ผลของโลหะ/มอร์ดิไนต์ต่อการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์ของการเปลี่ยนนอร์มัลเฮกเซน

นาย พิสิษฐ์ จันทรสุวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4 8 7 2 3 9 6 2 2 3

EFFECTS OF METAL/MORDENITE ON PRODUCT SELECTIVITY OF NORMAL HEXANE CONVERSION

Mr. Pisit Jantarasuwan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2007
Copyright of Chulalongkorn University

502106

Thesis Title	EFFECTS OF METAL/MORDENITE ON PRODUCT SELECTIVITY OF NORMAL HEXANE CONVERSION
By	Mr. Pisit Jantarasuwan
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.

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

....Dean of the Faculty of Science

(Professor Supot Hannongbua, Ph. D.)

THESIS COMMITTEE

....Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph. D.)

....Thesis Advisor

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph. D.)

....Member

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph. D.)

....Member

(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph. D.)

....Member

(Amarawan Intasiri, Ph. D.)

พิสิษฐ์ จันทรสุวรรณ : ผลของโลหะ/มอร์ดิไนต์ต่อการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์ของการเปลี่ยนนอร์มัลเฮกเซน. (EFFECT OF METAL/MORDENITE ON PRODUCT SELECTIVITY OF NORMAL HEXANE) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์, 72 หน้า.

ได้เตรียมโลหะ/มอร์ดิไนต์คะตะลิสต์โดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและวิธีฝังตัว การตรวจพิสูจน์ทราบคะตะลิสต์นั้นกระทำโดยวิธี XRD, FT-IR, XRF, NH_3-TPD, BET และ TGA สารที่ได้นี้นำไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปนอร์มัลเฮกเซน โดยได้ศึกษาเปรียบเทียบผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ วิธีการใส่โลหะ ชนิดของโลหะ (Pd, Pt, Ga และ Zn), ปริมาณโพแทสเซียม, เวลาในการทำปฏิกิริยา, และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (Ga/Al_2O_3, ZrO_2, MgO, MCM-41, Bentonite และ K-Bentonite) พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซ 1 ต่อชั่วโมง ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม สามารถเกิดไอโซเมอไรเซชั่นสูงสุดถึง 68.1% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด 1%Pt1%Ga/HM ที่เตรียมโดยวิธีฝังตัว และเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะโพแทสเซียม มีผลลดการเกิดผลิตภัณฑ์แครกกิ้งเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโพแทสเซียม และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผสมกับ MCM-41 หรือ MgO อย่างใดอย่างหนึ่ง ได้ผลิตภัณฑ์ของแอโรแมติกส์เพิ่มขึ้น เนื่องจากความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt1%Ga/HM ที่ผสมด้วย K-Bentonite ได้ผลิตภัณฑ์ชนิดไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนเพิ่มขึ้นเนื่องจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นยังพบว่าสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 3 ครั้ง

สาขาวิชา..ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์และพอลิเมอร์...ลายมือชื่อนิสิต......พิสิษฐ์ จันทรสุวรรณ......

ปีการศึกษา.................. 2550....................................ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....W. Trakarnpruk

4872396223 : PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORD: HEXANE/MORDENITE/ISOMERIZATION/DEHYDROGENATION

PISIT JANTARASUWAN : EFFECT OF METAL/MORDENITE ON PRODUCT SELECTIVITY OF NORMAL HEXANE CONVERSION. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. WIMONRAT TRAKARNPRUK, Ph.D. 72 pp.

Metal/mordenite catalysts were prepared by ion-exchange and impregnation methods. The catalysts were characterized by XRD, FT-IR, XRF, NH_3-TPD, BET and TGA. They were used as the catalyst for the conversion of *n*-hexane. Various parameters influencing the reaction such as metal loading method, metal type (Pd, Pt, Ga, and Zn), potassium content, time on stream, and type of catalyst mixture (Ga/Al_2O_3, ZrO_2, MgO, MCM-41, Bentonite, and K-Bentonite) were investigated. It was found that 1%Pt1%Ga/HM prepared by impregnation method gave highest selectivity for isomerization (68.1%) when performed at 400°C, 1 h, WHSV of 1 h^{-1} and catalyst weight of 1 g. Potassium-containing catalyst decreased cracking products when compared with non-potassium catalyst. After mixing the 1%Pt1%Ga/HM catalyst with either MCM-41 or MgO, aromatic products were increased because total basicity was increased. For 1%Pt1%Ga/HM catalyst mixed with K-bentonite, the isomerization products were increased by acid function. In addition, it was shown that the catalyst can be reused for upto three times.

Field of study Petrochemistry and Polymer science Student's signature................
Academic year.................2007........................ Advisor's signature.W. Trakarnpruk

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express greatest gratitude to his advisor, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, for her advice, assistance and generous encouragement throughout the course of this research. In addition, the author wishes to express deep appreciation to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assist Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol, Dr. Amarawan Intasiri and Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for serving as the chairman and members of his thesis committee, respectively, for their valuable suggestions and comments.

Appreciation is also extended to Program of Petrochemistry and Polymer Science and the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for provision of experimental facilities.

Financial support from Rachadapisek Sompoch, and Graduate School, Chulalongkorn University is also acknowledged.

Further acknowledgement is extended to his friends for their help and encouragement during his graduate studies. The author wishes to express deep appreciation to Miss Warangkana Kanjina in the Green Chemistry Group for her help.

