

**CATALYTIC DEHYDRATION OF BIO-ETHANOL TO HYDROCARBONS:
OXIDES OF P, Sb, AND Bi**

Jaturapat Kittikarnchanaporn

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
2014

i 28370685


Thesis Title: Catalytic Dehydration of Bio-Ethanol to Hydrocarbon:
Oxides of P, Sb. and Bi
By: Jaturapat Kittikarnchanaporn
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

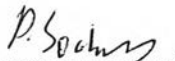
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka)


.....
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)


.....
(Asst. Prof. Pat Sooksanen)

ABSTRACT

5571004063: Petrochemical Technology Program
Jaturapat Kittikarnchanaporn: Catalytic Dehydration of Bio-Ethanol
to Hydrocarbons: Oxides of P, Sb, and Bi.
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 127 pp.
Keywords: Bio-ethanol/ Ethanol Dehydration/ Aromatization/Acidic Oxides/
Zeolite/ HZSM-11/

HZSM-5 has been known as a potential catalyst for the dehydration of ethanol to gasoline (ETG) because of its acid property and shape selectivity. Moreover, HZSM-5 had been used as the support of phosphorus oxide, antimony oxide, and bismuth oxide for ethanol dehydration, which resulted mainly in the production of oil in the gasoline range. It can be noticed that the moderate pore size of HZSM-5 limits the production of heavier oils in the kerosene and gas oil ranges. Therefore, in this work, the large pore size zeolites, HY and HBeta, were expected to produce larger hydrocarbon molecules. Then, bio-ethanol dehydration using HY and HBeta doped with P-, Sb-, and Bi- oxides was investigated, aiming to improve the production of valuable and distillate-range products. Moreover, channel structure is one of parameters that can affect to the product distribution. HZSM-11, which has straight pore channel structure, was investigated in order to compare with a zigzag channel structure of HZSM-5 in ethanol dehydration. As a result, large petroleum cuts tend to be produced by HY, and HBeta; but the contents were also limited by some factors such as channel structure, cage size, and contact time. Moderate pore size zeolite (HZSM-5) tends to have the highest activity by giving a large content of oil, C9 and C10+ aromatics. P-, Sb-, and Bi- oxide supported HZSM-5, HBeta, and HY helped to yield more kerosene and gas oil with the decrease in gasoline, related to the increase of C10+ aromatic products. In addition, HZSM-11 showed the less activity than HZSM-5 by producing the lower oil contents. The use of P-, Sb-, and Bi- oxide modified HZSM-11 did not improve oil yields significantly; on the other hand, C6-C8 were increased in conjunction with the decreases in C9 and C10+ aromatics products.

บทคัดย่อ

จตุรภัทร กิตติกาญจนานพร : ปฏิริยาไฮเดรชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาของเอทานอลชีวภาพเป็นไฮโดรคาร์บอน ผลของฟอสฟอรัสออกไซด์ แอนติโมนีออกไซด์ และบิสมัทออกไซด์ (Catalytic Dehydration of Bio-Ethanol to Hydrocarbons: Oxides of P, Sb, and Bi)
 อ. ที่ปริกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 127 หน้า

