

**CONVERSION OF BIOMASS-DERIVED ALCOHOLS TO AROMATICS
OVER MODIFIED HZSM-5 CATALYSTS**


Lanjakorn Tankul

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

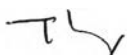
128369762

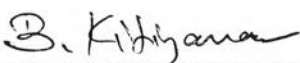
Thesis Title: Conversion of Biomass-derives Alcohols to Aromatics over
Modified HZSM-5 Calatlysts
By: Lanjakorn Tankul
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisor: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut

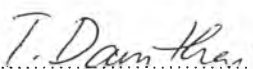
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.


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

Thesis Committee:


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


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Dr. Tanate Danuthai)

ABSTRACT

5573013063: Petroleum Technology Program

Lanjakorn Tankul: Conversion of Biomass-derived Alcohols to Aromatics over Modified HZSM-5 Catalysts

Thesis Advisor: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut 74 pp.

Keywords: Alkali treatment/ Biomass-derived alcohols/ HZSM-5/ Silylation

The conversion of biomass-derived alcohols (methanol, ethanol, *n*-propanol and *n*-butanol) to hydrocarbons over modified HZSM-5 (30) at 450 °C and atmospheric pressure under nitrogen flow using a fixed bed flow reactor was studied. The effects of alkali treatment and silylation via chemical liquid deposition (CLD) were focused. Fresh and spent catalysts were characterized by several techniques including BET, TPD, TPR, TPO, XRD and XRF. With the catalytic activity over parent HZSM-5 (30) at WHSV of 3.33 h⁻¹, all feedstocks were completely converted to hydrocarbons. Toluene and xylenes were formed as the main products. Methanol, ethanol, *n*-propanol, and *n*-butanol produced aromatics selectivity of 56, 59, 62, and 64%, respectively and larger alcohols were found to give higher yields of aromatics. Alkali treatment caused mesopores in the HZSM-5 zeolite, which gave higher aromatic yield compared to the parent HZSM-5. However, excessively high NaOH concentration could induce the collapse of the zeolite framework. The *p*-xylene selectivity in xylene was enhanced with increasing TEOS. The silylated HZSM-5 catalyst prepared by two-cycles of TEOS deposition exhibited higher *p*-xylene selectivity but lower aromatic yield compared to the single deposition step. The production of aromatics from alcohols mainly comes from dehydration, oligomerization and aromatization.

บทคัดย่อ

ลัญจกร ต้นกุล : การเปลี่ยนเชิงเร่งปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ที่เป็นอนุพันธ์ของชีวมวลไปเป็นสารอะโรมาติกส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ที่ถูกปรับปรุงคุณสมบัติ (Conversion of Biomass-derived Alcohols to Aromatics over Modified HZSM-5 Catalysts) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ศิริพร จงผาดิวฒิ 74 หน้า

