

**CATALYTIC DEHYDRATION OF BIO-ETHANOL TO HEAVY
HYDROCARBONS USING GALLIUM- AND GERMANIUM OXIDE
MODIFIED ZEOLITES**

Sakgrit Sujeerakulkai

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
2014

I 28370004

570044


Thesis Title: Catalytic Dehydration of Bio-Ethanol to Heavy Hydrocarbons Using Gallium- and Germanium Oxide Modified Zeolites
By: Sakgrit Sujeerakulkai
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

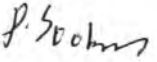
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


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


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


.....
(Asst. Prof. Pat Sooksaen)

ABSTRACT

5571023063: Petrochemical Technology

Sakgrit Sujeerakulkai: Catalytic Dehydration of Bio-Ethanol to Heavy Hydrocarbons Using Gallium- and Germanium Oxide Modified Zeolites.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 73 pp. -

Keywords: Bio-ethanol/ Dehydration reaction/ Gallium oxide/ Germanium oxide/ Mesoporous catalysts/ MSU-S/H_{BEA}

At present, oil and petrochemical consumptions are grown up rapidly, but petroleum is a nonrenewable energy. So, biomass is an attractive sustainable energy. From literature review, methanol or ethanol can be converted to gasoline range of hydrocarbons via dehydration and other reactions. It was found that SAPO-34 (8-membered ring) produced more than 70% ethylene and propylene from methanol and ethanol dehydration. H-ZSM-5 (10-membered ring) was also used as a catalyst for methanol to gasoline process by Exxon Mobil Research and Engineering Company because of its shape selectivity. These two examples show that the products from dehydration are controlled by the pore size of zeolites. Therefore, H-Beta (12-membered ring) and MSU-S/H_{BEA} (Mesoporous catalyst), which have larger pore size than H-ZSM-5, were used in this work, and they were expected to produce larger hydrocarbons than gasoline range of hydrocarbons. The effects of acid density and acid strength in the product distribution were investigated using various Si/Al₂ ratios of H-Beta zeolites. Gallium- and germanium oxide were also doped on the H-Beta zeolites by incipient wetness impregnation, since they were found to enhance single-ring aromatic formation. The catalysts were characterized by using XRD, SAA, TPD-NH₃, and TPD-IPA. Afterward, the dehydration of bio-ethanol was performed, and the products were analyzed by an online GC, GC-TOF/MS, and SIMDIST-GC. As a result, it was found that the highest oil distribution was obtained from using a moderate Si/Al ratio of H-Beta (Si/Al₂ ratio = 37). Moreover, MSU mesoporous catalyst enhanced C₁₀⁺ aromatics production in a kerosene range of hydrocarbons.

บทคัดย่อ

ศกษณ์ สุจิรกุลไกร : ปฏิริยาดีไฮเดรชันที่เปลี่ยนเอทานอลชีวภาพไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่โดยใช้ซีโอไลต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยแกลเลียมและเจอร์เมเนียมออกไซด์ (Catalytic Dehydration of Bio-Ethanol to Heavy Hydrocarbons Using Gallium- and Germanium Oxide Modified Zeolites.) อ. ที่ปริกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 73 หน้า

