

**BIO-ETHANOL DEHYDRATION TO HEAVY LIQUID HYDROCARBONS  
USING TWO CONSECUTIVE LAYERS OF MICROPOROUS HBETA AND  
HZSM-5 CATALYSTS AND THEIR HIERARCHICAL MESOPOROUS  
MATERIALS**

Waranpong Choopun

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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  
2015

I 28368460

580013

**Thesis Title:** Bio-ethanol Dehydration to Heavy Liquid Hydrocarbons  
Using Two Consecutive Layers of Microporous HBeta and  
HZSM-5 Catalysts and Their Hierarchical Mesoporous  
Materials  
**By:** Waranpong Choopun  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisor:** Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

---

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

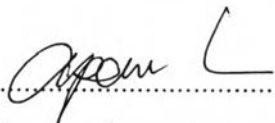


..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

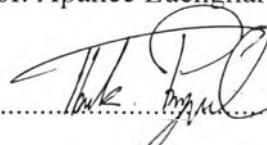
**Thesis Committee:**



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



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



.....  
(Dr. Thirasak Pairojpiriyakul )

## ABSTRACT

5671035063: Petrochemical Technology Program

Waranpong Choopun: Bio-ethanol Dehydration to Heavy Liquid Hydrocarbons Using Two Consecutive Layers of Microporous HBeta and HZSM-5 Catalysts and Their Hierarchical Mesoporous Materials.

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 130 pp.

Keywords: Bio-ethanol/ Ethanol dehydration/ Hierarchical mesoporous material/Catalytic stability/ Zeolites/

The two consecutive layers of a microporous catalyst and a mesoporous material with the same seed type of microporous catalyst were employed in order to transform bio-ethanol into hydrocarbons. The first layer was filled with either microporous HZSM-5 or HBeta zeolites whereas the second layer was filled with a hierarchical mesoporous MSU-S with corresponding either ZSM-5 or Beta seeds were studied in the first scope. Moreover, in the second scope, the catalytic activity and product distribution using HZSM-5, HBeta, MSU-S<sub>ZSM-5</sub>, and MSU-S<sub>BETA</sub> were studied by varying time-on-stream. The results showed that the presence of MSU-S<sub>ZSM-5</sub> and MSU-S<sub>BETA</sub> in the second layer cannot produce heavier hydrocarbons than a single bed of microporous HBeta and HZSM-5 zeolite. Nevertheless, they promoted the transalkylation and dealkylation of C<sub>9+</sub> aromatics, produced from the first layer, into toluene and mixed xylenes. Furthermore, in the second scope, HZSM-5 gave a higher selectivity of heavy fractions such as ethylbenzene, C<sub>9</sub>, and C<sub>10</sub><sup>+</sup> aromatics in contrast to the results from MSU-S<sub>ZSM-5</sub> that C<sub>10</sub><sup>+</sup> aromatics selectivity decreased with increasing TOS due to coking. On the other hand, HBeta showed a fast deactivation via coking on the acid sites and pore blocking, but MSU-S<sub>BETA</sub> provided a slower deactivation than HBeta, and gave a high selectivity of non-aromatic fraction, which was mostly composed of olefins. In addition, the structure of all catalysts were not destroyed during bio-ethanol.

## บทคัดย่อ

วันดีพงษ์ ชูบ้าน : การผลิตไฮโดรคาร์บอนเหลวจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลชีวภาพ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองชั้น ประกอบด้วยเอชเบต้าและเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่มีรูพรุนระดับไมโคร และวัสดุที่มีการเรียงขนาดรูพรุนระดับไมโครและเมโซ (Bio-ethanol Dehydration to Heavy Liquid Hydrocarbons Using Two Consecutive Layers of Microporous HBeta and HZSM-5 Catalysts and Their Hierarchical Mesoporous Materials) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 130 หน้า

