

**HYDROGENOLYSIS OF METHYLETHYLBENZENES
TO XYLENES: STUDY OF *p*-MEB OVER NiMo/Al₂O₃ CATALYST**



Nuchanat Jamrat

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
2009


522078

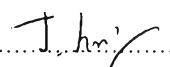
Thesis Title: Hydrogenolysis of Methylethylbenzenes to Xylenes: Study of *p*-MEB over NiMo/Al₂O₃ Catalyst
By: Nuchanat Jamrat
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut
Prof. Somchai Osuwan

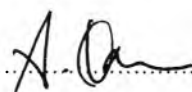
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

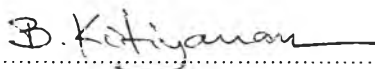

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

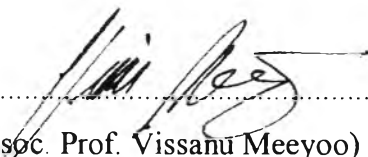
Thesis Committee:

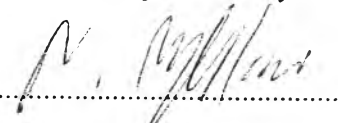

.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


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


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)


.....
(Dr. Nakarin Mongkolsiri)

ABSTRACT

5071037063: Petrochemical Technology

Ms. Nuchanat Jamrat: Hydrogenolysis of Methylethylbenzenes to Xylenes: Study of *p*-MEB over NiMo/Al₂O₃ catalyst.

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Asst. Prof.

Siriporn Jongpatiwut, Prof. Somchai Osuwan, 45 PP.

Keywords: Hydrogenolysis/ Methylethylbenzene/ Xylene/ KF-840 NiMo/Al₂O₃

Due to the recent specifications for gasoline requiring less aromatic content, a large quantity of C₉⁺ aromatics produced from pygas upgrading has become surplus and, therefore, available as a new source of benzene, toluene, and xylenes (BTX) production. One attractive route to convert C₉⁺ aromatics to high value-added products is the hydrogenolysis reaction. In this research, the study of methylethylbenzenes converted into xylenes via hydrogenolysis reaction was focused by using *p*-methylethylbenzene (*p*-MEB) as a model feed. The catalytic activity of NiMo/Al₂O₃ commercial catalyst was carried out in a continuous flow fixed bed reactor under various conditions: reaction temperature (350–500°C), pressure (50 psi), H₂/feed ratio (4–10), and an LHSV (2–4 h⁻¹). Moreover, the synthesized Mo/γ-Al₂O₃, Ni/γ-Al₂O₃, and NiMo/γ-Al₂O₃ were also studied. It was found that among four different types of catalyst, the commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst gave the highest toluene selectivity from hydrogenolysis of ethylbenzene. The optimum condition for hydrogenolysis of *p*-MEB over the commercial NiMo/Al₂O₃ was attained at 400°C, 50 psi, H₂/feed of 8 molar ratio, and LHSV of 2 h⁻¹. The results showed that *p*-MEB was hydrogenolyzed into *p*-xylene, toluene, and ethylbenzene, with the major product of *p*-xylene. It was observed that a primary hydrogenolysis of *p*-MEB resulted in *p*-xylene as a major product while a secondary one yields toluene which is also produced via deethylation reaction. Ethylbenzene was also observed from dealkylation of methyl groups attached to the aromatic rings. It was apparent that the commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst is suitable for the primary hydrogenolysis of *p*-MEB under the optimum condition.

บทคัดย่อ

นุชนาถ จำรัส: การไฮโดรจิโนไลซิสของเมทิลเอทิลเบนซีนเพื่อให้ได้ไซลีน:ศึกษาพาราเมทิลเอทิลเบนซีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ (Hydrogenolysis of Methyl ethylbenzenes to Xylenes: Study of *p*-MEB over NiMo/Al₂O₃ Catalyst) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ผศ.ดร. ศิริพร จงผาดิวุฒิ, ศ.ดร. สมชาย ไอสุวรรณ 45 หน้า

