

ผลของอะลูมิเนียมต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามอร์ดีไนต์สำหรับการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟิน



นางสาว จารุรัตน์ ไทยวรรณ

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

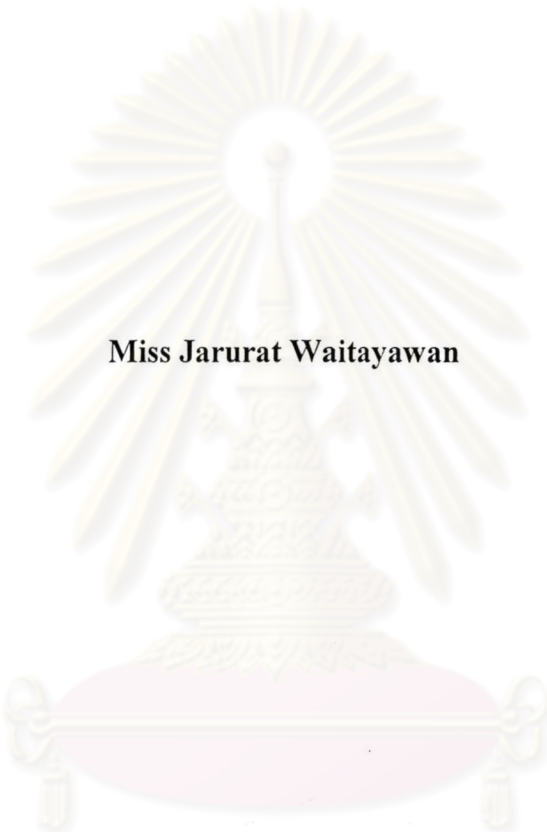
ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-1929-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 2091975X

**THE EFFECT OF ALUMINUM ON EFFICIENCY OF MORDENITE CATALYST FOR
CONVERSION OF METHANOL TO OLEFINS**



Miss Jarurat Waitayawan

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science**

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

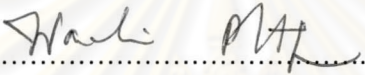
Chulalongkorn University

Academic Year 2002


ISBN 974-17-1929-9

Thesis Title THE EFFECT OF ALUMINUM ON EFFICIENCY OF
MORDENITE CATALYST FOR CONVERSION OF
METHANOL TO OLEFINS
By Miss Jarurat Waitayawan
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Aticha Chaisuwan, Ph.D.

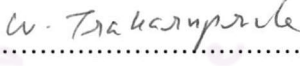
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Master 's Degree

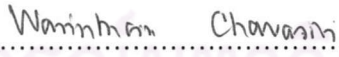

..... Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)


THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Aticha Chaisuwan, Ph.D.)


..... Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)


..... Member
(Oravan Sanguanruang, Ph.D.)

จารุรัตน์ ไวกยวรรณ : ผลของอะลูมิเนียมต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามอร์ดไนต์
สำหรับการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟิน. (THE EFFECT OF ALUMINUM ON
EFFICIENCY OF MORDENITE CATALYST FOR CONVERSION OF METHANOL
TO OLEFINS) อ. ที่ปรึกษา : อ.ดร.อริษา ฉายสุวรรณ, 80 หน้า. ISBN 974-17-1929-9.

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนมอร์ดไนต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 11, 39, 73 และ 120 ในการศึกษานี้ ได้เปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนมอร์ดไนต์ 3 วิธี วิธีที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนแอมโมเนียมสลักกับการเผา 3 รอบ ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณไฮโดรเจนสูงสุด เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมตามต้องการอย่างแม่นยำ จึงได้ศึกษาภาวะสำหรับการกำจัดอะลูมิเนียมของซีโอไลต์โดยการล้างด้วยกรดอย่างเป็นระบบ พบว่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมขึ้นกับความเข้มข้นของกรด อุณหภูมิ ระยะเวลาของกระบวนการที่ล้างด้วยกรดเป็นอย่างมาก ตรวจสอบสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการใช้เทคนิค เอ็กซ์อาร์ดี อะลูมิเนียมเอ็นเอ็มอาร์ แอมโมเนียทีพีดี และ เอเอเอส ได้ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟิน ตัวแปรต่างๆ ซึ่งประกอบด้วยเวลาในการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ (300-500 องศาเซลเซียส) และอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมมีผลต่อการเปลี่ยนเมทานอลและความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ ตัวอย่างเช่น การใช้เมทานอล 20% ในแก๊สไนโตรเจน ที่ความเร็วสามมิติแก๊ส 2000 ต่อชั่วโมง การเปลี่ยนเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยามอร์ดไนต์ (อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 120) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็น 100% และสังเกตว่าการเกิดโค้กมีเพียงเล็กน้อย ขณะที่ปริมาณแก๊สมีเทนค่อนข้างสูง การลดลงของปริมาณอะลูมิเนียมทำให้ความเลือกจำเพาะต่อโอเลฟินชนิดเบาสูงขึ้นและเกิดการสะสมโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลง สามารถทำให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานานขึ้น โดยการลดจำนวนตำแหน่งกรด ซึ่งมีผลต่ออัตราการเกิดโค้กเป็นอย่างมาก

ภาควิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...ลายมือชื่อนิสิต.....จารุรัตน์ ไวกยวรรณ
สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อริษา ฉายสุวรรณ
ปีการศึกษา.....2545.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....-

4272230123 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: ION EXCHANGE / DEALUMINATED MORDENITE / METHANOL TO OLEFINS

JARURAT WAITAYAWAN : THESIS TITLE. THE EFFECT OF ALUMINUM ON EFFICIENCY OF MORDENITE CATALYST FOR CONVERSION OF METHANOL TO OLEFINS THESIS ADVISOR : ATICHA CHAISUWAN, Ph.D., 80 pp. ISBN 974-17-1929-9.

Hydrogen mordenite catalysts with silicon to aluminum ratios of 11, 39, 73, and 120 were used in this study. Three methods for preparing the hydrogen mordenite catalysts were compared. A 3-cycle alternation of ammonium exchange and calcination method provided the catalyst with maximum hydrogen content. To obtain the catalysts having precisely required silicon to aluminum ratios the conditions for zeolite dealumination by acid leaching were systematically studied. It was found that the silicon to aluminum ratios depend strongly on acid concentration, temperature and duration of acid treatment. The catalysts were characterized using XRD, ^{27}Al -NMR, NH_3 -TPD and AAS techniques. The catalysts were tested for their activities in methanol conversion to olefins. Various parameters including time on stream, temperatures (300-500°C) and Si/Al ratios affect the methanol conversion and product selectivity. For example, using a feed of 20% methanol in nitrogen at a gas hourly space velocity (GHSV) of 2000 h^{-1} , the methanol conversion on mordenite catalyst (silicon to aluminum = 120) at 500°C is 100%, and only little coke formation is observed while the content of methane gas is rather high. Decreasing of aluminum content leads to higher selectivity to light olefins and less coke deposition on the catalysts. The catalyst lifetime can be extended by reducing of number of acid sites which importantly affects the degree of coke formation.

Program...Petrochemistry and Polymer Science.....Student's signature *Jarurat Waitayawan*
Field of study...Petrochemistry and Polymer Science..Advisor's signature *A. Chaisuwan*
Academic year.....2002.....Co-advisor's signature.....-

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her deepest appreciation to her thesis advisor, Dr. Aticha Chaisuwan, for the assistance and encouragement in conducting this research. Thanks are also extended to Professor Dr. Piyasan Praserttham, Dr. Suphot Phatanari and Associate Professor Dr. Tharathon Mongkhonsi at Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering for their suggestion of catalytic reaction. The author would like to thank TOSOH Company, Japan, and Thai Olefins Company for supporting the commercial mordenites and standard mixtures for GC analysis, respectively. She deeply appreciates the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for sustaining the convenience in laboratories and instruments. She appreciates for a special discount in the service cost of analysis, from the Scientific and Technological Research Equipment Center and College of Petroleum and Petrochemistry, both at Chulalongkorn University. She also thanks Dr. Duangamol Nuntasri and Professor Dr. T. Tatsumi for their kind assistance in instrumental analysis at Yokohama National University, Japan. She is very grateful to the Graduate School for her research grant. In addition, she is also grateful to Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri and Dr. Oravan Sanguanruang for serving as member of the thesis committee, whose comments are especially helpful.

She would also like to express her deepest gratitude to her parents and family members for their great support and will power everywhere on the course of her education. Finally her thanks would be given to all her friends for their friendship and help during her graduate study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF FIGURES.....	xi
LIST OF SCHEMES.....	xiii
LIST OF TABLES.....	xiv
LIST OF OF ABBREVIATIONS.....	xv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Background.....	1
1.2 Objectives.....	1
1.3 Related Work.....	2
CHAPTER II THEORY.....	8
2.1 Zeolites.....	8
2.2 Zeolite Structure.....	9
2.3 Acid Form of Zeolites.....	10
2.4 Shape Selectivity.....	13
2.5 Structure and Chemical Composition of Zeolite Mordeinite.....	15
2.6 Zeolite Synthesis.....	16

