

**ETHANOL PRODUCTION: APPLICABILITY  
OF REACTIVE SEPARATION**

Kanjana Piriyasurawong

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

2006

ISBN 974-9937-63-5

**Thesis Title:** Ethanol Production: Applicability of Reactive Separation  
**By:** Kanjana Piriyasurawong  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit  
Dr. Santi Kulprathipanja  
Dr. Teerapatr Srinorakutara

---

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

*Nantaya Yanumet.*  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

*Pramoch Rangsunvigit*  
.....  
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

*Santi Kulprathipanja*  
.....  
(Dr. Santi Kulprathipanja)

*Teerapatr Srinorakutara*  
.....  
(Dr. Teerapatr Srinorakutara)

*Sumaeth Chavadej*  
.....  
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

*Thirasak Rirksomboon*  
.....  
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

## ABSTRACT

4771008063: Petrochemical Technology Program  
Kanjana Piriyasurawong: Ethanol Production: Applicability of  
Reactive Separation  
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rungsunvigit, Dr. Santi  
Kulprathipanja, and Dr. Teerapatr Srinorakutara 90 pp. ISBN 974-  
9937-63-5  
Keywords: Ethanol adsorption/ Adsorbent / Reactive separation

Ethanol production can be accomplished by biomass fermentation to produce a mixture of ethanol and water. However, higher productivity of ethanol cannot be achieved by the process since cell metabolism of the employed yeast would be inhibited and subsequently destroyed at much higher concentration of ethanol. Commercially, anhydrous ethanol can be produced by simple distillation to distill 12 wt% ethanol to 94.6 wt% ethanol. In this case, ethanol forms an azeotropic mixture of 94.6 wt% ethanol and 5.4 wt% water. With a high demand of ethanol for fuel uses – gasohol, enhancing ethanol production with reduction cost of anhydrous ethanol separation is in high demand. The objective of this work was to develop a novel method of ethanol production, combining ethanol fermentation and separation into a single process – “reactive separation”. The intention was to serve two purposes: overcoming the limitation of the 12 wt% ethanol production and reducing the separation cost. There are many investigations underway to find alternative, less energy-intensive techniques for ethanol-water separation. Therefore, the adsorption method was studied in this work and involved the use of solid materials to preferentially remove ethanol from ethanol-water mixtures. The adsorption characteristics were described, and several adsorbents were investigated. Equilibrium adsorption isotherms of the adsorbents were obtained at room temperature (25°C) for ethanol-water mixtures containing up to 12 wt% ethanol. Column breakthrough curves indicated favorable ethanol adsorption. From the experiments, silicalite and activated carbon showed good possibility for incorporation into the fermentation-separation process.

## บทคัดย่อ

กาญจนา พิริยะสุวรรณศ์: การศึกษาการใช้ประโยชน์จากกระบวนการแยกเอทานอลในระหว่างการผลิตปฏิกริยาสำหรับกระบวนการผลิตเอทานอล (Ethanol Production: Applicability of Reactive Separation) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร.ปราโมช รังสรรค์วิจิตร ดร.สันติ กุลประทีปปัญหา และ ดร.ธีรภัทร ศรีนรคุตร 90 หน้า ISBN 974-9937-63-5

