

การเปลี่ยนมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 (MFI) และชนิด Y ที่มีโลหะทรานสิชัน



นางสาว อารยา กิตติวณิชวัฒน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0280-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 20604294

CONVERSION OF METHANE OVER ZSM-5 (MFI) AND Y ZEOLITES
CONTAINING A TRANSITION METAL



Miss Araya Kittivanichawat

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering


Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-03-0280-7

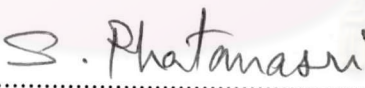
Thesis Title Conversion of Methane over ZSM-5 (MFI) and Y
Zeolites Containing a Transition Metal
By Miss Araya Kittivanichawat
Field of Study Chemical Engineering
Thesis Advisor Dr. Suphot Phatanasri, Dr. Eng.
Thesis Co-advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.


Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

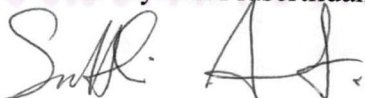

.....Dean of Faculty of Engineering
(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)


.....Thesis Co-advisor
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.)


.....Member
(Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)

อารยา กิตติวิชวัฒน์ : การเปลี่ยนมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 (MFI) และชนิด Y ที่มีโลหะทรานสิชัน (CONVERSION OF METHANE OVER ZSM-5 (MFI) AND Y ZEOLITES CONTAINING A TRANSITION METAL) อ. ที่ปรึกษา: อ. ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 85 หน้า. ISBN 974-03-0280-7.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการศึกษาการเปลี่ยนมีเทนในสภาวะนอนออกซิเดทีฟบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 (MFI) และชนิด Y ที่มีโลหะทรานสิชัน โดยเลือกใช้โลหะโมลิบดีนัม (Mo) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบผงแบบแห้ง พบว่าอุณหภูมิ ปริมาณโลหะโมลิบดีนัม และ ความเร็วเชิงสเปซ ที่เหมาะสมต่อการเปลี่ยนมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 คือ 700 องศาเซลเซียส ร้อยละ 8 ของโลหะโดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยา และ 2000 ต่อชั่วโมง ตามลำดับ ผลผลิตไฮโดรคาร์บอนหลักที่ได้คือ เอทิลีน อีเทน และ เบนซีน ในภาวะนี้การเลือกเกิดเป็นเบนซีนจะมีค่าเป็น 73% ในขณะที่การเปลี่ยนมีเทนเป็น 12.43% พบว่าการเกิดเบนซีนอาจจะเกิดผ่านเอทิลีน การเพิ่มความเร็วเชิงสเปซของมีเทนจาก 2000 ต่อชั่วโมง เป็น 6000 ต่อชั่วโมง ทำให้ปริมาณเอทิลีนและอีเทนที่ได้เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Mo/HZSM-5 กับ 8%Mo/HY พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Mo/HZSM-5 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Mo/HY ดังนั้นโครงสร้างของซีโอไลต์จึงมีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดขึ้นได้จากการทำปฏิกิริยาของมีเทนกับอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่อุณหภูมิสูง (700 องศาเซลเซียส)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....
ปีการศึกษา.....2544.....

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

#4170646121: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: ZSM-5 / METHANE / NON-OXIDATIVE CONVERSION

ARAYA KITTIVANICHAWAT: CONVERSION OF METHANE OVER ZSM-5 (MFI) AND Y ZEOLITES CONTAINING A TRANSITION METAL.

THESIS ADVISOR: SUPHOT PHATANASRI, Dr. Eng, THESIS

COADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing. 85 pp. ISBN 974-03-0280-7.

Conversion of methane over ZSM-5 (MFI) and Y zeolites containing a transition metal under non-oxidative condition was investigated in this research with Mo. The catalysts were prepared by the impregnation method. It has been found that the appropriate reaction temperature, the percentage of Mo loading and GHSV over Mo/HZSM-5 catalyst were 700°C, 8% by weight and 2000 h⁻¹, respectively. The main hydrocarbon products from this reaction were C₂H₄, C₂H₆ and C₆H₆. The selectivity to benzene was 73% at 12.43% methane conversion. It was suggested that the formation of benzene possibly proceeded via ethylene intermediate. With the effect of space velocity of methane, the amount of ethylene and ethane was increased when the space velocity of methane was increased from 2000 h⁻¹ to 6000 h⁻¹. 8%Mo/HZSM-5 resulted in the relatively higher activity than 8%Mo/HY. Therefore, zeolite structure had a significant effect on the catalytic performance. Additionally, CO can be generated via reaction of methane with O-atoms in HZSM-5 zeolite framework at high temperature (ca. 700°C).

