

**THE CATALYTIC CONVERSION OF BIO-ETHANOL TO ETHYLENE  
AND A PRE-FEASIBILITY STUDY ON COMMERCIAL PLANTS**



Ekkapon Daengsopa

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  
2012

551753

**Thesis Title:** The Catalytic Conversion of Bio-ethanol to Ethylene and a  
Pre-feasibility Study on Commercial Plants  
**By:** Ekkapon Daengsopha  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka  
Mr. Chatapong Wungtanagorn

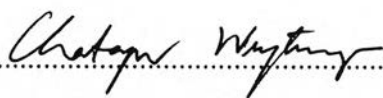
---

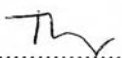
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn  
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of  
Science.

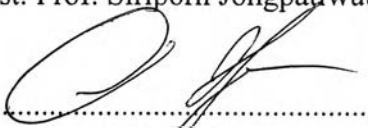
  
.....:..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

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

  
.....  
(Mr. Chatapong Wungtanagorn)

  
.....  
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

  
.....  
(Dr. Vorakan Burapatana)

## ABSTRACT

5371006063: Petrochemical Technology Program

Ekkapon Daengsopha: The Catalytic Conversion of Bio-ethanol to Ethylene and a Pre-feasibility Study on Commercial Plants.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka and Mr. Chatapong Wungtanagorn 66 pp.

Keywords: Bio-ethanol/ Ethanol/Dehydration/ Ethylene/ Pre-feasibility/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Economic/IRR

Ethylene is a major chemical intermediate used in petrochemical industries. It is mainly produced by the steam cracking of the naphtha and ethane feedstocks. Due to the energy crisis, the alternative way of ethylene production from bio-ethanol has received wide attention. Since bio-ethanol can be obtained easily by the fermentation of a sugar or starch source. The ethylene production via catalytic dehydration of bio-ethanol over 0.5 wt% MgHPO<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was investigated. The reaction temperature was varied from 370 °C to 460 °C with various bio-ethanol feed concentration (40-50%, 95%, and 99.5% ethanol), whereas the liquid hourly space velocity (LHSV) was fixed at 1.0 h<sup>-1</sup>. The results showed that reaction temperature and bio-ethanol concentration in the feed significantly affected the ethanol conversion and ethylene selectivity. The highest yield of ethylene (97.6% ethanol conversion and 93.3% ethylene selectivity) was obtained at the reaction temperature of 460 °C with using 95% ethanol as the feed. Furthermore, the pre-feasibility on the two commercial plants (Chematur and Petrobras) for ethylene production from bio-ethanol was evaluated. It was found that the two commercial plants for ethylene production from bio-ethanol were not economically feasible with the aim of 15% IRR, due to the high price of ethanol. Additionally, the sensitivity analysis revealed that ethanol and ethylene prices were the sensitive parameters susceptible to the economic feasibility of two commercial processes. However, both plants can be commercially feasible, provided that the ethanol and ethylene prices are 46.5% lower and 38% higher than the current price for Chemature, and 14.5% lower and 12% higher than the current price for Petrobras, respectively.

## บทคัดย่อ

เอกพล แดงโสภา : การเปลี่ยนเอทานอลชีวภาพเป็นเอทิลีนโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการศึกษาความเป็นไปได้เบื้องต้นของโรงงานอุตสาหกรรมเชิงพาณิชย์ (The Catalytic Conversion of Bio-ethanol to Ethylene and a Pre-feasibility Study on Commercial Plants)

อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ และ นายฉัตรฐาพงศ์ วัจนกร 66 หน้า

เอทิลีนเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เอทิลีนสามารถผลิตได้จากกระบวนการแตกตัวโดยของแอฟทาและอีเทนร่วมกับใช้ไอน้ำ เนื่องด้วยวิกฤติทางด้านพลังงาน การผลิตเอทิลีนจากเอทานอลชีวภาพเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในขณะนี้ ซึ่งเอทานอลชีวภาพนั้นสามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักวัตถุดิบที่มีน้ำตาลหรือแป้งเป็นองค์ประกอบ งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตเอทิลีนโดยกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมไฮโดรฟอสเฟตร้อยละ 0.5 บรรจุบน แกรมมาอะลูมินา โดยศึกษาอุณหภูมิในช่วง 370 ถึง 460 องศาเซลเซียสที่เอทานอลความเข้มข้นต่างๆ (ร้อยละ 40-50, 95 และ 99.5) ในขณะที่ความเร็วในการไหลคงที่ที่ 1.0 ต่อชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิและความเข้มข้นของเอทานอลมีผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงเอทานอลและการเลือกเกิดเอทิลีน พบว่าปริมาณการผลิตเอทิลีนสูงสุด (การเปลี่ยนแปลงเอทานอลร้อยละ 97.6 และการเลือกเกิดเอทิลีนร้อยละ 93.3) นั้นเกิดจากการใช้เอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 95 ในสารป้อนที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นยังมีการศึกษาความเป็นไปได้เบื้องต้นของโรงงานผลิตเชิงพาณิชย์ 2 โรงงาน (เคมมาชั๋วและปิโตรบราส์) สำหรับการผลิตเอทิลีนจากเอทานอลชีวภาพอีกด้วย จากการศึกษาพบว่าโรงงานทั้ง 2 โรงงานไม่มีความเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์ (จุดมุ่งหมายด้วยอัตราการผลิตตอบแทนภายในร้อยละ 15) อันเนื่องมาจากราคาเอทานอลที่สูง นอกจากนี้จากการศึกษาการวิเคราะห์ความอ่อนไหวพบว่าราคาเอทานอลและราคาเอทิลีนเป็นตัวแปรสำคัญที่อ่อนไหวต่อความเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์ของโรงงานทั้ง 2 แห่งนี้ อย่างไรก็ตาม โรงงานผลิตทั้งสองนั้นมีความเป็นไปได้เชิงพาณิชย์ก็ต่อเมื่อราคาเอทานอลลดลง 46.5% และราคาเอทิลีนสูงขึ้น 38% จากราคาที่ใช้ประเมินในปัจจุบันสำหรับเคมมาชั๋ว และราคาเอทานอลลดลง 14.5% และราคาเอทิลีนสูงขึ้น 12% จากราคาที่ใช้ประเมินในปัจจุบันสำหรับปิโตรบราส์

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research work could not be accomplished without the assistance and supports of following individuals and organizations.

First of all, I would like to express my gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, for the valuable suggestions, attentive encouragement, beneficial recommendations and all the helpful supports in my thesis. Secondly, I would to thank my co-advisor, Mr. Chatapong Wungtanagorn from Thairoil Public Company Limited for his suggestions and recommendation in my thesis.

Moreover, my appreciation also extends to the thesis committees, Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut and Dr. Vorakan Buranapatana for their important comments.

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, and Thairoil Public Company Limited, and also thank Saphthip Company Limited for providing the ethanol used in this work.

I would like to thank all PPC's friends for their friendly cheerful, and also thank PPC's staffs 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

	<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	xi
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>14</b>
3.1 Materials	14
3.2 Equipment	14
3.3 Chemicals	14
3.4 Methodology	14
3.4.1 Catalyst Preparation	14
3.4.2 Catalytic Reaction Process	15
3.4.3 Products Analysis	15
3.4.4 Catalyst Characterization	16
 <b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	 <b>18</b>
4.1 Catalysts Testing for Catalytic Dehydration of Bio-ethanol to Ethylene	 18
4.1.1 Effect of Reaction Temperature	18
4.1.2 Effect of Bio-ethanol Concentration	21

CHAPTER	PAGE
4.2 Pre-feasibility Study on Commercial Plants for Catalytic Dehydration of Bio-ethanol to Ethylene	24
4.2.1 Background, Objective and Scope of Work	24
4.2.2 Process Description	26
4.2.3 Economic Evaluation	35
4.2.4 Sensitivity Analysis	40
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>43</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>45</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>49</b>
<b>Appendix A</b> Properties of Catalyst	49
<b>Appendix B</b> Catalytic Activity of 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalyst at Various Bio-ethanol Concentrations in the Feed and Reaction Temperatures	51
<b>Appendix C</b> Economic Basic Assumptions	53
<b>Appendix D</b> Total Capital Cost Estimation	55
<b>Appendix E</b> Annual Operating Cost Estimation	56
<b>Appendix F</b> Economic Evaluation Data	58
<b>Appendix G</b> Comparison of Two Commercial Processes	63
<b>Appendix H</b> Analysis of Bio-ethanol Samples	65
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>66</b>