การผลิตเอทานอลสามารถทำได้โดยใช้กระบวนการหมักมวลชีวภาพ แต่อย่างไรก็ตามเอทานอลจากกระบวนการผลิตจะถูกจำกัดที่ความเข้มข้น 12% โดยน้ำหนัก เนื่องจากการสันดาปเซลล์ของยีสต์จะถูกยับยั้งและทำลายเมื่อเอทานอลมีค่าความเข้มข้นสูง ในเชิงพาณิชย์มีการใช้กระบวนการกลั่นเพื่อผลิตเอทานอลที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นจากกระบวนการหมัก ที่ได้เอทานอลมีความเข้มข้น 12% โดยน้ำหนัก เป็น 94.6% โดยน้ำหนัก แต่การกลั่นแบบนี้ก่อให้เกิดสารผสมอะซีโอโทรปิกของเอทานอล 94.6% โดยน้ำหนัก และ น้ำ 5.4% โดยน้ำหนัก ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้จึงมุ่งไปที่การพัฒนากระบวนการผลิตเอทานอลด้วยแนวคิดใหม่ โดยการรวมกระบวนการหมักและการแยกให้เป็นหนึ่งกระบวนการ ซึ่งเรียกว่า “กระบวนการแยกระหว่างการผลิตปฏิกริยา” เป้าหมายของงานวิจัยที่รวมสองกระบวนการนี้ เพื่อกำจัดข้อจำกัดของกระบวนการผลิตเอทานอลที่มีความเข้มข้น 12% โดยน้ำหนัก และเป็นการลดค่าใช้จ่ายในส่วนของการแยก มีการค้นคว้าเทคนิคมากมาย และพบว่ากระบวนการดูดซับเป็นหนึ่งในกระบวนการที่เหมาะสมในการแยก อันเนื่องมาจากการใช้พลังงานน้อยและค่าการปฏิบัติงานต่ำสำหรับการแยกเอทานอลและน้ำ งานวิจัยชิ้นนี้จึงเลือกวิธีการดูดซับโดยใช้ตัวดูดซับในรูปของแข็ง ที่มีความสามารถในการดูดซับเอทานอลจากสารผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ งานวิจัยนี้ศึกษาปริมาณการดูดซับของตัวดูดซับหลายชนิดโดยใช้วิธีการทดลองแบบกะ ณ อุณหภูมิคงที่ที่ 25 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาไอโซเทอมการดูดซับบนตัวดูดซับ โดยใช้สารผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ ตั้งแต่เอทานอลที่มีความเข้มข้น 1-12% โดยน้ำหนัก เป็นสารละลาย ผลจากการทดลองแสดงให้เห็นถึงปริมาณการดูดซับที่จุดอิ่มตัวของเอทานอลบนตัวดูดซับ นอกจากนี้ผลจากการทดลองแบบคลอสมน์ไดนามิก แสดงกราฟเบรกรูของตัวดูดซับที่บ่งบอกถึงความชอบในการดูดซับเอทานอลบนตัวดูดซับ และคุณลักษณะการดูดซับของสารบนตัวดูดซับ จากการทดลองทั้งหมดแสดงว่า ซิลิกาไลต์และแอกติเวทเต็ดคาร์บอน มีความเป็นไปได้ในการใช้เป็นตัวดูดซับที่ดีสำหรับการรวมกระบวนการของการแยกและการหมัก

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis has been a very invaluable experience. This work would not have been achieved without assistance of many persons and organizations.

First of all, I would like to express the deepest gratitude to Dr. Santi Kulprathipanja, my US advisor from UOP LLC, for precious advice, invaluable knowledge, encouragement, and accommodation while I did some parts of thesis experiments at UOP LLC for 2 months. I would like to forward my appreciation to Ms. Apinya Kulprathipanja for her abundant kindness throughout my stay and work there.

I would like to give my deepest thankfulness to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, who gave intensive suggestions, useful guidance, laboratory skills, constant encouragement, and vital helps throughout this research work. Moreover, I greatly appreciate my co-advisor, Dr. Teerapatr Srinorakutara for providing useful recommendations and creative comments throughout this research.

A great thankfulness is forward to Assoc. Prof Sumaeth Chavadej and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon for his kindness being as my thesis committee and giving me the valuable comments and suggestions.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, the sincerest appreciation goes to my parents and family for their love, encouragement, and measureless support. Moreover, I would like to take this opportunity to thank all PPC friends and staff for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. Furthermore, special thanks are expressed to The UOP LLC Research Center at USA for providing all facilities needed for this research and a great support during I worked there and all UOP staff for their help and warm welcome.

## 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	ix
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY</b>	<b>3</b>
2.1 Background	3
2.1.1 Basics of Fermentation	3
2.1.1.1 Alcoholic Fermentation	4
2.1.1.2 Acetic Fermentation	4
2.1.1.3 Viscous Fermentation	4
2.1.2 Reactive Separations	5
2.1.3 Selectivity	6
2.1.4 Adsorption	7
2.1.5 Liquid Phase Adsorption Mechanisms	7
2.1.5.1 Equilibrium-Selective Adsorption	8
2.1.5.2 Rate-Selective Adsorption	8
2.1.5.3 Shape-Selective Adsorption	8
2.1.5.4 Ion Exchange	9
2.1.5.5 Reactive Adsorption	9
2.1.6 Adsorbents	9

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.1.6.1 Zeolites	12
2.1.6.2 Activated Carbon	15
2.1.6.3 Silica Gels	15
2.1.6.4 Polymeric Resins	16
2.1.7 Dynamic Operation Testing	17
2.1.7.1 Breakthrough Curves	17
2.1.7.2 Mass Transfer Zone	19
2.2 Literature Review	20
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>
3.1 Materials	25
3.1.1 Chemicals	25
3.1.2 Adsorbents	25
3.2 Experiments	26
3.2.1 Single Component Adsorption Experiment	26
3.2.1.1 Moisture Adsorption Experiment	26
3.2.1.2 Ethanol Adsorption Experiment	26
3.2.2 Competitive Component Adsorption Experiment	26
3.2.3 Dynamic Adsorption: Breakthrough Curves	27
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>29</b>
4.1 Single Component Adsorption	29
4.1.1 Moisture Adsorption	29
4.1.2 Ethanol Adsorption	31
4.1.3 Ethanol Selectivity	32
4.1.4 Ethanol Selectivity Ratio	33
4.2 Competitive Component Adsorption	35
4.3 Dynamic Adsorption: Breakthrough Curves	47
4.3.1 Breakthrough Curves	47



