DEEP HYDROGENATION OF TETRALIN OVER Pt/Pd CATALYSTS: INFLUENCE OF FLUORINE AND CATALYST PREPARATION

Siridao Techapermphol

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
2006

ISBN 974-9937-76-7

Thesis Title:	Deep Hydrogenation of Tetralin over Pt/Pd Catalysts: Influence of Fluorine and Catalyst Preparation
By:	Siridao Techapermphol
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Dr. Siriporn Jongpatiwut
	Prof. Daniel E. Resasco
	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Prof. Somchai Osuwan

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

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

J. Sirip .....

(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

Daniel Resasco .....

(Prof. Daniel E. Resasco)

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Risksomboon)

.....

(Prof. Somchai Osuwan)

.....

(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

.....

(Assoc. Prof. Visanu Meeyoo)

490375

ABSTRACT

4771024063: Petrochemical Technology Program
Siridao Techapermphol: Deep Hydrogenation of Tetralin over Pt/Pd Catalysts: Influence of Fluorine and Catalyst Preparation.
Thesis Advisors: Dr. Siriporn Jongpatiwut, Prof. Daniel E. Resasco, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, and Prof. Somchai Osuwan
50 pp. ISBN 974-9937-76-7
Keywords: Deep hydrogenation/ Pt-Pd on Al_2O_3/ Tetralin/ Fluorine

The removal of poly-aromatics from diesel fuel has stimulated intense research because of increased stringent environmental legislation. Deep hydrogenation can greatly enhance the quality of diesel fuel. Platinum and palladium catalysts are well known as noble metals widely used in the hydrogenation reaction at low temperatures. The condition in catalyst preparation, such as calcination temperature and the order of impregnation between metal and F-promoter has an effect on the activity and properties of the catalyst. The purpose of this work was to investigate the influence of catalyst preparation on deep hydrogenation of tetralin over Pt/Pd catalysts. A series of mono- and bi-metallic catalysts (with and without F-promoter) was prepared by incipient wetness impregnation and calcined at different temperatures (250, 300 and 350°C). The hydrogenation reaction was carried out at 275°C with a total pressure of 300 psig. The results showed that the activity of tetralin hydrogenation decreased in the order of Pt > Pd > PtPd. The addition of F increased the activity for Pd/Al_2O_3 and $PtPd/Al_2O_3$ but decreased the activity for Pt/Al_2O_3. For the order of impregnation, the catalyst prepared by adding metal before F gave a better catalytic activity than the ones prepared by adding F before metal. The suitable calcination temperature for unpromoted catalysts, F-promoted Pd, and F-promoted PtPd catalysts was 350°C while the suitable calcination temperature for F-promoted Pt catalyst was 300°C. Moreover, TPR and TEM results indicated the possibility of alloy formation over bimetallic Pt-Pd catalyst.

บทคัดย่อ

สิริดาว เตชะเพิ่มผล : ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเตตระลินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและพัลลาเดียมบนอลูมินา: อิทธิพลของฟลูออรีนและการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Deep Hydrogenation of Tetralin over Pt/Pd Catalysts: Influence of Fluorine and Catalyst Preparation) อาจารย์ที่ปรึกษา: ดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ ศ.ดร. แดเนียล อี รีซัสโก รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ 50 หน้า ISBN 974-9937-76-7