ณ ปัจจุบัน การใช้งานน้ำมันและสารปิโตรเคมีเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่ปิโตรเลียมเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ดังนั้น วัสดุชีวภาพจึงเป็นพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ จากการศึกษาบทความวิชาการ เมทานอลและเอทานอลสามารถถูกเปลี่ยนไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่เป็นน้ำมันแก๊สโซลีนได้ด้วยปฏิริยาดีไฮเดรชันร่วมกับปฏิริยาอื่นๆ ซึ่งพบว่าซาโปสามลิบส์ ผลิตภัณฑ์ลีนและโพรพิลีนมากกว่าร้อยละ 70 อีกทั้งเอชซีเอสเอ็มห้ายังถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิริยาโดยนักวิจัยของบริษัทเอ็กซอลโมบิลในกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นน้ำมันแก๊สโซลีนเนื่องจากความสามารถในการเลือกสรร จากทั้งสองตัวอย่างข้างต้นแสดงให้เห็นว่า ปฏิริยาดีไฮเดรชันนั้นถูกควบคุมด้วยขนาดของรูพรุนซีโอไลต์ ฉะนั้น เอชเบต้าและเอ็มเอสยูเอสเอชเบต้าที่มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าซีเอสเอ็มไฟว์ จึงถูกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้ โดยคาดว่าน่าจะสามารถผลิตสารไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งให้น้ำมันในช่วงที่หนักกว่าแก๊สโซลีน อีกทั้งยังมีการศึกษาผลกระทบของความหนาแน่นของกรดและความแรงของกรด ที่มีต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ด้วยการใช้เอชเบต้าที่มีสัดส่วนซิลิกาต่ออลูมินาต่างกัน นอกจากนี้แกลเลียมและเจอร์เมเนียมออกไซด์ก็ถูกเติมลงบนเอชเบต้าซีโอไลต์ด้วยการฝังตัวแบบเอบซุ่ม เพื่อเพิ่มการเกิดอะโรมาติกวงเดี่ยว ส่วนตัวเร่งปฏิริยานั้นถูกนำไปทดสอบคุณสมบัติต่างๆ โดยใช้เครื่องมือ เอ็กอาร์ดี, เอสเอเอ, ทีพีดี-แอมโมเนีย, และ ทีพีดี-ไอโซโพรพิลามีน หลังจากนั้นตัวเร่งดังกล่าวถูกนำไปทดสอบความสามารถในการทำปฏิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลชีวภาพและนำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง จีซี, จีซี-ทีโอเอฟ/เอ็มเอส, และ ซิมดิท-จีซี จากผลการทดสอบพบว่า การกระจายตัวของน้ำมันจะสูงสุดเมื่อใช้เอชเบต้าที่มีสัดส่วนซิลิกาต่ออลูมินาปานกลาง (ซิลิกาต่ออลูมินาเท่ากับ37) นอกจากนี้ยังพบว่าเอ็มเอสยูที่มีรูพรุนในระดับเมโซยังเพิ่มการผลิตสารประกอบอะโรมาติกที่มีไฮโดรคาร์บอนมากกว่า10 ซึ่งเป็นน้ำมันในช่วงเคโรซีนอีกด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

This research work has not been possible to complete without the assistance and supports of following individuals 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, beneficial recommendations and all the helpful supports in my research work.

Secondly, I also would like to thank to the thesis committees, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Asst. Prof. Pat Sooksaen for their important questions, suggestions, and recommendation in my research work.

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

I am grateful for the funding supported by TOP-PPC R&D Collaboration Unit of Thairoil Public Company Limited.

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

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 research work.

I would like to thank all my friends for their friendly cheerful and 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

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	
2.1 Dehydration of Methanol to Hydrocarbons	3
2.2 Dehydration of Ethanol to Hydrocarbons	6
2.3 Factors on The Zeolites Activity	9
2.4 Metal Oxide Catalysts for Dehydration	12
2.5 Micro/Mesoporous Composites (Hierarchical Mesoporous Zeolite)	13
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	18
3.2 Equipment	18
3.3 Experimental Procedures	19
3.3.1 Synthesis of MSU-S/HBEA Materials	19
3.3.2 Catalyst Preparation	19
3.3.3 Catalytic Reaction	20
3.3.4 Catalyst Characterization	20
3.3.4.1 X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD)	20
3.3.4.2 X-Ray Fluorescence (XRF)	20

CHAPTER	PAGE
3.3.4.3 Surface Area Analyzer (SAA)	21
3.3.4.4 Temperature Programmed Desorption Analyzer of Ammonia (NH ₃ -TPD)	21
3.3.4.5 Temperature Programmed Desorptions Analyzer of Isopropylamine (IPA-TPD)	21
3.3.4.6 Transmission Electron Microscopy (TEM)	22
3.3.5 Product Analysis	22
3.3.5.1 Gas Chromatography (GC)	22
3.3.5.2 Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Time of Flight (GC-TOF)	22
3.3.5.3 Simulated Distillation Gas Chromatography (SIMDIST GC)	23
IV RESULTS AND DISCUSSION	24
4.1 Effect of Acid Density and Acid Strength of H-Beta Zeolites	24
4.1.1 Characterization of Catalysts	24
4.1.2 Activity on Catalytic Dehydration of Bio-ethanol	26
4.2 Effect of Gallium Oxides Loaded on Beta Zeolites	31
4.2.1 Characterization of Catalysts	35
4.2.2 Activity on Catalytic Dehydration of Bio-ethanol	38
4.3 Effect of Germanium Oxides Loaded on Beta Zeolites	41
4.3.1 Characterization of Catalysts	41
4.3.2 Activity on Catalytic Dehydration of Bio-ethanol	46
4.4 Activity of Mesoporous Catalyst (MSU-S, Hexagonal Pore Structure) on Catalytic Dehydration of Bio-ethanol	52
4.4.1 Characterization of Catalysts	52
4.4.2 Bio-ethanol Dehydration Activity	54
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	58

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	60
APPENDICES	65
Appendix A X-ray Diffraction Pattern	65
Appendix B Product Distribution	68
Appendix C Transmission Electron Microscopy	72
CURRICULUM VITAE	73

