

Conversia catalitică a bioetanolului la hidrocarburi

Conducător științific:
prof. dr. ing. Vasile Matei

Doctorand:
chim. Raluca Proșcanu

REZUMAT

Industrializarea puternică realizată în ultimii ani a condus la o creștere bruscă a cererii de carburanți pe bază de petrol. Astăzi combustibilii fosili ocupă 80 % din energia primară consumată în lume, din care 58 % este utilizată în sectorul transporturilor. Arderea combustibililor fosili conduce la creșterea nivelului de CO₂ în atmosferă, fenomen asociat cu încălzirea globală din ultimele decenii. Astfel creșterea consumului de combustibili fosili devine un factor major în emisia gazelor cu efect de seră (GES), conducând la efecte negative: schimbări climatice, topirea ghețarilor, ridicarea nivelului mării, pierderea biodiversității. De asemenea, resursele de combustibili fosili sunt distribuite inegal pe suprafața pământului, ducând la conflicte politice și creșterea semnificativă a costurilor. Toate aceste probleme de natură ecologică și economică au determinat în cadrul protocolului de la Kyoto stabilirea reducerii emisiilor gazelor cu efect de seră (GES) prin utilizarea surselor alternative de energie.

Politica europeană în domeniul energiei, privind schimbările climatice definește ca obiective de realizat până în anul 2020 reducerea cu 20 % a gazelor cu efect de seră, a consumului de energie prin creșterea eficienței energetice și utilizarea a 20 % energie provenită din surse regenerabile.

În ideea utilizării surselor alternative de energie și valorificării lor superioare, actualul studiu din cadrul prezentei teze de doctorat, își propune să pună la punct o tehnologie de conversie a bioetanolului la hidrocarburi inferioare, preponderent propan, butan și izobutan.

Obiectivele tezei de doctorat vizează necesitatea diversificării direcțiilor de valorificare a bioetanolului, produs al biotehnologiilor bazate pe surse regenerabile, realizarea de sisteme catalitice de tip zeolitic proiectate pentru conversia bioetanolului la diferite clase de hidrocarburi. În funcție de structura zeolitului de bază și de modificarea sistemului catalitic cu diferite heteroelemente, conversia poate fi dirijată spre formarea de hidrocarburi alifatiche. În cadrul tezei de doctorat, studiile de cercetare au fost orientate spre conversia bioetanolului, pe catalizatori de tip zeolitic, la hidrocarburi alifatiche, din

care fracția propan – butan - izobutan va fi valorificată în tehnica frigului și petrochimie. S-a urmărit studierea unor compoziții catalitice cu proprietăți structurale particulare, obținute prin introducerea prin diverse metode cum sunt impregnarea sau sinteza directă a unor cationi modificatori pentru dirijarea conversiei etanolului spre randamente majoritare de fracție propan – butan - izobutan. Seturile de catalizatori realizate la scară de laborator au fost testate în instalații micropilot, în reacții test de conversie a etanolului, în diferite condiții de operare, în vederea stabilirii performanțelor catalitice și a compoziției optime a catalizatorului, cu performanțe ridicate de activitate, selectivitate și stabilitate în conversia bioetanolului la hidrocarburi parafinice inferioare.

Sinteza catalizatorilor zeolitici de tip ZSM-5 s-a efectuat în laboratorul firmei Zecasin S.A. S-au sintetizat probe de zeolit ZSM-5 prin metoda hidrotermală, într-un timp de cristalizare relativ scurt de 48 de ore, din aluminosilicat de sodiu amorf cu raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ în jur de 90 obținut prin precipitare și uscare. Experimentările de sinteză a zeolitului ZSM-5 au urmărit influența următorilor parametri: natura agentului de cristalizare organic (hidroxid de tetrapropilamoniu sau hexametilendiamină) și modificarea cu cationi La^{3+} în etapa de sinteză.