<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.3.2 Ethanol Removal	57
4.3.3 Adsorbent Properties	60
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>62</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>64</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>67</b>
<b>Appendix A</b> Physical Properties of Ethanol and Water	<b>67</b>
<b>Appendix B</b> Calculated Method	<b>68</b>
<b>Appendix C</b> Summary of Experimental Data	<b>71</b>
<b>Appendix D</b> Liquid Chromatograph Calibration and Operating Conditions	<b>88</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>90</b>



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Chemicals used in this work	25
4.1	Ethanol adsorption capacities (gram ethanol per gram adsorbent) from the batch experiments	45
4.2	Ethanol concentration in wt% desorp at various temperatures	58
4.3	Physical properties of adsorbents	61

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Pore Size Distributions	11
2.2	Three Zeolites with the Same Structural Polyhedron	11
2.3	Secondary building units and commonly occurring polyhedral units in zeolites framework structure	13
2.4	Characteristic layer of silicalite	14
2.5	3-Dimension of the pore structure of silicalite	14
2.6	Structure of polystyrene-divinylbenzene resins, such as Amberlite XAD-2 and XAD-4	17
2.7	Comparison of idealized vapor and liquid breakthrough curves	18
2.8	Graphical method for determining adsorption capacity	18
2.9	Adsorption column mass transfer zone and idealized breakthrough zone	19
3.1	Experimental set-up of the dynamic unit	28
4.1	Water adsorption capacities at equilibrium for each adsorbent at 25°C and 40°C	30
4.2	Ethanol adsorption capacities at equilibrium for each adsorbent at 25°C and 40°C	31
4.3	Ethanol selectivities at equilibrium for each adsorbent at 25°C and 40°C	32
4.4	Ethanol selectivity ratio at equilibrium for each adsorbent at 25°C	33
4.5	Ethanol selectivity ratio at equilibrium for each adsorbent at 40°C	34
4.6	Ethanol adsorption isotherm of silicalite at 25°C	35
4.7	Ethanol adsorption isotherm of LZ-210 at 25°C	36
4.8	Ethanol adsorption isotherm of activated carbon at 25°C	37

FIGURE		PAGE
4.9	Ethanol adsorption isotherm of XAD-2 at 25°C	38
4.10	Ethanol adsorption isotherm of silica gel at 25°C	38
4.11	Ethanol adsorption isotherm of silica gel treated with 3-aminopropyl trimethoxysilane at 25°C	39
4.12	Ethanol adsorption isotherm of silica gel treated with methanol at 25°C	40
4.13	Ethanol adsorption isotherm of silica gel treated with ethanol at 25°C	40
4.14	Ethanol adsorption isotherm of silica gel treated with propanol at 25°C	41
4.15	Ethanol adsorption isotherm of silica gel treated with butanol at 25°C	41
4.16	Ethanol adsorption isotherm of silica Hi-Sil <sup>®</sup> 255 at 25°C	42
4.17	Ethanol adsorption isotherm of silica Hi-Sil <sup>®</sup> 255 modified with admicellar polymerization at 25°C	43
4.18	Equilibrium ethanol adsorption capacities of the adsorbents at 25°C	46
4.19	Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for silicalite at 30°C	48
4.20	Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for activated carbon at 30°C	48
4.21	Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for XAD-2 at 30°C	49
4.22	Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for LZ-210 at 30°C	50
4.23	Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for silica gel at 30°C	50

FIGURE	PAGE
4.24 Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for silica gel treated with 3-aminopropyltrimethoxysilane at 30°C	51
4.25 Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for silica gel treated with methanol at 30°C	51
4.26 Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for silica gel treated with ethanol at 30°C	52
4.27 Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for silica gel treated with propanol at 30°C	52
4.28 Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for silica gel treated with butanol at 30°C	53
4.29 Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for silicalite at 30°C	54
4.30 Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for activated carbon at 30°C	55
4.31 Breakthrough curves demonstrating adsorption characteristics for XAD-2 at 30°C	56
4.32 Ethanol adsorption capacities of silicalite in several cycles of regeneration	59