ALKYLATION OF BENZENE WITH ETHANOL TO ETHYLBENZENE USING COMMERCIAL HZSM-5 CATALYSTS

Nawarat Udomsin

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
2010

Thesis Title:	Alkylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene using Commercial HZSM-5 Catalysts
By:	Nawarat Udomsin
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	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.

..... Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....

(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

.....

(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)

.....

(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

บทคัดย่อ

นวรัตน์ อุดมศิลป์: การศึกษาปฏิกิริยาแอลคิเลชันของเบนซีนและเอทานอลเพื่อให้ได้เอทิลเบนซีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิยาทางการค้า HZSM-5 (Alkylation of Benzene with Ethanol to Ethyl-benzene using Commercial HZSM-5 Catalysts) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ผศ.ดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ 64 หน้า

เอทิลเบนซีนที่ผลิตโดยกระบวนการแอลคิเลชันของเบนซีนกับเอทิลีนนั้นเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ที่สำคัญของแอลคิลเบนซีนเนื่องจากเป็นตัวกลางในการผลิตสไตรีนซึ่งเป็นโมโนเมอร์ที่สำคัญ บางงานวิจัยได้ศึกษาสารแอลคิเลติงที่จะมาแทนเอทิลีน การใช้เอทานอลเป็นสารแอลคิเลติงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากปริมาณเอทานอลที่มากเกินในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมจากการประเมินค่าต่ำกว่าความเป็นจริงในกระบวนการผลิตที่มีประสิทธิภาพสูง งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องที่ความดันบรรยากาศโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิยาทางการค้า HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาอยู่ในช่วง 23-195 ภายใต้สภาวะที่กำหนดได้แก่ ที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนของเบนซีนต่อเอทานอล 1-4 และ WHSV 5-20 ต่อชั่วโมง จากการทดลองพบว่าที่ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส, WHSV ที่ 20 ต่อชั่วโมง และอัตราส่วนของเบนซีนต่อเอทานอลเท่ากับ 4 ถูกพบว่าเป็นสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาแอลคิเลชันของเบนซีนกับเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิยาทางการค้า HZSM-5 ที่อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา 23 นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิยา HZSM-5 ที่อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา 23 ยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจนถึง 30 ชั่วโมง หลังจากนั้นปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงลดลงเนื่องจากการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ABSTRACT

5171012063: Petrochemical Technology

Ms. Nawarat Udomsin: Alkylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene using Commercial HZSM-5 Catalysts

Thesis Advisors: Assoc.Prof.Thirasak Rirksomboon, Asst.Prof. Siriporn Jongpatiwut, 64 pp.

Keywords: Alkylation/ Benzene/ Ethanol/ HZSM-5

Ethylbenzene (EB), usually produced via alkylation of benzene with ethylene, is one of the most important alkylbenzenes because it is a key intermediate in the manufacture of styrene which is one of the most important industrial monomers. Some investigations have been in search of other alkylating agents as a substitute for ethylene. The direct use of ethanol as an alkylating agent has gained more attention as ethanol has become surplus to petroleum industry due to the underestimated production with high efficacy. In this work, the reaction was carried out in a fixed-bed continuous down-flow reactor at atmospheric pressure by using commercially available HZSM-5 zeolite catalysts with SiO_2/Al_2O_3 ratios of 23 to 195 under various conditions: temperature (300 °C to 500 °C), benzene/ethanol (B/E) ratio (1 to 4), and WHSV (5 h^{-1} to 20 h^{-1}). The results indicate that a temperature of 300 °C, a WHSV of 20 h^{-1}, and a B/E feed ratio of 4 would be the optimal parameters for alkylation of benzene with ethanol to EB by using the commercial HZSM-5 catalyst with SiO_2/Al_2O_3 ratio of 23. In addition, the commercial HZSM-5 catalyst with SiO_2/Al_2O_3 ratio of 23 was found to be active up to 30 h before its catalytic activity was declined due to the coke formation.

ACKNOWLEDGEMENT

This work would not have been succeeded without assistance of various organizations and people. Thus, I would like to express my appreciation and grateful thanks to all those who gave me the possibility to complete this thesis.

First of all, I would like to sincerely thank my advisor, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, for giving me the suggestions, recommendations, assistance, and encouragement throughout my thesis. Without his guidance, I could not finish this thesis work.

I am pleased to Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, who provides me guidance, encouragement and suggestion when I got trouble during doing the thesis work. I really deeply impress in the understanding knowledge from the problems.

I would like express my appreciation to Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo and Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong for being my thesis committee.

I appreciate for the financial support of the thesis work provided by SCG Chemicals Co., Ltd. and National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials

I would like to acknowledge to all of the staff of The Petroleum and Petrochemical College who kindly help me for the technical and analytical instruments used in this work.

I am grateful to thank my friends for their help, cheerfulness and being with me when I stay overnight at the college.

Finally, I would like to thank my family for their love, care and encouragement me throughout my study.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**