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemical.engineering.. Student's signature.....*Araya Kittivanichawat*
Field of study.....Chemical engineering.. Advisor signature.....*S. Phatanasri*
Academic year...2001..... Co-advisor's signature.....*Piyasan Praserttham*

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude to Dr. Suphot Phatanasri, her advisor, for his continuous guidance, enormous number of invaluable discussions, helpful suggestions and warm encouragement. She wishes to give her gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, the thesis co-advisor, for his kind guidance and encouragement. Additionally, she is also grateful to Associate Professor Dr. Kroekchai Sukanjanajtee, as chairman, and Assistant Professor Dr. Suttichai Assabumrungrat, as the thesis committee.

Her grateful thanks are also given to Dr. Nina Bogdanchikova as her co-director for her kind suggestions and guidance in UV-Visible analysis and all colleagues, Dr. Vitalii Petranoskii, Dr. Miguel Avalos Borja, Eloisa Aparicio Ceja, Israel Gradilla Martinez, Francisco Ruiz Medina, Eric Flores Aquino and Annette, at Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM, Mexico for their kind cooperation and good relationships.

She would also like to gratefully acknowledge Associate Professor Dr. Robert F. Marzke and Emily McDaniel, Physics & Astronomy Department, Arizona State University, USA for their dedicated recommendation and touchable support during MAS NMR experiments at Arizona State University.

Many thanks for kind suggestions and useful help to Mr. Choowong Chaisuk, Miss Sunee Srihiranpullop, Miss Bongkot Ngamsom and many best friends in Chemical Engineering Department who have provided encouragement and cooperation throughout this study.

Most of all, the author would like to express her highest gratitude to her parents for their inspiration and encouragement during her research.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I. INTRODUCTION.....	1
II. LITERATER REVIEWS.....	5
III. THEORY	
3.1 Zeolite.....	14
3.2 Structure of zeolite.....	15
3.3 Category of zeolite.....	18
3.4 Zeolite active sites.....	24
3.4.1 Acid sites.....	24
3.4.2 Generation of acid centers.....	25
3.4.3 Basic sites.....	29
3.5 Shape selective.....	29
3.6 ZSM-5.....	31
3.7 Y.....	31
3.8 Dehydrogenation of methane.....	32
IV. EXPERIMENTS	
4.1 Catalyst Preparation	35
4.1.1 Ammonium ion exchange of Na-form crystal.....	35
4.1.2 Impregnation and calcination.....	35
4.2 Methane conversion.....	36
4.2.1 Chemical reagents.....	36
4.2.2 Instruments and apparatus.....	36
4.2.3 Reaction method.....	38
4.3 Characterization of the catalyst.....	39

4.3.1	X-ray diffraction patterns.....	39
4.3.2	Morphology.....	39
4.3.3	BET surface area measurements.....	39
4.3.4	Chemical analysis.....	39
4.3.5	Ultraviolet-Visible spectroscopy.....	40
4.3.6	²⁷ Al MAS NMR	40
V. RESULTS AND DISCUSSION		
5.1	Characterization of the catalyst.....	41
5.1.1	X-ray diffraction of the catalysts.....	41
5.1.2	Morphology.....	42
5.1.3	BET surface area.....	48
5.1.4	Chemical composition.....	48
5.1.5	UV-Visible.....	49
5.1.6	²⁷ Al MAS NMR.....	50
5.2	Catalytic Reaction.....	53
5.2.1	Effect of the reaction temperature on the methane conversion.....	53
5.2.2	Effect of the percentage of Mo loading over HZSM-5 catalysts on the methane conversion.....	56
5.2.3	Effect of the GHSV on the methane conversion.....	58
5.2.4	Effect of the various zeolite catalysts on the methane conversion.....	61
VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....67		
REFERENCES.....68		
APPENDICES.....71		
	Appendix A Calculation of catalyst preparation.....	72
	Appendix B Sample of calculation metallosilicate.....	73
	Appendix C Calibration curve.....	74
	Appendix D Data of experiment.....	78
VITA.....85		

