5238

การเปลี่ยนแปลงเมทานอลไปเป็นโอเลฟินเบา บนตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิโคอะลูมิโนฟอสเฟตชนิด 34

นางสาวดุษณี ตระกูลมหัทธโน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2537

ISBN 974-631-018-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17152203

METHANOL CONVERSION TO LIGHT OLEFINS ON TYPE 34 SILICOALUMINOPHOSPHATE CATALYSTS

Miss. Dusanee Takoonmahatano

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
1994

ISBN 974-631-018-6

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Methanol Conversion to Light Olefins on Type 34 Silicoaluminophosphate Catalysts
By	Miss. Dusanee Takoonmahatano
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Suphot Phatanasri, Dr.Eng.
Thesis Co-advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's degree.

Santi Thoongsuwan ..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

C. Muangnapoh ..... Chairman

(Associate Professor Chirakarn Muangnapoh,Dr.Ing.)

S. Phatanasri ..... Thesis Advisor

(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

Piyasan Praserthdam ..... Thesis Co-advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing)

Wiwut Tanthapanichakoon ..... Member

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

C416435 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: METHANOL CONVERSION / LIGHT OLEFINS / SILICOALUMINOPHOSPHATE CATALYSTS

DUSANEE TAKOONMAHATANO : METHANOL CONVERSION TO LIGHT OLEFINS ON TYPE 34 SILICOALUMINOPHOSPHATE CATALYSTS. THESIS ADVISOR : SUPHOT PHATANASRI, Dr. Eng., THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing. 113 pp. ISBN 974-631-018-6

In this study the silicoaluminophosphate of 34-type (SAPO-34) having the chabazite structure was synthesized by using rapid crystallization method. The formation of the monophasic SAPO-34 was dependent on the amounts of each ingredients used as starting materials for Al, Si, P as well as the amount of template (TEAOH) used. Poor control of catalyst compositions caused the co-crystallization of SAPO-5 or SAPO-11 which decreased the selectivity to light olefins. The addition of some HF to the gel mixture was found to increase the crystallinity of SAPO-34 and so did the ethylene selectivity. Since HF was used as the crystal directing agent for ZSM-5 and some other microporous crystals , the role of HF as co-templating agent with TEAOH was believed. As a part of an attempt to increase the ethylene selectivity , the presence of water in the methanol feed was found to markedly enhance the ethylene selectivity. As high as 73 % ethylene was achieved on SAPO-34/HF at 450 $^{\circ}C$ with GHSV of 2000 h^{-1} by using feed consisting of H_2O : CH_3OH ratio of 2:1 . The favorable effect of water was attributed to the suppression of the formation of methyl cation and hence the methylation of ethylene to propylene.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต ดุษณี ตระกูลมหัทธโน

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ดุษณี ตระกูลมหัทธโน : การเปลี่ยนแปลงเมทานอลไปเป็นโอเลฟินเบาบนตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิโคอะลูมิโนฟอสเฟตชนิด 34 (METHANOL CONVERSION TO LIGHT OLEFINS ON TYPE 34 SILICOALUMINOPHOSPHATE CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษา : ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 113 หน้า. ISBN 974-631-018-6

ในการศึกษานี้ ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิโคอะลูมิโนฟอสเฟตชนิด 34 (SAPO-34) ซึ่งมีโครงสร้างแบบชาบาไซด์ (chabazite) โดยวิธีการตกผลึกเร็ว พบว่าการเกิด SAPO-34 เฟสเดียวขึ้นกับปริมาณขององค์ประกอบแต่ละตัวที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของ Al, Si, P ตลอดจนปริมาณของ TEAOH ที่ใช้เป็นสารควบคุมโครงสร้างผลึก เมื่อไม่มีการควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีพอ จะทำให้เกิด SAPO-5 หรือ SAPO-11 ร่วมกับ SAPO-34 ซึ่งจะมีผลต่อการลดการเลือกเกิดของโอเลฟินเบา การเติม HF ลงไปในสารผสมของเจล พบว่าช่วยเพิ่มความเป็นผลึกของ SAPO- 34 และทำให้การเลือกเกิดของเอทิลีนสูงขึ้น เนื่องจากมีการใช้ HF เป็นสารควบคุมโครงสร้างผลึกสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่มีขนาดรูพรุนเล็ก ดังนั้นจึงเชื่อว่า HF จะทำหน้าที่เป็นสารควบคุมโครงสร้างผลึกร่วมกับ TEAOH จากส่วนหนึ่งของความพยายามที่จะเพิ่มการเลือกเกิดของเอทิลีน พบว่าหากมีน้ำปนอยู่กับเมทานอลจะช่วยเพิ่มการเลือกเกิดของเอทิลีนได้ โดยการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา SAPO-34/HF ที่อุณหภูมิ 450 °ซ และ GHSV 2000 ชม.$^{-1}$ โดยใช้สารป้อนที่ประกอบด้วยอัตราส่วนน้ำ : เมทานอล = 2 : 1 พบว่าได้ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงถึง 73 % คาดว่าผลของน้ำต่อการเพิ่มการเลือกเกิดของเอทิลีน สืบเนื่องมาจากการลดการเกิดเมทิลแคทไอออน และทำให้ลดการเกิดปฏิกิริยาเมทิลเลชันของเอทิลีนไปเป็นโพรพิลีน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต ดุษณี ตระกูลมหัทธโน

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude and deep appreciation to advisor and co-advisor, Dr. Suphot Phatanasri and Professor Dr. Piyasan Praserthdam,for their continuous guidances,supervisions and helpful suggestions throughout this study. In addition, she is also grateful to Associate Professor Dr. Chirakarn Muangnopoh and Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively, whose comments have been especially helpful.