เอชซีเอสเอ็มไฟว์เป็นที่รู้จักกันว่าเป็นตัวเร่งปฏิริยาที่มีศักยภาพสำหรับปฏิริยาไฮเดรชันของเอทานอลไปเป็นน้ำมันเบนซิน เพราะว่าสมบัติความเป็นกรด และสมบัติการเลือกสรรโดยรูปร่าง เอชซีเอสเอ็มไฟว์ยังถูกใช้เป็นตัวรองรับสำหรับฟอสฟอรัสออกไซด์ แอนติโมนีออกไซด์ และบิสมัทออกไซด์ ซึ่งให้ผลในการผลิตน้ำมันเบนซิน และสารประกอบอะโรมาติกที่มีคาร์บอน 10 โมเลกุลขึ้นไป เป็นที่สังเกตว่าขนาดของรูพรุนของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่เป็นขนาดกลางจะเป็นตัวจำกัดการผลิตน้ำมันที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้นจำพวกน้ำมันก๊าด และน้ำมันดีเซล ในงานวิจัยนี้จึงมีการศึกษาซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ คือ เอชเบต้า และ เอชวาย โดยคาดหวังว่าจะสามารถผลิตสารที่มีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่กว่าที่ผลิตได้โดยเอชซีเอสเอ็มไฟว์ นอกจากนี้ การศึกษาผลซีโอไลต์ที่ปรับปรุงคุณสมบัติโดยฟอสฟอรัสออกไซด์ แอนติโมนีออกไซด์ และบิสมัทออกไซด์ ที่มีต่อช่วงของน้ำมัน และผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าในน้ำมัน นอกจากนี้ผลของโครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ยังเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อชนิดของผลิตภัณฑ์ จึงได้มีการศึกษาผลของการใช้ เอชซีเอสเอ็มอีเลฟเวน ซึ่งมีโครงสร้างรูพรุนแบบตรง เปรียบเทียบกับ เอชซีเอสเอ็มไฟว์ ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบซิกแซก ในปฏิริยาไฮเดรชันของเอทานอลชีวภาพนี้ ผลการศึกษาพบว่า น้ำมันที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่สามารถผลิตได้เมื่อใช้เอชวายและเอชเบต้าเป็นตัวเร่งปฏิริยา แต่ปริมาณที่ผลิตได้ไม่สูงนัก เพราะการผลิตน้ำมันนั้นยังมีปัจจัยอื่นๆเข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น โครงสร้างของรูพรุน ขนาดของช่องว่างภายใน และ ระยะเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในตัวเร่งปฏิริยา เป็นต้น เอชซีเอสเอ็มไฟว์ซึ่งมีขนาดรูพรุนระดับกลางมีความสามารถที่สูงที่สุดโดยดูจากปริมาณน้ำมัน และปริมาณอะโรมาติกส์ที่มีจำนวนคาร์บอน 9 ตัว และ 10 ตัวขึ้นไป ฟอสฟอรัสออกไซด์ แอนติโมนีออกไซด์ และบิสมัทออกไซด์บนเอชวาย และเอชเบต้าสามารถเพิ่มปริมาณน้ำมันก๊าดและน้ำมันดีเซลได้โดยมีปริมาณน้ำมันเบนซินที่ลดลง ซึ่งสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของปริมาณอะโรมาติกส์ที่มีจำนวนคาร์บอน 10 ตัวขึ้นไป เอชซีเอสเอ็มอีเลฟเวนมีความสามารถในการผลิตน้ำมันที่น้อยกว่าเอชซีเอสเอ็มไฟว์ การเติมออกไซด์ลงไปจะช่วยให้ปริมาณน้ำมันเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่จะทำให้สารไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 6-8 อะตอมนั้นมากขึ้น โดยไปลดสารอะโรมาติกส์ที่มีคาร์บอน 9 ตัว และ 10 ตัวขึ้นไป

ACKNOWLEDGEMENTS

This research work has not been possible to complete without the assistance and supports of following individuals and organizations.

Firstly, I would like to express my gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka who had always cared and paid attention to my research work since the beginning, giving the valuable suggestions, attentive encouragement, beneficial recommendations and all the helpful supports in my research work.

Secondly, I also would like to thank to the thesis committees, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Asst. Prof. Pat Sooksaen for their important suggestions and recommendation in my research work.

Moreover, my appreciation also extends to Saphip Company Limited for providing bio-ethanol used as the feed in this research work.

I am grateful for the scholarship and funding supported by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, the Center of Excellence on Petrochemical, and Materials Technology, and TOP-PPC R&D Collaboration Unit.