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Reactions which can occur during hydrogenation of CO.....	3
3.1 Zeolite and their secondary building units.....	17
3.2 Strutural characteristics of selected zeolites.....	20
4.1 Operating conditions for gas chromatograph.....	38
5.1 BET surface area of various catalysts with different Mo loading.....	48
5.2 Mo contents in HZSM-5 and HY.....	48
5.3 The conversion of methane over various zeolites at reaction temperature of 700°C with GHSV of 2000 h ⁻¹	63



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Schematic representation of several catalytic developments of which the origin lies in natural gastoluene and xylene.....	2
3.1 TO ₄ tetrahedral.....	15
3.2 Secondary building unit in zeolite structures.....	18
3.3 Structure of ZSM-5.....	21
3.4 Structure of faujasite.....	22
3.5 Structure of Beta zeolite.....	22
3.6 Structure of ZSM-12.....	23
3.7 Structure of mordenite.....	23
3.8 Framework structure of MCM-22.....	24
3.9 Diagram of the surface of a zeolite framework.....	26
3.10 Water molecules co-ordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Brønsted acidity.....	27
3.11 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Brønsted acid site.....	27
3.12 Steam dealumination process in zeolite.....	28
3.13 The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species.....	28
3.14 Diagram depicting the three type of selectivity.....	30
4.1 Schematic diagram of the experimental setup.....	37
5.1 X-ray diffraction patterns of HZSM-5 catalysts with different Mo loading....	41
5.2 X-ray diffraction patterns of HY and 8%Mo/HY catalysts.....	42
5.3 SEM photographs of the fresh and used HZSM-5 catalysts (Reaction temperature of 700°C with GHSV of 2000 h ⁻¹)	43
5.4 SEM photographs of the fresh 5%Mo/HZSM-5 catalyst.....	44
5.5 SEM photographs of the fresh and used 8%Mo/HZSM-5 catalysts (Reaction temperature of 700°C with GHSV of 2000 h ⁻¹)	45
5.6 SEM photographs of the fresh 10%Mo/HZSM-5 catalyst.....	46

5.7	SEM photographs of the fresh and used 8%Mo/HY catalysts (Reaction temperature of 700°C with GHSV of 2000 h ⁻¹).....	47
5.8	DSR of molybdenum oxides supported on HZSM-5.....	49
5.9	Intrapolation of the slope of the spectrum into x-axis of the transformed spectrum.....	50
5.10	²⁷ Al MAS NMR spectrum of the fresh HZSM-5 catalyst.....	51
5.11	²⁷ Al MAS NMR spectrum of the used HZSM-5 catalyst (Reaction temperature of 700°C with GHSV of 2000 h ⁻¹).....	51
5.12	²⁷ Al MAS NMR spectrum of the fresh 8%Mo/HZSM-5 catalyst.....	52
5.13	²⁷ Al MAS NMR spectrum of the used 8%Mo/HZSM-5 catalyst (Reaction temperature of 700°C with GHSV of 2000 h ⁻¹).....	52
5.14	Conversion of methane on 8%Mo/HZSM-5 at different temperatures.....	53
5.15	The product selectivity at reaction temperature 600°C.....	54
5.16	The product selectivity at reaction temperature 650°C.....	54
5.17	The product selectivity at reaction temperature 700°C.....	55
5.18	Conversion of methane at different percentage of Mo loading over HZSM-5 catalysts.....	56
5.19	The product selectivity over 5%Mo/HZSM-5	57
5.20	The product selectivity over 8%Mo/HZSM-5	57
5.21	The product selectivity over 10%Mo/HZSM-5	58
5.22	Conversion of methane on 8%Mo/HZSM-5 at different GHSV.....	59
5.23	The product selectivity at GHSV 2000 h ⁻¹	59
5.24	The product selectivity at GHSV 4000 h ⁻¹	60
5.25	The product selectivity at GHSV 6000 h ⁻¹	60
5.26	Conversion of methane on various zeolite catalysts.....	61
5.27	The product selectivity over HZSM-5 catalyst.....	62
5.28	The product selectivity over 8%Mo/HZSM-5 catalyst.....	62
5.29	The product selectivity over 8%Mo/HY catalyst.....	63