

ด้วยโศรูปเงินที่หักเมืองเมืองอลเป็นเมืองฟอร์เมต ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกรณ์
แบบเคลื่อนที่แลกเปลี่ยนด้วยอ่อนทองแดง



นางสาว อัครสุดา พันตราวงศ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
วิทยานิพนธ์นักศึกษา เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีไซเบอร์เนติกส์

นักศึกษาอัลลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533

ISBN 974-576-998-3

ลิขสิทธิ์ของนักศึกษาอัลลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016532

DEHYDROGENATION OF METHANOL TO METHYL FORMATE
ON COPPER-EXCHANGED CLAY CATALYSTS

Miss Chatsuda Pantawong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement
for the Degree of Master of Engineering
Program of Petrochemical Technology
Graduate School
Chulalongkorn University
1990
ISBN 974-576-998-3



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

Thavorn Vojisathaya Dean of the Graduate School
(Professor Thavorn Vijarabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Woraphat Arthan: Chairman
(Associate Professor Woraphat Arthayukt, Ph.D.)

..... Sup. Tantay Thesis Advisor
(Assistant Professor Supawan Tantayananon, Ph.D.)

.....Eiichi Kikuchi..... Thesis Co-advisor
(Professor Eiichi Kikuchi, Ph.D.)

..... Takeshi Matsuda Member
(Associate Professor Takeshi Matsuda, Ph.D.)

Piyasarn Praserthadam, Ph.D. Member

Wiwat Tanthapanichkoon Member
(Associate Professor Wiwat Tanthapanichkoon, Ph.D.)



พิมพ์ด้วยน้ำเงินที่อวัยวะในพิมพ์ภายในกรอบสีเขียวที่เพียงแผ่นเดียว

ฉัตรสุค พันดาวรุ : คําใช้โครงเรนเนชันของเมทานอล เป็นเมทิลฟอร์เมต โดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลย์ที่แลกเปลี่ยนด้วยอิโอดินหงส์แดง (DEHYDROGENATION OF ME-
THANOL TO METHYL FORMATE ON COPPER-EXCHANGED CLAY CATALYSTS.)

อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. คุ้ງวรรษ พันดาวรุนท์, PROF.DR.EIICHI KIKUCHI, 164 หน้า.

ISBN 974-576-998-3

ปฏิกิริยาการคึ่งใช้โครงเรนจากเมทานอลเพื่อผลิตเมทิลฟอร์เมต กระทำในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 300 °C โดยใช้หงส์แดงอิโอดินเคลย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คินเซลิก็อกที่ใช้ในการศึกษา นี้เป็นแบบโซเดียมซองล่าไปในที่ ชาไปในที่และมอนโนวิลโลในที่ โดยโซเดียมอิโอดินนั้นของคินเซลิก็อก เหล่านี้ ถูกแลกเปลี่ยนกับหงส์แดงอิโอดินในขั้นตอนของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล เมทิลฟอร์เมตและไคเมทิลเออร์ ถูกผลิตโดยปฏิกิริยาการคึ่งใช้โครงเรน และปฏิกิริยาการคึ่งน้ำตามลำดับ เมทานอลถูกเปลี่ยนเป็นเมทิลฟอร์เมตอย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาหงส์แดงอิโอดินล่าไปในที่ แต่ในทางตรงข้าม หงส์แดงอิโอดินชาไปในที่และมอนโนวิลโลในที่ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการคึ่งน้ำจากเมทานอล ซึ่งหันนี้เนื่องจากสภาวะความเป็นกรดที่สูงของคินเซลิก็อกนี้ การเพิ่มน้ำของอุณหภูมิของการหรีเคนท์ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งกระทำในบรรยายกาศของในโครงเรนก่อนการทำปฏิกิริยา จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการคึ่งใช้โครงเรน ของตัวเร่งปฏิกิริยาหงส์แดงอิโอดินล่าไปในที่ ซึ่งหันนี้เนื่องจากการหรีเ肯ท์ทัวร์ความร้อน เป็นการปลดปล่อยน้ำออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่มีถูกค้นพบว่าเป็นตัวหน่วยปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการคึ่งใช้โครงเรนนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชาไปในที่ เมทิลฟอร์เมต ถูกผลิตได้อย่างมีประสิทธิภาพเช่นกันบนตัวเร่งปฏิกิริยา หงส์แดงอิโอดินล่าไปในที่ ซึ่งถูกหรีเคนท์ทัวร์ความร้อนในบรรยายกาศแห่งการเกิดรักษาของใช้โครงเรน จากผลของการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ พบว่า หงส์แดงอิโอดินประจุ +2 ถูกหนอนอยมาก และจากความแตกต่างในประจุของหงส์แดงอิโอดินเนื่องจากระดับของการแลกเปลี่ยนอิโอดิน มีผลลัพธ์เจนต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการคึ่งใช้โครงเรน สามารถสูงได้กว่า ชนิดของประจุของหงส์แดงอิโอดิน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการคึ่งใช้โครงเรนจากเมทานอล เพื่อผลิตเมทิลฟอร์เมต.

