

**ETHYLATION OF BENZENE WITH ETHANOL TO ETHYLBENZENE
USING SYNTHESIZED HZSM-5 CATALYSTS:
EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS**

Sawat Jaroonpipatkul


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


Thesis Title: Ethylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene Using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effect of Synthesis Conditions
By: Sawat Jaroonpipatkul
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut

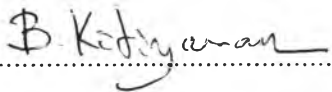
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.



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

Thesis Committee:


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


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


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


.....
(Dr. Siraprapha Dokjampa)

ABSTRACT

5471020063: Petrochemical Technology Program

Sawat Jaroontipatkul: Ethylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene Using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effect of Synthesis Conditions

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

Keywords: Ethylation/ Benzene/ Ethanol/ Ethylbenzene/HZSM-5

Ethylbenzene (EB) is an important raw material in the petrochemical industry for the production of styrene by the catalytic dehydrogenation. The commercial processes to produce EB is the alkylation of benzene with ethylene. However, the direct use of ethanol as an alkylating agent has also become a suitable substitute for ethylene. Ethanol has gained more attention because it provided a longer catalyst life and higher production efficiency when it was used for the ethylation of benzene accompanied by a HZSM-5 catalyst. In this work studied the ethylation of benzene with ethanol to ethylbenzene (EB) over synthesized HZSM-5 catalysts with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios of 157 to 195. The catalysts were characterized by various techniques and tested using a fixed-bed reactor at different reaction temperatures (400 – 500°C), B/E ratio (2:1, 4:1 and 6:1), and WHSV (15 and 20 h^{-1}). The results showed that the HZ5-195(3) catalyst with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 169 was the most suitable catalyst in terms of benzene conversion and EB selectivity. Moreover, it was observed that the reaction condition; $T=500^\circ\text{C}$, $B/E=4$, and $\text{WHSV} = 20 \text{ h}^{-1}$ would be optimal for ethylation of benzene with ethanol to EB over such a catalyst.

บทคัดย่อ

สวัสดิ์ จรุงพิพัฒน์กุล : ปฏิกริยาเอธิลเลชันของเบนซีนกับเอธานอลเพื่อผลิตเอธิลเบนซีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา HZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้เอง : ผลกระทบของตัวแปรต่างๆ ในการสังเคราะห์ (Ethylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene Using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effect of Synthesis Conditions) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร. วีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ผศ.ดร. ศิริพร จงผาดิวุฒิ 64 หน้า

เอธิลเบนซีนเป็นสารที่สำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีสำหรับกระบวนการผลิตสไตรีน โดยปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา กระบวนการผลิตเอธิลเบนซีนในเชิงพาณิชย์คือปฏิกริยาแอลคิลิชั่นของเบนซีนและเอทีลีน แต่อย่างไรก็ตามการนำเอธานอลมาใช้ในปฏิกริยาแอลคิลิชั่นโดยตรงกลายเป็นสิ่งที่ได้รับความสนใจมากกว่าการใช้เอทีลีน เนื่องจากเอธานอลสามารถยืดอายุของตัวเร่งปฏิกริยาในกระบวนการผลิตและให้ประสิทธิภาพในการผลิตที่สูงกว่าเมื่อผลิตผ่านปฏิกริยาแอลคิลิชั่นของเบนซีน ควบคู่ไปกับการใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกริยา ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปฏิกริยาเอธิลเลชันของเบนซีนกับเอธานอลเพื่อผลิตเอธิลเบนซีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา HZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้เองที่อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาตั้งแต่ 157 ถึง 195 อัตราการเกิดปฏิกริยาผ่านตัวเร่งปฏิกริยาได้ถูกทดสอบโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ภายใต้การศึกษาผลกระทบจากตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิในการทำปฏิกริยา (400-500 องศาเซลเซียส) อัตราส่วนของเบนซีนต่อเอธานอล (2:1, 4:1 และ 6:1) และ Weight Hourly Space Velocity (15 และ 20 ต่อชั่วโมง) ผลของปฏิกริยาแสดงให้เห็นว่า ลักษณะทางสัณฐานและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกริยาส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกริยา จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกริยา HZ5-195(3) ที่อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 169 เป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของเบนซีนและการเลือกเกิดของเอธิลเบนซีนที่พอเหมาะ นอกจากนี้ยังพบว่าสภาวะของปฏิกริยาที่ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของเบนซีนต่อเอธานอล 4:1 และ WHSV ที่ 20 ต่อชั่วโมง เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกริยาเอธิลเลชันของเบนซีนกับเอธานอลเพื่อผลิตเอธิลเบนซีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา HZ5-195(3)

