# MODIFIED SAPO-34 FOR DEHYDRATION OF BIO-ETHANOL TO LIGHT OLEFINS IN COMPARISON WITH KOH-TREATED HZSM-5

Peerapong Wongwanichsin

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:

Modified SAPO-34 for Dehydration of Bio-Ethanol to Light

Olefins in Comparison with KOH-Treated HZSM-5

By:

Peerapong Wongwanichsin

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**

5471014063: Petrochemical Technology Program

Peerapong Wongwanichsin: Modified SAPO-34 for Dehydration of Bio-

Ethanol to Light Olefins in Comparison with KOH-Treated HZSM-5.

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 86 pp.

Keywords: Dehydration/ Bio-ethanol/ Ethylene/ Propylene/ Light Olefins/ SAPO-

34/ HZSM-5/ Oxides/ KOH

Light olefins (especially, ethylene and propylene) are primarily used for the production of petrochemicals. In recent years, with the shortage of petroleum, the high demands of light olefins, and the increase in the price of naphtha feedstock, the production of light olefins from renewable resources has received wide attention. SAPO-34 and HZSM-5 catalysts were proven to be a potential catalyst for the catalytic dehydration of bio-ethanol to light olefins; however, they must be operated at the moderate acid strength with appropriate distribution of acid sites in order to produce a high composition of propylene in the gas product, because too strong acidity might lead to propylene transformation to aromatics and fast deactivation of the catalyst. In this research the reaction was carried out in an isothermal fixed bed reactor. The temperature was controlled at 400 °C, and the liquid hourly space velocity (LHSV) was fixed at 0.5 h<sup>-1</sup>. The purpose of this research was to study the promoting effect of acidic oxides of germanium, gallium, tin, and antimony mixed with a SAPO-34 catalyst. The loading was varied as 3% and 5% by weight. The results revealed that the composition of ethylene decreased whereas that of propylene significantly increased with the loading percentage for all tested catalysts. It was found that the loading amount of 5% SnO2 on SAPO-34 gave the highest composition of propylene in the gas. In addition, the catalytic performance of HZSM-5 catalysts treated with 0.1 M, 0.5 M, and 0.9 M of KOH solution were investigated as well. As a result, the treatment 0.1 M of KOH with HZSM-5 catalyst was the optimal one for the propylene production. Thus, the oxides on SAPO-34 and alkaline treatment with HZSM-5 can help to enhance the composition of propylene from bio-ethanol dehydration.

## บทคัดย่อ

พีระพงษ์ วงศ์วาณิชย์ศิลป์ : การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซาโปสามสิบสี่เพื่อผลิตโอ เลฟินส์เบาจากเอทานอลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันในการเปรียบเทียบกับการบำบัดตัวเร่ง ปฏิกิริยาแซทเอสเอ็มห้าด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Modified SAPO-34 for Dehydration of Bio-Ethanol to Light Olefins in Comparison with KOH-Treated HZSM-5) อ.ที่ ปรึกษา : รศ. คร. ศิริรัตน์ จิตการค้า 86 หน้า