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารแอลกอฮอล์ (เมทานอล เอทานอล นอร์มอลโพรพานอล และ นอร์มอล บิวทานอล) ไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอน บนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (30) ภายใต้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิดเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสที่ความดันบรรยากาศ ภายใต้สภาวะแก๊สในโตรเจน โดยการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการกักร้อนของสารละลายต่าง และการทำไซลิลเลชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วจะถูวิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องมือ BET TPD SEM XRD และ XRF จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า แอลกอฮอล์สามารถเปลี่ยนไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนได้อย่างสมบูรณ์ โดยผลิตภัณฑ์หลักได้แก่ โทลูอินและไซลีน ทั้งเมทานอล เอทานอล นอร์มอลโพรพานอล และ นอร์มอล บิวทานอล สามารถเปลี่ยนไปสารอะโรมาติกส์ได้ร้อยละ 56, 59, 62 และ 64 ตามลำดับ เนื่องจากนอร์มอลบิวทานอล มีอัตราส่วนระหว่างธาตุคาร์บอนต่อธาตุไฮโดรเจนสูงที่สุดจึงทำให้นอร์มอลบิวทานอลสามารถเปลี่ยนไปเป็นสารอะโรมาติกส์ได้มากที่สุด การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการกักร้อนของต่างด้วยความเข้มข้นของต่างที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่ามีการทำให้ mesopore เกิดขึ้น และนอกจากนี้ยังทำให้สารแอลกอฮอล์มีการเปลี่ยนไปเป็นสารอะโรมาติกส์ได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับปรุง แต่อย่างไรก็ตามหากใช้ความเข้มข้นของสารต่างมากเกินไปจะทำให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำลาย การเพิ่มการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของพารา-ไซลีน โดยการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยกระบวนการไซลิลเลชันพบว่า การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ผลิตภัณฑ์พารา-ไซลีนเพิ่มมากขึ้น และเมื่อศึกษาผลของจำนวนรอบที่ทำการปรับปรุงจะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงจำนวนสองรอบมีความสามารถในการเลือกสรรเป็นผลิตภัณฑ์พารา-ไซลีนได้สูงกว่า แต่จะได้สารอะโรมาติกส์รวมน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไซลิลเลชันเพียงรอบเดียว จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาในสารแอลกอฮอล์ พบว่า สารอะโรมาติกส์จะเกิดมาจากปฏิกิริยาดิไฮเดรชัน โอลิโกเมอร์ไรเซชันและอะโรมาไทเซชัน เป็นหลัก

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible if there is no the assistance of the following individuals.

First of all, I greatly appreciate Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, my thesis advisors, for providing invaluable recommendations, creative comments, and kindly support throughtout the course of this research work.

I would like to thank Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan for their kind advice and for being my thesis committee.

The author is grateful for the scholarship and for the research funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College, and Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Chulalongkorn University, Thailand.

Special appreciation goes to all of The Petroleum and Petrochemical College's staff who help in various aspects, especially the research affairs staff who kindly help with the analytical instruments used in this work.

For my friends at PPC, I would like to give special thanks for their friendly support, encouragement, cheerfulness, and assistance. Without them, two years in the college will be meaningless for me. I had the most enjoyable time working with all of them.

Finally, I wish to thank my family for moral support, understanding, and always give me greatest love, willpower and financial support until this study completion.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Acceptance Pages	ii
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	
2.1 <i>p</i> -Xylene	3
2.2 UOP Aromatics Complex Process	4
2.3 Biomass as a Feedstock	5
2.3.1 Ethanol	7
2.3.2 Propanol	9
2.3.3 Butanol	11
2.3.4 Glycerol	13
2.4 Structure of Zeolite	15
2.5 Acidity of Zeolite	17
2.6 Mechanisms of the Shape Selectivity	18
2.6.1 Reactant Shape Selectivity	19
2.6.2 Transition State Selectivity	20
2.6.3 Product Shape Selectivity	20
2.7 Modification of Zeolites	22

CHAPTER	PAGE
III EXPERIMENTAL	
3.1 Gases	30
3.2 Chemicals	30
3.3 Equipment	31
3.4 Experimental Procedure	31
3.4.1 Catalyst Preparation	31
3.4.2 Catalyst Activity Testing	32
3.5 Catalyst Characterization	33
3.5.1 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	33
3.5.2 Temperature Programmed Desorption (TPD) - of Isopropylamine (IPA)	33
3.5.3 Temperature Programmed Desorption (TPD) of Ammonia	33
3.5.4 X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)	34
3.5.5 Brunauer-emmett-teller Method (BET)	35
3.5.6 X-ray Diffraction (XRD)	35
3.5.7 Scanning Electron Microscope (SEM)	35
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Standard Analysis Chromatogram	36
4.2 Catalytic Characterization	39
4.2.1 Brunauer-Emmer-Teller Method (BET)	39
4.2.2 X-ray Fluorescence Spectroscopy	41
4.2.3 Temperature Programmed Desorption (TPD) of Isopropylamine	42
4.2.4 Temperature Programmed Desorption (TPD) of Ammonia	45
4.2.5 X-ray Diffraction (XRD)	46
4.2.6 Scanning Electron Microscope (SEM)	48