Special appreciation is given to all The Petroleum and Petrochemical College's staffs, who kindly helped with the analytical instruments and gave the good suggestion in this research work.

I would like to thank all my friends for their friendly cheerful and their support and help.

Lastly, I would like to take this opportunity to give appreciation to my family for their invaluable support and encouragement at all time.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Utilization of Bio-ethanol	3
2.2 Type of Zeolites	4
2.3 Dehydration of Ethanol to Hydrocarbons	8
2.4 Group 5A Elements and Their Oxides	12
2.5 Activity of Group 5A Elements	14
III EXPERIMENTAL	18
3.1 Materials	18
3.2 Equipment	18
3.3 Chemicals and Solvents	19
3.4 Experimental Procedures	19
3.4.1 Catalyst Preparation	19
3.4.1.1 Synthesis of HZSM-11	19
3.4.1.2 Group 5A Oxide-loaded HZSM-11, HBeta, and HY catalysts	20

CHAPTER	PAGE
3.4.2 Catalyst Characterization	21
3.4.3 Catalytic Reaction	22
3.4.4 Product Analysis	23
IV PRODUCTIONS OF PETROCHEMICALS AND DISTILLATE RANGE OF HYDROCARBONS FROM BIO-ETHANOL DEHYDRATION USING THREE ACID SUPPORTS DOPED WITH OXIDES OF GROUP 5A	25
4.1 Abstracts	25
4.2 Introduction	25
4.3 Experiment	28
4.3.1 Catalyst Preparation	28
4.3.2 Catalyst Characterization	28
4.3.3 Bio-ethanol Dehydration	29
4.4 Results and Discussion	30
4.4.1 Catalyst Characterization	30
4.4.2 Effect of Zeolite type	33
4.4.3 Effect of Phosphorus Oxide Promoter	37
4.4.4 Effect of Antimony Oxide Promoter	42
4.4.5 Effect of Bismuth Promoter	46
4.5 Conclusions	50
4.6 Acknowledgements	51
4.7 References	51
V IMPACTS OF CHANNEL STRUCTURE AND OXIDE PROMOTERS ON PETROCHEMICAL AND FUEL PRODUCTIONS FROM BIO-ETHANOL DEHYDRATION USING HZSM-11 AND HZSM-5 DOPED WITH GROUP 5A - OXIDES	54
5.1 Abstracts	54

CHAPTER	PAGE
5.2 Introduction	54
5.3 Experiment	57
5.3.1 Catalyst Preparation	57
5.3.2 Catalyst Characterization	57
5.3.3 Bio-ethanol Dehydration	58
5.4 Results and Discussion	59
5.4.1 Catalyst Characterization	59
5.4.2 Effect of Zeolite Pore Structure	62
5.4.3 Effect of Phosphorus Oxide Promoter	66
5.4.4 Effect of Antimony Oxide Promoter	71
5.4.5 Effect of Bismuth Promoter	76
5.4.6 Effect of Oxide Species to Product Distributions	80
5.5 Conclusions	82
5.6 Acknowledgements	82
5.7 References	82
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	86
REFERENCES	88
APPENDICES	94
Appendix A Scanning Electron Microscopy Micrographs	94
Appendix B Product Distribution and Product Yield Calculation	98
Appendix C Compositions in Gas Products	103
Appendix D Compositions in Liquid Products	113
Appendix E True Boiling Point Curves	116
Appendix F Xylene Isomer Spectra from GCxGC-MS/TOF	126
CURRICULUM VITAE	127

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Some types of zeolites and their properties	4
2.2	Some properties of group 5A elements	13
2.3	Absorbance of pyridine species adsorbed on Bronsted (py-B) and Lewis acid sites (py-L) at 150 °C	15
2.4	Catalytic activity of HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 29$) zeolite catalyst impregnated with various metals	11
4.1	Nomenclature of catalysts used in the experiments	29
4.3	Physical properties of pure zeolites and group 5A modified-zeolites	30
5.1	Nomenclature of catalysts used in the experiments	58
5.2	Surface area, pore volume, and pore diameter	59