โอเลฟินส์เบา (โคยเฉพาะอย่างยิ่งเอทิลีนและโพรพิลีน) เป็นสารตั้งค้นที่ใช้อย่าง แพร่หลายในการผลิตสารปิโตรเคมี ในปีที่ผ่านๆมาการขาดแคลนปิโตรเลียม ความต้องการของ โอเลฟินส์เบาที่เพิ่มมากขึ้นรวมถึงราคาแนฟทาที่เพิ่มสงขึ้น ทำให้การผลิตโอเลฟินส์เบาจากแหล่ง ทรัพยากรทางเลือกจึงเป็นที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง ซาโปสามสิบสี่และแซทเอสเอ็มห้า ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพในการผลิตโอเลฟินส์เบาจากเอทานอลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาดีไฮ เครชั้น อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาคั้งกล่าวควรมีความเป็นกรคและการกระจายตัวของกรคที่ เหมาะสมในการผลิต โพรพิลีน เนื่องค้วยความเป็นกรคที่สงเกินส่งผลให้โพรพิลีนเปลี่ยนรปไป เป็นสารอะโรมาติกส์ ในการทคลองนี้ได้ควบคุมอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส ความเร็วในการไหลของเอทานอล 0.5 ต่อชั่วโมง ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปริมาณที่เหมาะสม ระหว่างร้อยละ 3 ถึง 5 ของธาตุออกไซค์ (เจอร์เมเนียม แกลเลียม คีบุก และแอนติโมนี) บนตัวเร่ง ปฏิกิริยาซาโปสามสิบสี่ จากการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของธาตุออกไซค์ลงบนตัวเร่ง ปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณของเอทิลีนลคลงในขณะที่โพรพิลีนเพิ่มสูงขึ้น และที่ปริมาณร้อยละ 5 ของคืบุกออกไซค์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซาโปสามสิบสี่สามารถผลิตโพรพิลีนได้ปริมาณสูงสุด นอกจากนี้ ได้ศึกษาปริมาณความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลาย โพแทสเซียมไฮครอกไซด์ ในช่วง 0.1 ถึง 0.9 โมลาร์ ที่ใช้บำบัดตัวเร่งปฏิกิริยาแซทเอสเอ็มห้า จากการศึกษาทดลอง พบว่า สารละลายโพแทสเซียมไฮครอกไซค์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ สามารถผลิตโพรพิลีนไค้ปริมาณ เหมาะสม ดังนั้นการเติมธาตุออกไซค์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซาโปสามสิบสี่และการบำบัดตัวเร่ง ปฏิกิริยาแซทเอสเอ็มห้าด้วยสารละลายเบสต่างส่งผลให้โพรพิลีนเพิ่มสูงขึ้นด้วยการผลิตโอเลฟินส์ เบาจากเอทานอลชีวภาพภายใต้ปฏิกิริยาดีใฮเครชัน

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

This work could not be accomplished without the assistances and supports from the following people and organizations.

First and foremost, I am deeply thankful to my advisor, Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, for a great opportunity for me to do this work, valuable guidance, advantageous recommendations, and the heedfulness throughout this thesis work.

Secondly, I would like to thank Sapthip Company Limited for bio-ethanol used in this work.

Next, I would like to extend my gratitude to the thesis committee, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Asst. Prof. Wanida Koo-amornpattana for their valuable comments and suggestions.

Unforgettably, I would like to thank all my friends, Mrs. Jintana Chamnanmanoontham, Mrs. Jiraprapa Neumparn, and research staffs for their understanding, moral support, and helpful assistance at all time.

My gratitude also extends to all of The Petroleum and Petrochemical staff members for many useful technical supports.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

Lastly, I am deeply appreciated to my family for their love, great support, and worth encouragement.

## TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title	e Page	i
Abs	tract (in English)	iii
Abs	tract (in Thai)	iv
Ack	nowledgements	v
Tab	le of Contents	vi
List	of Tables	viii
List	of Figures	xi
СНАРТЕ	CR CR	
I	INTRODUCTION	1
П	LITERATURE REVIEW	3
	2.1 Catalytic Dehydration of Ethanol to Light Olefins	3
	2.2 Light Olefins Production by Using SAPO-34 Catalysts	7
Ш	EXPERIMENTAL	17
	3.1 Materials	17
	3.2 Equipment	17
	3.3 Methodology	18
	3.3.1 Catalyst Preparation	18
	3.3.2 Catalytic Reaction	19
	3.3.3 Product Analysis	20
	3.3.4 Catalyst Characterization	21
IV	RESULTS AND DISCUSSION	23
	4.1 Effect of Oxides Loaded on SAPO-34 Catalyst	24
	4.1.1 Characterization of catalysts	25
	4.1.2 Germanium oxide-doped SAPO-34 catalysts	26
	4.1.3 Gallium oxide-doped SAPO-34 catalysts	30

