

TOLUENE DISPROPORTIONATION ON ZSM-5 AND FAU ZEOLITES



Mr. Tanarat Kanchanachinto

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole

2004

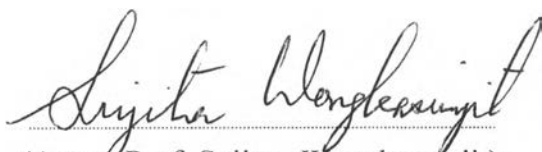
ISBN 974-9651-17-0

Thesis Title: Toluene Disproportionation on ZSM-5 and FAU Zeolites
By: Mr. Tanarat Kanchanachinto
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Dr. Sirirat Jitkarnka
Prof. Christine Travers

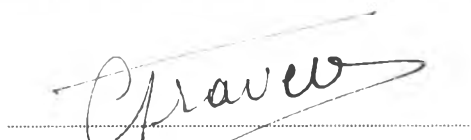
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)


Thesis Committee:


(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


(Dr. Sirirat Jitkarnka)


(Prof. Christine Travers)


(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


(Prof. Somchai Osuwan)

ABSTRACT

4573014063: PETROLEUM TECHNOLOGY

Tanarat Kanchanachinto: Toluene Disproportionation on ZSM-5
and FAU Zeolites

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit,

Dr. Sirirat Jitkarnka and Prof. Christine Travers, 56 pp. ISBN
974-9651-17-0

Keywords: Toluene Disproportionation / ZSM-5 / FAU / CVD / Seeding /
Silatrane / Alumatrane

The valuable chemical synthesis of shape selective zeolites is an industrial importance. Para-xylene has been synthesized over pore size regulated zeolites by toluene disproportionation reaction. Effects of catalytic parameters, i.e. temperature, Si/Al molar ratio, pore size and external surface acidity of the zeolites are studied to determine the behavior of the reaction. Zeolites used in this work are prepared directly from silatrane and alumatrane via sol-gel process and microwave technique. The results from the reaction are measured in terms of conversion, selectivity and product distribution. Modifications of H-ZSM-5 zeolites carried out by method of chemical vapor deposition (CVD) of tetraethoxysilane (TEOS) and Silicalite shell modification (Seeding) are used to passivate non-selective acid sites at the external surface and thereby reduce the non-selective surface reactions. Effect of Si/Al ratio on the amount of silica deposited of CVD and dilution effect for seeding are also investigated.

บทคัดย่อ

ธนรัชฎ กาญจนชินโต: ปฏิกิริยาคิสพรอปอชันเนชันของโทลูอินบน ZSM-5 และ FAU ซีโอไลต์ (Toluene Disproportionation on ZSM-5 and FAU Zeolites) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำและ ศ. คริสติน ทราเวอร์ส 56 หน้า ISBN 974-9651-17-0

การสังเคราะห์สารเคมีที่มีค่าโดยการใช้ซีโอไลต์ซึ่งมีคุณสมบัติเฉพาะเจาะจงต่อชนิดของสารเคมีนั้นมีความสำคัญอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมเคมีในปัจจุบัน พาราไซลีนสามารถถูกสังเคราะห์ได้ภายใต้ซีโอไลต์ที่มีขนาดโพรงที่แน่นอนด้วยปฏิกิริยาโทลูอินคิสพรอปอชันเนชัน ผลของตัวแปรต่างๆในการเร่งปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างซิลิคอนต่ออลูมิเนียม ขนาดของโพรงและความเป็นกรดบนพื้นผิวนอกของซีโอไลต์ถูกศึกษาเพื่อสังเกตพฤติกรรมของปฏิกิริยา ซีโอไลต์ที่ใช้ในงานนี้ถูกสังเคราะห์โดยตรงจากไซลาเทรนและอลูมาเทรนโดยผ่านกระบวนการเกิดโซล-เจลและใช้ไมโครเวฟเทคนิคในการให้ความร้อน ผลที่ได้จากปฏิกิริยาถูกวัดในรูปของปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป ความจำเพาะเจาะจงต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดและชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การปรับปรุงคุณภาพของซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 ด้วยวิธีเคลือบผิวด้วยไอของสารเคมีประเภทเตตระเอทอโรซิลิเซนและการเคลือบผิวด้วยชั้นของซิลิกาไลต์ถูกใช้เพื่อยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการบนผิวนอกของซีโอไลต์ ผลของสัดส่วนของซิลิคอนต่ออลูมิเนียมของซีโอไลต์ต่อปริมาณซิลิกาที่เคลือบด้วยวิธีการเคลือบผิวด้วยไอสารเคมีและผลของความเงื้องางของอัตราส่วนสารละลายในกระบวนการเคลือบด้วยชั้นของซิลิกาไลต์จะถูกศึกษาในงานนี้ด้วยเช่นกัน

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, I am deeply indebted to Professor Christine Travers, Assoc. Prof. Dr. Sujitra Wongkasemjit and Dr. Sirirat Jitkarnka, his thesis advisors, for providing useful recommendations, financial support, creative comments and encouragement throughout the course of my work.

I would like to thank Prof. Somchai Osuwan and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon for their being on the thesis committee.

Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who helped with willingness for all of analytical instrument training.

Finally, I would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students, especially Mr. Phairat Phiriyawirut and Ms. Noppawan Porntammachai and all my PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them. Also, the I am greatly indebted to my parents and my family for their support, love and understanding.

