

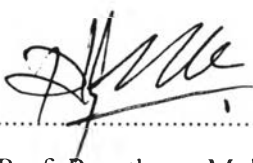
BIO-ETHANOL DEHYDRATION TO LIQUID HYDROCARBONS

Sathit Pasomsub


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
2013

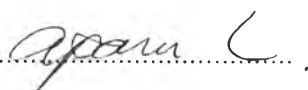
Thesis Title: Bio-ethanol Dehydration to Liquid Hydrocarbons
By: Sathit Pasomsub
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

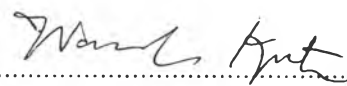
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


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


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


.....
(Asst. Prof. Wanida Koo-amornpattana)

ABSTRACT

5471019063: Petrochemical Technology Program

Sathit Pasomsub: Bio-ethanol Dehydration to Liquid Hydrocarbons.

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 93 pp.

Keywords: Bio-ethanol/ Ethanol Dehydration/ Acidic Oxides/ Aromatization/
Disproportionation / Transalkylation/ Isomerization

Benzene (B), toluene (T), and xylenes (X)) are important raw materials for petrochemical industry. These aromatics are normally produced by the catalytic reforming, pyrolysis gasoline, and coal that require petroleum as the raw material. Nowadays, the catalytic transformation of renewable sources, such as bio-ethanol, is an interesting process for alternatively producing aromatic hydrocarbons. From previous work, 2.0 wt % Ga₂O₃/HZSM-5 relatively produced higher amount of toluene and m-xylene than that of other aromatics. The transformation of these two aromatics to more valuable petrochemicals is a challenge. Consequently, for this research work, the investigation on the catalytic transformation of bio-ethanol to liquid hydrocarbons was divided into two parts; (1) the two consecutive layers of catalysts, and (2) the HZSM-5 catalysts modified with an acidic oxides of group VA elements. For the first part, 2.0 wt % Ga₂O₃/HZSM-5 was packed as the first layer in the reactor, and a catalytic layer of one of these zeolites; H-X, H-Y, or H-Beta was consecutively packed as the second layer, aiming to further convert m-xylene and toluene, produced from the first layer, to more valuable aromatics. It was found that the highest acid density of H-X and the highest acid strength of H-Beta promoted the conversion of light hydrocarbons to C₉ and especially C₁₀+ aromatics. For the second part, a series of P₂O₅, Sb₂O₅, and Bi₂O₅ loaded on HZSM-5 expectedly being able to increase acid strength of the support were also studied on the enhancement of aromatics production. It was found that the moderate acid strength of P₂O₅/HZSM-5 favored the formation of p-xylene, and gave the highest ratio of p-xylene/xylenes, whereas the highest acid strength of Bi₂O₅/HZSM-5 gave the most selective to C₁₀+ aromatics. In addition, the fraction of gasoline range was the main composition in the liquid products, followed by kerosene.

บทคัดย่อ

สาริต ผสมทรัพย์ : ปฏิริยาการคายน้ำของเอทานอลชีวภาพเป็นไฮโดรคาร์บอนเหลว (Bio-ethanol Dehydration to Liquid Hydrocarbons) อ. ที่ปริกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 93 หน้า