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบอะโรมาติกในเชื้อเพลิงดีเซลได้รับความสนใจมากขึ้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของกฎหมายสิ่งแวดล้อม และการลดสารประกอบอะโรมาติกในเชื้อเพลิงดีเซลสามารถเพิ่มค่าซีเทนซึ่งแสดงถึงคุณภาพของเชื้อเพลิงดีเซล ส่งผลให้มีมูลค่าเพิ่มขึ้นและส่งผลดีต่อสิ่งแวดล้อม ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Platinum) และพัลลาเดียม (Palladium) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในสภาวะการทดลองที่อุณหภูมิต่ำ (< 300°C) งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของฟลูออรีนและการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีฝังตัวแบบเปียก (Incipient Wetness Impregnation, IWI) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทำการเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้เผาตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 250, 300 และ 350 องศาเซลเซียสและอันดับการเติมฟลูออรีนกับตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ใช้เตตระลินเป็นตัวแทนของสารประกอบโมโนอะโรมาติกทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมได้ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมและตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ (Bi-metallic) และให้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้เผาตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมในสภาวะที่มีฟลูออรีนให้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากกว่าในสภาวะที่ไม่มีฟลูออรีนทั้งในสภาวะตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเดี่ยวและแบบโลหะคู่ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในสภาวะที่ไม่มีฟลูออรีนให้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากกว่าในสภาวะที่มีฟลูออรีน และอันดับการเติมฟลูออรีนมีผลต่อการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งการเติมฟลูออรีนก่อนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการรวมตัวกันของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้การเกิดผลิตภัณฑ์ลดลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ และอุณหภูมิที่ใช้เผาตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดโดยอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมคือ 350°C ทั้งสองชนิด สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 300°C

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very memorable and valuable experience as well as a lot of knowledge to the author. It would not have been succeeded without the assistance of a number of individuals including organizations. The author would like to thank all of them for making this work succeed.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium), The Thailand Research Fund, and Research Unit of Ratchadapiseksompote Endowment, Chulalongkorn University.

I am also deeply indebted to my advisor, Dr. Siriporn Jongpatiwut, for her support, suggestion, kindness and infinite supervisions. I would like to express sincere appreciation to my co-advisors, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Somchai Osuwan, and Prof. Daniel E. Resasco for their useful guidances, intensive suggestions, and vital helps throughout this research work. In addition, I would like to acknowledge Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Assoc. Prof. Visanu Meeyoo for serving on my thesis committee and for their comments.

I would like to give a special thank to Asst. Prof. Thoranin Chairuangsri, The Deputy Head, Department of Industrial Chemistry Faculty of Science at Chiang Mai University, who gives me the knowledge in Transmission Electron Microscope (TEM) and gives the suggestion and guidance in TEM analysis. And I also would like to thank Dr. Suparin Chaiklangmuang, Department of Industrial Chemistry Faculty of Science at Chiang Mai University, for the accommodation at Chiang Mai University.

Special thanks go to all PPC Ph.D. students for their friendly assistances, cheerfulnesses, creative suggestions, and encouragements. Especially, Ms. Siraprapha Dokjampa, a Ph. D. student who acted as my supervisor for this work, for her excellent suggestions and encouragements as well as making this research to be a fun filled activity. The author had the most enjoyable time working with all of them.

I also wish to give sincere thanks to all of my friends and staff of the Petroleum and Petrochemical College for giving the permission to freely use the research facilities.

I would like to extend special thanks to PPC's staff for their contributions, particularly C. P. O. Poon Arjpru for all electronic works and Mr. Sanit Prinakorn for repairing the glassware.

Finally, I would like to express deep appreciation to my parents, my sister, and my brother, who play the greatest role in my success, for their endless support and love throughout the two year study period.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vii
List of Tables		ix
List of Figures		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	4
	2.1 Overview of Diesel Fuel	4
	2.2 Hydrogenation of Aromatic Compounds	9
III	**EXPERIMENTAL**	18
	3.1 Catalyst Preparation	18
	3.2 Catalyst Characterization	18
	3.2.1 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	19
	3.2.2 Temperature Programmed Reduction (TPR)	19
	3.2.3 Hydrogen Chemisorption	20
	3.2.4 Transmission Electron Microscopy (TEM)	21
	3.3 Catalytic Activity Testing	21

CHAPTER PAGE

IV **RESULTS AND DISCUSSION** 23

4.1 Catalyst Preparation 23

4.2 Catalyst Characterization 24

4.2.1 Thermal Gravimetric Analysis (TGA) 24

4.2.2 Temperature Programmed Reduction (TPR) 26

4.2.3 Hydrogen Chemisorption 33

4.2.4 Transmission Electron Microscopy (TEM) 34

4.3 Catalytic Activity 36

V **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** 45

5.1 Conclusions 45

5.2 Recommendations for the Future Work 45

REFERENCES 46

CURRICULUM VITAE 50

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Aromatic compounds in Kuwait Atmospheric Gas Oil	8
2.2	Properties of hydrotreated and unhydrotreated Gas Oils (First-Stage Hydrotreating)	9
4.1	List of prepared catalysts	23
4.2	List of metal dispersion (H/M) of Pt, Pd, and PtPd with and without F-promoter	34
4.3	List of conversions of Pt, Pd, and PtPd with and without F-promoter	39