CHAPTER			<b>PAGE</b>
	4.1.4 Tir	oxide-doped SAPO-34 catalysts	34
	4.1.5 An	timony oxide-doped SAPO-34 catalysts	38
	4.1.6 Co	mparison of modified SAPO-34 catalysts	42
	4.2 Effect of	HZSM-5 Catalysts Treated with KOH Solutions	47
V	CONCLUSIO	ONS AND RECOMMENDATIONS	54
	REFERENC	ES	58
	APPENDICI	ES	63
	Appendix A	Gas Composition from Using Oxide-Doped	
		SAPO-34	63
	Appendix B	Gas Composition from Using KOH-Treated	
		HZSM-5 as Catalysts	68
	Appendix C	Product Distribution from using Oxides	
		Loaded on SAPO-34 as a Catalyst	70
	Appendix D	Product Distribution from Using KOH-Treated .	
		HZSM-5 as a Catalyst	74
	Appendix E	True Boiling Point Curves	75
	Appendix F	Material Safety Data Sheet of SAPO-34 Catalyst	80
	CURRICUL	UM VITAE	86

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The number of experiments for the first scope	15
2.2	The number of experiments for the second scope	16
4.1	Catalysts and their nomenclatures	24
4.2	Physical properties of modified SAPO-34 catalysts	25
4.3	Product distribution from using GeO <sub>2</sub> -doped SAPO-34	
	catalysts	29
4.4	Product distribution from using Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped SAPO-34	
	catalysts	33
4.5	Product distribution from using SnO <sub>2</sub> -doped SAPO-34	
	catalysts	37
4.6	Product distribution from using Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped SAPO-34	
	catalysts	40
4.7	Product distribution over 5GeSA34, 5GaSA34, 5SnSA34,	
	5SbSA34, and SA34 catalysts	45
4.8	Product distribution from using KOH treated with HZSM-5	
	catalysts	47
4.9	Physical properties of HZSM-5 based catalysts	51
Al	Gas composition from using SAPO-34 catalyst as a function	
	of time on stream	63
A2	Gas composition from using 3% Ge in GeO <sub>2</sub> /SAPO-34	
	catalyst as a function of time on stream	63
A3	Gas composition from using 5% Ge in GeO <sub>2</sub> /SAPO-34	
	catalyst as a function of time on stream	64
A4	Gas composition from using 3% Ga in Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SAPO-34	
	catalyst as a function of time on stream	64
A5	Gas composition from using 5% Ga in Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SAPO-34	
	catalyst as a function of time on stream	65

TABLE		PAGE
A6	Gas composition from using 3% Sn in SnO <sub>2</sub> /SAPO-34	
	catalyst as a function of time on stream	65
A7	Gas composition from using 5% Sn in SnO <sub>2</sub> /SAPO-34	
	catalyst as a function of time on stream	66
A8	Gas composition of 3% Sb in Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SAPO-34 catalyst as a	
	function of time on stream	66
A9	Gas composition of 5% Sb in Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SAPO-34 catalyst as a	
	function of time on stream	67
B1	Gas composition from using HZSM-5 catalyst as a	
	function of time on stream	68
B2	Gas composition from using 0.1 M KOH-treated HZSM-5	
	catalyst as a function of time on stream	68
В3	Gas composition from using 0.5 M KOH-treated HZSM-5	
	catalyst as a function of time on stream	69
B4	Gas composition from using 0.9 M KOH-treated HZSM-5	
	catalyst as a function of time on stream	69
C1	Product distribution and product yields from using	
	germanium oxide loaded on SAPO-34 as a catalyst	70
C2	Product distribution and product yields from using gallium	
	oxide loaded on SAPO-34 as a catalyst	71
C3	Product distribution and product yields from using tin	
	oxide loaded on SAPO-34 as a catalyst	72
C4	Product distribution and product yields from using	
	antimony oxide loaded on SAPO-34 as a catalyst	73
D1	Product distribution and product yields from using KOH-	
	Treated HZSM-5 as a catalyst	74
E1	True boiling point curves of oil from using germanium	
	oxide-doped SAPO-34 as a catalyst	75

TABLE		PAGE
E2	True boiling point curves of oil from using gallium oxide-	
	doped SAPO-34 as a catalyst	76
E3	True boiling point curves of oil from using tin oxide-doped	
	SAPO-34 as a catalyst	77
E4	True boiling point curves of oil from using antimony	
	oxide-doped SAPO-34 as a catalyst	78
E5	True boiling point curves of oil from using KOH-treated	
	HZSM-5 catalysts	79

## LIST OF FIGURES

FIGU	FIGURE	
2.1	Schematic representation of the Chabazite (CHA) structure	
	showing cation positions	8
4.1	Transformation of bio-ethanol into ethylene, olefins	
	(propylene and butylene), paraffins (ethane, propane, and	
	butane), and aromatics on acid catalysts	23
4.2	XRD patterns of SnO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , and Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> loading	
	(5% elemental basis) on SAPO-34 and pure SAPO-34	
	catalyst	26
4.3	Product distribution from using GeO <sub>2</sub> -doped SAPO-34	
	catalysts	28
4.4	Petroleum fractions in oils from using GeO <sub>2</sub> -doped SAPO-	
	34 catalysts	28
4.5	Composition of extracted oils from using GeO2-doped	
	SAPO-34 catalysts	29
4.6	Product distribution from using Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped SAPO-34	
	catalysts	31
4.7	Petroleum fractions in oils from using Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped SAPO-	
	34 catalysts	32
4.8	Composition of extracted oils from Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped SAPO-34	
	catalysts	32
4.9	Weight percentages of ethylene, propylene, butylenes, and	
	cooking gas (propane and butane) in the gas products from	
	using 3% ( $\blacksquare$ ), 5% ( $\blacktriangle$ ) of Ga in Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SAPO-34, and pure	
	SAPO-34 (♦)	34
4.10	Product distribution from using SnO <sub>2</sub> -doped SAPO-34	
	catalysts	35

FIGURE		PAGE
4.11	Petroleum fractions in oils from using SnO <sub>2</sub> -doped	
	SAPO-34 catalysts	36
4.14	Product distribution from using Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped SAPO-34	
	catalysts	39
4.15	Petroleum fractions in oils from using Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped	
	SAPO-34 catalysts	39
4.16	Composition of extracted oils from using Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped	
	SAPO-34 catalysts	40
4.17	Weight percentages of ethylene, propylene, ethane, and	
	cooking gas (propane and butane) in the gas products	
	from using 3% (■), 5% (▲) of Sb loading on SAPO-34,	
	and pure SAPO-34 (♦)	42
4.18	Effect of oxide species on product distribution	43
4.19	Effect of type of oxides on ethylene, propylene, and	
	cooking gas	44
4.20	Reaction schemes for the conversion of ethylene into	
	propylene over solid acid catalysts	44
4.21	Reaction pathways of ethanol to aromatics reaction	45
4.22	Effect of type of oxides on the composition of extracted	
	oils	46
4.23	Product distribution of treated and untreated HZSM-5	
	catalyst	48
4.24	Concentrations of ethylene, propylene, ethane, and	
	cooking gas (propane and butane) on the gas products	
	from using 0.1 M (■), 0.5 M (▲), and 0.9 M (×) of KOH	
	treated HZSM-5 catalysts and untreated HZSM-5 catalyst	
	(●)	50
4.25	Petroleum fraction in oils obtain from treated and	
	untreated HZSM-5 catalysts	51

FIGURE		PAGE
4.26	SEM images of untreated HZSM-5, and treated HZSM-5	
	catalysts with 0.1 M, 0.5 M, and 0.9 M of KOH solutions	53
5.1	Selectivity of the SAPO-34 catalysts doped with various	
	types of oxide	56
5.2	Selectivity of the HZSM-5 treated with various KOH	
	concentrations	57