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Gas and liquid compositions on various zeolite catalysts at two reaction temperatures	10
2.2 Characteristics of zeolites	10
2.3 Experimental design in the first scope	16
2.4 Experimental design in the second scope	16
4.1 Catalysts and abbreviation in experiments	24
4.2 Physical properties of catalysts	26
4.3 Strong Bronsted Acid amount over different Si/Al ₂ ratios zeolites	28
4.4 Product distribution over B27, B37, and B300	31
4.5 <i>p</i> -Xylene amount in different components	33
4.6 Physical properties of H-Beta supports and 5 wt % gallium oxide loaded H-Beta catalysts	37
4.7 Density of Bronsted acid site over unloaded H-Beta and 5 wt % gallium oxide loaded H-Beta	37
4.8 Product distribution over all Ga ₂ O ₃ -modified catalysts	40
4.9 Physical properties of germanium oxide-loaded catalysts	45
4.10 Density of Bronsted acid site over unloaded H-Beta and 5 wt % germanium oxide loaded H-Beta	46
4.11 Product distribution over all GeO ₂ -modified catalysts	48
4.12 Physical properties of MSU and modified MSU catalyst	54
4.13 Density of Bronsted acid site over MSU and modified MSU catalysts	56
4.14 Product distribution over Ga ₂ O ₃ -and GeO ₂ modified MSU catalysts	56

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Molecular sieve of different zeolites.	5
2.2	Methanol to gasoline and methanol to olefin technology.	6
2.3	The methanol to hydrocarbons pathway.	6
2.4	Products from methanol vs. space time.	7
2.5	Reaction pathway of ethanol dehydration to hydrocarbons.	8
4.1	X-ray diffraction patterns of H-Beta catalysts.	25
4.2	TPD-NH ₃ of unloaded H-Beta zeolites with different Si/Al ₂ ratio.	27
4.3	Propylene desorption profile of unloaded H-Beta zeolite with different Si/Al ₂ ratio from TPD-IPA.	27
4.4	TPD-IPA profile of unloaded H-Beta zeolite with different Si/Al ₂ ratios.	28
4.5	Composition of gases from (a) B 27, (b) B 37, and (c) B 300.	30
4.6	Composition of extracted oils from (a) B 27, (b) B 37, and (c) B 300.	32
4.7	Selectivity of xylene isomer from (a) B27, (b) B37, and (c) B300.	33
4.8	Reaction pathways of aromatic compounds.	34
4.9	Alkylation reaction of benzene and ethylene.	35
4.10	XRD characteristic peaks of H-Beta.	36
4.11	XRD characteristic peaks of gallium oxide loaded H-Beta catalysts.	36
4.12	TPD-NH ₃ profile of 5% wt gallium oxide loaded H-Beta catalysts.	37
4.13	TPD-IPA profile of H-Beta and gallium oxide modified H-Beta zeolite with different Si/Al ₂ ratio.	38

FIGURE	PAGE
4.14 Propylene desorption profile of 5% wt gallium oxide loaded H-Beta catalysts with different Si/Al ₂ ratio (a) B27, (b) B37, and (c) B300 from TPD-IPA.	39
4.15 Composition of gaseous products from using Ga ₂ O ₃ -modified catalysts.	42
4.16 Composition of extracted oils from using Ga ₂ O ₃ -modified catalysts.	43
4.17 Petroleum fractions in oils derived from using Ga ₂ O ₃ -modified catalysts.	44
4.18 XRD characteristic peaks of H-Beta.	45
4.19 XRD characteristic peaks of germanium oxide loaded H-Beta catalysts.	45
4.20 TPD-IPA profile of H-Beta and germanium oxide modified H-Beta zeolites with different Si/Al ₂ ratio.	47
4.21 Propylene desorption profiles of 5% wt germanium oxide-loaded H-Beta catalysts (a) 5GeB27, (b) 5GeB37, and (c) 5GeB300 from TPD-IPA.	48
4.22 Composition of gaseous products from using GeO ₂ -modified catalysts.	49
4.23 Composition of extracted oils from using GeO ₂ -modified catalysts.	50
4.24 Petroleum fractions in oils derived from using GeO ₂ -modified catalysts.	51
4.25 X-ray diffraction patterns of (a) MSU from small angle and (b) H-Beta and MSU from wide angle.	52
4.26 N ₂ adsorption-desorption isotherm for the MSU catalyst.	53
4.27 Pore size distribution of the MSU using B.J.H. method.	54
4.28 TPD-IPA profile of MSU and modified MSU catalysts.	55

FIGURE		PAGE
4.29	Propylene desorption profile of MSU and modified MSU catalysts from a TPD-IPA technique.	56
4.30	Composition of extracted oils from using MSU and MSU-modified catalysts.	57
4.31	Petroleum fractions in oils derived from using MSU and-modified catalysts.	57