CATALYTIC HYDROGENATION OF ACETIC ACID TO ETHANOL IN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS PHASES

PRANAB KUMAR RAKSHIT

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTOBER 2020

CATALYTIC HYDROGENATION OF ACETIC ACID TO ETHANOL IN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS PHASES

by

PRANAB KUMAR RAKSHIT

Department of Chemical Engineering

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTOBER 2020

Dedicated to my beloved parents

CERTIFICATE

This is to certify that the report titled "**Catalytic Hydrogenation of Acetic Acid to Ethanol over Homogeneous and Heterogeneous Phases**" is a bonafide record of the project work carried out by **Mr. Pranab Kumar Rakshit** (2012CHZ8414) under our supervision and guidance, in fulfilment of the requirements for the award of the degree of **Doctor of Philosophy**. Further, to the best of our knowledge this has not been submitted to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.

Signed_____

Dr. Sreedevi Upadhyayula
Professor
Department of Chemical Engineering, IIT Delhi

Signed_____

Dr. Ravi Kumar V
Chief General Manager (R&D)
Corporate R&D Centre, Bharat Petroleum Corporation Ltd

ACKNOWLEDGEMENTS

At first, I would like to express my sincere gratitude to my academic supervisor **Prof. Sreedevi Upadhyayula** for her guidance, unrelenting support and persistence throughout this journey. She has gone beyond her duties to motivate me and get the work completed. It has been a great pleasure and privilege for me to work under her supervision. She has given me the right advice at the most opportune moment for me to complete the chapters. Even when moving forward was getting difficult for me, it was her constant reminders that kept me going. I heartfully thank her for all her support during this tenure.

My special thanks to my industrial supervisor **Dr. Ravi Kumar V** for motivating me to enroll for doctoral program and complete it within scheduled timeframe. I also thank him for the guidance, support and for showing me how to do research work. I express my sincere gratitude for his help in completing the chapters.

I thank my research committee members **Prof. K. K. Pant, Dr. Ali Haider, Dr. K. A. Subramanian** and **Dr. Manisha Ghosh Dastidar** for their invaluable suggestions and directions especially during my research work.

I would like to thank my lab mate **Mr. Shashank Bahri** for his help in completing all official duties at IIT during the entire program. I also thank **Ms Sonal Asthana** for helping me in analyzing results and completing the chapters.

I also thank my colleagues at BPCL, **Mr. Pintu Maity, Dr. Chanchal Samanta**, **Mr Prashant Parihar, Mr. Rajeev Kumar, Mr Mohammad Muzaffar, Ms Sonal Maheswari** for their support and motivation during the program.

I am thankful to the management of Bharat Petroleum Corporation Ltd for providing me the advanced infrastructure available at BPCL to carry out my research work with freedom.

I would like to express my sincere gratitude to all who either directly or indirectly contributed towards the successful completion of this work.

Finally, I thank my family members for their support and everlasting faith in me to complete this work.

Abstract

Increase in the cost of petroleum products and growing concerns of environmental impact of fossil fuel combustion are prompting researchers across the world to investigate alternative routes of fuel production from biomass. Among the many possible routes of conversion of biomass to fuel, ethanol has emerged as one of the major alternatives to fossil fuels along with few other alternatives such as biodiesel, green diesel, DME and Fischer- Tropsch product. Ethanol can be used as a gasoline additive to increase octane number and reduce COx, NOx, and SOx emissions. World ethanol production is currently around 23 billion gallons per year out of which 85% is consumed as fuel. Presently, ethanol is commercially produced by fermentation of sugars derived from grains of plant crops. Fermentation route of ethanol production is a biological conversion process and hence produces ethanol water mixture as the final product. Production of fuel grade ethanol (moisture free) from fermentation route requires separation of ethanol from water using distillation columns which are energy intensive and hence expensive. Furthermore, fermentation rates are usually much slower compared to any other industrial thermochemical conversion rates. Due to this the sizes of large ethanol fermentation plants are quite big. Apart from this, the commercial fermentation-based ethanol plants can only convert the agricultural grains to ethanol and can't convert the remaining woody biomass. Hence, in a ton of biomass only a fraction of carbonaceous feedstock is converted to ethanol, remaining carbon remains unutilized. In contrast to biological process, thermochemical route uses gasification to convert the entire biomass to synthesis gas ($CO + H_2$) thereby significantly increasing the carbon utilization compared to fermentation process. Syngas so produced is further processed to remove contaminants such as H_2S, NH_3, COS and tar. Clean syngas is then converted to liquid fuels or chemicals using complex processes involving heterogeneous catalysts.

In the case of homogenous catalysts, many organometallic complexes have been reported for conversion of carboxylic acids to corresponding alcohol. However, there is no one to one comparison exists between the reported catalyst. Detailed kinetics of homogenous catalyst are not even reported. Conversion of acetic acid to ethanol over impregnated catalysts have been widely reported but the basis for choosing the active metals are not clearly explained. Some catalyst showed reasonable activity and selectivity towards ethanol synthesis, but no explanation exists why they gave good yields and while others did not. There is no quantitative analysis done on the effect of support and their interaction with active metal on acetic acid conversion. Overall, a holistic view on what characteristics of catalyst and support are suitable for acetic acid hydrogenation is not clearly brought out. Finally, a plausible route to arrive at a robust process towards conversion of acetic acid to ethanol is not clearly brought out. In this work, we attempt to present a reasonable explanation towards these observations and substantiate them by credible evidences.