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Different technologies for the catalytic dehydration of ethanol to ethylene	10
2.2	The effects of reaction temperature and ethanol concentration over 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst at LHSV= 1.0 h <sup>-1</sup>	13
4.1	Product distribution at various reaction temperatures over 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (LHSV = 1.0 h <sup>-1</sup> , 99.5% ethanol feed)	20
4.2	Coke formation on spent catalysts at various reaction temperatures	21
4.3	Product distribution at various ethanol concentrations over 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (LHSV = 1.0 h <sup>-1</sup> , temperature of 460 °C)	23
4.4	Summary of plant description for ethanol dehydration to ethylene based on Chematur process	27
4.5	Summary of plant description for ethanol dehydration to ethylene based on Petrobras process	28
4.6	Total capital costs of two commercial plants for polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of bio-ethanol	36
4.7	Annual operating costs of two commercial plants for polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of bio-ethanol	37
4.8	Annual revenues of two commercial plants for polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of bio-ethanol	38



<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
4.9 Annual profit, internal rate of return (IRR) and payback period (PB) of two commercial plants for polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of bio-ethanol	39
A1 Specific surface area and pore structure of MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	49
B1 Product distribution data at various bio-ethanol concentration in the feed of 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst (at a fixed temperature of 370 °C)	51
B2 Product distribution data at various bio-ethanol concentration in the feed of 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst (at a fixed temperature of 400 °C)	51
B3 Product distribution data at various bio-ethanol concentration in the feed of 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst (at a fixed temperature of 430 °C)	52
B4 Product distribution data at various bio-ethanol concentration in the feed of 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst (at a fixed temperature of 460 °C)	52
C1 Economic basis assumptions of the economic evaluation for polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of ethanol based on Chematur process	53
C2 Economic basis assumptions of the economic evaluation for polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of ethanol based on Petrobras process	54
D1 Estimating CAPEX of Two Commercial Processes	55
E1 Annual operating cost estimation for polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of ethanol based on Chemature process	56

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
E2 Annual operating cost of polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of bio-ethanol based on Petrobras process	57
F1 Chematur plant information	58
F2 Petrobras plant information	58
F3 Summary of economic evaluation of Chematur process	59
F4 Summary of economic evaluation of Petrobras process	59
F5 Ethanol price sensitivity of Chematur process	60
F6 Ethanol price sensitivity of Petrobras process	60
F7 Ethylene price sensitivity of Chematur process	61
F8 Ethylene price sensitivity of Petrobras process	62
G1 Comparison of two commercial processes in terms of technical and economic issues	63
H1 Analysis of bio-ethanol samples from Saphip Company Limited	65

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	A general process scheme for ethanol production from different raw materials.	4
2.2	A scheme of reaction pathway for the catalytic dehydration of ethanol to ethylene.	6
2.3	Mechanism for the catalytic dehydration of ethanol to ethylene on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	6
2.4	Comparison of two mechanisms for the catalytic dehydration of ethanol to ethylene: (a) in acidic solution, and (b) on zeolite.	6
2.5	Halcon Scientific Design's process diagram of ethanol dehydration to ethylene.	11
3.1	A scheme for the catalytic dehydration of bio-ethanol to ethylene process.	16
4.1	Ethanol conversion, ethylene selectivity, and diethyl ether selectivity over 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (LHSV = 1.0 h <sup>-1</sup> , 99.5% ethanol feed).	19
4.2	Ethanol conversion, ethylene selectivity, and diethyl ether selectivity over 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (LHSV = 1.0 h <sup>-1</sup> ).	22
4.3	Block diagram of polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration from bio-ethanol based on Chematur process.	25
4.4	Block diagram of polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration from bio-ethanol based on Petrobras process.	26
4.5	A process flow diagram for adiabatic reactor system based on Chematur, quench tower and compressor	29

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.6 Process flow diagram for adiabatic reactor system based on Petrobras, quench tower and compressor.	30
4.7 A process flow diagram for drying and purification systems of Chematur and Petrobras processes.	31
4.8 Operating cost distribution of two commercial plants for polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of bio-ethanol.	37
4.9 Sensitivity of IRR with respect to ethanol price for polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of bio-ethanol : a) Chemature plant, and b) Petrobras plant.	40
4.10 Sensitivity of IRR with respect to ethylene price for polymer-grade ethylene production via catalytic dehydration of bio-ethanol : a) Chemature plant, and b) Petrobras plant.	41
A1 SEM image of 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst (8.0kV 8.7mm x20.0k).	49
A2 SEM image of 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst (8.0kV 8.6mm x10.0k).	50
A3 SEM image of 0.5 wt% MgHPO <sub>4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst (8.0kV 8.6mm x5.00k).	50