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	The sequential hydrogenation reaction of naphthalene	2
2.1	Ring-structures of representative polycyclic aromatic compounds in diesel fuels	10
2.2	Aromatic saturation of multi-ring aromatics followed by selective ring opening provides density and cetane number benefits	11
3.1	Schematic flow diagram of temperature programmed reduction	19
3.2	Schematic flow diagram of hydrogen chemisorption	20
3.3	Experimental apparatus for hydrogenation reaction	22
4.1	TGA profile of Pt/Al_2O_3 as a function of temperature	25
4.2	TGA profile of Pd/Al_2O_3 as a function of temperature	25
4.3	TGA profile of $PtPd/Al_2O_3$ as a function of temperature	26
4.4	TPR profiles of Pt/Al_2O_3 with different calcination temperatures	27
4.5	TPR profiles of F-Pt/Al_2O_3 with different calcination temperatures	28
4.6	TPR profiles of Pt-F/Al_2O_3 with different calcination temperatures	28
4.7	TPR profiles of Pd/Al_2O_3 with different calcination temperatures	29
4.8	TPR profiles of F-Pd/Al_2O_3 with different calcination temperatures	30
4.9	TPR profiles of Pd-F/Al_2O_3 with different calcination temperatures	30
4.10	TPR profiles of $PtPd/Al_2O_3$ with different calcination temperatures	32

FIGURE **PAGE**

4.11	TPR profiles of PtPd-F/Al_2O_3 with different calcination temperatures	32
4.12	TPR profiles of F-PtPd/Al_2O_3 with different calcination temperatures	33
4.13	TEM images of (a) PtPd/Al_2O_3 (150,000x) and (b) F-PtPd/Al_2O_3 (200,000x) at 250°C calcination temperature	35
4.14	TEM-EDX spectra of (a) PtPd/Al_2O_3 and (b) F-PtPd/Al_2O_3 at 250°C calcination temperature	36
4.15	The overview of metal dispersion and conversion among catalysts	38
4.16	Conversion of tetralin as a function of time on stream (TOS) over Pt/Al_2O_3. Reaction condition: 300 psig, 275°C, H_2/HC=25	40
4.17	Conversion of tetralin as a function of time on stream (TOS) over Pd/Al_2O_3. Reaction condition: 300 psig, 275°C, H_2/HC=25	40
4.18	Conversion of tetralin as a function of time on stream (TOS) over PtPd/Al_2O_3. Reaction condition: 300 psig, 275°C, H_2/HC=25	41
4.19	Conversion of tetralin as a function of time on stream (TOS) over F-Pt/Al_2O_3. Reaction condition: 300 psig, 275°C, H_2/HC=25	42
4.20	Conversion of tetralin as a function of time on stream (TOS) over Pt-F/Al_2O_3. Reaction condition: 300 psig, 275°C, H_2/HC=25	42
4.21	Conversion of tetralin as a function of time on stream (TOS) over F-Pd/Al_2O_3. Reaction condition: 300 psig, 275°C, H_2/HC=25	43

FIGURE **PAGE**

4.22 Conversion of tetralin as a function of time on stream (TOS) over Pd-F/Al_2O_3. Reaction condition: 300 psig, 275°C, H_2/HC=25 43

4.23 Conversion of tetralin as a function of time on stream (TOS) over F-PtPd/Al_2O_3. Reaction condition: 300 psig, 275°C, H_2/HC=25 44

4.24 Conversion of tetralin as a function of time on stream (TOS) over PtPd-F/Al_2O_3. Reaction condition: 300 psig, 275°C, H_2/HC=25 44