Au fost preparați cinci catalizatori de tip zeolitic ($\text{H-ZSM-5(1)+}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H-ZSM-5(2)+}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La/H-ZSM-5(1)+}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La/H-ZSM-5(2)+}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La-HZSM-5(3)+}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Catalizatorii $\text{La/H-ZSM-5(1)+}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{La/H-ZSM-5(2)+}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ au fost obținuți prin modificarea catalizatorilor $\text{H-ZSM-5(1)+}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H-ZSM-5(2)+}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prin impregnare umedă incipientă, iar catalizatorul $\text{La-HZSM-5(3)+}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a fost obținut prin introducerea La^{3+} în etapa de sinteză a zeolitului.

Pentru caracterizarea proprietăților structurale, morfologice, acide și texturale ale catalizatorilor au fost utilizate următoarele tehnici: difracție de raze X, spectroscopie în IR, TG/DTG termodesorbție dietilamină, microscopie electronică de baleiaj și adsorbție/desorbție azot.

Catalizatorii de tip zeolitic sintetizați, au fost testați la scară de laborator în scopul determinării performanțelor catalitice, în procesul de conversie a bioetanolului la hidrocarburi și stabilirii catalizatorului optim pentru obținerea de hidrocarburi parafinice $\text{C}_3\text{-C}_4$.

Eficiența catalizatorilor zeolitici preparați a fost analizată comparativ, în procesul de conversie a etanolului la hidrocarburi în intervalul de temperatură $350\text{-}500^\circ\text{C}$, viteza volumară de $2,5\text{-}10\text{ h}^{-1}$, presiuni de $5\text{-}15$ bari și o concentrație de 96 % alcool etilic, în flux continuu de hidrogen, cu cicluri de reacție-regenerare pentru fiecare catalizator timp de o oră. Înainte de efectuarea testului catalitic, fiecare catalizator a fost activat „in situ” după un program prestabilit, timp de 7 ore.

Performanțele procesului au fost evaluate prin două mărimi: conversia etanolului și respectiv procentul de fracție parafinică $\text{C}_3\text{-C}_4$ din fracția gazoasă.

Conversia catalitică a etanolului la hidrocarburi are loc printr-un mecanism de reacții complex care include mai multe reacții intermediare prin care etanolul se deshidratează cu formare de etenă, reacție urmată de oligomerizarea acesteia, cracarea și aromatizarea produșilor obținuți în reacțiile secundare. În funcție de tipul de catalizator și condițiile de operare s-a obținut o mare varietate compozițională de produși de reacție - produși gazoși și produși lichizi, cei din urmă fiind constituiți dintr-o fracție organică (hidrocarburi lichide) și o fracție apoasă (apă și alcool etilic nereacționat). Atât produșii gazoși precum și cei lichizi au fost analizați cromatografic.

Catalizatorul La/H-ZSM-5(1)+ γ -Al₂O₃ conduce în principal la formarea de etenă (10-100 % gr în amestecul gazos) și hidrocarburi lichide. Formarea hidrocarburilor lichide în cantități mari poate fi explicată prin prezența centrilor acizi slabi formați prin acțiunea cationilor de lantan asupra centrilor acizi tari și transformarea acestora în centri acizi slabi și prin cristalinitatea mai ridicată a catalizatorului La/H-ZSM-5(1)+ γ -Al₂O₃.

Catalizatorul La-HZSM-5(3)+ γ -Al₂O₃ favorizează într-o pondere foarte mare (70-100 % gr) reacția de deshidratare a alcoolului etilic la etenă, reacția de creștere a lanțului hidrocarbonat fiind favorizată într-o foarte mică măsură (hidrocarburile lichide se obțin în cantități neglijabile}. Obținerea etenei drept produs majoritar în cazul catalizatorului La-HZSM-5(3)+ γ -Al₂O₃ (sinteză cu HDA + La³⁺) poate fi explicată prin aciditatea mai mică a acestuia comparativ cu catalizatorii La/H-ZSM-5(1)+ γ -Al₂O₃ (sinteză cu TPAOH, impregnare cu La³⁺) și La/H-ZSM-5(2)+ γ -Al₂O₃ (sinteză cu HDA, impregnare cu La³⁺), în corelație cu cristalinitatea mai mică a zeolitului cu adaos de lantan la cristalizare.

