ETHYLATION OF BENZENE WITH ETHANOL TO ETHYLBENZENE USING SYNTHESIZED HZSM-5 CATALYSTS: EFFECTS OF TEXTURAL PROPERTIES AND ACIDITY

Tanakrit Rugwong

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
2012

Thesis Title:	Ethylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene Using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effects of Textural Properties and Acidity
By:	Tanakrit Rugwong
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)

.....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.....

(Dr. Siraprapha Dokjampa)

ABSTRACT

5371026063: Petrochemical Technology Program
Tanakrit Rugwong: Ethylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene Using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effects of Textural Properties and Acidity
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut 98 pp.
Keywords: Alkylation/ Benzene/ Ethanol/ Ethylbenzene/ HZSM-5

Ethylbenzene (EB), which is a key intermediate in the manufacture of styrene in the petrochemical industry is usually produced via alkylation of benzene with ethylene. 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, HZSM-5 catalysts were synthesized at a desired SiO_2/Al_2O_3 molar ratio of ca.195 with different textural properties and Brönsted acid sites via hydrothermal synthesis. The catalytic activity of the catalysts was tested using a fixed-bed continuous down-flow reactor under various conditions: reaction temperature (300-600 °C), weight hourly space velocity (10-20 h^{-1}), and benzene to ethanol ratio (1:1, 2:1, and 4:1). The results showed that textural properties and acidity of the synthesized HZSM-5 catalysts significantly affected the catalytic activity.

บทคัดย่อ

ธนกฤต รักษ์วงศ์ : ปฏิกิริยาเอธิลเลชันของเบนซีนกับเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลเบนซีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิยา HZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้เอง : ผลกระทบของลักษณะทางสัณฐานและความเป็นกรด (Ethylation of Benzene with Ethanol to Ethylbenzene Using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effects of Textural Properties and Acidity) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ผศ.ดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ 98 หน้า

เอทิลเบนซีนเป็นสารที่สำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เพราะเป็นหนึ่งในตัวกลางที่ใช้ในการผลิตสไตรีน โดยปกติแล้วเอทิลเบนซีนจะผลิตผ่านปฏิกิริยาแอลคิลีชั่นของเบนซีนและเอทีลีน เนื่องด้วยการนำเอทานอลมาใช้ในปฏิกิริยาแอลคิลีชั่นโดยตรง กลายเป็นสิ่งที่ได้รับความสนใจมากกว่าการใช้เอทีลีน เนื่องจากเอทานอลสามารถยืดอายุของตัวเร่งในกระบวนการผลิตและให้ประสิทธิภาพในการผลิตที่สูงกว่าเมื่อผลิตผ่านปฏิกิริยาแอลคิลีชั่นของเบนซีน ควบคู่ไปกับการใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่ง ในงานวิจัยนี้ HZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งได้ถูกสังเคราะห์ที่อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาให้ใกล้เคียงกับ 195 และใช้วิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเธอมอลเพื่อจะให้ลักษณะทางสัณฐานและความเป็นกรดที่ต่างกัน อัตราการเกิดปฏิกิริยาผ่านตัวเร่งได้ถูกทดสอบโดยใช้ปฏิกรณ์แบบ Fixed-bed ภายใต้การศึกษาผลกระทบจากตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (300-600 องศาเซลเซียส) Weight Hourly Space Velocity (10-20 ต่อชั่วโมง) และอัตราส่วนของเบนซีนต่อเอธานอล (1:1, 2:1 และ 4:1) ผลของปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่า ลักษณะทางสัณฐานและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิยา ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

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 my advisor Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, for suggestion, encouragement, discussions and problem solving throughout of the course of my reresearch work.

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

I deeply appreciate and thank Dr. Siraprapha Dokjampa and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit for their valuable comments and 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 Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETRO-MAT).

I sincerely extent 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

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

a	Synthesis temperature (°C)
b	Synthesis time (h)
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aluminium nitrate
B/E	Benzene to ethanol feed molar ratio
B/L ratio	Brönsted acid site to the Lewis acid site ratio
DEBs	Diethylbenzenes
EB	Ethylbenzene
HT	Hydrothermal
Mi/T	Micropore to total pore volume
T	Reaction temperature
TA	Theoretical Acidity
TA/(B/L)	Theoretical Acidity per Brönsted acid site to the Lewis acid site ratio
TOS	Time on stream
TPD-IPA	Temperature Programmed Desorption (TPD) Technique of Isopropylamine
w	Molar ratio of the water to silica in the initial gel
WHSV	Weight hourly space velocity