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been memorable, interesting, and important experience. This work would not have been possible, if the following people were not present.

First of all, I would like to express my gratefully thanks to my advisor Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, for suggestion, encouragement, discussions and problem solving throughout of the course of my research work.

I am pleased to Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, who provided me encouragement and suggestion during doing this thesis work.

I deeply appreciate and thank Dr. Siraprapha Dokjampa and Asst.Prof Boonyarach Kitiyanan for their valuable comments as well as suggestions and being my thesis committee.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Thailand.

I sincerely extend my appreciation to all my friends and all PPC's staff for their help and creative suggestions.

Finally, I would like to extend the most sincere thank to my lovely family for providing me their love, endless encouragement and forever love during my two year study at the college.

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	xi
Abbreviations	xiii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE	
REVIEW	3
2.1 Alkylation of Aromatics	3
2.1.1 Electrophilic Substitutions	3
2.1.2 Nucleophilic Substitutions	4
2.2 Alkylation Catalysts	5
2.3 Zeolites	7
2.3.1 Shape and Size Selectivity	10
2.3.2 Si\Al Ratio	11
2.3.3 Acid Sites (Acidity)	13
2.3.3 ZSM-5 Zeolite	14
2.4 Zeolite Synthesis	18
2.5 Hydrothermal Pre-Treatment	22
2.6 Aromatization	24

CHAPTER	PAGE
III EXPERIMENTAL	26
3.1 Materials	26
3.1.1 Chemicals	26
3.1.2 Gases	26
3.2 Equipment	26
3.3 Methodology	27
3.3.1 Catalytic Preparation	27
3.3.2 Catalytic Characterization	28
3.3.3 Catalytic Activity Testing	30
IV RESULTS AND DISCUSSION	32
4.1 Catalyst Characterization	32
4.1.1 X-ray Diffraction	32
4.1.2 Catalysts Composition	33
4.1.3 Scanning Electron Microscope	34
4.1.4 Surface Area Measurements	36
4.2 Catalytic Activity Testing	37
4.2.1 Effects of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Molar Ratio	37
4.2.2 Effects of Textural Properties and Acidity	38
4.2.3 Effects of Temperature	40
4.2.4 Effect of B/E Feed Molar Ratio	42
4.2.5 Effect of WHSV	44
4.2.6 Coke Formation	45
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	46
5.1 Conclusions	46
5.2 Recommendations	46

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Summary of principal proposals for zeolite synthesis mechanism, 1959-2004	18
4.1 Relative crystallinity of the synthesized HZSM-5 catalysts	33
4.2 Chemical compositions and theoretical acidity of synthesized HZSM-5 catalysts	34
4.3 Crystal sizes of the synthesized HZSM-5 catalysts	35
4.4 Textural properties of the synthesized HZSM-5 catalysts	36
4.5 Catalytic performance for the synthesized HZSM-5 catalysts at 500 °C ;B/E = 4, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS = 410 min	39
4.6 Effect temperature on the products selectivity over HZ5-195(3) catalyst; B/E = 4, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS = 410 min	41
4.7 Effect of B/E feed molar ratio on the products selectivity over HZ5-195(3) catalyst; T = 500 °C, WHSV = 20 h ⁻¹ , TOS = 410 min	43
4.8 Coke formation of the spent HZ5-195(3) catalyst	45
F1 Catalytic activity testing over HZSM-5 with different synthesis at temperature 500 °C, B/E = 4, WHSV = 20 h ⁻¹	57
F2 Catalytic activity testing on different temperature for HZ5-195(3), B/E = 4, WHSV = 20 h ⁻¹	58
F3 Catalytic activity testing on different feed molar ratio for HZ5-195(3), WHSV = 20 h ⁻¹ , T = 500 °C	59
F4 Catalytic activity testing on different feed ratio for HZ5-195(3), B/E = 4, T = 500 °C	59
F5 Product selectivity of liquid sample over HZSM-5 with different synthesis at temperature 500 °C, B/E = 4, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS 410 min	60

TABLE		PAGE
F6	Product selectivity of liquid sample over HZ5-195(3) at different temperature, B/E = 4, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS 410 min	61
F7	Product selectivity of liquid sample over HZ5-195(3) at different feed molar ratio of B/E, Temperature 500 °C, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS 410 min	62
F8	Product selectivity of liquid sample over HZ5-195(3) at different WHSV, Temperature 500 °C, B/E = 4, and TOS 410 min	63

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Alkylation of aromatic compound.	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.	6
2.7 ZSM-5 zeolite pores and channels.	9
2.8 Active sites of zeolite structure.	9
2.9 The three types of shape selectivity.	10
2.10 Scanning electron micrographs of the as-synthesized zeolites with different molar ratios of Si/Al (a) 10, (b) 20, (c) 25, (d) 30, (e) 40 and (f) 50.	12
2.11 Bronsted acid sites (“bridging hydroxyl groups”) in zeolites.	13
2.12 Formation of Lewis acid sites in zeolites.	14
2.13 The pore structure of ZSM-5.	15
2.14 The structure of ZSM-5 showing two different channel structures: (a) framework, (b) channel system (the straight channel and the zigzag channels).	16
2.15 Schematic presentation of hydrothermal zeolite synthesis.	19
2.16 (a) Skeletal diagram of the (100) face of ZSM-5, (b) Channel structure of ZSM-5.	21
3.1 Schematic of the experimental system.	32
4.1 X-ray diffraction patterns of the synthesized HZSM-5 catalysts.	33
4.2 SEM images of the synthesized HZSM-5 catalysts.	35

FIGURE	PAGE
4.3 N ₂ adsorption-desorption isotherm of the synthesized HZSM-5 catalysts.	36
4.4 Effect of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio on (■) EB selectivity and (■) Benzene conversion over HZSM-5 at 500 °C, B/E = 4, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS = 410 min.	38
4.5 Effect of reaction temperature on (■) EB selectivity and (■) Benzene conversion over HZ5-195(3) catalyst; B/E = 4, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS = 410 min.	40
4.6 Effect of reaction temperature on (■) EB/Xylenes ratio and (■) EB/DEBs ratio over HZ5-195(3) catalyst; B/E = 4, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS = 410 min.	42
4.7 Effect of B/E feed ratio: on (■) EB selectivity, and (■) Benzene conversion for HZ5-195(3) catalyst; T = 500 °C, WHSV = 20 h ⁻¹ , and TOS = 410 min.	43
4.8 Effect of WHSV: on (■) EB selectivity, and (■) Benzene conversion for HZ5-195(3) catalyst, B/E = 4, T = 500 °C, and TOS = 410 min.	44
A1 Calibration curve of benzene.	53
A2 Calibration curve of ethanol.	53
B1 Calibration curve of nitrogen.	54
C1 Calibration curve of liquid feed.	55

ABBREVIATIONS

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aluminium nitrate
B/E	Benzene to ethanolfeed molar ratio
B/L ratio	Brønsted acid site to the Lewis acid site ratio
DEBs	Diethylbenzenes
EB	Ethylbenzene
HT	Hydrothermal
M/T	Micropore to total pore volume
T	Reaction temperature
TA	Theoretical Acidity
TOS	Time on stream
NH_3 -TPD	Temperature Programmed Desorption (TPD) Technique of Ammonia
IPA-TPD	Temperature Programmed Desorption (TPD) Technique of Isopropylamine
WHSV	Weight hourly space velocity