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.3 Catalytic Activity Testing	51
4.3.1 Effect of Biomass-derived Alcohols	51
4.3.2 Effect of Concentration of Alkali Treatment	55
4.3.3 Effect of CLD Cycle Number on HZSM-5 Catalysts	59
4.3.4 Proposed Reaction Pathway for Aromatization of Biomass-derived Alcohols (Ethanol and <i>n</i> -Butanol)	63
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	67
5.1 Conclusions	67
5.2 Recommendation	68
REFERENCES	69
APPENDIX	72
Appendix A Product Analysis	72
Appendix B Study Glycerol Feed	73
CURRICULUM VITAE	74

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The top ten bioethanol producers (billion gallons)	8
2.2	Structure of zeolite	16
4.1	Response factors of the potential intermediately and products	38
4.2	Textural properties of the parent HZSM-5 and alkali-treated HZSM-5	39
4.3	Textural properties of the parent HZSM-5 and silylated HZSM-5	40
4.4	Si/Al ratios and %NaO ₂ of parent HZSM-5, alkali treated HZSM-5, and silylate HZSM-5	41
4.5	Brønsted acid sites of the parent HZSM-5, alkali treated HZSM-5 and silylated HZSM-5 from TPD of isopropylamine	42
4.6	The product yields and conversion of Biomass-derived Alcohols over the HZSM-5 (Reaction conditions: 450 °C, 14.7 psig, W/F= 0.3 h, and TOS=3 h)	53
4.7	Amount of coke formed on the HZSM-5 with different biomass-derived alcohols	54
4.8	The product yields and conversion of <i>n</i> -butanol obtained over the alkali treated on-HZSM-5 with various concentrations. (Reaction conditions: 450 °C, 14.7 psig, W/F= 0.3 h, and TOS= 3 h)	57

TABLE		PAGE
4.9	Amount of coke formed on the alkali treated HZSM-5 with different concentration	58
4.10	The amount of deposited silica on the parent and silylated HZSM-5(30)	60
4.11	Amount of coke formed on the parent and silylated HZSM-5 (30) zeolites after 9 h TOS	61
4.12	The product yield and conversion of glycerol obtained over the parent and silylated HZSM-5(30) (Reaction conditions: 450 °C, 14.7 psig, W/F= 0.3 h, and TOS=3 h)	62
A1	Product yield and acetaldehyde conversion over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ of 80 (Reaction conditions: 400 °C, 300 psig, and TOS = 3 h)	72
B1	Product yield and glcerol conversion over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio 30. (Reaction conditions: 400 °C, 300 psig, and TOS = 3 h)	73

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Worldwide p-xylene production capacity.	3
2.2	Typical aromatics complex with UOP technology.	4
2.3	Main routes to biofuels.	6
2.4	Reaction pathway of ethanol to hydrocarbon starting.	9
2.5	Deposition of carbon.	9
2.6	Schematic illustration of 1-propanol production via the threonine and succinyl-CoA:propanoyl-CoA path way the genetically engineered <i>T. fusca</i> .	10
2.7	Reaction mechanism of <i>n</i> -propanol and iso-propanol decomposition.	11
2.8	Metabolic and engineered pathways leading to butanol degradation reactions.	12
2.9	Transformation pathways of isobutyl alcohol over ZSM-5 and Zn/ZSM-5 Catalysts.	13
2.10	Transesterification reaction.	13
2.11	Methods of conversion of glycerol into useful products	15
2.12	Structure of ZSM-5 zeolite.	17
2.13	Individual steps of a heterogeneously catalyzed gas-phase reaction.	19
2.14	Reactant shape selectivity of n-alkane compare with iso-alkane.	19
2.15	Transition state selectivity of disproportionation of <i>m</i> -xylene.	20