În timpul procesului de conversie a etanolului la hidrocarburi pe catalizatorul La/H-ZSM-5(2)+ γ -Al₂O₃, s-au constatat următoarele: (i) propena se formează în cantități semnificative ca urmare a procesului de cracare a unor specii C₆ (olefine), (ii) drept rezultat al procesului de formare în paralel a propenei și a hidrocarburilor aromatice (fracția BTXE), are loc procesul de transfer de hidrogen între acestea, ceea ce conduce la saturarea în principal a propenei. Cantitatea mare de hidrocarburi saturate din fracția gazoasă sugerează că acest catalizator are o capacitate remarcabilă pentru catalizarea reacțiilor cu transfer de hidrogen.

Pe baza rezultatelor obținute s-a stabilit că La/H-ZSM-5(2)+ γ -Al₂O₃ reprezintă catalizatorul optim pentru procesul de conversie catalitică a alcoolului etilic la hidrocarburi parafinice C₃-C₄, iar parametri optimi de operare ai catalizatorului zeolitic sunt: temperatură 400-450⁰C, viteză volumară 2,5-5 h⁻¹, presiune 5-10 bari.

În concluzie, teza de doctorat dovedește aplicabilitatea catalizatorului zeolitic La/H-ZSM-5(2)+ γ -Al₂O₃ în procesul de conversie catalitică a alcoolului etilic la hidrocarburi parafinice C₃-C₄. Perspectivele viitoare ar putea viza studierea efectului modificării suprafeței zeolitului cu azotat de

lantan, asupra stabilității acestuia precum și optimizarea parametrilor de funcționare a catalizatorului pentru o conversie ridicată în cazul utilizării unor soluții de alcool etilic de concentrații mici.

Această lucrare a fost finanțată prin Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, proiect POSDRU/88/1.5/S/56661.

Cuvinte cheie: catalizator, zeolit ZSM-5, agent de structurare, lantan, etanol, conversie, fracție parafinică C₃-C₄,

CUPRINS

LISTĂ DE ABREVIERI	1
LISTĂ DE FIGURI ȘI TABELE	3
INTRODUCERE	8
1. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL CONVERSIEI BIOETANOLULUI LA HIDROCARBURI.....	12
1.1 Biocombustibili	12
1.1.1 Biocombustibili de generație I	18
1.1.2 Biocombustibili de generație II	18
1.1.3 Biocombustibili de generație III	19
1.1.4 Bioetanolul	20
1.2 Catalizatori de tip zeolitic	25
1.2.1 Introducere	25
1.2.2 Site moleculare și zeoliți	26
1.2.3 Structură	27
1.2.4 Proprietăți	29
1.2.5 Natura centrilor acizi	30
1.2.6 Sinteză	31
1.2.7 Metode de modificare a zeoliților	37
1.2.8 Aplicații și utilizări practice ale zeoliților	38
1.2.9 Zeolitul ZSM-5	40

1.3 Conversia catalitică a bioetanolului la hidrocarburi	43
1.4 Concluzii	49
Bibliografie	52
2. CONDIȚII EXPERIMENTALE, ECHIPAMENT ȘI METODE DE ANALIZĂ	58
2.1 Reactivi chimici și materiale	58
2.2 Echipament utilizat pentru sinteza catalizatorilor zeolitici	59
2.3 Tehnici de caracterizare a catalizatorilor zeolitici	60
<i>Difracție de raze X</i>	60
<i>Microscopia electronică de baleiaj</i>	63
<i>Spectroscopia IR</i>	63
<i>Analiza termogravimetrică</i>	64
<i>Analiza proprietăților acide</i>	64
<i>Analiza texturală</i>	65
2.4 Echipament utilizat în procesul de conversie al bioetanolului la hidrocarburi	70
2.5 Tehnici de caracterizare ale produșilor de reacție	74
<i>Analiza produșilor gazoși</i>	76
<i>Analiza produșilor de tip apos</i>	76
<i>Analiza produșilor lichizi de tip hidrocarburi</i>	77
Bibliografie	78
3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR ZEOLITICI UTILIZAȚI ÎN PROCESUL DE CONVERSIE A BIOETANOLULUI LA HIDROCARBURI	80
3.1 Sinteza catalizatorilor zeolitici	80
3.1.1 Sinteza catalizatorilor H-ZSM-5(1)+ γ -Al ₂ O ₃ , H-ZSM-5(2)+ γ -Al ₂ O ₃ , La/H- ZSM-5(1)+ γ -Al ₂ O ₃ , La/H-ZSM-5(2)+ γ -Al ₂ O ₃	81
3.1.2 Sinteza catalizatorului La-HZSM-5(3)+Al ₂ O ₃	86
3.2 Rezultate și discuții	86
3.2.1 Difracția de raze X	92
3.2.2 Spectroscopia IR	101
3.2.3 Microscopia electronică de baleiaj	105
3.2.4 Analiza EDS	107
3.2.5 Analiza termogravimetrică	110
3.2.6 Caracterizarea acidității catalizatorilor zeolitici	112

3.2.7 Caracterizarea texturală a catalizatorilor zeolitici	114
3.3. Concluzii și contribuții originale	121
Bibliografie	125
4. TESTAREA CATALIZATORILOR DE TIP ZEOLITIC ÎN PROCESUL DE CONVERSIE A BIOETANOLULUI LA HIDROCARBURI	128
4.1 Teste preliminare – Cracarea n-hexanului pe de tip Me/H-ZSM-5	128
4.2 Procesul de conversie a bioetanolului la hidrocarburi parafinice C ₃ -C ₄	131
4.3 Instalația micropilot. Modul de activare și pregătire a catalizatorilor	132
4.4 Caracteristicile materiei prime și ale catalizatorilor	133
4.5 Condițiile experimentale de testare ale catalizatorilor de tip zeolitic în procesul de conversie a bioetanolului la hidrocarburi.....	134
4.6 Analiza rezultatelor experimentale	136
4.7 Studiu comparativ al activității catalitice a catalizatorilor sintetizați	137
4.7.1 Studiu comparativ al activității catalitice a catalizatorilor H-ZSM-5(1)+ γ - Al ₂ O ₃ , La/HZSM-5(1)+ γ -Al ₂ O ₃	138
4.7.2 Studiu comparativ al activității catalitice a catalizatorilor H-ZSM-5(2)+ γ - Al ₂ O ₃ , La/H-ZSM-5(2)+ γ -Al ₂ O ₃ , La-HZSM-5(3)+ γ -Al ₂ O ₃	141
4.8 Performanțele catalizatorului La/HZSM-5(2)+Al ₂ O ₃ în procesul de conversie a etanolului	149
4.9 Concluzii și contribuții originale	160
Bibliografie	163
5. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE	164
ANEXA 1	173
ANEXA 2	175

Catalytic conversion of bioethanol to hydrocarbons

Scientific coordinator:
Professor PhD Vasile Matei

PhD: **Raluca Proșcanu**

SUMMARY

In recent years, strong industrialization has led to increase of the demand for petroleum-based fuels. Nowadays fossil fuels cover 80% of the primary energy consumed in the world, 58 % being used in the transport sector. Burning fossil fuels leads to higher levels of CO₂ in the atmosphere, a phenomenon associated with global warming in the last decades. Thus increasing fossil fuel consumption becomes a major factor in greenhouse gas emissions (GHG) leading to adverse climate change, melting glaciers, rising sea levels, loss of biodiversity. Fossil fuel resources are also randomly distributed on the surface of the earth, leading both to political conflicts and raising the costs significantly. All these ecological and economic problems have led to the Kyoto Protocol setting to reduce greenhouse gas emissions (GHG) by using alternative energy sources.