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	BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW 3
2.1	Zeolite 3
2.2	Toluene Disproportionation 5
2.3	Zeolite Surface Modification 6
III	EXPERIMENTAL 8
3.1	Materials and Equipment 8
3.2	Experimental Methods 9
3.2.1	Silatrane Synthesis 9
3.2.2	Alumatrane Synthesis 9
3.2.3	Zeolite Catalyst Preparation 9
3.2.4	Material Characterization 10
3.2.5	Zeolite Modification Techniques 12
3.2.5.1	Seeding Technique 13
3.2.5.2	Chemical Vapor Deposition 13
3.2.6	Toluene Disproportionation Experiment 13

CHAPTER		PAGE
IV	RESULTS AND DISCUSSION	15
	4.1 Precursor Synthesis	15
	4.2 Catalyst Preparation	17
	4.3 Catalyst Modifications	23
	4.3.1 Seeding Technique: Effect of Dilution	23
	4.3.2 Chemical Vapor Deposition	29
	4.3.2.1 TEOS Breakthrough Curve	29
	4.3.2.2 Effect of ZSM-5 Acidity on CVD of TEOS	30
	4.4 Toluene Disproportionation Activity of ZSM-5	35
	4.4.1 Deactivation Time	35
	4.4.2 Comparison of Synthesized and Commercial ZSM-5	36
	4.4.3 Effect of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Ratio	39
	4.4.4 Catalytic Activity of CVD Modified ZSM-5	41
	4.4.5 Catalytic Activity of Silicalite Shell Modified ZSM-5	43
	4.5 Toluene disproportionation Activity of FAU	45
V	CONCLUSIONS	46
	REFERENCES	47
	APPENDICES	50
	Appendix A Physical properties of chemicals	50
	Appendix B GC conditions and raw data	51
	CURRICULUM VITAE	56

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	U.S. DMT/PTA demand (as PTA equivalent)	1
2.1	Classification of zeolites based on size of windows	3
3.1	Molar starting compositions of the synthesis mixtures and conditions for zeolite synthesis	10
3.2	TPD parameters for acidity measurement	11
3.3	Molar compositions of the secondary synthesis mixtures and conditions for seeding	12
4.1	Proposed structure of silatrane using FAB ⁺ -MS	15
4.2	Proposed structure of alumatrane using FAB ⁺ -MS	15
4.3	Surface area and pore volume of zeolites	21
4.4	Elemental analysis for SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of zeolites by XRF	22
4.5	Amount of silica deposited on H-ZSM-5 from CVD of TEOS	31
4.6	Surface area and pore volume of modified and unmodified ZSM-5	33
4.7	Toluene disproportionation reaction results of commercial and synthesized ZSM-5 zeolites	36
4.8	Effect of temperature on toluene disproportionation reaction	39
4.9	Disproportionation activity of modified ZSM-5 catalysts compared with unmodified catalyst	44
4.10	Reaction results from FAU zeolites	45

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Framework structure showing the topology of the ZSM-5 zeolite	4
3.1 Schematic flow diagram of toluene disproportionation reaction	14
4.1 FT-IR results of silatrane and alumatrane	16
4.2 TGA results of silatrane and alumatrane	17
4.3 XRD results of H-ZSM-5 at different SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio a) reference, b) 250, c) 200, d) 150, e) 100 and f) 50	18
4.4 SEM results of synthetic zeolites at different SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio a) ZSM-5 50, b) ZSM-5 100, c) ZSM-5 150, d) ZSM-5 200, e) ZSM-5 250 and f) FAU	19
4.5 SEM results of a) synthesized ZSM-5 and b) commercial ZSM-5	20
4.6 SEM results of a) Synthesized FAU, b) Commercial 13X and c) Commercial Y	21
4.7 TPD spectra of H-ZSM-5 zeolites at all SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratios a) 50, b) 100, c) 150, d) 200 and e) 250	23
4.8 SEM results of ZSM-5 seed and seeding product a) TPA-ZSM-5 seed, b) seed 1.A, c) seed 2.A, d) seed 3.A, e) seed 4.A and f) seed 5.A	25
4.9 XRD patterns of TPA-silicalite-1, TPA-ZSM-5 seed and seed product 1.A	26
4.10 XRD patterns of seed product 1.A, TPA-silicalite-1, TPA-ZSM-5 seed and ZSM-5 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio 50	27
4.11 XRD patterns of the seed products at three dilution systems	28
4.12 4-MQ TPD spectra of ZSM-5 seed, silicalite-1 and seed product	29
4.13 TEOS breakthrough curve for a CVD of ZSM-5 zeolite	30
4.14 SEM results of fresh and modified ZSM-5 by CVD method at different SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio 1.a) fresh 50, 1.b) modified 50, 2.a) fresh 150, 2.b) modified 150, 3.a) fresh 250 and 3.b) modified 250	32
4.15 4-MQ TPD spectra of CVD modified and unmodified ZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio 50	34

FIGURE	PAGE
4.16 4-MQ TPD spectra of CVD modified and unmodified ZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio 150	34
4.17 4-MQ TPD spectra of CVD modified and unmodified ZSM-5 with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio 250	35
4.18 ZSM-5 deactivation curve at 400°C	36
4.19 Comparison between synthesized and commercial ZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio = 25): a) Toluene conversion, b) p-selectivity, c) p-xylene yield and d) B/X ratio	38
4.20 Effect of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio a) Toluene conversion and b) Selectivity of p-xylene	40
4.21 Disproportionation activity of CVD modified ZSM-5: a) Toluene conversion, b) p-selectivity and c) p-xylene yield	42
4.22 Deactivation of CVD modified ZSM-5	43
4.29 P-xylene yields between modified and unmodified ZSM-5	44