เนื่องจากรัฐบาลได้กำหนดให้มีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันเบนซิน โดยประกาศให้ลดปริมาณสารอะโรเมติกส์ในน้ำมันเบนซิน เป็นเหตุให้สาร C₉⁺อะโรเมติกส์ซึ่งได้มาจากกระบวนการเพิ่มมูลค่าของไพโรไลซิสแก๊สไซลีนที่ใช้เติมในน้ำมันเบนซินนั้นล้นตลาดและมีมากพอที่จะนำไปใช้ในการผลิต เบนซีน โทลูอิน และ ไซลีน วิธีการหนึ่งที่จะเปลี่ยนสารอะโรเมติกส์ที่ล้นตลาดเหล่านั้นให้เป็นสารที่มีมูลค่ามากกว่าได้แก่ การทำไฮโดรจิโนไลซิส งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนเมทิลเอทิลเบนซีนให้เป็นไซลีนโดยปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสโดยใช้พาราเมทิลเอทิลเบนซีนเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า NiMo/Al₂O₃ ถูกทดลองในเตาปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องภายใต้สภาวะที่หลากหลาย ได้แก่ ที่อุณหภูมิ 350–500 องศาเซลเซียส, ความดัน 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว, อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอน 4–10:1 และ LHSV 2–4 ต่อชั่วโมง ในที่นี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Mo/Al₂O₃ Ni/Al₂O₃ และ NiMo/Al₂O₃ ถูกเตรียมโดยวิธีแบบฝังเปียก เพื่อนำมาศึกษาด้วย ผลการทดลองพบว่าในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า NiMo/Al₂O₃ นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้โทลูอินจากปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของเอทิลเบนซีนมากที่สุด ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของพาราเมทิลเอทิลเบนซีนที่ 400 องศาเซลเซียส, 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว, อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อพาราเมทิลเอทิลเบนซีน 8:1 และ LHSV 2 ต่อชั่วโมงซึ่งเป็นสภาวะที่ดีที่สุดแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของพาราเมทิลเอทิลเบนซีนนั้นได้ พาราไซลีน โทลูอิน และเอทิลเบนซีนเป็นผลิตภัณฑ์โดยพาราไซลีนถูกพบมากที่สุด พาราไซลีนนั้นมาจากปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสแบบครึ่งเดียว ในขณะที่ไฮโดรจิโนไลซิสแบบสองครั้งนั้นได้โทลูอินซึ่งสามารถผลิตจากปฏิกิริยาการตัดหมู่เอทิลด้วยเช่นกัน เอทิลเบนซีนก็ถูกพบด้วยเช่นกัน โดยมาจากการตัดหมู่ที่เมทิลที่ติดอยู่กับวงอะโรเมติกส์ผลการทดลองปรากฏว่า ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสแบบครึ่งเดียวนั้นเกิดได้ดีที่สุดบนตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า NiMo/Al₂O₃ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my gratitude to all who gave me the possibility to complete this thesis.

First of all, I would like to thank my thesis advisor, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, I feel lucky that I selected his thesis topic and did research with him. Without his patience and suggestion, I could not finish my thesis. He inspired me how to organize, analyze, and write the thesis book. His organization and analysis ability impressed me a lot.

I am deeply indebted to Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, and Prof. Somchai Osuwan for their help, stimulating suggestions, and encouragement helped me in all the time of research and writing of this thesis.

I would like to thank my undergraduate lecturer Assoc. Prof. Tawan Sooknoi who reassured me when I cried and encouraged me to go ahead with my thesis.

I have furthermore to thank Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo from Mahanakorn University of Technology and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan for being my thesis committee.

I would also like to thank Dr. Nakin Mongkolsiri, and Miss Aunchana Wangriya from SCG Chemicals Co., Ltd. for their guidance, suggestion, and support.

I would like to extend my gratitude to my English teacher Robert J. Wright for providing me invaluable comments on my presentation, correcting and offering suggestions for improvement.

Special appreciation goes to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who gave me helps in various aspects, especially the research affairs staff who kindly help with the analytical instrument used in this work.

Especially, I would like to give my special thank to my family. Thanks a lot for long time you supported me to 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	 16
3.1 Materials	16
3.1.1 Chemicals	16
3.1.2 Gases	16
3.2 Equipment	16
3.3 Methodology	17
3.3.1 Catalyst Preparation	17
3.3.1.1 Pt/SiO ₂ catalyst	17
3.3.1.2 Mo/γ-Al ₂ O ₃ catalyst	17
3.3.1.3 Ni/γ-Al ₂ O ₃ catalyst	17
3.3.1.4 NiMo/γ-Al ₂ O ₃ catalyst	17
3.3.2 Catalytic Charaterization	18
3.3.3 Catalytic Activity Testing	18

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	20
4.1 Hydrogenolysis of Ethylbenzene	20
4.1.1 Effect of Reaction Temperature	22
4.1.2 Effect of LHSV	23
4.1.3 Effect of H ₂ to Feed Ratio	25
4.1.4 Effect of Catalyst	26
4.2 Hydrogenolysis of <i>p</i> -Methylethylbenzene	30
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	34
5.1 Conclusions	34
5.2 Recommendations	35
REFERENCES	36
APPENDICES	39
Appendix A Hydrogenolysis of Ethylbenzene	39
Appendix B Hydrogenolysis of <i>p</i> -MEB	44
CURRICULUM VITAE	45

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Global demand of benzene, toluene, and xylenes	3
2.2	Typical weight composition of pygas	6
2.3	TransPlus operating conditions	10
4.1	Product distribution at 5h TOS of different conditions	25
4.2	Product selectivity and ethylbenzene conversion at 5 h TOS of different catalysts	27
4.3	pH of catalyst slurry	28
4.4	Product selectivity at different levels of LHSV	29
4.5	The optimum conditions of different catalysts	30

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Pygas processing.	6
2.2 Concept of the APU SM technology.	7
2.3 Flow scheme of TAC9 process.	9
2.4 TransPlus reactions.	10
2.5 Hydrogenolysis reaction.	11
3.1 Schematic diagram of reactor.	18
3.2 Schematic diagram of the system.	19
4.1 Selectivity of product from ethylbenzene hydrogenolysis: (■) toluene, and (●) benzene versus ethylbenzene conversion at 400°C, 50 psi, H ₂ /EB ratio of 4.	21
4.2 Proposed reaction pathway for ethylbenzene.	21
4.3 Catalytic activity of NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst for (a) ethylbenzene conversion, and (b) toluene selectivity at 50 psi, H ₂ /EB ratio = 4, LHSV = 2 h ⁻¹ , and temperature: (▲) 400°C, (◆) 450°C, and (■) 500°C.	22
4.4 Catalytic activity of NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst for (a) ethylbenzene conversion, and (b) toluene selectivity at 500°C, 50 psi, H ₂ /EB ratio = 4, and LHSV: (▲) 2 h ⁻¹ , (■) 3 h ⁻¹ , and (●) 4 h ⁻¹ .	23
4.5 Catalytic activity of NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst for (a) ethylbenzene conversion, and (b) toluene selectivity at 450°C, 50 psi, H ₂ /EB ratio = 4, and LHSV: (▲) 2 h ⁻¹ , (■) 3 h ⁻¹ , and (●) 4 h ⁻¹ .	24

FIGURE	PAGE
4.6 Catalytic activity of NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst for (a) ethylbenzene conversion, and (b) toluene selectivity at 400°C, 50 psi, H ₂ /EB ratio = 4, and LHSV: (▲) 2 h ⁻¹ , and (■) 3 h ⁻¹ .	24
4.7 Catalytic activity of NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst for (a) ethylbenzene conversion, and (b) toluene selectivity at 400°C, 50 psi, LHSV = 2 h ⁻¹ , and H ₂ /EB ratio: (◆) 4, (■) 6, (▲) 8, and (●)10.	26
4.8 Deethylation reaction occurs via carbonium ion.	28
4.9 Catalytic activity of the commercial NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst for (a) <i>p</i> -MEB conversion, and (b) Product selectivity: (▲) <i>p</i> -xylene, (●) toluene, and (■) ethylbenzene at 400°C, 50 psi, LHSV = 2 h ⁻¹ , and H ₂ / <i>p</i> -MEB ratio = 8.	31
4.10 Proposed reaction pathways of <i>p</i> -MEB hydrogenolysis over the commercial NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst.	31
4.11 Catalytic activity of the synthesized Ni/Al ₂ O ₃ catalyst for (a) <i>p</i> -MEB conversion, and (b) Product selectivity: (▲) <i>p</i> -xylene, (●) toluene, (■) ethylbenzene, and (◆) benzene at 400°C, 50 psi, LHSV = 14 h ⁻¹ , and H ₂ / <i>p</i> -MEB ratio = 8.	32
4.12 Proposed reaction pathways of <i>p</i> -MEB hydrogenolysis over the synthesized Ni/Al ₂ O ₃ catalyst.	33