

**TRANSFORMATION OF BIOETHANOL TO  
AROMATIC HYDROCARBONS USING TWO CONSECUTIVE BEDS OF  
MgHPO<sub>4</sub>-DOPED  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MODIFIED HZSM-5 CATALYSTS**



Sak Saewong

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, and  
Case Western Reserve University

2012

551752

**Thesis Title:** Transformation of Bioethanol to Aromatic Hydrocarbons  
Using Two Consecutive Beds of MgHPO<sub>4</sub>-Doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
/Modified HZSM-5 Catalysts


**By:** Sak Saewong

**Program:** Petrochemical Technology

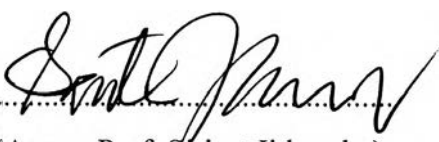
**Thesis Advisor:** Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka  
Mr. Chatapong Wungtanagorn

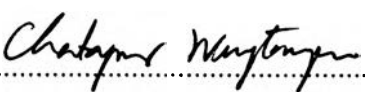
---

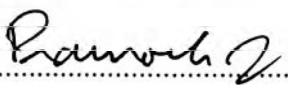
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

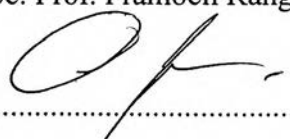
  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

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

  
.....  
(Mr. Chatapong Wungtanagorn)

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

  
.....  
(Dr. Vorakan Burapatana)

## ABSTRACT

5371019063: Petrochemical Technology Program

Sak Saewong: Transformation of Bioethanol to Aromatic Hydrocarbons Using Two Consecutive Beds of MgHPO<sub>4</sub>-Doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Modified HZSM-5 Catalysts.

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka and Mr. Chatapong Wungtanagorn 80 pp.

Keywords: Ethanol dehydration / Ethylene aromatization / Single-bed catalytic system/ Dual-bed catalytic system / Pre-feasibility

Currently, bioethanol produced from biomass can be used as a petrochemical feedstock to produce hydrocarbon compounds. Aromatics are one of the most interesting products. Consequently, the transformation of bioethanol to aromatic hydrocarbons was studied in the system of two consecutive catalytic beds that were independently controlled at two different temperatures. A 0.5 wt% MgHPO<sub>4</sub>-added alumina was the only catalyst packed on the first catalytic bed, aiming to convert ethanol to ethylene, whereas various HZSM-5 based catalysts (ZnO-, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported H-ZSM-5, and ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed with HZSM-5) were packed in the second bed, aiming to further convert ethylene to aromatics. It was found that the gallium oxide-loaded HZSM-5 in the second bed was the best catalyst that gave the highest amount of liquid hydrocarbons and also aromatic yields. Approximately 23 % total oil yield was obtained, which was composed of 96.3 wt% aromatics. In addition, the economic pre-feasibility evaluation of bioethanol-based aromatic manufacturing plant based on the aromatic production using the best pair of catalysts was also investigated. However, the results revealed that all profitability indicators (NPV, Payback period, and profitability index) were a negative value. IRR cannot be evaluated (no IRR). It can be suggested that the bioethanol-based aromatic production plant using a dual-bed reactor was not commercially feasible due to the negative revenue.

## บทคัดย่อ

ศักรีย์ แซ่ว่อง: การเปลี่ยนเอทานอลชีวภาพเป็นสารประกอบอะโรมาติกส์ไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมบนแกรมมาอลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ (Transformation of Bioethanol to Aromatic Hydrocarbons Using Two Consecutive Beds of  $\text{MgHPO}_4$ -Doped  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Modified HZSM-5 Catalysts.) อ. ที่ปริกษา รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ และ นายฉัตรฐาพงศ์ วัชธนากร 80 หน้า

ปัจจุบัน เอทานอลที่ผลิตได้จากชีวมวลสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นของการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้ ผลิตภัณฑ์อะโรมาติกส์จัดเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ที่น่าสนใจมาก ดังนั้น การเปลี่ยนเอทานอลชีวภาพเป็นสารประกอบอะโรมาติกส์ไฮโดรคาร์บอนจึงถูกนำมาศึกษาในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ที่ต่อเนื่องกัน ที่อุณหภูมิที่ควบคุมให้แตกต่างกันอย่างเป็นอิสระ ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมไฮโดรฟอสเฟสปริมาณร้อยละ 0.5 บนอลูมินานั้นถูกบรรจุลงในปฏิกรณ์ตัวที่หนึ่งในทุกการทดลอง ด้วยจุดประสงค์ในการเปลี่ยนเอทานอลไปเป็นเอทิลีน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเอชซีเอสเอ็มไฟว์ชนิดต่างๆ (ซึ่งคือออกไซด์ แกลเลียมออกไซด์บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์ และซึ่งคือออกไซด์-อลูมินัมที่ถูกผสมกับเอชซีเอสเอ็มไฟว์) นั้นถูกบรรจุลงในปฏิกรณ์ตัวที่สองเพื่อจุดประสงค์ในการเปลี่ยนเป็นเอทิลีนที่ผลิตได้จากปฏิกรณ์แรกไปเป็นอะโรมาติกส์จากระบบข้างต้น พบว่า การใช้แกลเลียมออกไซด์บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์ในปฏิกรณ์ที่สองนั้น สามารถผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลวและผลิตภัณฑ์ที่เป็นอะโรมาติกส์ได้มากที่สุด ในเชิงปริมาณ นั่นคือได้น้ำมันร้อยละ 23 ของเอทานอลที่ใช้ และน้ำมันที่ได้มีองค์ประกอบของสารอะโรมาติกส์ถึงร้อยละ 96.3 นอกจากนี้ ยังได้ทำการประเมินความเป็นไปได้เบื้องต้นทางเศรษฐศาสตร์ของโรงงานผลิตสารอะโรมาติกส์จากเอทานอลชีวภาพในการศึกษานี้ด้วย ซึ่งได้นำเอาผลการทดลองที่ดีที่สุดที่ได้จากการทดลองการผลิตอะโรมาติกส์จากเอทานอลชีวภาพดังที่ได้กล่าวรายงานไปแล้วข้างต้นมาเป็นฐานในการประเมิน เป้าหมายของอัตราผลตอบแทนภายในของการประเมินครั้งนี้อยู่ที่ร้อยละ 15 แต่อย่างไรก็ตาม ผลที่ได้จากการประเมินแสดงให้เห็นว่าค่าต่างๆ ของตัวชี้วัดที่เกี่ยวข้องกับผลกำไรทุกตัว (กล่าวคือ ค่ามูลค่าปัจจุบันสุทธิ ค่าระยะคืนทุน และดัชนีชี้วัดผลกำไร) นั้นมีค่าเป็นลบทั้งหมด และการคำนวณค่าอัตราผลตอบแทนภายในไม่สามารถทำได้ (ไม่มีค่าอัตราผลตอบแทนที่แสดงผลได้) ทั้งหมดนี้ชี้ให้เห็นว่าการผลิตสารอะโรมาติกส์จากเอทานอลชีวภาพที่ใช้ระบบเครื่องปฏิกรณ์คู่ต่อเนื่องสองตัวตามตัวแปรที่กำหนดไว้ นั้นยังคงไม่มีความเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis has not been possible to complete without the support of following individuals.

Firstly, I would like to thank my advisor, Associate Professor Sirirat Jitkarnka who had always cared and paid attention to my work since the beginning, giving valuable suggestions and recommendations which all are important to reach to this success of work through.

Secondly, I also would like to thank my co-advisor, Mr. Chatapong Wungtanagorn from “Thaioil Public Company Limited” for kind suggestions and useful help.

Thank is also extended to Thaioil Public Company Limited for supporting research fund and oil sample analysis, and Saphip Company Limited for providing ethanol used as the feed in this research.

The suggestions and recommendations from Associate Professor Pramoch Rungsunvigit, and Dr. Vorakan Burapatana who served as my committee-members are highly appreciated.

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 work. Also, the center of excellence on petrochemical and materials technology, Thailand, who support student research’s fund.

I greatly appreciate all my friends, who shared good discussion and gave recommendations throughout the study period at PPC.

Finally, I am deeply indebted to my family for their love, understanding all supports to me all the time.

## 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	ix
List of Figures	xii
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>14</b>
3.1 Materials	14
3.2 Chemicals and Solvents	14
3.3 Equipment	15
3.4 Experimental Procedures	15
3.4.1 Catalyst Preparation	15
3.4.1.1 Catalyst for Catalytic Reaction in Bed #1	15
3.4.1.2 Catalysts for Catalytic Reaction in Bed #2	16
3.4.2 Catalyst Characterization	17
3.4.3 Catalytic Activity Testing	17
3.4.4 Product Analysis	19

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>VI</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	20
	4.1 Characterization of Catalysts	20
	4.2 Activity of Single-Bed Catalytic Systems on Aromatic Production from Bioethanol	22
	4.2.1 Effect of Metal Oxide Loaded on HZSM-5	23
	4.2.2 Effect of Hybrid Catalyst	25
	4.3 Influence of Dual-Bed Catalytic Systems	27
	4.3.1 Catalytic Performance of $\text{MgHPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ on Ethylene Formation	27
	4.3.2 Activity of Dual-Bed Catalytic Systems	28
	4.4 Plant Design for Economic Pre-feasibility Study	34
	4.4.1 Process Description	35
	4.4.2 Description of Each Unit	39
	4.5 Economic Assessment and Pre-feasibility	45
	4.5.1 Total Capital Investment Cost ( $\pm 50\%$ )	46
	4.5.2 Annual Operating Cost Estimation	46
	4.5.3 Annual Revenue Estimation	47
	4.5.4 Economic Evaluation	48
	4.5.5 Economic Sensitivity Analysis	49
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	51
	5.1 Conclusions	51
	5.2 Recommendations	52
	<b>REFERENCES</b>	53

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>APPENDICES</b>	56
<b>Appendix A</b> Product Distribution and Product Yield Calculation	56
<b>Appendix B</b> Chemical Composition in Gas Products	58
<b>Appendix C</b> Chemical Composition in Oil Products	63
<b>Appendix D</b> True Boiling Point Curves	65
<b>Appendix E</b> Economic Evaluation Data	69
<b>CURRICURUM VITAE</b>	80



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Ethylene conversion and product selectivity over Ga-containing H-ZSM-5	11
4.1	Catalysts and experimental design for the investigation of bioethanol-based aromatic production	21
4.2	Physical properties of HZSM-5 based catalysts	22
4.3	Product distribution over modified catalysts in the single-bed systems	24
4.4	Product distribution over the hybrid catalyst in the single-bed systems	26
4.5	Product distribution from using dual-bed catalytic systems	29
4.6	Aromatic production from dual-bed catalytic systems	31
4.7	Boiling point range of petroleum fractions (Dǔng <i>et al.</i> , 2009)	32
4.8	Summary of the bioethanol-based aromatic plant design parameters	35
4.9	Basis assumptions of the economic evaluation for naphtha production plant	45
4.10	Annual operating cost of naphtha production plant	46
4.11	Annual revenue of bioethanol-based naphtha production plant	47
4.12	Estimated economic indexes of naphtha production plant	48

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
A1 Product distribution and product yields from the single-bed catalytic systems	56
A2 Product distribution and product yields in the dual-bed catalytic systems	57
B1 Gas composition as a function of time on stream in the single-bed catalytic system of HZSM-5 catalyst	58
B2 Gas composition as a function of time on stream in the single-bed catalytic system of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 catalyst	58
B3 Gas composition as a function of time on stream in the single-bed catalytic system of ZnO/HZSM-5 catalyst	59
B4 Gas composition as a function of time on stream in the single-bed catalytic system of ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> co-catalyst combined with HZSM-5 catalyst	59
B5 Gas composition as a function of time on stream in the dual-bed catalytic system of HZSM-5 catalyst	60
B6 Gas composition as a function of time on stream in the dual-bed catalytic system of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5 catalyst	60
B7 Gas composition as a function of time on stream in the dual-bed catalytic system of ZnO/HZSM-5 catalyst	61
B8 Gas composition as a function of time on stream in the dual-bed catalytic system of ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> co-catalyst combined with HZSM-5 catalyst	61
B9 Gas composition as a function of time on stream in the case of only MgHPO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst packed in the first catalytic bed	62
C1 Oil composition from the single-bed catalytic systems (After 5 hours time on stream)	63
C2 Oil composition from the dual-bed catalytic systems (After 5 hours time on stream)	64

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
D1	True boiling point curves: Single-bed catalytic systems	65
D2	Petroleum cuts (Type 1) obtained from single-bed catalytic systems	66
D3	Petroleum cuts (Type 2) obtained from single-bed catalytic systems	66
D4	True boiling point curves: Dual-bed catalytic systems	67
D5	Petroleum cuts (Type 1) obtained from dual-bed catalytic systems	68
D6	Petroleum cuts (Type 2) obtained from dual-bed catalytic systems	68
E1	Product distribution for economic evaluation (172.2 ton per day of ethanol feed)	69
E2	Basic Assumption of Economic Evaluation	69
E3	Summary of plant information	70
E4	Product prices	71
E5	Heating value and revenues of gaseous products	71
E6	Revenues of liquid hydrocarbon products (based on naphtha price)	72
E7	Summary of project economic evaluation	72
E8	Economic evaluation: Ethanol price sensitivity	72
E9	Economic evaluation: Product prices sensitivity	73
E10	Economic evaluation: Product prices sensitivity (Cont.)	73
E11	Economic evaluation: Investment cost	74

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Several reaction pathways of ethanol transformation to hydrocarbons (Inaba <i>et al.</i> , 2005).	4
2.2	Simple mechanism of ethanol conversion to ethylene over an acid catalyst.	6
3.1	Schematic of experimental set-up using two catalytic beds reactor. 1 = Flow meter, 2 = Pressure gauge, 3 = Syringe pump, 4 = Upper electric furnace, 5 = Lower electric furnace, 6 = U-tube reactor, 7 = Catalytic Bed #1, 8= Catalytic Bed #2, 9 = Thermocouple, 10 = Temperature programed controller, 11 = Cooling unit, 12 = Gas chromatograph.	18
4.1	Bioethanol conversion and product selectivity over the catalytic Bed #1 of 0.5 %wt MgHPO <sub>4</sub> -added alumina.	28
4.2	Comparison of product yields obtained from (a) single-bed catalytic systems, and (b) dual-bed catalytic systems.	30
4.3	Petroleum fractions in oils obtained from using the single-bed catalytic systems, and the dual-bed catalytic systems.	33
4.4	Block diagram of process configuration for ethanol-based aromatic production plant.	36
4.5	Process flow diagram of the bioethanol-based aromatic production plant.	37
4.6	Process flow diagram of reaction system (A-100 Region).	42
4.7	Process flow diagram of product separation plant (A-200 Region).	43

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.8	Operating cost distribution.	47
4.9	Sensitivity of internal rate of return and payback period toward ethanol price.	49
4.10	Sensitivity of internal rate of return and payback period toward the product price change of the oil production plant.	50
E1	Cost estimation of ethanol to aromatic plant.	75
E2	Cost estimation of ethanol to aromatic plant (Cont.).	76
E3	Cost estimation of ethanol to light olefin plant.	77
E4	Cost estimation of ethanol to light olefin plant (Cont.).	78
E5	Cost estimation of ethanol to light olefin plant (Cont.).	79