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองชั้นถูกใช้ในการเปลี่ยนรูปเอทานอลชีวภาพเป็นไฮโดรคาร์บอน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชั้นที่หนึ่งคือเอชซีเอสเอ็มไฟว์หรือเอชเบต้าซีโอไลท์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชั้นที่สองคือวัสดุที่มีการเรียงขนาดรูพรุนระดับไมโครและเมโซ ที่มีต้นกำเนิดจากซีเอสเอ็มไฟว์หรือเบต้า ซึ่งถูกศึกษาในขอบเขตที่หนึ่ง ส่วนขอบเขตที่สอง ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเคมี และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์โดยใช้เอชซีเอสเอ็มไฟว์, เอชเบต้า, เอ็มเอสยูซีเอสเอ็มไฟว์และเอ็มเอสยูเบต้า โดยเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำการทดลอง จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มเอสยูซีเอสเอ็มไฟว์และเอ็มเอสยูเบต้าในชั้นที่สองไม่สามารถผลิตไฮโดรคาร์บอนตัวที่หนักกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชั้นเดียวของเอชซีเอสเอ็มไฟว์ หรือเอชเบต้าซีโอไลท์ได้ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้นที่สองสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์อัลคิลชันและดีอัลคิลชันของสารประกอบแโรแมติกส์ที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 9 ตัวขึ้นไป ซึ่งผลิตได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้นที่หนึ่ง และเกิดเป็นโทลูอิน และสารผสมไซลีนส์ นอกจากนี้ในขอบเขตที่สองพบว่าเมื่อเวลาการทดลองเพิ่มขึ้น เอชซีเอสเอ็มไฟว์มีประสิทธิภาพในการเลือกไฮโดรคาร์บอนตัวที่หนักขึ้น เช่น เอทิลเบนซีน, แอโรแมติกส์ที่มีคาร์บอน 9 ตัว, และ 10 ตัวขึ้นไป ซึ่งให้ผลตรงกันข้ามกับเอ็มเอสยูซีเอสเอ็มไฟว์ ที่มีประสิทธิภาพในการเลือกแอโรแมติกส์ที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 10 ตัวขึ้นไปลดลง เมื่อเวลาการทดลองเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดโค้กในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขณะเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาเอชเบต้าเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว เพราะเกิดโค้กบนตำแหน่งที่เป็นกรดและเกิดการอุดตันของรูพรุนภายในตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มเอสยูเบต้ามีการเสื่อมสภาพที่ช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอชเบต้า และมีประสิทธิภาพในการเลือกสารประกอบที่ไม่ใช่แอโรแมติกส์สูง ซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วยโอเลฟินส์ นอกจากนี้ โครงสร้างของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ถูกทำลายระหว่างปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลชีวภาพ

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research work was completed with the supports and assistance of the following individuals and organizations.

Firstly, I would like to express my appreciation to my advisor, Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka who had always gave the valuable suggestions and recommendations to my research work since the beginning and all the helpful supports in my research work.

Secondly, I also would like to thank the thesis committee, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Dr. Thirasak Pairojpiriyakul for their important suggestions and recommendation in my research work.

Furthermore, I would like to appreciate Saphip Company Limited for supporting bio-ethanol as a feed in this research work.

This research work was partially supported by the Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC), Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETROMAT), and Thailand Research Fund (IRG5780012)

I am grateful The Petroleum and Petrochemical College staffs, who kindly helped with the analytical instruments and gave the good suggestion in this research work.

I would like to appreciate my friends for their help and their support.

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

	<b>PAGE</b>
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
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
2.1 Micro-Mesoporous Materials (Hierarchical Mesoporous Materials)	 3
2.2 Ethanol Dehydration to Hydrocarbons	5
2.3 Governing Parameters on Catalytic Performances	11
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>18</b>
3.1 Materials	18
3.2 Equipment	18
3.3 Experimental Procedures	19
3.3.1 Catalyst Preparation	19
3.3.2 Catalyst Characterization	21
3.3.3 Catalytic Reaction	22
3.3.4 Product Analysis	23

CHAPTER		PAGE
<b>IV</b>	<b>ENHANCING BIO-KEROSENE AND BIO GAS OIL PRODUCTION FROM BIO-ETHANOL USING THE HIERARCHICAL MESOPOROUS MSU-S<sub>ZSM-5</sub></b>	25
	4.1 Abstract	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	28
	4.4 Results and Discussion	30
	4.4.1 Catalyst Characterization	30
	4.4.2 The Activity of MSU-S <sub>ZSM5</sub> on Bio-ethanol Dehydration	31
	4.5 Conclusions	33
	4.6 Acknowledgements	33
	4.7 References	34
<b>V</b>	<b>CATALYTIC STABILITY OF THE HIERARCHICAL MESOPOROUS MSU-S<sub>ZSM-5</sub> IN BIO-ETHANOL DEHYDRATION</b>	36
	5.1 Abstract	36
	5.2 Introduction	36
	5.3 Experiment	38
	5.3.1 Catalyst Preparation	38
	5.3.2 Catalyst Characterization	39
	5.3.3 Bio-ethanol Dehydration	39
	5.4 Results and Discussion	40
	5.4.1 Catalyst Characterization	40
	5.4.2 The Activity of MSU-S <sub>ZSM-5</sub> on Bio-ethanol Dehydration	41

