

**ETHYLATION OF TOLUENE WITH ETHANOL USING MODIFIED HZSM-
5 CATALYSTS**

Athawut Sunipasa

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
2013

128372141

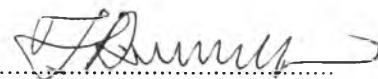
560991


Thesis Title: Ethylation of Toluene with Ethanol Using Modified HZSM-5 Catalysts
By: Athawut Sunipasa
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon

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. Thirasak Rirksomboon)


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


.....
(Dr. Siraprapa Dokjampa)

ABSTRACT

5471001063: Petrochemical Technology
Athawut Sunipasa: Ethylation of Toluene with Ethanol Using
Modified HZSM-5 Catalysts
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon 69 pp.

Keywords: Ethylation/ Toluene/ HZSM-5/ Tetraethyl orthosilicate/ Silylation

p-Ethyltoluene (*p*-ET) is an important precursor to produce poly(*p*-methylstyrene) (PPMS), a polymer which can be substituted to polystyrene. *p*-ET is usually produced via ethylation of toluene with ethylene or ethanol, but the use of ethanol as an alkylating agent gains more attention because ethanol can derive from renewable resources. The use of PPMS instead of PS would provide advantages of utilizing toluene to replace benzene which is somewhat more value at present. In this work, the selective formation of *p*-ET in the ethylation of toluene with ethanol was studied. The effects of SiO₂/Al₂O₃ molar ratios and reaction conditions on *p*-ET selectivity were studied over unmodified HZSM-5 zeolites. To eliminate the undesired reactions at the external surface of the catalysts, a suitable parent HZSM-5 zeolite was modified by silylation via chemical liquid deposition (CLD) for which tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used as a silylating agent. Catalytic activity testing was carried out at 300 °C to 500 °C, toluene to ethanol molar ratios of 1-5, and WHSV of 5-20 h⁻¹, using a continuous flow fixed-bed reactor. The HZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of 280 was observed to be most suitable in terms of selectivity to *p*-ET and the optimum reaction condition was at 350 °C, WHSV 20 h⁻¹, and toluene to ethanol molar ratio of 3. Moreover the HZSM-5 modified via CLD provided significantly higher *p*-ET selectivity as compared to the unmodified one. The cycle of CLD treatment played a role in improving the *p*-ET selectivity but toluene conversion.

บทคัดย่อ

อรรถวุดฒิ สุณีภาษา : ปฏิกริยาเอซิลเลชันของโทลูอีนกับเอธานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา HZSM-5 ที่มีการดัดแปลง (Ethylation of Toluene with Ethanol Using Modified HZSM-5 Catalysts) อ. ที่ปริกษา : รศ. ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 69 หน้า

พาราเอซิลโทลูอีน (*p*-ET) เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการทำปฏิกริยาดีไฮโดรจิเนชัน เพื่อให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในการพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นพอลิพาราเมทิลสไตรีน (PPMS) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำมาใช้แทนพอลิสไตรีน (PS) ได้ โดยทั่วไป *p*-ET สามารถผลิตได้จากปฏิกริยาเอซิลเลชันของโทลูอีนกับเอซิลีนหรือเอธานอล แต่การใช้เอธานอลในปฏิกริยาเอซิลเลชันเป็นที่น่าสนใจกว่า เนื่องจากเอธานอลสามารถผลิตมาจากทรัพยากรทดแทน นอกเหนือไปจากนั้นการใช้งาน PPMS แทนที่ PS นั้น ยังมีข้อดีเนื่องจากการใช้โทลูอีนแทนที่เบนซีนซึ่งมีมูลค่าสูงในปัจจุบัน ในงานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับปฏิกริยาเอซิลเลชันของโทลูอีนกับเอธานอลที่ส่งผลต่ออัตราการเลือกเกิด *p*-ET ของปฏิกริยา โดยผลของอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาโดยโมลของตัวเร่งปฏิกริยา HZSM-5 และสภาวะในการทำปฏิกริยาที่ส่งผลต่ออัตราการเลือกเกิด *p*-ET ของปฏิกริยาได้ถูกศึกษาบนตัวเร่งปฏิกริยา HZSM-5 ที่ไม่มีการดัดแปลง เพื่อที่จะกำจัดปฏิกริยาที่ไม่ต้องการที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกริยา ตัวเร่งปฏิกริยาที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาที่เหมาะสมจะถูกปรับปรุงโดยปฏิกริยาไซลิเลชัน (silylation) โดยวิธีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยของเหลวเชิงเคมี (chemical liquid deposition) (CLD) ด้วยเทระเอทริล ออโทริซิลิเกต (TEOS) อัตราการเกิดปฏิกริยาผ่านตัวเร่งได้ถูกทดสอบโดยใช้ปฏิกริยาแบบเบดนิ่งภายใต้การศึกษาผลกระทบจากตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิในการทำปฏิกริยา (300-500 องศาเซลเซียส) อัตราการไหล WHSV (5-20 ต่อชั่วโมง) และอัตราส่วนของโทลูอีนต่อเอธานอล (1-5) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกริยา HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาโดยโมล 280 เป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่เหมาะสมในการเลือกเกิด *p*-ET โดยสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกริยาเกิดที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส WHSV 20 ต่อชั่วโมง และอัตราส่วนของโทลูอีนต่อเอธานอล 3 นอกเหนือไปจากนั้น ตัวเร่งปฏิกริยาที่ถูกดัดแปลงโดยวิธี CLD ให้อัตราการเลือกเกิด *p*-ET เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกริยาที่ไม่มีการดัดแปลง และจำนวนครั้งในการทำ CLD ยังส่งผลต่ออัตราการเลือกเกิด *p*-ET เพิ่มขึ้น แต่ทำให้การเปลี่ยนแปลงโทลูอีน (toluene conversion) ลดลง

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work would have never been possible without the assistance of the following persons and organizations.

First of all, I would like to thankfulness to my advisors and member group. Especially Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon that provides suggestion and gives me an idea to troubleshoot problem, I am so appreciate to intimacy for teaching and helping me to understand and get the knowledge.

My sincere thanks to Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut and Dr. Siraprapa Dokjampa for being my thesis committee and comment. And this thesis would not have been possible without the knowledge received from all the lecturers and staffs at the Petroleum and Petrochemical College.

The author gratefully acknowledge for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand.

Finally, I would like to thanks my family for spirit and finance during my study in the Petroleum and Petrochemical College along two years.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Background	3
2.2 <i>p</i> -ET toluene	4
2.3 Alkylation	5
2.3.1 Alkylating Agent	5
2.3.2 Alkylation Mechanism	6
2.4 Disproportionation	7
2.5 Alkylation Catalysts	9
2.6 Zeolite	11
2.6.1 ZSM-5	13
2.6.2 Acidity	14
2.6.3 Shape Selectivity	15
2.6.4 Si/Al ratio	16
2.7 Ethylation of Toluene Using ZSM-5 Catalysts	17
2.8 Zeolite Modification	20
2.9 Silylation	21

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL	25
	3.1 Materials	25
	3.2 Equipment	25
	3.3 Methodology	26
	3.3.1 Preparation of Catalyst	26
	3.3.2 Catalyst Characterization	27
	3.3.3 Catalytic Activity Testing	29
	3.3.4 Product Analysis	30
IV	RESULTS AND DISCUSSION	32
	4.1 Catalyst Characterization	32
	4.1.1 X-ray Fluorescence (XRF)	32
	4.1.2 Scanning Electron Microscope (SEM)	34
	4.1.3 Surface Area Measurements	35
	4.1.4 TPD of Isopropylamine (IPA-TPD)	36
	4.1.5 X-ray Diffraction (XRD)	37
	4.2 Catalytic Activity Testing	38
	4.2.1 Effect of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Molar Ratio	38
	4.2.2 Effect of Reaction Temperature	42
	4.2.3 Effect of Weight Hourly Space Velocity	44
	4.2.4 Effect of Toluene to Ethanol Molar Ratio	46
	4.2.5 Effect of CLD treatment	47
	4.2.6 o-Xylene Isomerization	49
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	51
	5.1 Conclusions	51
	5.2 Recommendations	51

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	52
APPENDICES	55
Appendix A Experimental Data of Catalytic Activity Test for Ethylation of Toluene with Ethanol over Synthesized HZSM-5 Catalyst	55
Appendix B Other Catalyst Characterization	65
Appendix C Calculation of Si/Al Ratio and Theoretical Acidity	67
Appendix D Calculation of the Minimum Ratio the Bed Length to the particle size	68
CURRICULUM VITAE	69

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE	
2.1	Comparison between poly(<i>p</i> -methylstyrene) and polystyrene	5
2.2	Summary of the characteristics of the catalysts in comparison with their performances in <i>m</i> -Xylene isomerization and Toluene Alkylation with Ethanol	18
2.3	Catalytic performance for toluene alkylation over modified HZSM-5	19
2.4	Results of NH ₃ -TPD characterization for the acidity of modified ZSM-5	20
4.1	The chemical composition of commercial HZSM-5 catalysts	33
4.2	Effects of TEOS amount and CLD cycle on catalyst composition	33
4.3	BET surface area, pore diameter, total pore volume, micropore volume and pore diameter of the HZSM-5 catalysts studied	35
4.4	Effect of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio on the liquid product selectivity	39
4.5	The amounts of coke formed on the unmodified HZSM-5 catalyst after 390 min time on stream	42
4.6	Effect of temperature on the liquid product selectivity over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280, toluene to ethanol molar ratio = 3, WHSV = 10 h ⁻¹ , and TOS = 390 min	43
4.7	The amount of coke formed on the unmodified HZSM-5 catalysts at 350 °C and 500 °C after 390 min time on stream (Toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹)	44
4.8	Effect of WHSV on the liquid product selectivity over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at various WHSV; reaction temperature 350 °C toluene to ethanol molar ratio = 3, and TOS = 390 min	46
4.9	Effects of TEOS amount and CLD cycle on toluene conversion and <i>p</i> -ET selectivity in liquid products	48

TABLE	PAGE
4.10 Effect of CLD treatment on the liquid product selectivity; reaction temperature 350 °C toluene to ethanol molar ratio = 3, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS = 390 min	48
4.11 The amount of coke formed on the parent and CLD treated HZSM-5 catalysts at 350 °C and 500 °C after 390 min time on stream (Toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹ , particle size 60-80 mesh)	49
4.12 Composition in <i>o</i> -xylene fed	50
4.13 Composition in liquid products and <i>o</i> -xylene conversion in <i>o</i> - xylene isomerization	50
A1 Product selectivity of the liquid sample testing over HZSM-5 with various SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio at 350 °C, toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹ , TOS 390 min	56
A2 Product distribution of the liquid sample testing over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at various reaction temperature, toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 10 h ⁻¹ , TOS 390 min	58
A3 Product distribution of the liquid sample testing over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at various WHSV. 350 °C , toluene to ethanol molar ratio of 3, TOS 390 min	60
A4 Product distribution of the liquid sample testing over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at various toluene to ethanol molar ratios, 350 °C, WHSV = 20 h ⁻¹ , TOS 390 min	62
A5 Catalytic activity testing over CLD treated HZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280) at 350 °C, at toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹ , 60-80 mesh	63
A6 Product distribution of the liquid sample testing over CLD treated HZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280) at 350 °C, at toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹ , TOS 390 min, 60-80 mesh	63

TABLE	PAGE
A7 Catalytic activity testing of <i>o</i> -xylene isomerization over unmodified and CLD treated HZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280) at 350 °C, at toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹ , 60-80 mesh	64
A8 Composition in liquid products and <i>o</i> -xylene conversion in <i>o</i> -xylene isomerization	64

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Global toluene demand by end-use segments in 2010	3
2.2 PPMS production from <i>p</i> -ET	4
2.3 The electrophilic aromatic substitution reaction	7
2.4 The example of nucleophilic substitution	7
2.5 Disproportionation mechanism of toluene to <i>p</i> -xylene	8
2.6 Disproportionation mechanism of toluene to ethylbenzene	9
2.7 The formation of carbocation by using alkenes	9
2.8 Friedel–Crafts alkylation	10
2.9 Friedel–Crafts acylation	11
2.10 Structures of selected zeolites and their micropore systems and dimensions	13
2.11 The pore structure of ZSM-5	14
2.12 Brönsted acid sites in zeolites	15
2.13 Formation of Lewis acid sites in zeolites	15
2.14 Schematic representation of the three types of shape selectivity	16
2.15 Silylation agents	22
2.16 Silylation process	23
3.1 Schematic of the experimental system	29
4.1 SEM images of the unmodified HZSM-5	34
4.2 IPA-TPD profiles of the HZSM-5 catalysts studied	36
4.3 XRD patterns of modified and unmodified catalyst	37
4.4 Effect of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio on <i>p</i> -ET selectivity in products and toluene conversion over HZSM-5; reaction temperature 350 °C, toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS = 390 min	39

FIGURE	PAGE
4.5 <i>p</i> -ET selectivity in products as a function of TOS over various SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratios of HZSM-5; reaction temperature 350 °C, toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹	40
4.6 Toluene conversion as a function of TOS over various SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratios of HZSM-5; reaction temperature 350 °C, toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹	41
4.7 TPO profiles of the HZSM-5 catalysts studied	41
4.8 Effect of reaction temperature: on <i>p</i> -ET selectivity in products, ethanol conversion, and toluene conversion over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 280; Toluene to ethanol molar ratio = 3, WHSV = 10 h ⁻¹ , and TOS = 390 min	43
4.9 Toluene conversion as a function of TOS over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at reaction temperature 350 °C and 500 °C; toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹	44
4.10 Effects of WHSV on <i>p</i> -ET selectivity in products and toluene conversion of HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 280: reaction temperature 350 °C, toluene to ethanol molar ratio of 3, and TOS = 390 min	45
4.11 Effect of toluene to ethanol molar ratio on ET selectivity in products, <i>p</i> -ET selectivity in products, and toluene conversion over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 280; reaction temperature 350 °C, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS = 390 min	47
A1 Toluene conversion as a function of TOS over various SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratios of HZSM-5; reaction temperature 350 °C, toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹	55
A2 <i>p</i> -ET selectivity in products as a function of TOS over various SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratios of HZSM-5; reaction temperature 350 °C, toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹	55

FIGURE	PAGE
A3 Toluene conversion as a function of TOS over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at various reaction temperature; toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹	57
A4 <i>p</i> -ET in products as a function of TOS over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at various reaction temperature; toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 20 h ⁻¹	57
A5 <i>p</i> -ET in products as a function of TOS over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at various WHSV; reaction temperature 350 °C, toluene to ethanol molar ratio of 3	59
A6 Toluene conversion as a function of TOS over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at various WHSV; reaction temperature 350 °C, toluene to ethanol molar ratio of 3	59
A7 <i>p</i> -ET in products as a function of TOS over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at various toluene to ethanol molar ratios; reaction temperature 350 °C, WHSV 20 h ⁻¹	61
A8 Toluene conversion as a function of TOS over HZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280 at various toluene to ethanol molar ratios; reaction temperature 350 °C, WHSV 20 h ⁻¹	61
B1 TPO profiles of spent HZSM-5 at 350 °C and 500 °C (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 280, toluene to ethanol molar ratio of 3, WHSV = 10 h ⁻¹ , TOS 390 min)	65
B2 SEM images of the unmodified commercial and synthesized HZSM-5	65
B3 SEM images of the various CLD treated HZSM-5	66
B4 NH ₃ -TPD Profile of the catalyst studied	67