European policy on energy, regarding the climate change, put up for 20 % reduction in greenhouse gas emissions as a major goal to be achieved by 2020, as well as reducing the energy consumption by increasing the energy efficiency and utilization 20 % energy from renewable sources.

Having in mind the idea of using alternative energy sources and their superior capitalization, the current study within this thesis aims to devise a bioethanol conversion technology to lower hydrocarbons, mainly propane, butane and isobutane.

The objectives of this thesis aim the necessary of diversification of the directions to emphasize the bioethanol utilization, a product of biotechnology based on renewable resources, the realization of zeolite type catalyst systems designed for bioethanol conversion at different classes of hydrocarbons. Depending on the structure of the basic zeolite and the modification of the catalyst system with various heteroelements, conversion may be directed to form aliphatic hydrocarbons. In the thesis, research has been focused on bioethanol conversion, on zeolite type catalysts, in aliphatic hydrocarbons, of which fraction propane - butane - isobutane will be harnessed in the freezing technique and petrochemical

equipment. The aim was to study some catalyst compositions with particular structure properties, synthesized by introducing of some cation modifiers to direct the conversion of ethanol to yield fraction majority of propane - butane – isobutane through various methods such as impregnation or direct synthesis.

Sets of catalysts made on laboratory scale have been tested in micropilot plants, in reaction test regarding the ethanol conversion, in different operating conditions, in order to determine the optimum catalytic performance and optimal composition of the catalyst, with high levels performance of the activity, selectivity and stability in converting bioethanol to lower paraffins.

The synthesis of zeolite catalysts ZSM-5 was carried out within the laboratory of Zecasin SA company. The samples of ZSM-5 zeolite were synthesized by hydrothermal method, in a relatively short crystallization time of 48 hours, from the amorphous sodium aluminosilicate $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ with molar ratio of about 90 obtained by precipitation and drying. The synthesis of zeolite ZSM-5 followed the influence of the following parameters: the nature of organic crystallization agent (tetrapropylammonium hydroxide or hexamethylenediamine) and the modification with cations La^{3+} in the synthesis stage.

Five types of zeolite catalysts were prepared (H-ZSM-5(1)+ γ - Al_2O_3 , H-ZSM-5(2)+ γ - Al_2O_3 , La/H-ZSM-5(1)+ γ - Al_2O_3 , La/H-ZSM-5(2)+ γ - Al_2O_3 , La-HZSM-5(3)+ γ - Al_2O_3). La/H-ZSM-5(1)+ γ - Al_2O_3 și La/H-ZSM-5(2)+ γ - Al_2O_3 catalysts were obtained by modifying H- ZSM-5(1)+ γ - Al_2O_3 , H-ZSM-5(2)+ γ - Al_2O_3 catalysts by incipient wet impregnation, and La-HZSM-5(3)+ γ - Al_2O_3 catalyst was obtained introducing La^{3+} during the synthesis phase of the zeolite.

In order to characterize the structural properties, morphological, acid and textural of the catalysts the following techniques have been used: X-ray diffraction, IR spectroscopy, TG/DTG thermal desorption diethylamine, scanning electronic microscopy and adsorption / desorption of nitrogen.

The synthesized zeolite type catalysts were tested on a laboratory scale in order to determine the performance of the catalyst in the conversion of bioethanol to hydrocarbon and determining the optimum catalyst for the production of C_3 - C_4 paraffins.

The efficiency of the prepared zeolite catalysts was analyzed comparatively in the conversion process of ethanol to hydrocarbons in the temperature range 350-500⁰C, the WHSV 2.5-10 h⁻¹, pressures of 5-15 bar and a concentration of 96 % ethanol, in continuous hydrogen flow, with the reaction-regeneration cycles of the catalyst within one hour. Before doing the catalytic test, each catalyst was activated "in situ" according to a pre-established schedule for 7 hours.