CHAPTER	PAGE
5.5 Conclusions	43
5.6 Acknowledgements	43
5.7 References	44
<b>VI CATALYTIC ACTIVITY AND STABILITY OF HZSM-5 AND HIERARCHICAL UNIFORM MESOPOROUS MSU-S<sub>ZSM-5</sub> DURING BIO-ETHANOL DEHYDRATION</b>	<b>47</b>
6.1 Abstract	47
6.2 Introduction	47
6.3 Experiment	50
6.3.1 Catalyst Preparation	50
6.3.2 Catalyst Characterization	50
6.3.3 Bio-ethanol Dehydration	52
6.4 Results and Discussion	53
6.4.1 Catalyst Characterization of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub>	52
6.4.2 Stability of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub>	55
6.4.3 Comparison of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub> as Catalysts	59
6.4.4 Reaction Pathways of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub>	63
6.5 Conclusions	64
6.6 Acknowledgements	65
6.7 References	65
<b>VII PETROCHEMICALS AND FUELS PRODUCTION USING HBETA AND HIERARCHICAL MESOPOROUS MSU-S<sub>BEA</sub> CATALYSTS IN BIO-ETHANOL DEHYDRATION AS A FUNCTION OF TIME-ON-STREAM</b>	<b>68</b>
7.1 Abstract	68
7.2 Introduction	68
7.3 Experiment	70



CHAPTER	PAGE
7.3.2 Catalyst Characterization	71
7.3.3 Bio-ethanol Dehydration	72
7.4 Results and Discussion	73
7.4.1 Characterization of HBeta and MSU-S <sub>BEA</sub>	73
7.4.2 Stability of HBeta and MSU-S <sub>BEA</sub>	76
7.4.3 Comparison of HBeta and MSU-S <sub>BEA</sub> as Catalysts	79
7.4.4 Reaction Pathways of HBeta and MSU-S <sub>BEA</sub>	83
7.5 Conclusions	85
7.6 Acknowledgements	86
7.7 References	86
<b>VIII ENHANCING MIXED XYLENES AND BIO-GAS OIL PRODUCTION FROM BIO-ETHANOL DEHYDRATION USING THE TWO CONSECUTIVE LAYERS OF MICROPOROUS HZSM-5 AND HBETA CATALYSTS AND THEIR HIERARCHICAL MESOPOROUS MATERIALS</b>	89
8.1 Abstract	89
8.2 Introduction	89
8.3 Experiment	91
8.3.1 Catalyst Preparation	91
8.3.2 Catalyst Characterization	92
8.3.3 Bio-ethanol Dehydration	93
8.4 Results and Discussion	94
8.4.1 Catalyst Characterization	94
8.4.2 Consecutive Layers of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub>	96
8.4.3 Consecutive Layers of HBeta and MSU-S <sub>BEA</sub>	100
8.5 Conclusions	103
8.6 Acknowledgements	104
8.7 References	104

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>IX</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	107
	<b>REFERENCES</b>	109
	<b>APPENDICES</b>	115
	<b>Appendix A</b> Transmission Electron Microscopy Micrographs	115
	<b>Appendix B</b> Product Distribution	116
	<b>Appendix C</b> True Boiling Point Curves	121
	<b>Appendix D</b> Petroleum Fractions	126
	<b>Appendix D</b> TGA Profiles	128
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	130

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Ethanol conversion, ethylene, C <sub>3+</sub> olefins, paraffins, and BTX selectivity	7
2.2	Catalytic activities of catalysts for dehydration of ethanol.	9
2.3	List of the synthesized MCM-41 samples	10
2.4	Conversion of ethanol and diethyl ether selectivity at various Cu and Ce loadings	11
2.5	Structural characteristics of zeolites	13
2.6	Methanol conversion and hydrocarbon distribution	15
2.7	Gas and gasoline compositions from various catalysts	17
4.1	Physical properties of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub>	31
5.1	Nomenclature of catalysts used in the experiments	39
5.2	Physical properties of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub>	41
6.1	Nomenclature of catalysts used in the experiments	52
6.2	Physical properties of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub>	54
7.1	Nomenclature of catalysts used in the experiments	72
7.2	Physical properties of HBeta and MSU-S <sub>BEA</sub>	75
7.3	Structure of hydrocarbons in non-aromatic fraction	83
8.1	Nomenclature of catalysts used in the experiments	93
8.2	Physical properties of HBeta, HZSM-5, MSU-S <sub>BEA</sub> , and MSU-S <sub>ZSM-5</sub>	96

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	4
2.2	6
2.3	14
3.1	23
4.1	29
4.2	30
4.3	31
4.4	32
4.5	33
5.1	40
5.2	42
5.3	43
6.1	53
6.2	54
6.3	55
6.4	56