सार

पेट्रोलियम उत्पादों की लागत में वृद्धि और जीवाश्म ईंधन के दहन के पर्यावरणीय प्रभाव की बढ़ती चिंताओं ने दुनिया भर के शोधकर्ताओं को बायोमास से ईंधन उत्पादन के वैकल्पिक मार्गों की जांच करने के लिए प्रेरित किया है। ईंधन के लिए बायोमास के रूपांतरण के कई संभावित मार्गों में, इथेनॉल कुछ अन्य विकल्पों जैसे बायोडीजल, डीएमई, एफटी वैक्स के साथ जीवाश्म ईंधन के प्रमुख विकल्पों में से एक के रूप में उभरा है। इथेनॉल का उपयोग ऑक्टेन संख्या को बढ़ाने और COx, NOx और SOx उत्सर्जन को कम करने के लिए एक गैसोलीन एडिटिव के रूप में किया जा सकता है। विश्व इथेनॉल का उत्पादन वर्तमान में प्रति वर्ष लगभग 23 बिलियन गैलन है, जिसमें से 85% ईंधन के रूप में खपत होती है। वर्तमान में, इथेनॉल व्यावसायिक रूप से अनाज से प्राप्त चीनी के किण्वन द्वारा उत्पादित किया जाता है। इथेनॉल उत्पादन का किण्वन मार्ग एक जैविक रूपांतरण प्रक्रिया है और इसलिए अंतिम उत्पाद के रूप में इथेनॉल पानी के मिश्रण का उत्पादन करता है। किण्वन मार्ग से ईंधन ग्रेड इथेनॉल (नमी मुक्त) के उत्पादन में आसवन तकनीक का उपयोग करके पानी से इथेनॉल को अलग करने की आवश्यकता होती है जो ऊर्जा गहन प्रक्रिया है और इसलिए महंगी होती हैं। इसके अलावा, किसी अन्य औद्योगिक थर्मोकेमिकल रूपांतरण दरों की तुलना में किण्वन दर आमतौर पर बहुत धीमी होती है। इसके कारण बड़े इथेनॉल किण्वन रिएक्टरों के आकार काफी बड़े हैं। इसके अलावा, वाणिज्यिक किण्वन-आधारित इथेनॉल संयंत्र केवल कृषि अनाज को इथेनॉल में बदल सकते हैं और शेष वुडी बायोमास को परिवर्तित नहीं कर सकते हैं। इसलिए, बायोमास के एक टन में केवल कार्बन वाले फीडस्टॉक का एक अंश इथेनॉल में बदल जाता है, शेष कार्बन अप्रयुक्त रहता है। जैविक प्रक्रिया के विपरीत, थर्मोकेमिकल मार्ग पूरे बायोमास को संश्लेषण गैस ($CO + H_2$) में परिवर्तित करने के लिए गॅसिफिकेशन का उपयोग करता है जिससे किण्वन प्रक्रिया की तुलना में कार्बन उपयोग में काफी वृद्धि होती है। उत्पादित सिनगॅस को H_2S, NH_3 , COS और टार जैसे दूषित पदार्थों को हटाने के लिए आगे संसाधित किया जाता है। स्वच्छ सिनगॅस को विषम उत्प्रेरक से युक्त जटिल प्रक्रियाओं का उपयोग करके फिर तरल ईंधन या रसायनों मे परिवर्तित किया जाता है।

समरूप उत्प्रेरक के मामले में, कार्बोक्जिलिक एसिड को संबंधित अल्कोहल में परिवर्तित करने के लिए कई ऑर्गनॉमेटॅलिक कॉम्प्लेक्स की सूचना मिली है। हालांकि, रिपोर्ट किए गए उत्प्रेरक के बीच कोई भी एक तुलना मौजूद नहीं है। समरूप उत्प्रेरक के विस्तृत कैनेटीक्स की भी रिपोर्ट नहीं की गई है। संसेचन उत्प्रेरकों पर एसिटिक एसिड का इथेनॉल में रूपांतरण व्यापक रूप से बताया गया है लेकिन सक्रिय धातुओं को चुनने का आधार स्पष्ट रूप से नहीं बताया गया है। कुछ उत्प्रेरक ने इथेनॉल संश्लेषण के प्रति उचित गतिविधि और चयनात्मकता दिखाई, लेकिन कोई स्पष्टीकरण मौजूद नहीं है कि उन्होंने अच्छी पैदावार क्यों दी और जबकि अन्य ने नहीं दी।

एसिटिक एसिड रूपांतरण पर सक्रिय धातु के साथ समर्थन और उनके प्रभाव के प्रभाव पर कोई मात्रात्मक विश्लेषण नहीं किया गया है। कुल मिलाकर, एसिटिक एसिड हाइड्रोजनीकरण के लिए उपयुक्त उत्प्रेरक और समर्थन की विशेषताओं पर एक समग्र दृष्टिकोण स्पष्ट रूप से सामने नहीं लाया गया है। अंत में, एसिटिक एसिड को इथेनॉल में बदलने की दिशा में एक मजबूत प्रक्रिया पर पहुंचने के लिए एक प्रशंसनीय मार्ग स्पष्ट रूप से सामने नहीं लाया गया है। इस काम में, हम इन टिप्पणियों के प्रति एक उचित स्पष्टीकरण प्रस्तुत करने का प्रयास करते हैं और विश्वसनीय साक्ष्य द्वारा उन्हें प्रमाणित करते हैं।

Table of contents

List of figures

List of Tables