ภาควิชา สหสรศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์-เทคโนโลยี
สาขาวิชา เทคโนโลยีชีวเคมี
ปีการศึกษา ๒๕๓๘

ลายมือชื่อนักศึกษา ฉัตรสุค พันดาวรุนท์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. คุ้งวรรษ พันดาวรุนท์

อวยพรด้วยความรู้ที่มากว่า 200 ปี *Eiichi Kikuchi*



พิมพ์ด้วยน้ำเงินที่อวัยวะนิพนธ์ภายในกรอบลักษณะนี้เพื่อแสดงผู้เดียว

CHATSDUA PANTAWONG : DEHYDROGENATION OF METHANOL TO
METHYL FORMATE ON COPPER-EXCHANGED CLAY CATALYSTS.
THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D.,
PROF. EIICHI KIKUCHI, Ph.D. : 164 PAGES.
ISBN 974-576-998-3

Dehydrogenation of methanol to methyl formate was carried out in the temperature range of 200 to 300°C, using copper-exchanged clay as a catalyst. The layer silicate clays used in this study were sodium type laponite, saponite, and montmorillonite. These sodium type clays were exchanged by copper cations. In methanol conversion, methyl formate and dimethyl ether were formed through dehydrogenation and dehydration, respectively. Methanol was selectively converted to methyl formate over copper-exchanged laponite. On the contrary, copper exchanged-saponite and montmorillonite catalyzed only dehydration and methyl formate was not formed at all, due to their acidities. The dehydrogenation activity of copper-exchanged laponite catalyst increased with the temperature of treatment in nitrogen. Water was found to inhibit the dehydrogenation on the copper-laponite catalyst. The effect of thermal treatment can be interpreted as a result of desorption of water molecules coordinated to copper ions in laponite. High selectivity of methyl formate obtained from dehydrogenation of methanol on copper-exchanged laponite treated in a reducing atmosphere of hydrogen. The analysis of this reduced catalyst indicated that there existed trace amounts of Cu²⁺ ions found. The nature of copper ion species at various degrees of ion exchange are also shown to change the dehydrogenation activities. From these results, it is deduced that the kind of copper ion species as well as treatment and reaction conditions are the main factors to attain high activity and selectivity in dehydrogenation. At any rate, the results obtained in this study lead us to conclude that copper-exchanged laponite is an effective catalyst for dehydrogenation of methanol to yield methyl formate.

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา

ลายมือชื่อนิสิต ผู้ครุยวิจารณ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้สอน ลงนาม.....

ลายมือชื่อผู้รับปริญญา *Chitthiwikul*



ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I wish to take this opportunity to express my deepest gratitude and appreciation to my advisors Prof. Dr. Eiichi Kikuchi and Dr. Takeshi Matsuda for their valuable guidances, suggestions, discussions and editing this thesis, to Asst. Prof. Dr. Supawan Tantayanon for her helpfulness and co-ordination during my research period in Japan.

I would like to express my great gratitude and appreciation to the Waseda University and Chulalongkorn University for the exchange scholarship of research student to do research in Waseda University where I got the great experience from. The great gratitude also go to the Kikuchi-Matsuda Laboratory for the instruments and all facilities during my research period there.

The great thankfuls, I wish to express to Mr. Tsutomu Katsura, the members and friends in the analysis center of Waseda University for their analytical advises, helpfulnesses, and especially wonderful friendships, to Mr. Koichi Ogawa, my colleague for some part of his hard working, to my friend in the laboratory, Japanese friends, Thai friends and also my parents for their kindly assistances and their mentalities. And my special thanks deeply go to Mr. Koshi Ito who always encourage and cheer me up during my hard time of studying.

Finally, I wish to express the sincere thanks to the thesis committee for their kindly and useful discussions and comments during the period of examination for Master Degree.

CONTENTS

PAGE

	<u>PAGE</u>
ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
LIST OF FIGURES	xi
LIST OF TABLES	xv
ABBREVIATIONS	xvii

PART ONE LITERATURE REVIEWS**CHAPTER 1 GENERAL CONSIDERATION ON CATALYST AND CATALYSIS.**

1.1 Catalyst Definition	1
1.2 Concepts of Catalyst	1
1.3 Function of Catalyst	2
1.4 Catalytic Systems	3
1.4.1 Enzymes catalysis	4
1.4.2 Homogeneous catalysis	5
1.4.3 Heterogeneous catalysis	6
1.5 Layered Silicate Clay Minerals	10
1.6 Catalyst Preparations	13
1.6.1 Precipitation	13
1.6.2 Adsorption	16
1.6.3 Ion Exchange	17
1.6.4 Impregnation	18

CHAPTER 2 CATALYTIC FEATURES IN DEHYDROGENATION OF METHANOL
TO METHYL FORMATE.

2.1 Introduction	21
2.2 Methanol Conversion	22
2.2.1 Dehydrogenation	22
2.2.2 Dehydration	23
2.2.3 Decomposition	27
2.3 Catalysts and Catalysis in Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate	30
2.3.1 The effect of Supports	30
2.3.1.1 Characterization of supports	30
2.3.1.2 Catalytic activity and selectivity	33
a. Fluoro tetrasilicic mica (TSM)	33
b. Pumice	35
2.3.1.3 Catalytic stability	40
2.3.2 The effect of metal ion exchanges	41
2.3.3 The effect of promoters	43
2.3.3.1 Metal oxides	44
a. Effect of types of promoter	44
b. Effect of the amount of additive	46
2.3.3.2 Chromium oxides	50
a. Catalyst characterization	51
b. Performance of various catalysts	52
c. Role of chromia	53
d. Role of nickel	54
2.3.4 Intercalation	55
2.4 Active Sites	57
2.4.1 Compositions	58
2.4.2 Surface area	58
2.4.3 X-ray Diffraction (XRD)	58
2.4.4 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	59
2.5 Mechanism of Methyl Formate Formation	63

PART TWO RESEARCH ON DEHYDROGENATION OF METHANOL TO METHYL
FORMATE ON COPPER-EXCHANGED CLAY CATALYSTS.

CHAPTER 3 EXPERIMENTAL PROCEDURES

3.1 Introduction	69
3.2 Experimental	72
3.2.1 Type of Clay Catalysts	72
3.2.2 Preparation of Copper-Exchanged Clay Catalysts	73
3.2.3 Apparatus and Procedures	75
a. The experimental apparatus and reactor	75
b. Treatment and reaction conditions	78
c. Analysis of products	80
3.2.4 Characterization of Clay Catalysts	81
a. Temperature Programmed Desorption (TPD) measurements	81
b. Infrared (IR) spectroscopic measurement	86
c. Surface area measurement	89
d. Inductivity Coupled Argon Plasma Atomic Emission (ICP) measurement	91