FIGURE	PAGE	
6.5	Variation of surface Si/Al <sub>2</sub> vs. bulk Si/Al <sub>2</sub> ratios of (a) HZSM-5, and (b) MSU-S <sub>ZSM-5</sub> .	57
6.6	Decreases in (a) surface area (%) and (b) Decrease of pore volume (%) of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub> with time-on-stream	58
6.7	Coking rates and accumulated coke of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub> .	58
6.8	TPD-NH <sub>3</sub> profiles of (a) HZSM-5 and (b) MSU-S <sub>ZSM-5</sub> at various TOSs.	59
6.9	(a) Concentration profiles of gas components, (b) bioethanol conversion using HZSM-5 as a catalyst, (c) concentration profiles of gas components and, (d) bioethanol conversion from MSU-S <sub>ZSM-5</sub> .	60
6.10	(a) Petroleum fractions from HZSM-5, and (b) MSU-S <sub>ZSM-5</sub> at various TOSs.	61
6.11	Oil compositions of HZSM-5 (a) and MSU-S <sub>ZSM-5</sub> (b) at various TOSs.	62
6.12	Possible reactions in micro-mesopore of MSU-S <sub>ZSM-5</sub> .	64
7.1	XRD patterns of MSU-S <sub>BEA</sub> and HBeta.	74
7.2	(a) N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm, and (b) pore size distribution of MSU-S <sub>BEA</sub> using B.J.H. method.	75
7.3	TPD-NH <sub>3</sub> profiles of HBeta and MSU-S <sub>BEA</sub> .	75
7.4	XRD patterns of HBeta (a) and (b) SAXS patterns of MSU-S <sub>BEA</sub> .	77
7.5	Variation of surface Si/Al <sub>2</sub> vs. bulk Si/Al <sub>2</sub> ratios of (a) HBeta and (b) MSU-S <sub>BEA</sub> .	77
7.6	Decrease of surface area and pore volume of (a) HBeta, and (b) MSU-S <sub>BEA</sub> .	78

FIGURE	PAGE
7.7 Coking rates and accumulated coke of HBeta and MSU-S <sub>BEA</sub> .	79
7.8 TPD-NH <sub>3</sub> profiles of (a) HBeta and (b) MSU-S <sub>BEA</sub> at various TOSs.	79
7.9 (a) Concentration profiles of gas components and (b) bio-ethanol conversion using HBeta as a catalyst, (c) concentration profiles of gas components and (d) bio-ethanol conversion using MSU-S <sub>BEA</sub> .	80
7.10 (a) Petroleum fractions of HBeta, and (b) MSU-S <sub>BEA</sub> at various TOSs.	81
7.11 Oil compositions obtained from (a) HBeta and (b) MSU-S <sub>BEA</sub> with various TOSs.	82
7.12 Carbon number distributions in non-aromatic fraction obtained from MSU-S <sub>BEA</sub> at various TOSs.	83
7.13 Possible reactions in the micro-mesopore of MSU-S <sub>BEA</sub> .	85
8.1 SAXS pattern of (a) MSU-S <sub>ZSM5</sub> and (b) MSU-S <sub>BEA</sub> , and XRD pattern of (c) HZSM-5 with MSU-S <sub>ZSM5</sub> , and (d) HBeta with MSU-S <sub>BEA</sub> .	95
8.2 Oil compositions from using a single layer of HZ, MSU-Z, and consecutive layers of HZ:MSU-Z.	97
8.3 Petroleum fractions from using a single layer of HZ, MSU-Z, and consecutive layers of HZ:MSU-Z.	97
8.4 Mixed xylenes from using (a) HZ and (b) the consecutive layers of HZ:MSU-Z.	98
8.5 Ratios of BTEX/Oil, BTEX/Aromatics, and xylenes/BTEX in oil from using consecutive layers of HZ:MSU-Z and a single layer of HZ.	99

FIGURE		PAGE
8.6	Hydrocarbons production using the two consecutive layers of HZSM-5 and MSU-S <sub>ZSM-5</sub> .	99
8.7	Oil compositions from using a single layer of HB, MSU-B, and consecutive layers of HB:MSU-B.	101
8.8	Petroleum fractions from using a single layer of HB, MSU-B, and consecutive layers of HZ:MSU-B.	101
8.9	Ratios of BTEX/Oil, BTEX/Aromatics, and xylenes/BTEX in oil from using consecutive layers of HB:MSU-B and a single layer of HB.	102
8.10	Mixed xylenes from using (a) HB and (b) the consecutive layers of HB:MSU-B.	102
8.11	The hydrocarbons production of the two consecutive layers of HBeta and MSU-S <sub>BEA</sub> .	103