CATALYTIC DEHYDRATION OF BIO-ETHANOL TO HYDROCARBONS OVER SnO_x- AND Sb_2O_x- DOPED ON SAPO-34

Uruya Chinniyomphanich

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment if 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
2014

Thesis Title:	Catalytic Dehydration of Bio-Ethanol to Hydrocarbons over SnO_x- and SbO_x- doped SAPO-34
By:	Uruya Chinniyomphanich
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	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. Pisanu Toochinda)

ABSTRACT

5571037063: Petrochemical Technology Program
Uruya Chinniyomphanich: Catalytic Dehydration of Bio-Ethanol to Hydrocarbons over SnO_x- and Sb_2O_x- doped SAPO-34
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 105 pp.
Keyword: Dehydration, Bio-ethanol, Tin oxide, Antimony oxide, Oxidation state

Recently, bio-ethanol used as a feedstock for catalytic dehydration to obtain aromatic compounds or light hydrocarbons received much attention. SAPO-34 has been employed as a solid acid catalyst for ethanol conversion to light olefins. The introduction of a metal oxide strongly influences on catalytic behavior. Tin oxide and antimony oxide were found to increase the acid strength of SAPO-34, which also increases with the amount of oxygen substitution on the central atom. The aim of this project was to study the impacts of oxidation state of tin and antimony oxides changed with various loading percentages and calcination temperature on bio-ethanol dehydration product. The sole metal oxides were also tested in order to observe its influence for basis in composition. It was found that Sn and Sb metals have hydrogenation properties, resulting in high selectivity of cooking gas. SnO_2 enhanced oligomerization and aromatization reactions of light olefins to bigger hydrocarbons, whereas SnO promotes oxygenate compounds due to its low acidity. For antimony oxide, the selectivity of propylene, cooking gas and butylenes from using Sb_2O_5 was higher than those from Sb_2O_3. On SAPO-34, tin oxide (Sn^{+4}) was found to enhance propylene, cooking gas, and oxygenates, whereas tin oxide with oxidation 0 was found to promote aromatization to form benzene and C10+ aromatics. The oxidation state of tin oxide +2 was found to enhance oxygenates due to the basic property. Antimony oxide with oxidation state +5 was found to enhance the selectivity of propylene and cooking gas due strong acid strength. Moreover, the increase of calcination temperature was found to promote the agglomeration of Sb_2O_3. Sb_2O_3 on SAPO-34, therefore, behaves like sole antimony oxide. At calcination temperature 700 C°, Sb_2O_3 (Sb^{+3}) was observed to promote oxygenate formation, while Sb_2O_5 (Sb^{+5}) enhanced the formation of non-aromatics and benzene.

บทคัดย่อ

อุรุยา ชินนิยมพาณิชย์ : ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทิน หรือ แอนติโมนีบนซาโปสามสิบสี่ (Catalytic Dehydration of Bio-Ethanol to Hydrocarbons over SnO_x and SbO_x doped SAPO-34) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า 105 หน้า

ในช่วงที่ผ่านมาเอทานอลชีวภาพสำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อผลิตสารอะโรมาติกส์หรือสารไฮโดรคาร์บอน เช่น เอทิลีนโพรพิลีนและพาราไซลีนได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย ซาโปสามสิบสี่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดซึ่งใช้สำหรับการเปลี่ยนเอทานอลชีวภาพให้เป็นโอเลฟินส์เบา การบรรจุออกไซด์ลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างยิ่ง การบรรจุเอนติโมนีออกไซด์และทินออกไซด์บนซาโปสามสิบสี่มีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงของกรดเพิ่มขึ้น และความเป็นกรดนั้นเพิ่มขึ้นตามจำนวนออกซิเจนที่อยู่ติดกับไอออนของโลหะ เป้าหมายของงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของเลขออกซิเดชันของดีบุกและพลวงออกไซด์ที่เปลี่ยนไปตามปริมาณออกไซด์และอุณหภูมิในการเผาที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลชีวภาพ โดยได้มีการศึกษาอิทธิพลของออกไซด์บริสุทธิ์ของธาตุทั้งสองเพื่อใช้เป็นฐานในการเปรียบเทียบกัน จากการศึกษาพบว่า ทินและแอนติโมนีมีคุณสมบัติในการไฮโดรจิเนชันจึงทำให้ปริมาณก๊าซหุงต้มสูงขึ้น ทินออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันสี่ส่งเสริมปฏิกิริยาโอลิโกเมอไรเซชันและอะโรมาไทเซชันของโอเลฟิน ส่วนทินออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันสองส่งเสริมการเกิดของสารประกอบออกซิเจนเนื่องจากความเป็นกรดต่ำ ส่วนในกรณีของแอนติโมนีออกไซด์นั้น การเกิดของโพรพิลีน ก๊าซหุงต้ม และบิวทิลีนจากการใช้แอนติโมนีออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันห้า สูงกว่าการใช้ตัวที่มีเลขออกซิเดชันสามเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อมีการบรรจุลงไปบนโปสามสิบสี่ ทินออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันสี่ช่วยเพิ่มการเกิดโพรพิลีน ก๊าซหุงต้ม สารประกอบที่มีออกซิเจน ดีบุกออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันสองนั้น พบว่าส่งเสริมการเกิดสารประกอบออกซิเจนเนื่องตัวมันจากความเป็นเบส ดีบุกออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันห้าช่วยในการเกิดโพรพิลีนและก๊าซหุงต้มเนื่องจากมีความแข็งแรงของความเป็นกรดสูง นอกจากนี้อุณหภูมิในการเผาส่งยังช่วยให้เกิดหลอมรวมของแอนติโมนีไตรออกไซด์ ทำให้มันมีพฤติกรรมเหมือนแอนติโมนีไตรออกไซด์บริสุทธ์ อีกทั้งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผา แอนติโมนีไตรออกไซด์ช่วยเพิ่มการเกิดสารประกอบที่มีออกซิเจน ส่วนแอนติโมนีเพนตะออกไซด์ส่งเสริมในการเกิดอโรมาติกและเบนซีน

ACKNOWLEDGEMENT

This research work has not been possible to complete without the assistance and supports of following people 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, and beneficial recommendations for my research work.

Secondly, I also would like to thank to the thesis committees, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Dr. Pisanu Toochinda for their suggestions and recommendation in my research work.

I would like to express my sincere thanks to The Petroleum and Petrochemical College and The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology for the scholarship and the financial support of this thesis.

In addition, my appreciation also extends to Sapthip Company Limited for providing bio-ethanol used as the feed in this research work.

My gratitude also extends to the Petroleum and Petrochemical College's staffs, who look after the analytical instruments and gave the good suggestion when I have a problem with the instruments.

I would like to thank all my friends for 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

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**