Sincere thanks is made to Mr. Chokchai Jewrasumneay for his helpful suggestions.

It is her great pleasure to thank Miss Bualom Jaikaew, Miss Supawadee Chaisawat, Miss Pathama Noparat, Miss Pornpan Pongpoo, and her friends for their helpful and their willpower.

Furthermore, many thanks go to all the members of Catalysis Research Laboratory led by Professor Piyasan Praserthdam for their assistances.

Finally, the author expresses her most sincere gratitude to her parents, her brothers, who have always been the source of inspiration and affectionate encouragements.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENT

PAGE

ABSTRACT (IN ENGLISH) i

ABSTRACT (IN THAI) ii

ACKNOWLEDGEMENT iii

CONTENT iv

LIST OF TABLES vi

LIST OF FIGURES vii

CHAPTER :

I INTRODUCTION 1

II LITERATURE REVIEWS 4

III THEORY 11

Molecular sieves for use in catalysis 11

Acidity 21

Shape selectivity 23

Reaction mechanism of Methanol to Olefins 25

IV EXPERIMENT 47

Preparation of Silicoaluminophosphate of 34-type 47

Apparatus and reaction method 51

Characterization of the catalysts 55

V RESULTS AND DISCUSSION 58

X-ray diffraction patterns 58

Specific surface area 61

Morphology 68

CHAPTER PAGE

Acidity 68
Methanol conversion to light olefins reaction..... 71
Effect of the presence of water in methanol feed
on selectivity 79
Effect of time on stream on selectivity for
light olefins.....81
VI CONCLUTION 83
REFERENCES 85
APPENDIX :
A SAMPLES OF CALCULATION
A-1 Calculation of mole compositions of reagents
for SAPO-34 preparation 93
A-2 BET surface area calculation 95
A-3 TPD calculation 98
A-4 Calculation of reaction flow rate 99
A-5 Calculation for percentage of methanol
conversion 100
A-6 Calculation of hydrocarbon distribution
of MTO reaction 102
B CURVES FOR VAPOUR FEED
B-1 Vapour pressure curve of methanol
at various temperature 111
B-2 Curve of H_2O and MeOH Ratio Composition
at Various Temperature of Water-bath 112
VITA 113

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

3.1 SAPO molecular sieves synthesized, their structure type, ring size, and selected adsorption capacities..... 19

3.2 Decomposition of methyl derivatives..... 33

4.1 Reagents used preparation of SAPO-34..... 47

5.1 BET surface area of the catalysts..... 68

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

3.1 Classification of molecular sieve materials 12
3.2 Typical zeolite pore geometries 14
3.3 Small pore zeolites 15
3.4 ZSM-5 channel system 16
3.5 Large pore zeolites 16
3.6 Effect of silicon incorporation on framework charge of SAPO molecular sieves 21
3.7 Diagram depicting the three types of selectivity 24
3.8 "Rake" mechnism for dimethyl ether conversion to hydrocarbons 36
3.9 Energy diagram for routes A and B 40
3.10 Arrhenius plot of the dimethyl ether conversion on zeolite H-ZSM-5 41
4.1 Procedure for the preparation of SAPO-34 48
4.2 Procedure for the preparation of SAPO-34/HF 49
4.3 Schematic diagram of the reaction apparatus for the methanol conversion 52
4.4 FID-type gas chromatograph systems 54
4.5 TCD-type gas chromatograph systems 55
4.6 Temperature program for the NH_3-TPD measurement 57
5.1 XRD patterns of catalysts containing different amounts of TEAOH 62
5.2 XRD patterns of catalysts containing different amounts of cataloid 63

FIGURE PAGE

5.3 XRD patterns of catalysts containing different amounts of H_3PO_4 64

5.4 XRD patterns of catalysts containing different amounts of HF 65

5.5 XRD patterns of SAPO-34 crystallized at 200 °C for different hours 66

5.6 XRD patterns of SAPO-34/HF and SAPO-34 compared with patent literature 67

5.7 SEM photographs 69

5.8 TPD profile of desorbed NH_3 from SAPO-34 and SAPO-34/HF 70

5.9 Hydrocarbon distribution of methanol conversion on catalysts having different amounts of TEAOH 74

5.10 Hydrocarbon distribution of methanol conversion on SAPO-34 having different amounts of HF 75

5.11 Effect of GHSV on the hydrocarbon distribution of methanol conversion on SAPO-34/HF 76

5.12 Temperature dependence of hydrocarbon distribution of methanol conversion on SAPO-34/HF catalyst 77

5.13 Effect of methanol compositions on hydrocarbon distribution of methanol conversion SAPO-34/HF 78

5.14 Effect of the presence of water in MeOH feed on ethylene selectivity 80

5.15 Prolonged operation of methanol conversion on SAPO-34 catalyst 82