ETHYLENE CHAIN GROWTH IN CATALYTIC DEHYDRATION OF BIO-ETHANOL USING VARIOUS GROUPS OF METAL CATALYSTS

Bandith Chokcharoenchai

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

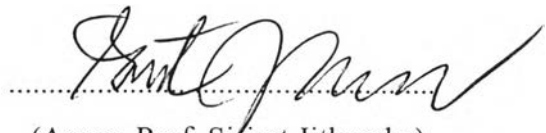
Thesis Title:	Ethylene Chain Growth in Catalytic Dehydration of Bio-Ethanol Using Various Groups of Metal Catalysts
By:	Bandith Chokcharoenchai
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

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

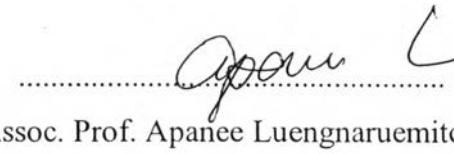
..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

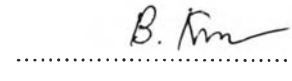
Thesis Committee:



(Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka)



(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)



(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5671003063: Petrochemical Technology Program
Bandith Chokcharoenchai : Ethylene Chain Growth in Catalytic Dehydration of Bio-ethanol Using Various Groups of Metal Catalysts.
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 148 pp.
Keywords: Bio-ethanol/ Ethanol dehydration/ Ethylene/ Oligomerization/ Fischer-Tropsch/ Polymerization/

Metal catalysts that have been widely used to produce aliphatic long-chain hydrocarbons were selected based on two group of reactions; that are Fischer-Tropsch synthesis (FT) and Olefin polymerization (OPR) for the catalytic dehydration of bio-ethanol. Moreover, γ-Al_2O_3 has been found as the simple, but suitable support for ethylene production in ethanol dehydration because of its acidity and physical property, Therefore, the effect of metal-promoted catalysts were examined in the catalytic dehydration of bioethanol, aiming to investigate the possibility of ethylene oligomerization and chain growth form the product. The change of oxidation state of metals was also investigated for its effect on bio-ethanol dehydration products. As a result, all metal-promoted catalysts tended to have possibility to promote ethylene oligomerization, but they had different ability. Fischer-Tropsch-type catalysts; that are, Co and Fe catalysts, promoted similar pathways of ethylene chain growth through ethylene aromatization. Consequently, the hydrocarbon products were all aromatics. On the other hand, the growth of ethylene by using olefin polymerization-type catalysts can be divided into two different pathways. Ni ,Cu, and Pd catalysts tend to promote ethylene chain growth via cyclization and dehydrogenation. However, Cr catalysts seem to promote the growth of ethylene through oligomerization, cyclization, and dehydrogenation. In addition, the hydrocarbons obtained from using FT-type catalysts were all aromatics. However, the hydrocarbons obtained from using the OPR-type catalysts were composed of non-aromatics and aromatics.

บทคัดย่อ

บัณฑิต โชคเจริญชัย : การศึกษาการเชื่อมต่อกันของโมเลกุลเอทิลีนในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลชีวภาพ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากโลหะหลายกลุ่ม (Ethylene Chain Growth in Catalytic Dehydration of Bio-ethanol Using Various Groups of Metal Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า 148 หน้า

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่นำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเส้นตรงและเป็นสายยาวนั้น ได้ถูกเลือกมาจากสองกลุ่มปฏิกิริยานั่นคือ กระบวนฟิชเชอร์โทรป และโอเลฟินพอลิเมอร์ไรเซชัน เพื่อใช้ในกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลในงานวิจัยนี้นอกจากนี้แกรมม่าอะลูมิน่าเป็นตัวรองรับอย่างง่ายที่มีความเหมาะที่จะใช้ในการผลิตเอทิลีนจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลชีวภาพ เพราะมีสมบัติความเป็นกรดและลักษณะทางกายภาพที่เหมาะสม ดังนั้นในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะในรูปแบบของโลหะและโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลชีวภาพ โดยมีจุดประสงค์เพื่อที่จะศึกษาความเป็นไปได้ของการเกิดเอทิลีนโอลิโกเมอไรเซชันและการเชื่อมต่อกันของโมเลกุลเอทิลีนในผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน จากผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับทุกชนิดนั้นมีความสามารถในการกระตุ้นปฏิกิริยาเอทิลีนโอลิโกเมอไรเซชันได้ แต่ความสามารถในการกระตุ้นนั้นไม่เท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลและไอรอนในกลุ่มฟิชเชอร์โทรปทั้งในรูปของโลหะและโลหะออกไซด์นั้น โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจากกล่มฟิชเชอร์โทรปที่ประกอบไปด้วยโคร์บอลและไอรอนจะให้เส้นทางในการต่อกันของเอทิลีนที่เหมือนกัน คือผ่านปฏิกิริยาเอทิลีนอะโรมาไทเซชัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นจะเป็นสารอะโรมาติกส์ทั้งหมด ในทางตรงกันข้าม การเชื่อมต่อกันของเอทิลีนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากกลุ่มโอเลฟินพอร์ลิเมอร์ไรเซชันนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็นสองเส้นทางที่แตกต่างกัน กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและโลหะออกไซด์ของทั้งนิกเกิล ทองแดง และ พาเลเดียมนั้น ให้เส้นทางในการต่อกันของเอทิลีนที่คล้ายกัน คือผ่านปฏิกิริยาไซไคลเซชันและดีไฮโดรจีเนชัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมนั้น จะให้เส้นทางที่แตกต่างกันออกไป โดยการเชื่อมต่อกันของเทิลีนนั้นผ่านปฏิกิริยาโอลิโกเมอไรเซชัน ไซไคลเซชัน และดีไฮโดรจีเนชัน นอกจากนี้การเชื่อมต่อกันของโมเลกุลเอทิลีนนั้นยังสามารถจำแนกออกได้เป็นสองเส้นทาง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มฟิชเชอร์โทรปนั้นจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอะโรมาติกส์ทั้งหมด อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโอเลฟินพอลิเมอร์ไรเซชันจะให้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบไปด้วยสารอะโรมาติกส์และไม่ใช่อะโรมาติกส์

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. Bussarin Ksapabutr for their important suggestions and recommendation in my research work.

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

I am grateful for the scholarship and funding supported by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, the Center of Excellence on Petrochemical, and Materials Technology, The Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund (2013), Chulalongkom University (CU-56-900-FC) and The Thailand Research Fund (IRG5780012).

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

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**