

**METHYLATION OF TOLUENE WITH METHANOL
USING SYNTHESIZED HZSM-5 CATALYSTS: EFFECTS OF
HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND OPERATING CONDITIONS**


Jiraporn Techajiranon

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
2011

125314861

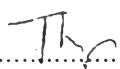
Thesis Title: Methylation of Toluene with Methanol Using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effects of Hydrothermal Synthesis and Operating Conditions
By: Jiraporn Techajiranon
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut

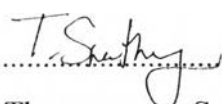
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

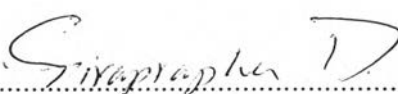

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


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


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


.....
(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)


.....
(Dr. Siraprapha Dokjampa)

ABSTRACT

5271011063: Petrochemical Technology Program

Jiraporn Techajiranon: Methylation of Toluene with Methanol Using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effects of Hydrothermal Synthesis and Operating Conditions

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut 92 pp.

Keywords: Alkylation/ Methylation/ Toluene/ Methanol/ *p*-Xylene/ Synthesis/ HZSM-5

p-Xylene is an important raw material utilized for producing chemical additives, agricultural chemicals and polymeric materials. At present, there are several processes of *p*-xylene production based on toluene disproportionation and xylene isomerization, e.g. TatorayTM and XyMaxSM. However, these processes produce a large quantity of the undesired co-product benzene. The alkylation of toluene with methanol is a promising route of producing *p*-xylene in the absence of undesired by-products if a suitable catalyst can be developed and employed accordingly. In this work, HZSM-5 catalysts with SiO₂/Al₂O₃ ratios of 90 and 185 were synthesized under different hydrothermal conditions. The catalytic activity and selectivity of catalysts were tested using a continuous flow packed-bed reactor at atmospheric pressure. The effects of operating parameters such as reaction temperature (300 °C to 500 °C), WHSV (12 h⁻¹ to 40 h⁻¹), and toluene-to-methanol (T/M) ratio (1:1 to 4:1) were investigated. The results indicate that a temperature of 400 °C, a WHSV of 24 h⁻¹, and a T/M molar ratio of 4:1 would be the optimal parameters for alkylation of toluene with methanol to *p*-xylene by using the synthesized HZSM-5 catalyst with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 185.

บทคัดย่อ

จรรยา ทัศนะจรรยา : การศึกษาปฏิกิริยาเมทิลเลชันของโทลูอินกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่สังเคราะห์: ผลกระทบของสภาวะในการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและสภาวะการทำงาน (Methylation of Toluene with Methanol Using Synthesized HZSM-5 Catalysts: Effects of Hydrothermal Synthesis and Operating Conditions) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ผศ.ดร. ศิริพร จงผาคิวฒิ 92 หน้า

พาราไซลีนเป็นวัตถุดิบสำคัญที่ใช้ในการผลิตสารเคมีแต่งเติม สารเคมีทางการเกษตร และวัสดุพอลิเมอร์ ในปัจจุบันมีกระบวนการผลิตพาราไซลีนหลายกระบวนการ ได้แก่ กระบวนการที่ใช้ปฏิกิริยาคิสพรอฟพอซันเนชันของโทลูอิน และกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซลีน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ตัวอย่างเช่น Tatoray™ ของ UOP และ XyMaxSM ของ Exxon Mobil ซึ่งอย่างไรก็ตามกระบวนการเหล่านี้ได้ผลิตเบนซีนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ในปริมาณมาก ด้วยเหตุนี้กระบวนการแอลคิลเลชันของโทลูอินกับเมทานอลจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการผลิตพาราไซลีนแบบไม่มีผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการรวมอยู่ด้วย หากสามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ได้ งานวิจัยนี้ได้ศึกษา HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาที่ 90 และ 185 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้สังเคราะห์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน ได้ทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องที่ความดันบรรยากาศภายใต้สภาวะที่กำหนด ได้แก่ อุณหภูมิ 300 ถึง 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของสารต่อหน้าหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา (12 ถึง 40 ต่อชั่วโมง) และ อัตราส่วนของโทลูอินต่อเมทานอล (1:1 ถึง 4:1) จากการทดลองพบว่า กระบวนการแอลคิลเลชันของโทลูอินกับเมทานอลเพื่อผลิตพาราไซลีนโดยใช้ HZSM-5 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 185 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของสารต่อหน้าหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา 24 ต่อชั่วโมง และอัตราส่วนของโทลูอินต่อเมทานอลเท่ากับ 4:1 พบว่าเป็นสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยานี้

ACKNOWLEDGEMENT

This thesis work would have never been possible without the assistance of the following persons and organizations.

First of all, I would like to express my deepest appreciation to Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut for their invaluable guidance, understanding, useful recommendation, and constant encouragement throughout the course of this research.

I would like to express special thanks to Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong and Dr. Siraprapha Dokjampa for kindly serving on my thesis committee. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing my thesis.

I was grateful for funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; the Center for Petroleum; Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University; and SCG Chemicals Co., Ltd., Thailand for providing the financial support for this thesis work.

My gratitude is absolutely extended to all staffs of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for all their kind assistance and cooperation.

Furthermore, I would like to take this important opportunity to thank all of my graduate friends for their friendly assistance, cheerfulness, and encouragement.

Finally, I really would like to express my sincere gratitude to my parents and family for the love, understanding, and cheering.

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	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
2.1 Alkylation Reaction	3
2.1.1 Nucleophilic Substitution	4
2.1.2 Electrophilic Substitution	5
2.2 Alkylation Catalysts	7
2.2.1 Homogeneous Catalysts	8
2.2.2 Heterogeneous Catalysts	11
2.2.3 Zeolites	16
2.2.4 ZSM-5 Zeolites	22
2.2.5 Zeolite Synthesis	23
2.3 Production of xylenes	27
2.3.1 Alkylation of Toluene with Methanol	27
2.3.2 Process Chemistry: Feeds, Products, and Reactions	28
2.3.3 Catalysts	28
III EXPERIMENTAL	32
3.1 Materials	32
3.1.1 Chemicals	32

CHAPTER	PAGE
3.1.2 Gases	32
3.2 Equipment	32
3.3 Methodology	33
3.3.1 Catalyst Preparation	33
3.3.2 Catalyst Characterization	33
3.3.2.1 X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)	33
3.3.2.2 X-Ray Diffraction (XRD)	34
3.3.2.3 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)	34
3.3.2.4 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area Analysis	34
3.3.2.5 Temperature Programmed Desorption of Isopropylamine (TPD-IPA)	35
3.3.2.6 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	35
3.3.3 Catalytic Activity Testing	36
IV RESULTS AND DISCUSSION	37
4.1 Catalyst Characterization	37
4.1.1 Catalyst Composition	38
4.1.2 X-ray Diffraction	38
4.1.3 FESEM	40
4.1.4 BET Surface Area Measurements	41
4.1.5 TPD of Isopropylamine	42
4.2 Catalytic Activity Testing	44
4.2.1 Effect of Hydrothermal Conditions for Synthesized HZSM-5 Catalysts	44
4.2.2 Effect of WHSV	47
4.2.3 Effect of T/M Ratio	50
4.2.4 Effect of Reaction Temperature	53
4.2.5 Effect of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Ratio	56

CHAPTER	PAGE
4.2.6 The Catalyst Stability Test	59
4.2.7 Characterization of Carbon Deposition	60
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	63
5.1 Conclusions	63
5.2 Recommendations	63
REFERENCES	64
APPENDICES	69
CURRICULUM VITAE	92

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Solid alkylation catalyst types and uses	14
2.2	Historical events and future application for the zeolites	19
2.3	Thermodynamic equilibrium values for xylene isomers at three temperatures	27
4.1	Parameters utilized for hydrothermal synthesis conditions	37
4.2	The chemical compositions of the synthesized HZSM-5 catalysts	38
4.3	Relative crystallinity of the synthesized HZSM-5 catalysts	40
4.4	N ₂ adsorption-desorption results of the synthesized HZSM-5 catalysts	42
4.5	Relative acidity of the synthesized HZSM-5 catalysts	43
4.6	Effect of hydrothermal conditions for synthesized HZSM-5 catalysts on the products selectivity	46
4.7	The estimated fractions of methanol converted to aromatics ring and alkyl group from self-aromatization and by methylation for the synthesized catalysts	47
4.8	Effect of WHSV on the products selectivity over HZ5B4	50
4.9	Effect of T/M ratio on the products selectivity over HZ5B4	53
4.10	Effect of temperature on the products selectivity over HZ5B4	56
4.11	Effect of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of the synthesized HZSM-5 on the products selectivity	59
4.12	The estimated fractions of methanol converted to aromatics ring and alkyl group from self-aromatization and by methylation for the synthesized catalysts	59
4.13	Carbon formation on the spent HZ5B4 catalysts at each reaction condition	62

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Alkylation reaction	3
2.2	Methylation reaction	4
2.3	S _N Ar mechanism	5
2.4	Aromatic S _N 1 mechanism encountered with diazonium salts	5
2.5	Benzyne mechanism	5
2.6	Nitration of benzene	6
2.7	Halogenation of benzene	6
2.8	Sulfonation of benzene	7
2.9	Friedel-Crafts acylation of benzene	7
2.10	Friedel-Crafts alkylation of benzene	7
2.11	Generic potential energy diagrams	8
2.12	Formation of carbocation by using alkenes in Brønsted acid catalyst	9
2.13	Formation of carbocation by using alcohol in Lewis acid catalyst	9
2.14	Formation of carbocation by using alcohol in Brønsted acid catalyst	10
2.15	Friedel-Crafts alkylation reaction	10
2.16	Carbocation attacks the benzene ring	12
2.17	The alkylation of phenol with methanol using zeolite as catalyst	12
2.18	Basic chemical structure of a zeolite	16
2.19	Brønsted acid sites (“bridging hydroxyl groups”) in zeolites	21
2.20	Formation of Lewis acid sites in zeolites	22
2.21	Framework structure of zeolite ZSM-5 (MFI)	23

FIGURE	PAGE
2.22 (a) Schematic illustrations of the solution-mediated transport. (b) Solid-hydrogen transformation crystallization mechanism	26
3.1 Schematic of the catalytic activity testing system	36
4.1 XRD patterns of the synthesized HZSM-5 catalysts	39
4.2 SEM images of the synthesized HZSM-5 catalysts (a) HZ5A, (b) HZ5B1, (c) HZ5B2, (d) HZ5B3, (e) HZ5B4, and (f) HZ5B5	41
4.3 Evolution of $m/e = 41$ during TPD of isopropylamine on the synthesized HZSM-5 catalysts	43
4.4 Conversion of (a) toluene and (b) methanol as a function of time on stream of HZSM-5 synthesized in different hydrothermal conditions (Reaction conditions: Temperature = 400 °C, WHSV = 24 h ⁻¹ , and T/M = 4:1)	45
4.5 Plot of <i>p</i> -xylene yield and <i>p</i> -xylene selectivity versus toluene conversion over (◇,◆) HZ5B1, (△,▲) HZB2, (○,●) HZ5B3, and (□,■) HZ5B4 at temperature = 400 °C, WHSV = 24 h ⁻¹ , T/M = 4:1. Open symbol: <i>p</i> -xylene yield, filled symbol: <i>p</i> -xylene selectivity	46
4.6 Conversion of (a) toluene and (b) methanol as a function of time on stream over HZ5B4 in different WHSV (Reaction conditions: Temperature = 400 °C, and T/M = 1:1)	48
4.7 Plot of <i>p</i> -xylene yield and <i>p</i> -xylene selectivity versus WHSV over HZ5B4 at temperature = 400 °C and T/M = 1:1. Open symbol: <i>p</i> -xylene yield, filled symbol: <i>p</i> -xylene selectivity	49
4.8 Conversion of (a) toluene and (b) methanol as a function of time on stream over HZ5B4 in different toluene-to-methanol (T/M) molar ratio (Reaction conditions: Temperature = 400 °C, and WHSV = 24 h ⁻¹)	51

FIGURE	PAGE
4.9 Plot of <i>p</i> -xylene yield and <i>p</i> -xylene selectivity versus T/M molar ratio over HZ5B4 at temperature = 400 °C and WHSV = 24 h ⁻¹ . Open symbol: <i>p</i> -xylene yield, filled symbol: <i>p</i> -xylene selectivity	52
4.10 Conversion of (a) toluene and (b) methanol as a function of time on stream over HZ5B4 with different reaction temperature (Reaction conditions: WHSV = 24 h ⁻¹ , and T/M = 4:1)	54
4.11 Plot of <i>p</i> -xylene yield and <i>p</i> -xylene selectivity versus temperature over HZ5B4 at WHSV = 24 h ⁻¹ , and T/M = 4:1. Open symbol: <i>p</i> -xylene yield, filled symbol: <i>p</i> -xylene selectivity	55
4.12 Conversion of (a) toluene and (b) methanol as a function of time on stream over HZ5A and HZ5B4 (Reaction conditions: Temperature = 400 °C, WHSV = 24 h ⁻¹ , and T/M = 4:1)	57
4.13 Plot of <i>p</i> -xylene yield and <i>p</i> -xylene selectivity versus toluene conversion over (◇, ◆) HZ5A and (□, ■) HZ5B4 at temperature = 400 °C, WHSV = 24 h ⁻¹ , and T/M = 4:1. Open symbol: <i>p</i> -xylene yield, filled symbol: <i>p</i> -xylene selectivity	58
4.14 Conversion and <i>p</i> -xylene selectivity over HZ5B4 at temperature = 400 °C, WHSV = 24 h ⁻¹ , T/M = 4:1 and TOS = 3015 min. Open symbol: (◇) toluene conversion, and (□) methanol conversion, filled symbol: (▲) <i>p</i> -xylene selectivity	60

FIGURE**PAGE**

- 4.15 TPO profiles of spent HZ5B4 catalysts at various reaction conditions taken at TOS = 375 min: (a) Temp. = 400 °C, WHSV = 12 h⁻¹, and T/M = 1:1, (b) Temp. = 400 °C, WHSV = 40 h⁻¹, and T/M = 1:1, (c) Temp. = 400 °C, WHSV = 24 h⁻¹, and T/M = 1:1, (d) Temp. = 300 °C, WHSV = 24 h⁻¹, and T/M = 4:1, (e) Temp. = 500 °C, WHSV = 24 h⁻¹, and T/M = 4:1, (f) Temp. = 400 °C, WHSV = 24 h⁻¹, and T/M = 2:1, and (g) Temp. = 400 °C, WHSV = 24 h⁻¹, and T/M = 4:1