PPC); Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology; and PTT Public Company Limited, Thailand. Therefore, I would like to acknowledge them for their supported.

A lot of thanks to all of friends, brothers, and sisters at PPC especially, Mr. Sikarin Tamiyakul, Ms. Tepin Hengsawad, and friends in rooms 611, 612 and 614, 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, 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

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	x
List of Figures	xi

### CHAPTER

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>II</b>	<b>LITERATURE REVIEW</b>	3
	2.1 Biojet Fuel	3
	2.2 Raw Materials in Hydrotreated Renewable Jet Production	4
	2.3 Biojet Fuel Production	8
	2.3.1 Reaction for Biojet Fuel Production	8
	2.3.2 Catalyst for Biojet Production	15
	2.4 Formulation of Catalyst	23
	2.4.1 Binder	23
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	26
	3.1 Materials	26
	3.1.1 Feedstocks	26
	3.1.2 Catalyst Supports and Metal Precursors	26
	3.1.3 Binder and Binder Solution	26
	3.1.4 Standard Chemicals and Others	26
	3.1.5 Gases	26
	3.2 Equipment	27

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.3 Methodology	28
3.3.1 HY Catalyst Formulation	28
3.3.2 Catalyst Treatment with Ammonium Nitrate	28
3.3.3 Pt Loading on HY Extrudate	28
3.3.4 Catalyst Characterization	28
3.3.5 Mechanical Catalyst Characterization	30
3.3.6 Catalytic Activity Testing	32
3.3.7 Product Analysis	35
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>39</b>
4.1 Characterization of Fresh Catalysts	39
4.1.1 Crystalline Phase Determination	39
4.1.2 Brunauer-Emmett-Tellet Method (BET)	40
4.1.3 Temperature Programmed Desorption (TPD) of Isopropylamine	42
4.1.4 Temperature Programmed Desorption (TPD) of Ammonia	44
4.1.4 Temperature Programmed Reduction (TPR)	45
4.2 Mechanical Characterization of Fresh Catalysts	46
4.2.1 Radial Crushing Strength	46
4.2.2 Diameter and Length	48
4.2.3 Bulk Density	48
4.2.4 Attrition Loss	48
4.3 Feed and Standard Analysis	49
4.4 Catalytic Activity Testing	53
4.4.1 Effect of LHSV	53
4.4.2 Effect of Catalyst Formulation	56
4.4.4 Effect of Different Acid Solution	61

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>65</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>66</b>
	<b>APPENDICES</b>	
	<b>Appendix A</b> The Quantitative Calculations of Gas Product	<b>71</b>
	<b>Appendix B</b> Overall Mass Balance of Hydrocracking over Different Extruded Catalysts	<b>72</b>
	<b>Appendix C</b> Physical Properties of Pseudo Boehmite Extrudates with Varied of vol% Glacial Acetic Acid	<b>73</b>
	<b>Appendix D</b> Physical Properties of HY:Pseudo Boehmite Extrudates with 3 vol% of Glacial Acetic Acid	<b>74</b>
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>75</b>



## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Fatty acid composition of jatropha oil	5
2.2	Selected properties of some common fatty acids	5
2.3	Fatty acid composition in vegetable oils	7
2.4	Comparison of some sources of biodiesel	7
2.5	Selectivity of n-octane hydroconversion over different bifunctional Pt/HY0.9 catalysts	20
3.1	The reaction condition for hydrocracking of hydrogenated biodiesel derived from jatropha oil	34
3.2	The chromatographic temperature program for liquid product analysis	35
3.3	The chromatographic temperature program for gas-phase product analysis	37
4.1	Physical characteristics of prepared catalysts	41
4.2	Acidity of the prepared catalysts from TPD of isopropylamine	43
4.3	Total acidity of the prepared catalysts from TPD of ammonia	44
4.4	Mechanical properties of extrudates with different composition of HY zeolite and pseudo boehmite ratios	48
4.5	Retention times of standard chemicals and standard gas mixture analyzed by a GC/FID (Agilent GC 7890A and Shimadzu GC-17A, respectively)	51
4.6	Liquid and gas product yield of different catalysts, and jet A-1 yield	60
4.7	Physical characteristics of 40Pt/HY(E) catalysts with different acid solution	63
4.8	The total acidity and Brønsted acid of 40Pt/HY(E) catalysts with different acid solution	63