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Commercial ethanol production (dry mill process).	3
2.2	Pore diameter (\AA) and a three-dimensional view of beta zeolites framework.	5
2.3	Pore diameter (\AA) and a three-dimensional view of Y zeolite framework.	6
2.4	Pore diameter (\AA) and a three-dimensional view of ZSM-11 framework.	7
2.5	Pore diameter (\AA) and a three-dimensional view of ZSM-5 framework.	8
2.6	Reaction pathways of ethanol transformation to hydrocarbons.	9
2.7	Mechanism of ethanol dehydration to ethylene.	9
2.8	Eley-Rideal mechanism of dimerization of ethylene.	10
2.9	Acid property of some oxide substances.	13
3.1	Schematic of experimental set-up: 1 = Flow meter, 2 = Pressure gauge, 3 = Syringe pump, 4 = Upper electric furnace, 5 = Lower electric furnace, 6 = U-tube reactor, 7 = Catalytic layer, 8 = Thermocouple, 9 = Temperature programmed controller, 10 = Cooling unit, 11 = Gas chromatograph.	23
4.1	Crystallographic spectra of phosphorus oxide-, antimony oxide-, and bismuth oxide-modified HY(A), HBeta(B), and HZSM-5(C).	31
4.2	XPS spectra of (A) phosphorus oxide-, (B) antimony oxide-, and (C) bismuth oxide-doped catalysts.	32

FIGURE	PAGE
4.3 Product distribution and ethanol conversion from using HZ5, HBeta, and HY catalysts.	34
4.4 Petroleum fractions in oils from using HZ5, HBeta, and HY catalysts.	34
4.5 Composition of extracted oils from using HZ5, HBeta, and HY catalysts.	35
4.6 Ethanol dehydration pathways to hydrocarbons.	36
4.7 (A) BTEX ratios, and (B) gas product distribution (wt%) of pure zeolite.	37
4.8 Product distribution (wt%) using P/HZ5, P/HBeta, and P/HY catalyst.	38
4.9 Spectra of desorbed propylene (A) and desorbed IPA(B) from using HZ5(30) and Sb/HZ5(30) in TPD-IPA test.	38
4.10 Petroleum fractions (wt% in oils) from using P/HZ5, P/HBeta, and P/HY catalysts.	39
4.11 Compositions of extracted oils from using (A) P/HZ5, (B) P/HBeta, and (C) P/HY catalysts.	40
4.12 (A) BTEX ratios, and (B) gas product distribution (wt%) of phosphorus oxide modified zeolite.	41
4.13 Composition of oxygenate compounds (wt%) from using P/HZ5.	41
4.14 Product distribution (wt%) from using Sb/HZ5, Sb/HBeta, and Sb/HY catalysts.	43
4.15 Spectra of desorbed propylene(A) and desorbed IPA(B) from using HZ5(30) and Sb/HZ5(30) in TPD-IPA test.	43
4.16 Petroleum fractions (wt% in oils) from using Sb/HZ5, Sb/HBeta, and Sb/HY catalysts.	44