CHAPTER 4 RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Type of Clay Catalyst	94
4.1.1 Effect on catalytic activity and selectivity	94
4.1.2 Consideration on the structure of catalysts	96
a. The structure of smectite.....	96
b. The substitution of metal ions	96
4.1.3 Consideration on electronegativity	100
4.1.4 Consideration on the acidic property of catalyst ..	100
a. TPD and surface area measurements	100
b. XRD measurement	104
4.1.5 Conclusion on the effect of type of clay catalyst on methanol conversion	104

4.2 Reaction Temperature	107
4.2.1 Effect on catalytic activity and selectivity	107
4.2.2 Effect on product distributions	111
4.2.3 Effect on catalytic stability	114
4.2.4 Consideration on catalytic deactivation	116
4.3 Treatment Temperature	119
4.3.1 Effect on catalytic activity and selectivity	119
4.3.2 Thermal Gravimetric (TG) analysis	119
4.3.3 Infrared (IR) spectroscopy measurements	124
4.3.4 Conclusion on the effect of treatment temperature .	124
4.4 Treatment Atmosphere	127
4.4.1 Effect on catalytic activity and selectivity	127
4.4.2 Investigation on Electron Spin Resonance (ESR)	127
4.4.3 Effect on catalytic stability	130
4.5 Degrees of Copper Ion Exchange	133
4.5.1 ICP measurements	133
4.5.2 Effect on catalytic activity	133
CHAPTER 5 GENERAL CONCLUSIONS	137
REFFERENCES	140
APPENDIXS	149
A. The Preparation of Diphenylamine Reagent	149
B. The Preparation of Copper Nitrate Solution	150
C. The analysis Condition of Gas Chromatograph (GC)	151
D. Raw data from GC, Data Sheet and the Calculation of Catalytic Activity and Selectivity	152
E. Calculations of Surface Area	155
F. Data of ICP measurements	156
G. The Calculations of Average Electronegativity	159
H. Data of Thermal Gravimetric (TG) Analtsis	160
I. The Details of Calculation for Amount of Na^+ and Cu^{2+} ions Base on Dry Catalyst	163
VITA	164

LIST OF FIGURES

<u>FIGURE</u>	<u>PAGE</u>
1-1 Potential energy profile for a catalyzed and uncatalyzed exothermic reaction	3
1-2 Industrial reactors for performing heterogeneous catalytic reactions	8
1-3 Idealized structure of a smectite clay mineral	11
1-4 Steps in the precipitation of the active component	14
1-5 Isotherm for adsorption of catalytic ions	16
1-6 Steps in impregnation of the active component	18
1-7 Pore and particle profiles after drying	19
2-1 Possible conversions of methanol	22
2-2 TPD spectra of ammonia adsorbed on various layered silicate minerals	25
2-3 Products distribution in hydrocarbons produced over H or Ti exchanged form of layered silicate minerals at 350°C	26
2-4 Possible products in the dehydrogenation of methanol	28
2-5 TPD curves of ammonia desorption from various silicated minerals	31
2-6 Reaction of methanol on the pumice-supported copper catalyst ..	37
2-7 Effect of the amount of copper loading	38
2-8 Rate of methyl formate formation as a function of the initial concentration of methanol	39
2-9 Change in the catalytic activities with the reaction time ..	40
2-10 Effect of the amount of alkali metal oxides	47
2-11 Effect of the amount of alkaline earth metal oxides	48
2-12 Effect of the amount of amphoteric oxides	48
2-13a Effect of the amount of strongly acidic oxides	49
2-13b Effect of the amount of weakly acidic oxides	49