เบนซีน โทลูอิน และ ไซลีน เป็นวัตถุดิบที่สำคัญสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งโดยปกติแล้วสารเหล่านี้จะได้อมาจากปฏิริยาอีฟอร์มิ้งโดยใช้ตัวเร่ง จากน้ำมันแกสไฮลีนที่ได้จากกระบวนการแคร็กกิ้ง และถ่านหิน ซึ่งทุกตัวก็ผลิตมาจากปิโตรเลียม ปัจจุบันมีการใช้เอทานอลชีวภาพมาเป็นวัตถุดิบทดแทนในการผลิตสารประกอบอะโรมาติกส์ไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นวิธีที่น่าสนใจ จากผลงานที่ผ่านมาพบว่า แกลเลียมออกไซด์บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ผลิตโทลูอินและเมตา-ไฮลีน ในปริมาณที่สูงเมื่อเทียบกับอะโรมาติกส์ตัวอื่นๆ ดังนั้น การเปลี่ยนอะโรมาติกส์ทั้งสองตัวนี้เป็นสารปิโตรเคมีที่มีมูลค่ามากขึ้น จึงเป็นสิ่งที่ท้าทาย สำหรับงานวิจัยนี้ การศึกษาการเปลี่ยนรูปเอทานอลชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยานั้นถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนที่หนึ่ง การใช้ตัวเร่งปฏิริยาที่มีสองชั้นติดกัน และส่วนที่สอง การใช้เอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่ปรับปรุงด้วยออกไซด์ของธาตุในหมู่ที่ทำที่มีความเป็นกรด สำหรับส่วนที่หนึ่ง แกลเลียมออกไซด์บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์ถูกใช้เป็นเป็นตัวเร่งปฏิริยาชั้นที่หนึ่งและตัวใดตัวหนึ่งของเอชเอ็กซ์ เอชวาย หรือ เอชเบต้า ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิริยาในชั้นที่สอง เพื่อที่จะเปลี่ยนรูปโทลูอินและเมตา-ไฮลีนที่ผลิตจากชั้นที่หนึ่งให้กลายเป็นอะโรมาติกส์ที่มีค่าตัวอื่น จากการทดลองพบว่า เอชเอ็กซ์ซึ่งมีความหนาแน่นของกรดที่มาก และเอชเบต้าซึ่งมีความแข็งแรงของกรดที่มากที่สุด ช่วยสนับสนุนให้เกิดการเปลี่ยนรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวเบาที่ผลิตจากชั้นที่ 1 ให้กลายเป็นสารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 9 ตัว และโดยเฉพาะคาร์บอน 10 ตัวขึ้นไป สำหรับในส่วนที่สอง เป็นการศึกษาผลของฟอสฟอรัสออกไซด์ แอนติโมนีออกไซด์ และบิสมีทออกไซด์ ที่คาดว่าน่าจะ สามารถช่วยเพิ่มความแข็งแรงของกรดให้กับเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ในการผลิตสารประกอบอะโรมาติกส์ไฮโดรคาร์บอน จากการทดลองพบว่า ฟอสฟอรัสออกไซด์บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่มีความแข็งแรงของกรดที่ปานกลางเลือกที่จะผลิตพารา-ไฮลีนในปริมาณสูง และให้อัตราส่วนของพารา-ไฮลีนในไฮลีนทั้งหมดที่สูงที่สุด ขณะที่บิสมีทออกไซด์บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์ ซึ่งมีความแข็งแรงของกรดสูงสุด สามารถผลิตสารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 10 ตัวขึ้นไปอย่างเฉพาะเจาะจง นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้นั้นมีน้ำมันเบนซินเป็นองค์ประกอบหลัก ตามมาด้วยน้ำมันก๊าด

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. Wanida Koo-amornpattana 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.

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 Transformation of bio-ethanol to hydrocarbons	3
2.2 Catalysts for transformation of Bio-ethanol	7
2.3 Catalysts for transformation of aromatics	13
 III EXPERIMENTAL	 17
3.1 Materials	17
3.2 Equipment	17
3.3 Chemicals and Solvents	17
3.4 Experimental Procedures	18
3.4.1 Catalyst Preparation	18
3.4.1.1 Catalysts for The Two Consecutive Layers Catalytic Systems	 18
3.4.1.2 HZSM-5 Modified with Oxides of Group VA Elements	 18
3.4.2 Catalyst Characterization	19
3.4.3 Catalytic Activity Testing	20

CHAPTER	PAGE
3.4.3 Catalytic Activity Testing	20
3.4.4 Product Analysis	22
IV RESULTS AND DISCUSSION	24
4.1 Characterization of Catalysts	24
4.2 Influence of the Two Consecutive Layers of Catalysts	28
4.2.1 Catalytic Performance of the first layer catalyst (2GaHZ5)	28
4.2.2 Performance of the Two Consecutive Layers of Catalysts	32
4.3 Performance of HZSM-5 Modified with Oxides of Group VA Elements	38
4.3.1 Effect of P ₂ O ₅ Loaded on HZSM-5	39
4.3.2 Effect of Sb ₂ O ₅ Loaded on HZSM-5	43
4.3.3 Effect of Bi ₂ O ₅ Loaded on HZSM-5	48
4.3.4 Effect of Oxide Species	52
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	58
REFERENCES	60
APPENDICES	63
Appendix A Scanning Electron Microscopy Micrographs	63
Appendix B Raman Spectra	66
Appendix C Product Distribution and Product Yield Calculation	70
Appendix D Compositions in Gas Products	74
Appendix E Compositions in Liquid Products	83
Appendix F True Boiling Point Curves	85
CURRICULUM VITAE	93

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Structural characteristics of zeolites	4
2.2 Catalytic activity of zeolite catalysts	8
2.3 Yield of hydrocarbons, wt %, on HZSM-5 (Si/Al ₂ = 25) ion-exchanged with various metals	10
2.4 Catalytic activity of HZSM-5 (Si/Al ₂ = 29) zeolite catalyst impregnated with various metals	11
4.1 Catalysts and experimental design for the bio-ethanol dehydration to liquid hydrocarbons	25
4.2 Element loading content and physical properties of catalysts	27
4.3 Product distribution over HZ5 and 2GaHZ5 catalysts	31
4.4 Product distribution over 2GaHZ5, 2GaHZ5:X, 2GaHZ5:Y, and 2GaHZ5:β catalysts	36
4.5 Boiling point range of petroleum fractions	37
4.6 Product distribution over all P ₂ O ₅ -modified catalysts	42
4.7 Product distribution over all Sb ₂ O ₅ catalysts	46
4.8 Product distribution over all Bi ₂ O ₅ -modified catalysts	50
4.9 Product distribution over HZ5, 2PHZ5, 2SbHZ5, and 2BiHZ5 catalysts	55
C1 Product distribution and product yields from the two consecutive layers of catalysts	70
C2 Product distribution and product yields from HZ5, 1PHZ5, 2PHZ5, 3PHZ5, and 4PHZ5 catalysts	71
C3 Product distribution and product yields from HZ5, 1SbHZ5, 2SbHZ5, 3SbHZ5, and 4SbHZ5 catalysts	72

TABLE	PAGE
C4 Product distribution and product yields from HZ5, 1BiHZ5, 2BiHZ5, 3BiHZ5, and 4BiHZ5 catalysts	73
D1 Gas composition as a function of time on stream for 2GaHZ5 catalyst	74
D2 Gas composition as a function of time on stream for 2GaHZ5:X catalyst	74
D3 Gas composition as a function of time on stream for 2GaHZ5:Y catalyst	75
D4 Gas composition as a function of time on stream for 2GaHZ5:β catalyst	75
D5 Gas composition as a function of time on stream for HZ5 catalyst	76
D6 Gas composition as a function of time on stream for 1PHZ5 catalyst	76
D7 Gas composition as a function of time on stream for 2PHZ5catalyst	77
D8 Gas composition as a function of time on stream for 3PHZ5 catalyst	77
D9 Gas composition as a function of time on stream for 4PHZ5catalyst	78
D10 Gas composition as a function of time on stream for 1SbHZ5 catalyst	78
D11 Gas composition as a function of time on stream for 2SbHZ5 catalyst	79
D12 Gas composition as a function of time on stream for 3SbHZ5 catalyst	79
D13 Gas composition as a function of time on stream for 4SbHZ5 catalyst	80

TABLE	PAGE
D14 Gas composition as a function of time on stream for 1BiHZ5 catalyst	80
D15 Gas composition as a function of time on stream for 2BiHZ5 catalyst	81
D16 Gas composition as a function of time on stream for 3BiHZ5 catalyst	81
D17 Gas composition as a function of time on stream for 4BiHZ5 catalyst	82
E1 Oil composition from the two consecutive layers of catalysts	83
E2 Oil composition from HZ5, 1PHZ5, 2PHZ5, 3PHZ5, and 4PHZ5 catalysts	83
E3 Oil composition from HZ5, 1SbHZ5, 2SbHZ5, 3SbHZ5, and 4SbHZ5 catalysts	84
E4 Oil composition from HZ5, 1BiHZ5, 2BiHZ5, 3BiHZ5, and 4BiHZ5 catalysts	84
F1 True boiling point curves from the two consecutive layers	85
F2 Petroleum cuts obtained from the two consecutive layers catalytic systems	86
F3 True boiling point curves from HZ5, 1PHZ5, 2PHZ5, 3PHZ5, and 4PHZ5 catalysts	87
F4 Petroleum cuts obtained from HZ5, 1PHZ5, 2PHZ5, 3PHZ5, and 4PHZ5 catalysts	88
F5 True boiling point curves from HZ5, 1SbHZ5, 2SbHZ5, 3SbHZ5, and 4SbHZ5 catalysts	89
F6 Petroleum cuts obtained from HZ5, 1SbHZ5, 2SbHZ5, 3SbHZ5, and 4SbHZ5 catalysts	90

