

**TOLUENE METHYLATION WITH METHANOL OVER MODIFIED
HZSM-5 CATALYSTS: EFFECT OF COMBINED SILYLATION AND
DEALUMINATION**

Sasithon Yeenang

A Thesis Submitted in Partial Fullfillment 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
2015

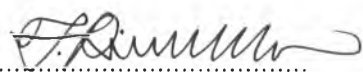
I28368502


Thesis Title: Toluene Methylation with Methanol over Modified HZSM-5 Catalysts: Effect of Combined Silylation and Dealumination
By: Sasithon Yeenang
Program: Petrochemical technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Assoc. 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)


.....
(Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut)


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


.....
(Dr. Tanate Danuthai)

ABSTRACT

5671033063: Petrochemical Technology Program

Sasithon Yeenang: Toluene Methylation with Methanol over Modified HZSM-5 Catalysts: Effect of Combined Silylation and Dealumination.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, and Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut, 65 pp.

Keywords: HZSM-5/ Toluene/ Methylation/ Silylation/ Dealumination

p-Xylene is valuable raw material for the chemical and petrochemical industries, e.g., for producing polyesters and plasticizers. Currently, *p*-xylene is produced by methylation of toluene and toluene disproportionation. The shape-selective alkylation of toluene with methanol is also a promising way of producing *p*-xylene in the absence of undesired by-product as compared with toluene disproportionation. The difficulty of achieving a high *p*-xylene selectivity arises from several major side reactions during toluene methylation. In order to improve the selectivity to *p*-xylene, the acidity and pore structure of zeolite need to be modified properly. In this work, HZSM-5 catalyst was synthesized at a desired SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of 200 via hydrothermal synthesis. It was modified by various methods including chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate (CLD), dealumination with oxalic acid (DeAl), and the combination of CLD and DeAl. The modified catalysts were tested for toluene methylation with methanol at atmospheric pressure, 400 °C, WHSVs of 24 and 40 h⁻¹, and toluene-to-methanol (T/M) molar ratios of 4:1 and 8:1. The as-synthesized HZSM-5 catalyst possesses irregular hexagonal prisms with rectangular insertion in morphology. The highest *p*-xylene selectivity around 80 % was obtained using the catalyst modified by silylation-dealumination sequence (DeAl-CLD-HZ5) under the following reaction conditions; a constant temperature of 400 °C, WHSV of 40 h⁻¹, and T/M molar ratio of 8:1.

บทคัดย่อ

ศศิธร ฉู่ นาง : ปฏิกริยาเมทิลเลชันของโทลูอินกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา HZSM-5 ที่มีการดัดแปลง: ผลกระทบจากการปรับแต่งโดยวิธีร่วมกันของไซลีเลชัน (silylation) กับดีอะลูมินเนชัน (Dealumination) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร. ชिरศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ รศ. ดร. ศิริพร จงผาคิวฉิม จำนวน 65 หน้า