2-14 Performance of the catalysts in dehydrogenation of methanol.	52
2-15 Effect of nickel on selectivity for methyl formate	54
2-16 Synthesis of pillared interlayer clay (PILC)	56
2-17 X-ray diffraction patterns of unreacted, leached and reduced over copper chromite catalyst	59
2-18 Thermal gravimetric analysis in hydrogen atmosphere of various copper chromite catalysts	60
2-19 Change in the activity and the selectivity during the final reduction at 400°C to obtain Cu(0) TSM	62
2-20 Difference in the selectivity of methanol dehydrogenation over Cu(II) ion and Cu(0) TSM	62
2-21 Methyl formate formation versus temperature	63
2-22 Mass spectra of methyl formate formed in isotropic studies of reaction mechanism	65
2-23 Isotropic distribution in methyl formate produced from the mixture of CH ₃ OH and CD ₃ OD	67
2-24 Mechanism for methyl formate formation	68
3-1 Substitution of metal ions in layer latticed silicate clays.	72
3-2 Schematic diagram of synthesis of copper-ion exchanged clay catalyst	74
3-3 Schematic diagram of experimental apparatus	76
3-4 Reactor	77
3-5 Treatment and reaction gas line in experimental apparatus ..	79
3-6 Scheme of temperature programmed desorption apparatus	82
3-7 TPD cell	83
3-8 Schematic diagram of time and temperature for TPD measurements	84
3-9 The details of vacuum line, He line and NH ₃ line during treatment, NH ₃ adsorption and measurement	85
3-10 Infrared cell	87
3-11 Schematic diagram of time and temperature in IR measurements	88

3-12 Apparatus for N ₂ adsorption measurement	90
3-13 Schematic diagram of preparation method of ICP analyzing solution	91
4-1 Structure of smectite	96
4-2 Substitution of metal ion in layer lattice silicate clays ..	98
4-3 The occurrence of acidic site	99
4-4 NH ₃ -TPD spectra of Cu-Lapo, Cu-Sapo and Cu-Mont catalyst ...	101
4-5 XRD patterns of Cu-Lapo, Cu-Sapo and Cu-Mont catalyst	105
4-6 Layer latticed aggregations of silicate clay	106
4-7 Schematic diagram of treatment and reaction conditions	107
4-8 Effect of reaction temperature on the activity and selectivity of Cu-Lapo catalyst	108
4-9 Effect of reaction temperature on the activity and selectivity of Cu-Sapo catalyst	109
4-10 Effect of reaction temperature on the activity and selectivity of Cu-Mont catalyst	110
4-11 Effect of time factor on product distribution over Cu-Lapo catalyst	112
4-12 Effect of the levels of methanol conversion on yield of MF and CO _x on Cu-Lapo catalyst	113
4-13 Variation in the level of methanol conversion and product distribution over Cu-Lapo catalyst at reaction temperature of 200°C	115
4-14 Variation in the level of methanol conversion and product distribution over Cu-Lapo catalyst at reaction temperature of 300°C	117
4-15 Effect of treatment temperature on the activity and selectivity of MF on Cu-Lapo catalyst	120
4-16 Relationship between conversions and selectivities of MF on Cu-Lapo catalyst at various treatment temperatures	121
4-17 Thermal gravimetric curves of laponite and Cu-Lapo	122
4-18 Infrared spectra of Cu-Lapo catalyst	126

4-19	Electron spin resonance (ESR) spectra of Cu-Lapo catalyst at various treatment atmosphere	129
4-20	Variation in the activities of Cu-Lapo catalyst with time on stream	132
4-21	Relationship between amounts of Cu ions introduced and Na ions reduced on Cu-Lapo catalyst	135
4-22	Relationship between degrees of copper ion exchange and the catalytic activities of Cu-Lapo catalyst	136

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

<u>TABLE</u>	<u>PAGE</u>
1-1 Typical industrial homogeneous catalytic reactions	5
1-2 Industrial heterogeneous catalytic processes	7
1-3 Classification of heterogeneous catalysts	7
1-4 Idealized structure formulas for some dioctahedral and tetrahedral 2:1 phyllosilicates	11
2-1 Layered silicate minerals employed	24
2-2 Catalytic activity of various layered silicate minerals for the methanol conversion	26
2-3 Methanol conversion on Na-SL in a pulse microcatalytic reactor	29
2-4 Zeolytic and layered silicate minerals	31
2-5 Amount of ammonia desorbed and peak temperature observed in TPD	31
2-6 Activities of Cu(II) ion exchanged forms of various silicate minerals	34
2-7 Effect of supports on the catalytic performance	36
2-8 Catalytic activities of metal ion exchanged form of fluoro tetra silicic mica (Me-TSM) for the conversion of methanol .	42
2-9 Catalytic performance of the M/Cu = 1 catalysis	45
2-10 Characterization of catalysts	52
2-11 Catalytic activities of Cu-TSM and effect of intercalated aluminum hydroxide (Al_n)	56
2-12 Activities of coppers in the various oxidation states for the dehydrogenation of methanol	61
2-13 The ratio of formaldehyde consumed over methyl formate formed	64

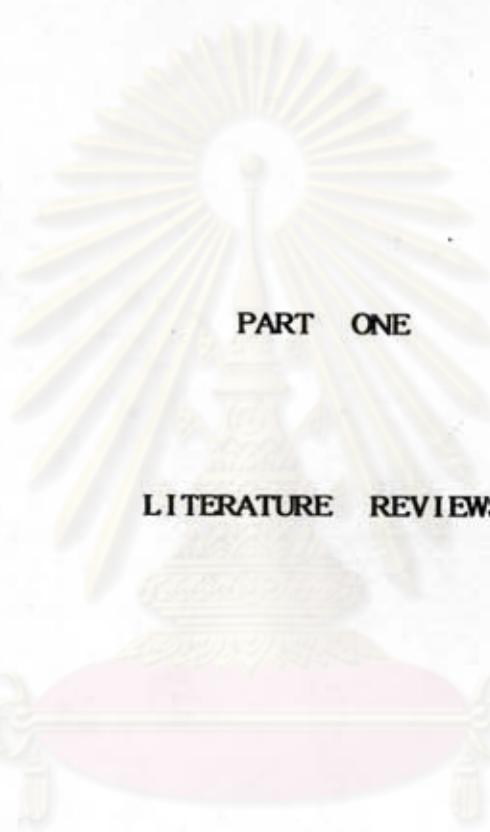
4-1	Activities and Selectivities of exchanged clay catalysts ...	95
4-2	Amount of acid sites on copper-exchanged clay catalysts	103
4-3	Amount of H ₂ O desorption from clay and clay catalysts at various treatment temperatures	123
4-4	Effect of H ₂ O on catalytic activity and selectivity of Cu-Lapo catalyst	125
4-5	Effect of treatment atmosphere on the activity and selectivity of Cu-Lapo catalyst	128
4-6	Amounts of Cu ²⁺ ion determined by ESR measurement	131
4-7	Ion amounts of Cu and Na determined by ICP measurement	134
4-8	Amounts of H ₂ O desorbed from various degrees of ion exchanged of Cu-Lapo at treatment temperature of 800°C	161

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ABBREVIATION.

BET	: Brunaure, Emmett, Teller
CO_x (CO and CO_2)	: Carbonmonoxide and Carbondioxide
$^{\circ}\text{C}$: Temperature degree in celsius
CEC	: Cation Exchange Capacity
Cu-Lapo	: Copper-Laponite
Cu-Sapo	: Copper-Saponite
Cu-Mont	: Copper-Montmorillonite
DME	: Dimethyl ether (H_3COCH_3)
EN	: Electronegativity
ESR	: Electron Spin Resonance
g-cat.	: gram-catalyst
GC	: Gas Chromatography
ICP	: Inductivity Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectroscopy
i.d.	: inside diameter
IR	: Infrared spectroscopy
KBr	: Potassium Bromide
MeOH	: Methanol (CH_3OH)
MF	: Methyl formate (HCOOCH_3)
N	: Normal (concentration unit)
Na	: Sodium
NH_3	: Ammonia
o.d.	: outside diameter
TCD	: Thermal Conductivity Detector
TG	: Thermal Gravimetric analysis
TPD	: Temperature Programmed Desorption
TSM	: Tetra Fluoro Silisic Mica
XRD	: X-Ray Diffraction
W/F	: Weight of catalyst / flow rate of reactant (g-cat.min/mol)



PART ONE

LITERATURE REVIEWS

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย