METHYL BROMIDE SYNTHESIS
VIA OXIDATIVE BROMINATION OF METHANE

Varinee Sirijantarat

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
2014

Thesis Title: Methyl Bromide Synthesis via Oxidative Bromination of Methane

By: Varinee Sirijantarat

Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisor: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

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:

....

(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

....

(Dr. Tanate Danuthai)

ABSTRACT

5571038063: Petrochemical Technology Program

Varinee Sirijantarat: Methyl Bromide Synthesis via Oxidative Bromination of Methane.

Thesis Advisor: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, 77 pp.

Keywords: Oxidative bromination/ Methane / Methyl bromide / Rh/SiO_2 catalyst

The thermodynamic stability of methane is a critical factor for methane utilization. Oxidative bromination of methane (OBM) is one of the reaction pathways to transform methane into more reactive reactant, methyl bromide (CH_3Br), which can be used for the productions of higher hydrocarbons and/or other compounds. In the current study, methane was brominated with HBr/H_2O, with the flow of oxygen and nitrogen in a fixed-bed continuous-flow reactor at atmospheric pressure. The effect of various parameters including support materials, wt% Rh/SiO_2 catalyst, reaction temperature, and $\%O_2$ were investigated. Before and after the reaction, the catalysts were also characterized by several techniques—BET, XRD, TPR, H_2 Chemisorption, and SEM. The results shows that under the same conditions (20 ml/min of CH_4, 5 ml/min of O_2, 5 ml/min of N_2, 6.5 ml/h of 48 wt% HBr/H_2O), high selectivity of CH_3Br (100%) could be achieved at reaction temperature of 400°C, while at higher temperature partial oxidation of methane to synthesis gas was instead dominant. Moreover, when adding Rh/SiO_2 catalyst, the methane conversion increased while the high selectivity to methyl bromide was preferable.

บทคัดย่อ

วาริณี ศิริจันทรัตน์ : การสังเคราะห์เมทิลโบรไมด์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดทีฟโบรมิเนชันของมีเทน (Methyl Bromide Synthesis via Oxidative Bromination of Methane) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ 77 หน้า

ความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของมีเทนเป็นอุปสรรคที่สำคัญต่อการนำมีเทนไปใช้ในทางอุตสาหกรรมต่างๆ ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟโบรมิเนชันของมีเทนเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการเปลี่ยนสารตั้งต้นมีเทนไปเป็นรูปที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากยิ่งขึ้น เมทิลโบรไมด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาดังกล่าว สามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูง หรือสารประกอบอื่นๆอีกมากมาย ในการทดลองนี้มีเทนจะทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนและกรดไฮโดรโบรมิกโดยมีแก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพา สารตั้งต้นทั้งหมดจะถูกป้อนสู่เตาปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องและทำปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศ นอกจากนี้แล้วในการทดลองยังมีการหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรต่างๆ อันได้แก่ ชนิดของตัวรองรับ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปริมาณโลหะโรเดียม และปริมาณออกซิเจนที่ใช้ โดยก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ เพื่อหาพื้นที่ผิว ความเป็นผลึก รูปไอออนของโลหะ การกระจายตัวของโลหะและโครงสร้างระดับพื้นผิว จากผลการทดลองพบว่าที่สภาวะการทดลองเดียวกัน (20 มิลลิลิตรต่อนาทีของมีเทน, 5 มิลลิลิตรต่อนาทีของออกซิเจน, 5 มิลลิลิตรต่อนาทีของไนโตรเจน และ6.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมงของกรดไฮโดรโบรมิก) ค่าการเลือกเกิดของเมทิลโบรไมด์ที่เท่ากับ 100% สามารถทำได้โดยใช้อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส และพบว่ายิ่งอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น จะไปสนับสนุนให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนเพื่อเปลี่ยนไปเป็นแก๊สสังเคราะห์แทน การนำตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะโรเดียมบนตัวรองรับซิลิกามาใช้จะช่วยปรับปรุงค่าการแปลงผันของมีเทนให้เพิ่มขึ้นโดยที่ค่าการเลือกเกิดของเมทิลโบรไมด์ยังอยู่ในเกณฑ์ที่น่าพอใจ

ACKNOWLEDGEMENTS

This research project would not have been possible without the support of many people. First, the author wishes to express my profound gratitude and deep regards to my advisor, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan who is abundantly helpful and offered invaluable assistance, support and guidance. Deepest gratitude is also due to the members of the supervisory committee, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Tanate Danuthai. If the author is without whose knowledge and assistance, this study will not have been successful.

In addition, the author would also like to convey thanks to The Petroleum and Petrochemical College Chulalongkorn University, The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, and PTT Global Chemical Public Company Limited for providing the fund and laboratory facilities. Special thanks also to Mr. Thani Jermwongratanachai and all my PPC friends for creative suggestions and encouragement.

Last, the author wishes to express my love and gratitude to my families for their understanding and cheerfulness, through the duration of my studies.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE

TABLE PAGE

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**