FIGURE	PAGE
4.17 Composition of extracted oils from using (A) Sb/HZ5, (B) Sb/HBeta, and (C) Sb/HY catalysts.	45
4.18 (A) BTEX ratios, and (B) gas product distribution (wt%) of Sb-oxide modified zeolite.	46
4.19 Product distribution (wt%) from using Bi/HZ5, Bi/HBeta, and Bi/HY zeolite catalysts.	47
4.20 Spectra of desorbed propylene (A) and desorbed IPA(B) from using HZ5(30) and Bi/HZ5(30) in TPD-IPA test.	47
4.21 Petroleum fractions (wt% in oils) from using Bi/HZ5, Bi/HBeta, and Bi/HY catalysts.	48
4.22 Composition of extracted oils from using (A) Bi/HZ5, (B) Bi/HBeta, and (C) Bi/HY catalysts.	49
4.23 (A) BTEX ratios, and (B) gas product distribution (wt%) of p-oxide modified zeolite.	50
5.1 XRD spectra of phosphorus oxide, antimony oxide, and bismuth oxide modified (A) HZSM-11, and (B) HZSM-5.	60
5.2 XPS spectra of (A) phosphorus oxide-, (B) antimony oxide-, and (C) bismuth oxide-doped catalysts.	61
5.3 Pore channel structure of (A) HZSM-5 [010], (B) HZSM-5 [100], (C) HZSM-5 [010], and (D) HZSM-11 [100].	63
5.4 Product distribution and ethanol conversion from using HZ11(75), and HZ5(80) zeolite.	63
5.5 Composition of gas from using (A) HZ11(75), and (B) HZ5(80) as a catalyst.	64
5.6 Petroleum fractions in extracted oils by using HZ5(80), and HZ11(75) catalysts.	65
5.7 Composition of extracted oils by using HZ11(75), and HZ5(80) catalysts.	66

FIGURE	PAGE
5.8 Ratio of BTEX/Aromatics, BTEX/Oil, xylenes/BTEX, and <i>p</i> -xylene/ xylenes by using HZ11(75), and HZ5(80) catalysts.	66
5.9 Product distribution and ethanol conversion from using (A) HZ11(75) and P/HZ11(75), and (B) P/HZ5(80) zeolite.	67
5.10 Composition of gas from using (A) HZ11(75), (B) P/HZ11(75), (C) HZ5(80), and (D) P/HZ5(80) catalysts.	68
5.11 Petroleum fractions in extracted oils from using (A) HZ11(75), (B) P/HZ11(75), (C) HZ5(80), and (D) P/HZ5(80)catalysts.	69
5.12 Composition of extracted oils from using (A) HZ11(75) and P/HZ11(75), (B)HZ5(80), and P/HZ5(80) catalysts.	70
5.13 Effects of phosphorus oxide promoter on C10+ aromatics and oxygenate production.	71
5.14 Product distribution and ethanol conversion from using (A) HZ11(75) and Sb/HZ11(75), and (B) HZ5(80) and Sb/HZ5(80) zeolite.	72
5.15 Compositions of gas from using (A) HZ11(75), (B) Sb/HZ11(75), (C) HZ5(80), and (D) Sb/HZ5(80) catalysts.	73
5.16 Petroleum fractions in extracted oils by using (A) HZ11(75), (B) Sb/HZ11(75), (C) HZ5(80), and (D) Sb/HZ5(80) catalysts.	74
5.17 Product shape selectivity of Sb/zeolites.	74
5.18 Composition of extracted oils from using (A) HZ11(75) and Sb/HZ11(75), (B) HZ5(80), and Sb/HZ5(80) catalysts , (C) ratio of BTEX products.	75
5.19 Product distribution and ethanol conversion from using (A) HZ11(75) and Bi/HZ11(75), and (B) HZ5(80) and Bi/HZ5(80).	76

FIGURE		PAGE
5.20	Composition of gas products from using (A) HZ11(75), (B) Sb/HZ11(75), (C) HZ5(80), and D) Sb/HZ5(80) catalysts.	77
5.21	Petroleum fractions in extracted oils by using A)HZ11(75), B)Bi/HZ11(75), C)HZ5(80), and D)Bi/HZ5(80)catalysts.	78
5.22	Composition of extracted oils from using (A) HZ11(75) and Sb/HZ11(75), (B) HZ5(80), and Sb/HZ5(80) catalysts, and (C) ratio of BTEX products.	79
5.23	Hydride abstraction, dehydrocyclization, and aromatization of an alkene.	81
5.24	An Diels Alders reaction.	81
5.25	Conversion of ethanol to butadiene.	82