FIGURE		PAGE
2.16	Product shape selectivity of methylation of toluene.	21
2.17	Kinetic diameter of common industrial molecules shown relative to the pore sizes of common zeolite structure.	21
3.1	A schematic flow diagram of experimental setup.	32
4.1	Chromatogram of standard gas mixture.	36
4.2	Chromatogram of standard liquid mixture in hydrocarbon phase.	37
4.3	Chromatogram of standard liquid mixture oxygenate phase.	37
4.4	Isopropylamine-TPD profiles of the HZSM-5, 0.1 ATHZ, 0.3 ATHZ, 0.5 ATHZ, 0.75 ATHZ and 1 ATHZ, the peaks monitored was propylene (m/e=41).	43
4.5	Isopropylamine-TPD profiles of the HZSM-5, 20CLD, 0.3 ATHZ20CLD, and 2Cy20CLD peaks monitored was propylene (m/e=41).	44
4.6	Ammonia-TPD profiles of the HZSM-5, 0.1 ATHZ, 0.3 ATHZ, 1 ATHZ, 20CLD and 2Cy20CLD the peaks monitored was propylene (m/e=17).	45
4.7	XRD patterns of HZSM-5, 0.1 ATHZ, 0.3 ATHZ, 0.5 ATHZ and 1 ATHZ.	46
4.8	XRD patterns of HZSM-5, 20CLD, 0.3AT20CLD and 2Cy20CLD.	47
4.9	SEM images of HZSM-5 zeolites a) parent HZSM-5, b) alkali treated HZSM-5 with 0.1 M NaOH, c) alkali treated HZSM-5 with 0.3 M NaOH, d) alkali treated HZSM-5 with 1 M NaOH.	48

FIGURE		PAGE
4.10	SEM images of HZSM-5 zeolites a) parent HZSM-5 b) treated HZSM-5 with 0.3 M NaOH, c) treated HZSM-5 with 1 M NaOH.	49
4.11	SEM images of HZSM-5 zeolites a) HZSM-5, b) 20CLD, c) 0.3AT20CLD, and d) 2Cy20CLD.	50
4.12	Effect of biomass-derived alcohols on aromatic products selectivity and p-xylene selectivity in xylenes (Reaction conditions: 450 °C, 14.7 psig, W/F= 0.3 h, and TOS =3 h).	51
4.13	TPO profiles of spent HZSM-5 from each feedstock (Reaction conditions: 450 °C, 14.7 psig, W/F= 0.3 h, and TOS = 3 h).	52
4.14	Effect of concentration NaOH solution on aromatic products selectivity and p-xylene selectivity in xylenes (Reaction conditions: 450 °C, 14.7 psig, W/F= 0.3 h, and TOS = 3 h).	55
4.15	TPO profiles of spent HZSM-5 various concentration NaOH solution (Reaction conditions: 450 °C, 14.7 psig, W/F= 0.3 h, and TOS = 3 h).	56
4.16	Effect of TEOS amount and cycle number on aromatic products selectivity and p-xylene selectivity in xylenes (Reaction conditions: 450 °C, 14.7 psig, W/F= 0.3 h, and TOS = 3 h).	60
4.17	TPO profiles of spent a) parent HZSM-5(30), b) 20CLD, c) 0.3AT20CLD and d) 2Cy20CLD (Reaction conditions: 450 °C, 14.7 psig, W/F= 0.3 h, and after 9 h TOS).	61

FIGURE		PAGE
4.18	Dehydration of ethanol.	63
4.19	Supposed reaction pathway of ethanol.	64
4.20	Product yield of ethanol conversion over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 30 as a function of space time (W/F) at 400 °C, 14.7 psig, and TOS = 3 h.	65
4.21	Product yield of <i>n</i> -butanol conversion over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 30 as a function of space time (W/F) at 400 °C, 14.7 psig, and TOS = 3 h.	65
4.22	Supposed reaction pathway of <i>n</i> -butanol.	66