พาราไซลีนเป็นวัตถุดิบที่สำคัญสำหรับอุตสาหกรรมเคมีและอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น ใช้ผลิตพอลิเอสเตอร์ และพลาสติกไซเซออร์ เป็นต้น ในปัจจุบันมีหลายกระบวนการที่ใช้ในการผลิตพาราไซลีน ได้แก่ เมทิลเลชันของโทลูอินกับเมทานอล และกระบวนการปฏิกริยาดิสพรอพพอชันเนชันของโทลูอิน กระบวนการที่ใช้ในปฏิกริยาเมทิลเลชันของโทลูอินกับเมทานอลโดยอาศัยการเลือกเกิดจากรูปทรง(ของผลิตภัณฑ์กับตัวเร่งปฏิกริยาที่เหมาะสม) เป็นทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับผลิตพาราไซลีนที่ปราศจากผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการหากเทียบกับกระบวนการที่ใช้ปฏิกริยาดิสพรอพพอชันเนชันของโทลูอิน อย่างไรก็ตามเป็นการยากที่จะได้ค่าการเลือกเกิดของพาราไซลีนสูงโดยไม่เกิดปฏิกริยาข้างเคียงหากใช้กระบวนการดังกล่าวดังนั้นการปรับแต่งตัวเร่งปฏิกริยาซีโอไลต์ที่ให้ความเป็นกรดและโครงสร้างของรูพรุนที่เหมาะสมจึงมีส่วนสำคัญงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกริยาซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีค่าอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเป็น 200 โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นได้ทำการปรับแต่งตัวเร่งปฏิกริยาโดยวิธีต่างๆ ได้แก่ วิธีไซลีเลชัน (silylation) โดยวิธีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยของเหลวเชิงเคมี (chemical liquid deposition) (CLD) ด้วยเทระเอทิล ออโทซิลิเกต (TEOS), วิธีดีอะลูมินเนชัน (DeAl) ด้วยกรดออกซาลิก และวิธีร่วมกันของไซลีเลชันกับดีอะลูมินเนชัน ได้ศึกษาปฏิกริยาเมทิลเลชันของโทลูอินกับเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกริยาที่เตรียมขึ้นที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของสารต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกริยาตั้งแต่ 24 ถึง 40 ต่อชั่วโมง และอัตราส่วนการป้อนโดยโมลของโทลูอินต่อเมทานอลที่ 4:1 และ 8:1 พบว่าตัวเร่งปฏิกริยาที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะโครงสร้างเป็น irregular hexagonal prisms with rectangular insertion และจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกริยาที่ปรับแต่งด้วยวิธีไซลีเลชันตามด้วยดีอะลูมินเนชันให้ค่าการเลือกเกิดของพาราไซลีนได้สูงสุดประมาณร้อยละ 80 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ค่าอัตราการไหลของสารต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกริยาเป็น 40 ต่อชั่วโมง และอัตราส่วนการป้อนโดยโมลของโทลูอินต่อเมทานอลเป็น 8:1

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would have never been achieved without the assistance of the following individuals and organizations.

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

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

I would like to express special thanks to Dr. Tanate Danuthai and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan for their valuable comments as well as suggestions and being my thesis committee.

I deeply appreciate and thank to all my friends and PPC's staff, for their support and cheerfulness.

I would like to extend the most sincere thanks to my lovely family for providing me their love and endless encouragement during my two years 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	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Zeolite	3
2.1.1 Zeolite Compositions	3
2.1.2 Pore Structure	5
2.1.3 Acid Sites (Acidity)	6
2.1.4 Shape Selectivity	7
2.2 ZSM-5 Zeolite	9
2.2.1 Zeolite Synthesis	10
2.2.2 Modification of Catalyst	13
2.3 Alkylation of Aromatics	16
2.3.1 Electrophilic Aromatic Substitution	16
2.3.2 Nucleophilic Aromatic Substitution	16
2.4 Disproportionation	17
2.5 Production of Xylenes	17

CHAPTER	PAGE
III EXPERIMENTAL	19
3.1 Materials	19
3.1.1 Chemicals	19
3.1.2 Gases	19
3.2 Equipment	19
3.3 Methodology	20
3.3.1 Catalyst Preparation	20
3.3.2 Catalyst Characterization	22
3.3.3 Catalytic Activity Testing	23
3.3.4 Determination of Product Composition	24
IV RESULTS AND DISCUSSION	26
4.1 Catalyst Characterization	26
4.1.1 X-ray Diffraction (XRD)	26
4.1.2 Catalyst Composition	28
4.1.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)	29
4.1.4 Determination of Textural Properties	30
4.1.4 Acidity Determination	31
4.2 Catalytic Activity Testing	33
4.2.1 Effect of Silylation	33
4.2.2 Effect of Dealumination	35
4.2.3 Effect of Combination of Silylation and Dealumination	38
4.2.4 Effect of Weight Hourly Space Velocity (WHSV)	40
4.2.5 Effect of Toluene to Methanol (T/M) Molar Ratio	42
4.2.6 Consideration of Textural and Activity Characteristics Related to Catalytic Activity	44
4.2.7 Characterization of Carbon Deposition	46

CHAPTER	PAGE
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	49
5.1 Conclusions	49
5.2 Recommendations	50
REFERENCES	51
APPENDICES	56
Appendix A Sample Calculation of Si/Al Ratio and Determination of Theoretical Acidity	56
Appendix B Experimental Data of Catalytic Activity Test for Toluene Alkylation with Methanol using Modified HZSM-5	57
Appendix C Effect of Toluene Disproportionation and Self-aromatization of Methanol on Synthesized HZSM-5 Catalyst	62
Appendix D Summary of Product Distribution over various Catalysts (TOS 375 min, same condition)	64
CURRICULUM VITAE	65

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Classification of zeolite by pore structure	5
2.2	Thermodynamic equilibrium values for xylene isomers at three temperatures	18
3.1	Operating conditions for GC utilized	25
4.1	Chemical properties of the synthesized HZSM-5 and modified catalysts investigated	28
4.2	Textural properties of the HZSM-5 and modified catalysts	31
4.3	The quantitative values of acidity for the parent and modified HZSM-5 catalysts	31
4.4	Product distribution of synthesized HZSM-5 catalyst (Reaction conditions: 400 °C, T/M molar ratio of 4:1, WHSV 24 h ⁻¹ and TOS 375 min)	33
4.5	Effect of CLD treatment on the product distribution with; reaction temperature 400 °C, T/M molar ratio of 4:1, WHSV 24 h ⁻¹ , and TOS 375 min	35
4.6	Effect of modified via DeAl treatment on the product distribution (Reaction conditions: temperature 400 °C, T/M molar ratio of 4:1, WHSV 24 h ⁻¹ , and TOS 375 min)	36
4.7	Effect of combination on the product distribution over DeAl-CLD-HZ5 and CLD-DeAl-HZ5 catalysts (Reaction reaction: temperature 400 °C, WHSV 24 h ⁻¹ , T/M molar ratio 4:1, and TOS 375 min)	40
4.8	Effect of WHSV on the product distribution over DeAl-CLD-HZ5 catalyst (Reaction conditions: temperature 400 °C, T/M molar ratio 4:1, and TOS 375 min)	41

TABLE	PAGE	
4.9	Effect of T/M feed molar ratio on the products selectivity over DeAl-CLD-HZ5 catalyst (Reaction conditions: temperature 400 °C, WHSV 40 h ⁻¹ , and TOS 375 min)	43
4.10	Carbon formation on the spent the parent and modified HZSM-5 catalysts	48
B1	Toluene conversion, methanol conversion, and <i>p</i> -xylene selectivity of parent modified by chemical liquid deposition (CLD) varying amount of TEOS (Reaction conditions: 400 °C toluene to methanol molar ratio of 4:1, WHSV 24 h ⁻¹)	57
B2	Toluene conversion, methanol conversion, and <i>p</i> -xylene selectivity of modified by combined dealumination sequence chemical liquid deposition (Reaction conditions: 400 °C toluene to methanol molar ratio of 4:1, WHSV 24 h ⁻¹)	58
B3	Toluene conversion, methanol conversion, and <i>p</i> -xylene selectivity of modified by chemical liquid deposition using 1 ml TEOS/g catalyst (Reaction conditons: 400 °C toluene to methanol molar ratio of 4:1, WHSV 24 and 40 h ⁻¹)	59
B4	Toluene conversion, methanol conversion, and <i>p</i> -xylene selectivity of modified by chemical liquid deposition using 1 ml TEOS/g catalyst (Reaction conditions: 400 °C toluene to methanol molar ratio of 8:1, WHSV 24 to 40 h ⁻¹)	60

TABLE		PAGE
B5	Toluene conversion, methanol conversion, and <i>p</i> -xylene selectivity of modified by chemical liquid deposition sequence dealumination (Reaction conditions: 400 °C toluene to methanol molar ratio of 4:1, WHSV 24 and 40 h ⁻¹)	61
C1	Product distribution of synthesized HZSM-5 catalyst on toluene disproportionation reaction (Reaction conditions: 400 °C, WHSV 24 h ⁻¹ , and TOS 375 min)	62
C2	Product distribution of synthesized HZSM-5 catalyst on self-aromatization of methanol reaction (Reaction conditions: 400 °C, WHSV 24 h ⁻¹ , and TOS 375 min)	63
D1	Product distribution of various catalysts (Reaction conditions: 400 °C, T/M molar ratio of 4:1, WHSV 24 h ⁻¹ , and TOS 375 min)	64