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
2.7 Factors Influencing Zeolite Formation.....	19
2.7.1 Reaction Mixture Components.....	20
2.7.2 Time.....	20
2.7.3 Temperature.....	21
2.8 Methanol to Olefins (MTO) Process.....	21
2.8.1 Reaction Mechanisms for MTO Process.....	22
2.8.1.1 Formation of Dimethyl Ether.....	23
2.8.1.2 Formation of Primary Hydrocarbon Products.....	24
 CHAPTER III EXPERIMENTS.....	 32
3.1 Equipment and Apparatus.....	32
3.2 Chemicals, Materials and Gases.....	33
3.3 Sample Preparation for AAS	34
3.4 Preparation of H-MOR.....	35
3.5 Factors Involved in Dealumination of Mordenite	36
3.5.1 Study on Effect of Temperature on Dealumination.....	37
3.5.2 Study on Effect of Acid Concentration on Dealumination	37
3.6 Preparation of Dealuminated H-MOR	38
3.6.1 H-MOR with the Si/Al molar ratio = 40.....	38
3.6.2 H-MOR with the Si/Al molar ratio = 80.....	38
3.7 Catalytic Activity Tests of the Mordenite Catalysts.....	38
3.7.1 Preparation of Tiny Pellet Catalysts.....	39
3.7.2 Study on Effect of Time on Stream on Methanol Conversion....	39

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
3.7.3 Study on Effect of Temperature on Methanol Conversion.....	39
3.7.4 Study on Effect of Si/Al ratio on Methanol Conversion.....	40
3.7.4.1 The Effect of Si/Al Ratio at High Temperature	40
3.7.4.2 The Effect of Si/Al Ratio at Low Temperature.....	40
3.7.5 Determination of Catalyst Lifetime.....	41
3.8 Determination of Coke Deposited on the Catalysts.....	41
3.8.1 Study on Effect of Temperature on Coke Formation on Catalyst.....	41
3.8.2 Study on Effect of Si/Al Ratio on Coke Formation on Catalyst.	42
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	 43
4.1 Characterization of the Dealuminated Mordenite.....	43
4.1.1 Degree of Sodium Exchange by Ammonium Ions	43
4.1.2 XRD results	44
4.2 Factors Involved in Dealumination of Mordenite	44
4.2.1 Effect of Temperature on Si/Al Ratio of Mordenite	44
4.2.2 Effect of HCl Concentration on Si/Al Ratio of Mordenite.....	48
4.3 ²⁷ Al-NMR of the Dealuminated H-MOR (Si/Al = 39).....	51
4.4 Catalytic Activity Tests of the Mordenite Catalysts.....	51
4.4.1 Effect of Time on Stream on Methanol Conversion.....	51
4.4.2 Effect of Temperature on Methanol Conversion.....	53

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
4.4.3 Effect of Si/Al Ratio of the Catalysts on Methanol Conversion.....	53
4.4.3.1 Effect of Si/Al Ratio at High Temperature	53
4.4.3.2 Effect of Si/Al Ratio at Low Temperature	57
4.4.4 Lifetime of the Catalysts.....	58
4.4.5 Catalytic Deactivation.....	60
4.4.5.1 Effect of Temperature on Coke Formation on Catalyst.....	60
4.4.5.2 Effect of Si/Al Ratio on Coke formation on Catalysts.....	61
CHAPTER V CONCLUSION.....	63
REFERENCES.....	64
APPENDICES.....	70
VITAE.....	80


 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 The structure of zeolites.....	8
2.2 Secondary building units found in zeolite structures.....	9
2.3 Topologies of the structure building units and the structures of zeolite A and faujasite-type zeolites.....	10
2.4 Generation of acid sites in zeolite.....	11
2.5 The mechanism of framework dealumination.....	12
2.6 Formation of the catalytic superacid site (AlOH_2^+).....	13
2.7 Three types of selectivity in zeolites: reactant, product and transition-state shape selectivity.....	14
2.8 (a) Framework structure of mordenite. (b) Schematic illustration of the two-dimensional channels in mordenite.....	16
2.9 Schematic representation of the formation of zeolite crystal nuclei in a hydrous gel.	18
3.1 Schematic diagram of the reaction apparatus for the methanol conversion	34
3.2 Apparatus for the ion exchange of mordenite	35
3.3 Apparatus for dealumination of H-MOR	37
4.1 The X-ray patterns of H-MOR samples, a) Na-MOR, b) H-MOR(A) and c) H-MOR(C).	45
4.2 NH_3 -TPD profiles of dealuminated H-MOR prepared by acid leaching with hydrochloric acid of 1.0 M at various temperatures.....	47
4.3 The relation between the Si/Al ratios in the dealuminated mordenite and the HCl concentrations for the acid leaching of H-MOR at 100°C for 3 h.....	49