TABLE		PAGE
F7	True boiling point curves from HZ5, 1BiHZ5, 2BiHZ5, 3BiHZ5, and 4BiHZ5 catalysts	91
F8	Petroleum cuts obtained from HZ5, 1BiHZ5, 2BiHZ5, 3BiHZ5, and 4BiHZ5 catalysts	92

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Several reaction pathways of ethanol dehydration to hydrocarbons.	5
2.2	Disproportionation and transalkylation of toluene over zeolite catalysts.	6
2.3	Transformation of bio-ethanol to hydrocarbons on HZSM-5.	9
3.1	Schematic of experimental set-up.	22
4.1	Raman spectra of catalysts in the 200-1000 cm^{-1} .	26
4.2	Effect of Ga_2O_3 on the yield and the selectivity of liquid products.	29
4.3	Effect of Ga_2O_3 on the yield and the selectivity of gas products.	30
4.4	Disproportionation and transalkylation reactions of toluene.	33
4.5	Disproportionation and transalkylation reactions of xylenes.	34
4.6	Effect of the two consecutive layers of catalysts on the yield and the selectivity of liquid products.	35
4.7	Effect of the two consecutive layers of catalysts on the gas yield and the selectivity of gas products.	35
4.8	Petroleum fractions in oils derived from the two consecutive layers of catalysts.	38
4.9	Transformation of benzene to heavier aromatics.	40
4.10	m-Xylene isomerization reaction.	40
4.11	Effect of P_2O_5 on the oil yield and the selectivity of liquid products.	41
4.12	Effect of P_2O_5 on the gas yield and the selectivity of gas products.	41

FIGURE		PAGE
4.13	Petroleum fractions in oils derived from using P_2O_5 -modified catalysts.	43
4.14	Effect of Sb_2O_5 on the oil yield and the selectivity of liquid products.	45
4.15	Effect of Sb_2O_5 on the gas yield and the selectivity of gas products.	45
4.16	Petroleum fractions in oils derived from using Sb_2O_5 -modified catalysts.	47
4.17	Effect of Bi_2O_5 on the oil yield and the selectivity of liquid products.	49
4.18	Effect of Bi_2O_5 on the gas yield and the selectivity of gas products.	49
4.19	Petroleum fractions in oils derived from using Bi_2O_5 -modified catalysts.	51
4.20	Effect of acidic oxide type on the oil yield and the selectivity of liquid products.	53
4.21	Effect of acidic oxide type on the gas yield and the selectivity of gas products.	54
4.22	Petroleum fractions in oils derived from HZ5, 2PHZ5, 2SbHZ5, and 2BiHZ5 catalysts.	54
4.23	Example of protonation of a small hydrocarbon molecule to a larger molecule via cabenium ion mechanism.	56
4.24	Simple mechanism of ethanol conversion to ethylene over an acid catalyst.	57
A1	SEM image of HZ5 (10.0 kV 8.7mm ×30.0k).	63
A2	SEM image of 2PHZ5 (10.0 kV 8.7mm ×30.0k).	64

FIGURE		PAGE
A3	SEM image of 2SbHZ5 (10.0 kV 8.7mm ×30.0k).	64
A4	SEM image of 2BiHZ5 (10.0 kV 8.7mm ×30.0k).	65
B1	Raman spectrum of HZ5 catalyst in the 200-1000 cm^{-1} .	66
B2	Raman spectrum of 2GaHZ5 catalyst in the 200-1000 cm^{-1} .	66
B3	Raman spectrum of 1PHZ5 catalyst in the 200-1000 cm^{-1} .	67
B4	Raman spectrum of 4PHZ5 catalyst in the 200-1000 cm^{-1} .	67
B5	Raman spectrum of 1SbHZ5 catalyst in the 200-1000 cm^{-1} .	68
B6	Raman spectrum of 4SbHZ5 catalyst in the 200-1000 cm^{-1} .	68
B7	Raman spectrum of 1BiHZ5 catalyst in the 200-1000 cm^{-1} .	69
B8	Raman spectrum of 4BiHZ5 catalyst in the 200-1000 cm^{-1} .	69