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Basic tetrahedron unit of aluminosilicate type zeolite.	4
2.2	The formation of zeolite.	4
2.3	Brønsted acid sites (“bridging hydroxyl groups”) in zeolites.	6
2.4	Lewis acid sites in zeolites.	6
2.5	Reactant Shape Selectivity of cracking C6-C8 alkane.	7
2.6	Intermediate shape selectivity of Disproportionation <i>m</i> -xylene.	8
2.7	Product shape selectivity of alkylation toluene with methanol.	9
2.8	ZSM-5 three dimensional structure and channel system.	10
2.9	Schematic illustrations of the solution-mediated transport.	12
2.10	Silylation process.	15
2.11	The electrophilic aromatic substitution reaction.	16
2.12	Nucleophilic aromatic substitution reaction.	17
2.13	The process of disproportionation.	17
3.1	Schematic of the catalytic activity testing system.	24
4.1	XRD powder patterns of the synthesized catalysts (A) HZSM-5, (B) CLD(1.0)-HZ5, (C) DeAl(6)-HZ5, (D) CLD-DeAl-HZ5, (E) DeAl-CLD-HZ5.	27
4.2	SEM images of (A) the as-synthesized HZSM-5, (B) silylation HZSM-5, and (C) dealumination HZSM-5 catalysts.	29

FIGURE		PAGE
4.3	Effect of TEOS loading on catalytic activity of modified HZSM-5 catalysts (Reaction conditions: 400 °C, T/M molar ratio of 4:1, WHSV 24 h ⁻¹ , and TOS 375 min).	34
4.4	Effect of dealumination treatment on catalytic activity of the modified HZSM-5 catalysts (A) dealumination time and (B) time dependence (Reaction conditions: 400 °C, T/M molar ratio 4:1, WHSV 24 h ⁻¹).	37
4.5	Effect of the combination of CLD and DeAl treatment on catalytic activity of the modified catalysts (A) modification sequence and (B) time dependence (Reaction conditions: 400 °C, T:M molar ratio 4:1, WHSV 24 h ⁻¹).	39
4.6	Effect of different WHSV over DeAl-CLD-HZ5 catalyst (Reaction conditions: 400 °C, T:M molar ratio 4:1).	41
4.7	Effect of T/M molar ratio over DeAl-CLD-HZ5 catalyst (Reaction conditions: 400 °C, WHSV 40 h ⁻¹).	43
4.8	<i>p</i> -Xylene selectivity as a function of B/L ratio over (1) HZSM-5, (2) CLD(0.5)-HZ5, (3) CLD(1.0)-HZ5, (4) CLD(1.5)-HZ5, (5) CLD(2.0)-HZ5, (6) DeAl(6)-HZ5, (7) DeAl(8)-HZ5, (8) DeAl-CLD-HZ5, and (9) CLD-DeAl-HZ5 (Reaction conditions: 400 °C, T/M molar ratio of 4:1, WHSV 24 h ⁻¹ , and TOS 375 min).	44
4.9	Toluene conversion as a function of B/L ratio over (1) HZSM-5, (2) CLD(0.5)-HZ5, (3) CLD(1.0)-HZ5, (4) CLD(1.5)-HZ5, (5) CLD(2.0)-HZ5, (6) DeAl(6)-HZ5, (7) DeAl(8)-HZ5, (8) DeAl-CLD-HZ5, and (9) CLD-DeAl-HZ5 (Reaction conditions: 400 °C, T/M molar ratio of 4:1, WHSV 24 h ⁻¹ , and TOS 375 min).	45

FIGURE		PAGE
4.10	The plots of <i>p</i> -xylene selectivity vs. Brønsted acid site to total acidity (B/Ta) ratio and micropore volume to total pore volume (M/T) ratio (Reaction conditions: 400 °C, T/M molar ratio 4:1, WHSV 24 h ⁻¹).	46
4.11	TPO profiles of the HZSM-5 catalysts after reaction at 400 °C.	47