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figure	Page
4.4	The X-ray diffractogram of H-MOR samples, a) as untreated H-MOR with Si/Al = 11, b) the H-MOR treated with 4.0 M HCl at 100°C for 3 h, and c) H-MOR treated with 6.0 M HCl at 100°C for 3 h.....
	50
4.5	The ²⁷ Al-NMR spectrum of the dealuminated H-MOR (Si/Al = 39) prepared by the acid leaching using a HCl solution of 2.3 M at 100°C for 3 h.....
	51
4.6	Gas-product distribution in methanol conversion using various Si/Al ratios of H-MOR at 500°C, GHSV 2000 h ⁻¹ and time on stream = 40 min.....
	56
4.7	Selectivity to propylene and propane affected by the Si/Al ratios of the H-MOR catalyst in methanol conversion at 500°C of catalyst (Conditions: 0.4 g of catalyst, feed at GHSV of 2000 h ⁻¹ , T _{MeOH} = 29°C, time on stream = 40 min).....
	57
4.8	Methanol conversion on H-MOR with Si/Al ratio = 11 and 120, at 500°C and GHSV 2000 h ⁻¹
	59
4.9	Coke formation on H-MOR with various Si/Al ratios in methanol conversion at 300°C (●) and 500°C (▲).....
	62

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
2.1	Formation of dimethyl ether during the course of MTO process.....23
2.2	A proposed oxonium ylide mechanism in the MTO process.....25
2.3	A proposed oxonium ylide mechanism applied to the zeolite surface.....25
2.4	A proposed mechanism for the formation of surface ylide species.....26
2.5	Another proposed mechanism for the formation of surface oxonium ions.....27
2.6	The carbene formation from methanol adsorbed on the zeolite surface.....28
2.7	Possible products from the transformation of C ₆ olefin.....29
2.8	Cracking of <i>iso</i> -hexenes to ethylene and other products via carbenium ion intermediates.....29
2.9	The formation of the isopropyl carbenium ion via carbenium ion and Stevens rearrangement.....30
2.10	The consecutive-type mechanism of the hydrocarbon chain reactions.....30
2.11	The parallel-type mechanism of hydrocarbon chain reaction.....31
4.1	Methane and coke formation pathway.....60

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Factors influencing zeolite crystallization.....	19
2.2 The effects of selected variables on the final crystalline product in zeolite synthesis..	20
4.1 The analysis results of the sodium ions left in the dealuminated mordenite and the corresponding degree of ammonium exchange in MOR samples	44
4.2 The Si/Al ratios in the mordenite treated with the HCl solution of 1 M for 3 h at various temperatures.....	46
4.3 The Si/Al ratios in the mordenite treated with the HCl solution of various concentrations at 100°C for 3 h.....	49
4.4 Methanol conversion and gas product distribution using H-MOR (Si/Al =11) as the catalyst at various time on stream (Conditions: 0.2 g of catalyst, feed at a GHSV of 2000 h ⁻¹ , T _{MeOH} = 29°C, T _{catalyst} = 500°C)	52
4.5 Methanol conversion and gas product distribution using H-MOR (Si/Al =11) as the catalyst at various temperatures of the catalyst (Conditions: 0.4 g of catalyst, feed at GHSV of 2000 h ⁻¹ , T _{MeOH} = 29°C, time on stream = 40 min).....	54
4.6 Methanol conversion and gas product distribution using various the Si/Al ratios of H-MOR as the catalyst at 500°C of catalyst (Conditions: 0.4 g of catalyst, feed at GHSV of 2000 h ⁻¹ , T _{MeOH} = 29°C, time on stream = 40 min).....	55
4.7 Methanol conversion and gas product distribution using H-MOR with various the Si/Al ratios as the catalyst at 300°C of catalyst (Conditions: 0.4 g of catalyst, feed at GHSV of 2000 h ⁻¹ , T _{MeOH} = 29°C, time on stream = 40 min).....	58
4.8 Coke formation on the H-MOR (Si/Al =11) catalyst at various temperatures (Conditions: 0.4 g of catalyst, feed at a GHSV of 2000 h ⁻¹ , T _{MeOH} = 29°C, time on stream = 40 min).....	60

LIST OF ABBREVIATIONS

MTG	=	Methanol to gasoline
MTO	=	Methanol to olefin
H-MOR	=	Hydrogen-mordenite
GC	=	Gas chromatograph or gas chromatography
Al-NMR	=	Aluminum nuclear magnetic resonance
XRD	=	X-ray diffractometer or X-ray diffraction
NH ₃ -TPD	=	Ammonia-temperature programming desorption
AAS	=	Atomic absorption spectrometer
GHSV	=	Gas hourly space velocity
TOS	=	Time on stream
PLOT	=	Porous layer open tube
C ₂ -C ₃ olefins	=	ethylene and propylene

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย