

Abstract

Project Code: TRG5780160

Project Title: Nanomaterials for Renewable Fuel. Part II – Lepidocrocite Titanates with Aliovalent Substitutions as Precursors for Nanostructured Materials in the Catalytic Conversion of Fatty Acids into Diesel Fuel

Investigator: Tosapol Maluangnont, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)

E-mail Address: tosapol.ma@kmitl.ac.th

Project Period: June 2014, 2nd – June 2016, 1st

Several compositions of lepidocrocite titanate with aliovalent substitution of M^n (n not equal to 4) for Ti^{IV} have been prepared, including $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ($M = Zn, Cu, Ni, Co, Mg, Cu/Ni$ and Cu/Zn), $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$, $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ and some of the reassembled nanosheets. The base-characters of these materials have been investigated by CO_2 temperature-programmed desorption (CO_2 -TPD), FTIR, and the adsorption of liquid palmitic acid. As an example, $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ has low basicity (0.04 mmol CO_2/g) and is a weakly basic material (CO_2 desorption temperature in the range 50-300 °C). However, the interlayer basic sites are active toward palmitic acid (C-16 acid), leading to the intercalation of potassium palmitate. The conversion of palmitic acid into diesel fuel over these materials was performed either in a continuous fixed-bed flow reactor or in a semi-batch mode. In the continuous mode, yields of 18-35% of C-10 to C-14 hydrocarbons can be achieved at the reaction temperature of 375 °C and the contact time 1,500 gh/mol. In the semibatch mode, the larger yields of liquid hydrocarbons (47-74%) were obtained. The increase of the liquid hydrocarbon yields with the increase in basicity of lepidocrocite titanate is observed in both cases. The overall reaction pathway includes the ketonization of palmitic acid into palmitone followed by its cracking into smaller hydrocarbons, in addition to the direct decarboxylation, decarbonylation, and deacetylation of palmitic acid. The catalytic activity and the product distributions can be further fine-tuned by the aliovalent co-substitution of the metal M^n for Ti^{IV} as demonstrated for KCuNi and KCuZn. So, lepidocrocite titanate could potentially serve as a new type of catalyst for the production of diesel fuel from fatty acids.

Keywords: Lepidocrocite titanate, layered metal oxides, ketonization, deoxygenation, diesel fuel

บทคัดย่อ

หมายเลขโครงการ: TRG5780160

ชื่อโครงการ: วัสดุนาโนสำหรับเชื้อเพลิงทดแทน ตอนที่ 2 เลฟิโดโครไซต์ที่ถูกแทนที่แบบอะลิโอวาเลนซ์ และวัสดุนาโนแบบอื่น เพื่อการเปลี่ยนกรดไขมันเป็นเชื้อเพลิงดีเซล

ผู้วิจัย: ทศพล เมลืองนนท์ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

อีเมลล์: tosapol.ma@kmitl.ac.th

ระยะเวลาดำเนินการวิจัย: 2 มิถุนายน 2557 – 1 มิถุนายน 2559

ได้เตรียมเลฟิโดโครไซต์ไททาเนทหลายองค์ประกอบซึ่ง Ti^{IV} ถูกแทนที่แบบอะลิโอวาเลนซ์ด้วย M^n (n ไม่เท่ากับ 4) รวมถึง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ($M = Zn, Cu, Ni, Co, Mg, Cu/Ni$ และ Cu/Zn), $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$, $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ และนาโนซีทที่ประกอบขึ้นใหม่ ลักษณะความเป็นเบสของวัสดุเหล่านี้ได้ถูกศึกษาด้วยการโปรแกรมอุณหภูมิ เพื่อทดสอบการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 -TPD), ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) และการดูดซับกรดปาล์มมิติกที่เป็นของเหลว ตัวอย่างเช่น $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ มีความเป็นเบสต่ำ ($0.04 \text{ mmol } CO_2/g$) และเป็นวัสดุที่เป็นเบสอ่อน (อุณหภูมิการคายซับ CO_2 อยู่ในช่วง $50-300^\circ C$) อย่างไรก็ตาม ตำแหน่งเบสที่อยู่ระหว่างชั้นมีความว่องไวต่อกรดปาล์มมิติก (กรดที่มีคาร์บอน 16 อะตอม) และทำให้เกิดการอินเทอร์คาเลชันของโพแทสเซียมปาล์มมิตเตต ได้ทดสอบการเปลี่ยนของกรดปาล์มมิติกไปเป็นเชื้อเพลิงดีเซลบนวัสดุเหล่านี้ ทั้งในระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งไหลต่อเนื่อง และแบบเคมีแบบผลัดของไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่ C-10 ถึง C-14 คือร้อยละ 18-35 ในระบบแบบเบดนิ่งไหลต่อเนื่องที่อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา $375^\circ C$ และเวลาสัมผัส $1,500 \text{ gh/mol}$ ผลได้ของไฮโดรคาร์บอนที่เป็นของเหลวในระบบเคมีแบบนั้นมากขึ้นอีก (เป็นร้อยละ 47-74) ผลได้ของไฮโดรคาร์บอนที่เป็นของเหลวเพิ่มขึ้นเมื่อค่าความเป็นเบสของเลฟิโดโครไซต์ไททาเนทเพิ่มขึ้นทั้งสองกรณี เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมประกอบด้วยการเกิดคีโตโนเซชันจากกรดปาล์มมิติก (ไปเป็นปาล์มมิโดน) ตามด้วยการแตกย่อยเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กลง รวมถึงปฏิกิริยาการจัดหมู่คาร์บอกซิล, หมู่คาร์บอนิล, และหมู่อะเซทิลโดยตรงจากกรดปาล์มมิติก สามารถปรับแต่งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์โดยการแทนที่ Ti^{IV} แบบอะลิโอวาเลนซ์ด้วย M^n ดังที่ได้สาธิตด้วย $KCuNi$ และ $KCuZn$ เลฟิโดโครไซต์ไททาเนทมีศักยภาพที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ในการผลิตเชื้อเพลิงดีเซลจากกรดไขมัน

คำสำคัญ: เลฟิโดโครไซต์ไททาเนท, โลหะออกไซด์ที่เป็นชั้น, คีโตโนเซชัน, ดิโอออกซิจีเนชัน, เชื้อเพลิงดีเซล