DIETHYL CARBONATE SYNTHESIS FROM ETHANOL AND LIQUID CARBON DIOXIDE IN SUPERCRITICAL CONDITION OVER CeO_2-ZrO_2 CATALYSTS

Danuwat Bunstapornpipat

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
2011

Thesis Title:	Diethyl Carbonate Synthesis from Ethanol and Liquid Carbon Dioxide in Supercritical Condition over CeO_2-ZrO_2 Catalysts
By:	Danuwat Bunstapornpipat
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut
	Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong

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. Thirasak Rirksomboon) (Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

....

(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong) (Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

.....

(Dr. Sutheerawat Samingprai)

ABSTRACT

5271008063: Petrochemical Technology Program
Danuwat Bunstapornpipat: Diethyl Carbonate Synthesis from Ethanol and Liquid Carbon Dioxide in Supercritical Condition over CeO_2-ZrO_2 Catalysts.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, and Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong 68 pp.
Keywords: Diethyl carbonate/ Supercritical carbon dioxide/ Ethanol/ Ceria-zirconia mixed oxide catalyst

The synthesis of diethyl carbonate (DEC) from ethanol (EtOH) and liquid carbon dioxide (CO_2) in supercritical condition over ceria-zirconia mixed oxides (CeO_2-ZrO_2) catalysts using a high-pressure batch reactor system was studied by varying reaction temperatures from 110 to 170 °C, reaction time from 0 to 8 h, and CO_2/EtOH feed molar ratios at 1:1, 2:1, and 4:1. The catalysts were prepared by co-precipitation method followed by calcination at 500 or 700 °C, with percentages by mole of Ce in the mixed oxides at 0, 7, 20, and 40. The catalysts were characterized by TG-DTA, XRD, BET, and TPD. The results revealed that the $Ce_{0.07}Zr_{0.93}O_2$ calcined at a temperature of 700 °C operated at a feed molar ratio of 1:1, a reaction temperature at 140 °C, and a reaction time of 8 h, gave the highest catalytic activity resulting in DEC selectivity of 97.5%. The presume of tetragonal phase and weak acid-base properties of the $Ce_{0.07}Zr_{0.93}O_2$ were essential for the synthesis of DEC. By comparison between supercritical and gas phase conditions used for the synthesis, it was found that the amount of DEC produced could be enhanced when operated in supercritical condition.

บทคัดย่อ

ดนุวรรธน์ บุญสถาพรพิพัฒน์ : การสังเคราะห์ไดเอทธิลคาร์บอเนตจากเอธานอลและคาร์บอนไดออกไซด์เหลวภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย-เซอโคเนียออกไซด์ (Diethyl Carbonate Synthesis from Ethanol and Liquid Carbon Dioxide in supercritical condition over CeO_2-ZrO_2 Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ ผศ.ดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ และ ผศ.ดร. ธรรมนูญ ศรีทะวงศ์ 68 หน้า

การสังเคราะห์ไดเอทธิลคาร์บอเนตจากเอธานอลและคาร์บอนไดออกไซด์เหลวภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียซีเรีย-เซอโคเนียออกไซด์ในระบบเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงแบบกะ ได้รับการศึกษาโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 110 ถึง 170 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 1 ถึง 8 ชั่วโมง, และอัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อเอธานอลที่ 1:1, 2:1, และ 4:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนแบบร่วมที่ร้อยละของซีเรียมที่ 0, 7, 20, และ 40 ตามด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 500 หรือ 700 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะด้วยวิธีการ TG-DTA, XRD, BET, และ TPD ผลของการศึกษาพบว่า $Ce_{0.07}Zr_{0.93}O_2$ ที่ได้รับการเผาที่ 700 องศาเซลเซียส ณ ปฏิบัติการที่อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อเอธานอลที่ 1:1, และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 140 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ให้ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถสังเคราะห์ไดเอทธิลคาร์บอเนตที่มีค่าการเลือกมากที่สุดที่ร้อยละ 97.5 การปรากฏของเตตตระกอนอลเฟสและคุณสมบัติความเป็นกรดด่างที่อ่อนในตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสำคัญต่อการสังเคราะห์ไดเอทธิบคาร์บอเนต จากการเปรียบเทียบระหว่างสภาวะเหนือวิกฤตและสภาวะก๊าซในการสังเคราะห์ พบว่าการปฏิบัติการในสภาวะเหนือวิกฤตสามารถเพิ่มปริมาณไดเอทธิลคาร์บอเนตที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นได้

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank people and organization who supported me for entire 2 years of my education.

First of all, I would like to thank Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboom as an advisor, Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, and Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong as both of co-advisors, gave a great support, knowledge, and experience in doing this research work.

I would like to thank Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Dr.Sutheerawat Samingprai for their suggestions, recommendations, and being an advisory committee.

Next, I would like to acknowledge Ms.Teeranut Nontawong and Mr. Atichart Thanapongpipat for their helps, and suggestions.

I would like to thank all staff of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their contributions.

Thank you to all of classmates in master degree who gave a great graduate student's life in the college especially Mr. Sanithad Issareenared, Ms. Chariya Sreerarak, Ms. Marita Ratanakom, and Ms. Preeya Chatanon.

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by PTT Chemical Public Company Limited, PTT Public Company Limited, the Petroleum and Petrochemical College, and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Finally, the greatest thanks to my family for their love, encouragement, and understanding during my studies and research work.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**