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Effect of reaction temperature on iso-to-normal paraffin ratio in products obtained from hydrocracking of n-decane over strongly acidic catalyst.	14
2.2	Effect of reaction temperature on isomerization and hydrocracking of n-tri-decane over a Pt/CaY zeolite catalyst.	15
2.3	Schematic illustration of the dependence of hydroisomerization and hydrocracking activity on the interaction between the metal and the acidic components.	17
2.4	Bifunctional reaction mechanism of hydroconversion.	18
2.5	Molar distribution in the cracked products during <i>n</i> -	
2.6	hexadecane isomerization at 350°C and 103 bar. Selectivity of jet range (C8-C16) alkanes, aromatic hydrocarbons and cycloalkanes.	19
2.7	Structure of pseudo boehmite.	24
2.8	Structures of shaped catalysts.	25
3.1	Picture of samples illustrate diameter and length.	30
3.2	Picture of bulk density testing equipment.	31
3.3	Picture of attrition lost testing equipment.	32
3.4	Picture of single pellet radial crushing strength testing.	33
3.5	Schematic of the reactor system.	34
4.1	XRD patterns of HY:Pseudo boehmite (60:40) and parent HY zeolite.	40
4.2	XRD patterns of calcined pseudo boehmite.	40
4.3	Schematic of the reactor system	42

FIGURE		PAGE
4.4	XRD patterns of HY:Pseudo boehmite (60:40) and parent HY zeolite.	43
4.5	XRD patterns of calcined pseudo boehmite.	45
4.6	Temperature programmed reduction (TPR) profiles of (a) Pt/HY:pseudo boehmite(100:0), (b) Pt/HY:pseudo boehmite (80:20), (c) Pt/HY:pseudo boehmite (60:40), (d) Pt/HY:pseudo boehmite (40:60), (e) Pt/HY:pseudo boehmite(20:80), and (f) Pt/HY:pseudo boehmite (0:100).	46
4.7	Radial crushing strength of extruded parent pseudo boehmite with varying percentages of glacial acetic.	47
4.8	Radial crushing strength of extruded HY:Pseudo boehmite with 3% glacial acetic acid.	48
4.9	Chromatogram of various <i>n</i> -paraffin feedstocks in the HBD range analyzed by a GC/FID.	49
4.10	Chromatograms of standard chemicals including <i>n</i> -pentane ( <i>n</i> -C <sub>5</sub> ), <i>n</i> -hexane ( <i>n</i> -C <sub>6</sub> ), <i>n</i> -heptane ( <i>n</i> -C <sub>7</sub> ), <i>n</i> -octane ( <i>n</i> -C <sub>8</sub> ), <i>n</i> -nonane ( <i>n</i> -C <sub>9</sub> ), <i>n</i> -decane( <i>n</i> -C <sub>10</sub> ), <i>n</i> -dodecane ( <i>n</i> -C <sub>12</sub> ), <i>n</i> -pentadecane ( <i>n</i> -C <sub>15</sub> ), <i>n</i> -hexadecane ( <i>n</i> -C <sub>16</sub> ), <i>n</i> -heptadecane ( <i>n</i> -C <sub>17</sub> ), <i>n</i> -octadecane ( <i>n</i> -C <sub>18</sub> ) analyzed by a GC/FID.	50
4.11	Chromatogram of the standard gases, (a) methane, ethane, propane and butane, (b) pentane, hexane, heptane, octane and nonane.	50
4.12	Typical chromatogram of (a) liquid products and (b) gas products over Pt/HY (Si/Al ratio of 100) operated at operating conditions: 310 °C, 500 psig, LHSV of 1.0 h <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30, and TOS of 6 h.	52

FIGURE		PAGE
4.13	Product distribution of jet A-1 in term of yield.	53
4.14	Product selectivity and conversion of hydrocracking of hydrogenated biodiesel (HBD) feedstock over extruded Pt/HY (HY:pseudo boehmite 60:40) with varying LSHV from 1 to 3 h <sup>-1</sup> operating condition: 310 °C, 500 psig, H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30.	55
4.15	Product yield of hydrogenated biodiesel (HBD) feeds tock over extruded Pt/HY:pseudo boehmite 60:40 with varying LSHV from 1 to 3 h <sup>-1</sup> operating condition: 310 °C, 500 psig, H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30.	55
4.16	Product distribution in liquid and gas products in term of product yield obtained over (a) Pt/HY : Pseudo boehmite (80:20), (b) Pt/HY : Pseudo boehmite (60:40), (c) Pt/HY:Pseudo boehmite (40:60), (d) Pt/HY:Pseudo boehmite (20:80) (Reaction condition: 310 °C, 500 psig, and H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30.	56
4.17	Product distribution obtained over different extruded catalysts compared with Pt/HY (Reaction condition: 310 °C, 500 psig, and H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30).	59
4.18	Product distribution obtained over 40Pt/HY(E) catalysts with different acid solution (Reaction condition: 310 °C, 500 psig, and H <sub>2</sub> /feed molar ratio of 30).	61
4.19	Radial crushing strength of extruded catalysts with different acid solution.	62