The performance of the process was evaluated by means of two sizes, namely: the conversion of ethanol and the percentage of C_3 - C_4 paraffin fraction from the gaseous fraction.

Catalytic conversion of ethanol to hydrocarbons occurs through a complex reactions mechanism that includes several intermediate reactions in which the ethanol is dehydrated with the formation of ethylene, reaction followed by its oligomerization, cracking and aromatization of the products obtained during the side-reactions. Depending on the type of the catalyst and the operating conditions, a wide range composition of the reaction products was obtained - gaseous products and liquid products, the latter being composed by an organic fraction (liquid hydrocarbon) and an aqueous fraction (water and unreacted ethylic alcohol). Both the liquid and gaseous products were analyzed by chromatography.

La/H-ZSM-5(1)+ γ -Al₂O₃ catalyst leads mainly to the formation of ethene (10-100% wt. in gaseous mixture) and liquid hydrocarbons. The formation of liquid hydrocarbons in large quantities can be explained by the presence of weak acids sites formed by the action of lanthanum cations on strong acid sites, turning them into weak acid sites and higher crystallinity of the catalyst La/H-ZSM-5(1)+ γ -Al₂O₃.

La-HZSM-5(3)+ γ -Al₂O₃ catalyst favors, in a very high proportion (70-100% wt.), the dehydration reaction of ethyl alcohol to ethylene, growth reaction of the hydrocarbon chain being favored in a very small extent. Preparation of ethylene as the major product in the case of La-HZSM-5(3)+ γ -Al₂O₃ catalyst (synthesis with HDA + La³⁺) can be explained by its lower acidity than La/H-ZSM-5(1)+ γ -Al₂O₃ catalysts (synthesis with TPAOH, impregnation with La³⁺) and La/H-ZSM-5(2)+ γ -Al₂O₃ (synthesis with HDA, impregnation with La³⁺), in correlation with the smaller crystallinity of the zeolite with lanthanum added to the crystallization.

During the conversion of ethanol to hydrocarbons on the catalyst La/H-ZSM-5(2)+ γ -Al₂O₃, the following aspects were found: (i) propene is synthesized in significant quantities due to the cracking process of some species C₆ (olefins), (ii) as a result of the process of forming the propylene and aromatic hydrocarbons (fraction BTXE), the transfer of hydrogen takes place between them, which leads to the saturation of propylene. The large amount of saturated hydrocarbons in the gas fraction suggests that this catalyst has a remarkable capacity to catalyze reactions with hydrogen transfer.

Based on the obtained results, it was established that La/H-ZSM-5(2)+ γ -Al₂O₃ represents the optimal catalyst for the catalytic conversion of ethyl alcohol from C₃-C₄ paraffins and the optimal operating parameters of the zeolite catalyst are: temperature 400-450⁰C, 2.5-5 h⁻¹ LHSV, pressure 5-10 bar.

In conclusion, the PhD thesis proves the applicability of zeolite catalyst La/HZSM-5(2)+ γ - Al₂O₃ in the catalytic conversion of ethyl alcohol at C₃-C₄ paraffins. Further studies may investigate the effect of surface modification of zeolite with lanthanum nitrate on its stability and the optimization of the

operating parameters of the catalyst for a high conversion when using some ethyl alcohol solutions of low concentrations.

This thesis was financed through the Sectoral Operational Programme for Human Resources Development 20007-2013, POSDRU/88/1.5/S/56661 project.

Keywords: catalyst, ZSM-5 zeolite, structuring agent (template), lanthanum, ethanol, conversion, C₃-C₄ fraction.

