

การเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นสารประกอบอะโรมาติกส์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดเอ็มเอฟไอที่มีโลหะผสมอยู่



นางสาวสุภาวดี ชัยสวัสดิ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ.2539

ISBN 974-634-562-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16495064

**METHANOL CONVERSION TO AROMATICS ON METAL-CONTAINING  
MFI-TYPE CATALYSTS**

**Miss Supawadee Chaisawadi**

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**

**1996**

**ISBN 974-634-562-1**



Thesis Title           Methanol Conversion to Aromatics on  
Metal-Containing MFI-Type Catalysts  
By                       Miss Supawadee Chaisawadi  
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

*Chirakarn 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.)

*Tharathorn Mongkhonsi*  
..... Member  
(Tharathorn Mongkhonsi, Ph.D.)





# # C516965 MAJOR CHEMICAL ENGINEERING  
KEY WORD: METHANOL CONVERSION / ZEOLITE SYSTHESIS / METAL-CONTAINING MFI-TYPE CATALYSTS.  
SUPAWADEE CHAISAWADI : METHANOL CONVERSION TO AROMATICS ON METAL-CONTAINING MFI-TYPE CATALYSTS. THESIS ADVISER : SUPHOT PHATANASRI , Dr.Eng. , THESIS CO-ADVISER PROF. PIYASAN PRASERTDAM ,Dr.Ing. 135 pp. ISBN 974-634-562-1

The conversion of methanol to aromatic hydrocarbons was investigated over MFI-type (ZSM-5) catalysts containing various metals. It has been shown that zinc and iron improve both the activity and the selectivity of methanol aromatization. Even with less amount of Zn or Fe loading, Zn or Fe exchanged MFI exhibited higher selectivity for aromatics, mainly benzene, toluene, and xylene (BTX), than that of Zn-silicate or Fe-silicate. This may be attributed to the presence of Al in Zn or Fe exchanged MFI which increase the catalyst acidity. Further development was done by preparing Zn,Al- or Fe,Al-silicates with purpose of minimizing the catalyst preparation procedure. It has been found that H-Zn,Al-silicate having Si/Zn ratio of 40 and Si/Al ratio of 40 and NH<sub>4</sub>-Fe-Al-silicate having Si/Fe ratio of 40 and Si/Al ratio of 40 exerted considerably selectivity for aromatic, ca. 31% and 20% of BTX respectively. This selectivity was comparable to that of Zn or Fe exchanged MFI with the same amount of Zn or Fe loading. However, the bimetallosilicate catalysts can be prepared in only one step crystallization and thus minimizing the catalyst preparation procedure. The introduction of platinum into H-Zn,Al-silicate by ion-exchange gave the beneficial effect to enhance the stability of catalyst. This was attributed to presence of Pt in zeolite framework which facilitate the hydrogen transfer to the coke precursors on the catalyst surface.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....  
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....  
ปีการศึกษา.....2538.....

ลายมือชื่อนิสิต.....สพท. ชัยวัฒน์.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ศุภาวดี ชัยสวัสดิ์: การเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นสารอะโรมาติกส์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ MFI (ZSM-5) ที่มีโลหะต่างๆ ผสมอยู่ พบว่าสังกะสี(Zn) และเหล็ก (Fe) ช่วยเพิ่มทั้งความไว และการเลือกเกิดของการสังเคราะห์อะโรมาติกส์จากเมทานอล และ ถึงแม้จะเติมสังกะสี หรือเหล็ก (Fe) ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา MFI โดยการแลกเปลี่ยนไอออนเพียงเล็กน้อยก็ยังคงให้การเลือกเกิดอะโรมาติกส์ (ส่วนใหญ่ได้แก่ เบนซีน, โทลูอิน, และ ไซลีน (BTX) สูงกว่าใน สังกะสี-ซิลิกต หรือ เหล็ก-ซิลิกต ซึ่งอาจเกิดจากในสังกะสีหรือเหล็ก แลกเปลี่ยนไอออนกับตัวเร่งปฏิกิริยา MFI มีอะลูมิเนียม (Al) ซึ่งช่วยเพิ่มค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา และเพื่อช่วยลดขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้พัฒนาโดยเตรียม สังกะสี-อะลูมิเนียม-ซิลิกต และเหล็ก-อะลูมิเนียม-ซิลิกตขึ้น และพบว่าเอมโมเนียม-ฟอร์ม-เหล็ก-อะลูมิเนียม-ซิลิกต ซึ่งมีอัตราส่วนซิลิกอนต่อสังกะสีเท่ากับ 40 และซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 40 และไฮโดรเจน-ฟอร์ม-สังกะสี-อะลูมิเนียม-ซิลิกต ซึ่งมีอัตราส่วนซิลิกอนต่อสังกะสีเท่ากับ 40 และซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 40 จะให้ผลการเลือกเกิด คือ 21 % และ 30 % สาร BTX ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากสังกะสี หรือ เหล็ก แลกเปลี่ยนไอออนกับตัวเร่งปฏิกิริยา MFI ที่มีปริมาณสังกะสีหรือ เหล็กปริมาณใกล้เคียงกัน แต่ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นน้อยกว่า ในการเติมพลาตินัมลงในไฮโดรเจน-ฟอร์ม-สังกะสี-อะลูมิเนียม-ซิลิกต และพบว่าส่งผลต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากบทบาทของพลาตินัมที่มีอยู่ในโครงสร้างของซิลิโกลในการส่งผ่านไฮโดรเจนไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดการเกิดโค้ก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจน-ฟอร์ม-สังกะสี-อะลูมิเนียม-ซิลิกต



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... วิศวกรรมเคมี  
สาขาวิชา ..... วิศวกรรมเคมี  
ปีการศึกษา ..... 2538

ลายมือชื่อนิติ ..... ศุภาวดี ชัยสวัสดิ์  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม ..... al y





## ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express his deepest gratitude to Dr. Suphot Phatanasri, her advisor, for her 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. In addition, he is also grateful to Associate Professor Dr. Chirakarn Muangnapoh and Dr. Tharathorn Mongkhonsi for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively, whose comments are especially helpful.

Sincere thanks are made to Miss Dusanee Takoonmahatano for her valuable suggestions and to all the member of Petrochemical Engineering Research Laboratory led by Professor Piyasan Prasertdam for their collaborations.

This research has been supported by The Hitachi Scholarship Foundation and National Science and Technology Development Agency. The author would like to express his deep appreciation herein.

Finally, the author expresses her sincere thanks to her parents and everyone in his family for their unfailing understanding and affectionate encouragements.





## CONTENTS

PAGE	
	ABSTRACT (IN THAI) i
	ABSTRACT (IN ENGLISH) ii
	ACKNOWLEDGMENTS iii
	CONTENTS iv
	LIST OF TABLES viii
	LIST OF FIGURES ix
	CHAPTER
	I. INTRODUCTION ..... 1
	II. LITERATURE REVIEWS ..... 4
	III. THEORY ..... 9
	3.1 Zeolites..... 9
	3.1.1 Structure of Zeolite ..... 10
	3.1.2 Silicalite and ZSM-5 ..... 16
	3.2 Zeolites as Catalysts ..... 18
	3.2.1 Potential Versatility of Zeolites as Catalysts ..... 19
	3.3 Zeolite Active Sites ..... 23
	3.3.1 Acid Sites ..... 23
	3.3.2 Generation of Acid Centers ..... 24
	3.3.3 Basic Sites ..... 28
	3.4 Shape-Selective Catalysis ..... 28
	3.5 Non-aluminosilicate Molecular Sieves ..... 34
	3.6 Acidity of Metallosilicate ..... 36
	3.7 Aromatic Hydrocarbons ..... 40
	3.7.1 Aromatic Character. The Huckel $4n+2$ rule ..... 42
	3.7.2 Production of Aromatic Hydrocarbons with Zeolites ..... 44
	3.8 Reaction Mechanism of Methanol to Aromatics ..... 49
	3.8.1 Ether formation ..... 51
	3.8.2 Hydrocarbon Formation ..... 56



IV. EXPERIMENTS .....	72
4.1 Catalyst Preparation .....	72
4.1.1 Preparation of Decantation Solution and Gel Preparation Solution.....	72
4.1.2 Crystallization .....	73
4.1.3 Catalysts Calcination .....	73
4.1.4 Ammonium Ion-exchange of Na-form Catalysts.....	77
4.1.5 Catalysts Calcination .....	77
4.2 Platinum Loading by Ion-exchange .....	77
4.3 Metal Loading by Ion-exchange .....	78
4.4 Apparatus and Reaction Method .....	79
4.5 Characterization of the Catalysts .....	83
4.5.1 BET Surface Area Measurement .....	83
4.5.2 X-ray Diffraction Patterns .....	83
4.5.3 Morphology .....	83
V. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	84
5.1 Characterization of the Catalysts .....	84
5.1.1 X-ray Diffraction Patterns .....	84
5.1.2 Morphology .....	88
5.1.3 BET Surface Area .....	88
5.1.4 Effect of $\text{NH}_4^+$ Form H-From ZSM-5.....	93
5.1.5 Methanol conversion on Fe-silicate catalysts.....	93
5.1.6 Methanol conversion on Fe ion-exchanged H-ZSM-5.....	96
5.1.7 Methanol conversion on H-Fe.Al-silicate.....	96
5.1.8 Methanol conversion on $\text{NH}_4$ -Fe.Al-silicate .....	96
5.1.9 Methanol conversion on Zn-silicate.....	100
5.1.10 Methanol conversion on Zn ion-exchanged H-ZSM-5100 .....	100
5.1.11 Methanol conversion on H-Zn.Al-silicate.....	100
5.1.12 Methanol conversion on $\text{NH}_4$ -Zn.Al-silicate.....	105
5.1.13 Effect of reaction temperatures on carbon product distribution.....	105
5.1.14 Blank test of Methanol conversion .....	109



5.1.15	Effect of GHSV on carbon product distribution.....	109
5.1.16	Effect of time on stream on carbon product distribution .....	109
5.1.17	Effect of Pt on catalyst stability .....	113
VI.	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION .....	115
	REFERENCES .....	117
APPENDIX :		
A	SAMPLE OF CALCULATION	
A-1	Calculation of Si/Metal Ratio for Metallosilicates Preparation.....	121
A-2	Calculation of Metal Ion-exchange ZSM-5 and Metallosilicates .....	123
A-3	Calculation of Reaction Flow Rate .....	124
A-4	Calculation of Conversion and Hydrocarbon Distribution of Aromatization Reaction .....	125
B	VAPOR PRESSURE CURVE OF METHANOL AT VARIOUS TEMPRATURE .....	135
VITA	.....	136

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
3.1	SiO <sub>4</sub> or AlO <sub>4</sub> tetrahedra .....	10
3.2	Secondary building units (SBU's) found in zeolite structure .....	11
3.3	Typical zeolite pore geometries .....	12
3.4	Small pore zeolites (a) Erionite framework (b) Chabazite framework (c) Chabazite cavity .....	15
3.5	ZSM-5 and ZSM-11 channel system .....	15
3.6	Large pore zeolites (a) Mordenite framework (b) Faujasite framework ....	16
3.7	The chain-type building block formed from the secondary building units.....	17
3.8	Schematic diagram of silicate layers .....	17
3.9	Three dimensional structure of silicate (ZSM-5) .....	18
3.10	Diagram of the surface of a zeolite framework .....	25
3.11	Water moleculars coordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Bronsted acidity .....	26
3.12	Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site .....	27
3.13	Steam dealumination process in zeolite .....	27
3.14	The enhancement of acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species .....	28
3.15	Diagram depicting the three type of selectivity .....	29
3.16	Correlation between pore size(s) of various zeolite and kinetic diameter of some molecules .....	31
3.17	A comparison of natural zeolites known and the number of zeolites synthesized within the last 30 years with the number of recently patented non-zeolite molecular sieves .....	36
3.18	Temperature programmed desorption of ammonia from metallosilicate...	37
3.19	Flow diagram for the Mobil Oil fixed-bed process .....	45
3.20	UOP/BP Cyclar Process for LPG aromatization .....	47



3.21	“Rake” mechanism for dimethyl ether conversion to hydrocarbon.....	61
3.22	Energy diagram for Routes A and B .....	64
3.23	Arrhenius plot of the dimethyl ether conversion on zeolite H-ZSM-5.....	65
4.1	Preparation procedure of MFI-type zeolite catalysts by rapid crystallization .....	74
4.2	A set of apparatus used for preparation of supernatant solution and gel precipitation as providing for the rapid crystallization .....	74
4.3	A powder miller (Yamato-Nitto, UT-22) .....	76
4.4	A set of apparatus used for preparation of metal ion exchanged on catalyst (a) A diagram for metal ion exchanged on catalyst (b) .....	78
4.5	Schematic diagram of the reaction apparatus for the aromatization .....	82
4.6	Temperature program for the NH <sub>3</sub> -TPD measurement .....	85
5.1	X-ray diffraction pattern of the catalysts .....	89
5.2	SEM photographs of the catalysts .....	89
5.3	Methanol conversion on H- and NH <sub>4</sub> ZSM-5 catalyst.....	94
5.4	Methanol conversion on H-Fe-silicate catalysts with various Fe loading content .....	95
5.5	Methanol conversion on Fe/H-ZSM-5 catalyst with various Fe loading content .....	97
5.6	Methanol conversion on H-Fe.Al-silicate catalysts with fix Al and various Fe loading content .....	98
5.7	Methanol conversion on NH <sub>4</sub> -Fe.Al-silicate catalyst with fix Al and various Fe loading content .....	99
5.8	Methanol conversion on NH <sub>4</sub> -Fe.Al-silicate with fix Fe and various Al loading content .....	101
5.9	Methanol conversion on H-Zn-silicate catalyst with various Zn loading content .....	102
5.10	Methanol conversion on Zn/H-ZSM-5 catalysts with various Zn loading content .....	103
5.11	Methanol conversion on H-Zn.Al-silicate catalysts with fix Al and various Zn loading content .....	104
5.12	Methanol conversion on NH <sub>4</sub> -Zn.Al-silicate catalysts with fix and various Zn loading content .....	106
5.13	Methanol conversion on H-Zn.Al-silicate with fix Zn and	



various Al loading content .....	107
5.14 Methanol conversion on H-Zn.Al-silicate (Si/Zn40, Si/Al40) catalyst with various reseton temperature.....	108
5.15 Blank test of methanol conversion without catalyst at 350 and 500° C.....	110
5.16 Methanol conversion on H-Zn.Al-silicate (Si/Zn40, Si/Al40) at 350 and 500° C.....	111
5.17 Methanol conversion on H-Zn.Al-silicate (Si/Zn40, Al/al40) catalyst at reaction temperature 500° C and GHSV 200 h <sup>-1</sup> .....	112
5.18 Methanol conversion on Pt(0.5 wt. %)-H-Zn.Al-silicate catalysts at reaction temperature 500° C and GHSV 2000 h <sup>-1</sup> .....	114
A-4.1 Peaks of feed from Porapak Q (TCD) .....	126
A-4.2 Peaks of product from Porapak Q (TCD) .....	127
A-4.3 Peaks of product from Porapak Q (TCD) .....	129
A-4.4 Peaks of product from V2-10(FID) .....	130
A-4.5 Peaks of product from Silicon OV-1(FID) .....	133
A-4.5 Peaks of product from Silicon OV-1(FID) continue.....	134
A-4.2 Chromatogram of product from VZ-10 column .....	122
A-5.3 Chromatogram of product from Silicon OV-1 column .....	124
B-1 Curve of vapor-pressure of methanolrelative to temperature.....	135

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF TABLES

## TABLEPAGE

3.1	Zeolite and their secondary building units .....	13
3.2	Correlation between zeolite properties and catalytic functionality .....	19
3.3	Kinetic diameters of various molecular based on the Lennard-Jones relationship .....	30
3.4	Shape of the pore mouth opening of known zeolite structures .....	33
3.5	Product distribution of the conversion of 1-butene over H-ZSM-5, H-[B]-ZSM-5 and Zn-[B]-ZSM-5 .....	38
4.1	Reagents used for the catalysts preparation .....	75

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย