ALKYLATION OF BENZENE WITH ETHANOL TO ETHYLBENZENE USING SYNTHESIZED HZSM-5 CATALYSTS: EFFECTS OF HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND OPERATING CONDITIONS

Pakorn Duang-udom

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
2011

T28375525

Thesis Title:	Alkylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effects of Hydrothermal Synthesis and Operating Conditions
By:	Pakorn Duang-udom
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.

..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....

(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

.....

(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)

.....

(Assoc. Prof. Metta Chareonpanich)

542384

ABSTRACT

5271022063: Petrochemical Technology Program
Pakorn Duang-udom: Alkylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effects of Hydrothermal Synthesis and Operating Conditions
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut 69 pp.
Keywords: Alkylation/ Benzene/ Ethanol/ HZSM-5

Ethylbenzene (EB) is a key intermediate in the production of styrene. HZSM-5 zeolites seem to be active for the alkylation of benzene with ethylene because of its special structure and acidity. However, the direct use of ethanol as an alkylating agent with benzene for this reaction has gained more attention due to green chemistry aspects as well as a long stable catalyst life. It was reported that the morphology of HZSM-5 catalysts affected the selectivity to EB for benzene alkylation with ethanol. Since a HZSM-5 catalyst with a SiO_2/Al_2O_3 ratio of 195 gave a high selectivity to EB as compared to the selected commercial HZSM-5 catalysts, the effects of parameters used in the synthesis of HZSM-5 catalysts on the alkylation of benzene with ethanol were investigated in this work. It was observed that the catalyst hydrothermally synthesized at 150 °C for 48 h provided a relatively suitable crystallinity, surface characteristic, and Brönsted acid sites, resulting in a higher catalytic activity in terms of ethanol conversion and selectivity to EB.

บทคัดย่อ

ปกรณ์ ด้วงอุดม : การศึกษาปฏิกิริยาแอลคิเลชันของเบนซีนและเอทานอลเพื่อให้ได้เอทิลเบนซีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิยาจากการสังเคราะห์ HZSM-5: ผลกระทบจากปัจจัยของการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเธอมอลและสภาวะการทำงาน (Alkylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effects of Hydrothermal Synthesis and Operating Conditions) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ผศ.ดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ 69 หน้า

เอทิลเบนซีนเป็นหนึ่งในตัวกลางในการผลิตสไตรีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ดูเหมือนจะใช้งานได้ดีในปฏิกิริยาแอลคิลีชันของเบนซีนและเอทีลีนเนื่องจากลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างและความเป็นกรด อย่างไรก็ตามการใช้เอทานอลเป็นสารแอลคิเลติงโดยตรงกับเบนซีนได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในมุมมองด้านการลดผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการตลอดจนอายุการใช้งานที่ยืนยาวของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้มีงานวิจัยพบว่าลักษณะทางสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเลือกของเอทิลเบนซีนสำหรับปฏิกิริยาเอลคีเลชันของเบนซีนและเอทานอล และจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาที่มีค่าสูง (195) ให้ค่าการเลือกของเอทิลเบนซีนสูงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า HZSM-5 ที่อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาอื่นๆ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลกระทบจากตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเธอมอล ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 สำหรับปฏิกิริยาเอลคีเลชันของเบนซีนและเอทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเธอมอลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ให้ค่าความเป็นผลึก ลักษณะเฉพาะทางพื้นผิว และ ส่วนที่เป็นกรดบรอนเตดที่เหมาะสม ส่งผลให้ได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงเมื่อพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและการเลือกเกิดของเอทิลเบนซีน

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. Metta Chareonpanich and Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong for being my thesis committee.

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

I would like to recognize to the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand for funding of the thesis work

I am grateful to thank my friends for their help, cheerfulness and being with me when I stayed 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

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		viii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
III	**EXPERIMENTAL**	22
	3.1 Materials	22
	3.1.1 Chemicals	22
	3.1.2 Gases	22
	3.2 Equipment	22
	3.3 Methodology	23
	3.3.1 Catalytic Preparation	23
	3.3.1 Catalytic Charaterization	23
	3.3.2 Catalytic Activity Testing	25

CHAPTER PAGE

IV RESULTS AND DISCUSSION 27

4.1 Catalyst Characterization 27

4.1.1 X-ray Diffraction 27

4.1.2 Catalysts Composition 28

4.1.3 Surface Area Measurements 29

4.1.4 Scanning Electron Microscope 30

4.1.5 TG Analysis 31

4.1.6 TPD of Isopropylamine 32

4.2 Catalytic Activity Testing 33

4.2.1 The Effect of Temperature 33

4.2.2 The Effect of Different Hydrothermal Synthesis Condition 36

4.2.3 The Effect of B/E Feed Ratio 37

4.2.4 The Coke Formation 39

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 40

5.1 Conclusions 40

5.2 Recommendations 40

REFERENCES 41

APPENDICES 46

CURRICULUM VITAE 69

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Relative crystallinity of catalysts	28
4.2	The chemical compositions of commercial HZSM-5 catalysts	29
4.3	Surface characteristics of the synthesized HZSM-5 catalysts	30
4.4	Dimensions of HZSM-5 synthesized at different conditions	31
4.5	Effect of temperature on the products selectivity over HZ5B3	35
4.6	Effect of B/E feed ratio on the products selectivity over HZ5A2	38
4.7	Coke formation of the spent HZ5A2 catalyst	39

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Alkylation of aromatic reaction	3
2.2	The electrophilic aromatic substitution reaction	4
2.3	The example of nucleophilic substitution	4
2.4	The formation of carbocation by using alkenes	5
2.5	The Friedel-Crafts reaction	6
2.6	The carbocation attacks the benzene ring	7
2.7	Active sites of zeolite structure	9
2.8	Diagram depicting the three types of selectivity	11
2.9	Diagram of the "surface" of a zeolite framework	13
2.10	A schematic representation of zeolite crystallization process	18
2.11	Skeletal diagram of the (100) face of ZSM-5 & Channel structure of ZSM-5	20
3.1	Schematic of the experimental system	26
4.1	X-ray diffraction patterns of the synthesized HZSM-5 catalysts	27
4.2	SEM images of HZSM-5	30
4.3	TG curve of uncalcined ZSM-5 catalyst and uncalcined HZSM-5	32
4.4	Evolution of m/e = 41 during TPD of isopropylamine on HZSM-5 catalysts	33
4.5	Effect of temperature: on (■) benzene conversion, ( ) ethanol conversion, and (▒) EB selectivity for HZ5B3, B/E = 4, and WHSV = 20 h^{-1}	34
4.6	Effect of temperature: (■) EB/Xylenes and ( ) EB/DEBs ratios for HZ5B3, B/E = 4, WHSV = 20 h^{-1}, and time on stream = 340 min	35

FIGURE **PAGE**

4.7 Catalytic activity of the synthesized HZSM-5 catalysts : HZ5A2 (●), HZ5A3 (X), HZ5B1 (▲), HZ5B2 (■), and HZ5B3 (♦), at B/E = 4, WHSV = 20 h^{-1}, temperature 500 °C, and TOS = 340 min 37

4.8 Effect B/E feed ratio: on (■) benzene conversion and ( ) ethanol conversion for HZ5A2, WHSV = 20 h^{-1},. temperature = 500 °C, and TOS 340 min 38