CONTENT

ABBREVIATION LIST	1
FIGURES AND TABLES LIST	3
INTRODUCTION.....	8
1. STATE OF ART IN THE CONVERSION OF BIOETHANOL TO HYDROCARBONS ...	12
1.1 Biofuels	12
1.1.1 Biofuels of generation I	18
1.1.2 Biofuels of generation II	18
1.1.3 Biofuels of generation III	19
1.1.4 Bioethanol	20
1.2 Zeolite catalysts	25
1.2.1 Introduction	25
1.2.2 Molecular sieves and zeolites	26
1.2.3 Structure	27
1.2.4 Properties	29
1.2.5 Nature of acid sites	30
1.2.6 Synthesis.....	31
1.2.7 Methods of zeolites modification	37
1.2.8 Practical applications and utilization of zeolites.....	38
1.2.9 ZSM-5 zeolite.....	40
1.3 Catalytic conversion of bioethanol to hydrocarbons	43
1.4 Conclusions.....	49

References	52
2. EXPERIMENTAL CONDITIONS, EQUIPMENT AND METHODS	58
2.1 Reagents and materials	58
2.2 Equipment used in the synthesis of zeolite catalysts	59
2.3 Characterization techniques for zeolite catalysts	60
<i>X-ray diffraction</i>	60
<i>Scanning electron microscopy</i>	63
<i>Infrared spectroscopy</i>	63
<i>Thermogravimetric analysis</i>	64
<i>Acidic properties analysis</i>	64
<i>Textural analysis</i>	65
2.4 Equipment used in the process of bioethanol conversion to hydrocarbons	70
2.5 Characterization techniques for reaction products	74
<i>Gaseous products analysis</i>	76
<i>Aqueous type products analysis</i>	76
<i>Liquid hydrocarbon products analysis</i>	77
References	78
3. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE CATALYSTS USED IN BIOETHANOL CONVERSION TO HYDROCARBONS	80
3.1 Synthesis of zeolite catalysts	80
3.1.1 Synthesis of H-ZSM-5(1)+ γ -Al ₂ O ₃ , H-ZSM-5(2)+ γ -Al ₂ O ₃ , La/H-ZSM- 5(1)+ γ -Al ₂ O ₃ , La/H-ZSM-5(2)+ γ -Al ₂ O ₃ catalysts.....	81
3.1.2 Synthesis of La-HZSM-5(3)+Al ₂ O ₃ catalyst.....	86
3.2 Results and discussion	86
3.2.1 X-ray diffraction	92
3.2.2 Infrared spectroscopy	101
3.2.3 Scanning electron microscopy	105
3.2.4 EDS analysis.....	107
3.2.5 Thermogravimetric analysis	110
3.2.6 Characterization of zeolite catalysts acidity	112
3.2.7 Textural characterization of zeolite catalysts	114
3.3. Conclusions and original contributions	121

References	125
4. TESTING ZEOLITE CATALYSTS ÎN PROCESS OF BIOETHANOL CONVERSION TO HYDROCARBONS	128
4.1 Preliminary tests - n-hexane cracking over metal impregnated H-ZSM-5.....	128
4.2 The process of bioethanol conversion to C ₃ -C ₄ paraffinic hydrocarbons.....	131
4.3 Micropilot plant. Catalysts activation mode and preparation	132
4.4 Characteristics of raw materials and catalysts	133
4.5 The experimental conditions of zeolite catalysts testing in bioethanol conversion to hydrocarbons	134
4.6 Experimental results analysis	136
4.7 Comparative study for catalytic activity of the synthesized catalysts	137
4.7.1 Comparative study for catalytic activity of H-ZSM-5(1)+ γ -Al ₂ O ₃ , La/HZSM- 5(1)+ γ -Al ₂ O ₃ catalysts	138
4.7.2 Comparative study for catalytic activity of H-ZSM-5(2)+ γ -Al ₂ O ₃ , La/H- ZSM-5(2)+ γ -Al ₂ O ₃ , La-HZSM-5(3)+ γ -Al ₂ O ₃ catalysts	141
4.8 The performance of La/HZSM-5 (2) + Al ₂ O ₃ catalyst in the ethanol conversion ...	149
4.9 Conclusions and original contributions	160
References.....	163
5. FINAL CONCLUSIONS AND ORIGINAL CONTRIBUTIONS	164
APPENDIX 1	173
APPENDIX 2	175