Finally, the author is very appreciated to his family and his good friends whose names are not mentioned here for their love, assistance and encouragement throughout her entire education. Without them, the author would have never been able to achieve this goal.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF FIGURES	x
LIST OF TABLES	xi
LIST OF ABBREVIATIONS	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION	1
Introduction	1
Objectives of this research	2
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEWS	3
2.1 Theory	3
2.1.1 Heterogeneous catalysts	3
2.1.2 Promoter	4
2.1.3 Zeolites	4
2.1.4 Reactant shape selectivity	5
2.1.5 Product shape selectivity	5
2.1.6 Restricted transition state selectivity	6
2.1.7 Catalytic properties of zeolites	6
2.1.8 Brønsted acid sites	7
2.1.9 Lewis acid sites	7
2.1.10 Mordenite	8
2.1.11 Acidity of zeolite	8
2.1.12 Metal-doped zeolite	10
2.1.13 RZ-Platforming process	12
2.1.14 Alpha process	12
2.2 Literature reviews	12
CHAPTER III EXPERIMENT	17
3.1 Materials	17

	PAGE
3.2 Equipment and apparatus..	18
3.3 Preparation of metal loaded catalysts................................	19
A. Preparation of catalysts using impregnation method...........	19
A1. Monometallic, x%Pt (or Pd)/HM................................	19
A2. Bimetallic, x%Pt (or Pd)y%Ga(or Zn)/HM.................	20
A3. Bimetallic and loaded with K, x%Pt y%Ga 1%K/HM.	20
B. Preparation of catalysts using ion exchange method............	20
B1. Loading K via ion exchange..	20
B2. Bimetallic, x%Pt y%Ga/K-M.......................................	21
B3. Loading Pt or Pd via ion exchange, x%Pt (or Pd)-M....	21
3.4 Preparation of pellet catalysts...	22
3.5 Characterization method..	22
3.6 Catalytic activity tests..	23
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION..............................	26
4.1 Characterization of catalysts..	26
4.1.1 X-ray powder diffraction (XRD)...........................	26
4.1.2 X-ray fluorescence spectrometry (XRF)..........................	28
4.1.3 Nitrogen adsorption, Brunauer-Emmett-Teller (BET)......	29
4.1.4 Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)............	30
4.1.5 Acidity..	32
4.2 Catalytic activity..	35
4.2.1 Effect of Pt and Pd metal..	36
4.2.2 Effect of metal loading method.......................................	37
4.2.3 Effect of bimetallic..	38
4.2.4 Effect of potassium loading..	40
4.2.5 Effect of time on stream..	41
4.2.6 Effect of admixture..	42
4.2.7 Regeneration of catalysts..	46
CHAPTER V CONCLUSION...	48

PAGE

REFERENCES.. 50

APPENDICES.. 54

APPENDIX A.. 55

APPENDIX B.. 64

APPENDIX C.. 66

VITA.. 74

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Structure of MOR showing parallel of ~ 0.7 nm size in z axis and the interconnection pockets of 0.48 nm in y axis..............................	8
2.2	Bifunctionality of metal doped zeolites: isomerization and hydrogenation..	11
3.1	Schematic diagram of the reaction apparatus..............................	18
4.1	XRD patterns of mordenite and metal-loaded mordenites	26
4.2	Diffractograms of as-syn. and calcined hydrotalcite	27
4.3	XRD pattern of MgO..	28
4.4	FT-IR spectra of the metal-loaded mordenite catalysts by ion-exchange and impregnation methods	30
4.5	FT-IR spectra of mono- and bimetallic mordenite catalysts prepared by impregnation method	32
4.6	TPD profiles of catalysts..	34
4.7	TPD profiles of catalysts..	35
4.8	Effect of Pd and Pt metal on conversion and products selectivity	36
4.9	Effect of metal loading methods on conversion and products selectivity..	37
4.10	Effect of bimetallic catalysts on conversion and products selectivity...	38
4.11	Effect of bimetallic Pt/Zn catalysts on conversion and products selectivity..	39
4.12	Effect of potassium salts on conversion and products selectivity of n-hexane conversion	40
4.13	Effect of different potassium salts on conversion and products selectivity of n-hexane conversion..	41
4.14	Effect of time on stream on product selectivity of n-hexane conversion using 0.5%Pt1%Ga/M catalyst................................	42
4.15	Conversion and products selectivity of n-hexane conversion using metal oxide and metal mordenite mixtures................................	43

FIGURE **PAGE**

4.16	Conversion and products selectivity of n-hexane conversion using MCM-41 and metal mordenite mixture......................................	44
4.17	Conversion and products selectivity of n-hexane conversion using bentonite and metal mordenite mixture	45
4.18	TPD profiles of mixture...	46
4.19	Conversion and product selectivity of n-hexane conversion, compared between the fresh and regenerated catalysts	46
4.20	The thermogravimetric curve of the spent catalyst	47

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Cassification of acidic zeolite according to Si/Al ratio	10
3.1	Chemicals and suppliers	17
4.1	Amounts of metal in catalysts	28
4.2	Surface area, pore volume and average pore diameter of catalysts.............	29
4.3	The assignment for FT-IR spectra of mordenite catalysts...................	31
4.4	Acidity of mordenite catalysts...	33
4.5	Effect of time on stream of n-hexane conversion by 0.5%Pt1%Ga/HM.....	41

LIST OF ABBREVIATIONS

^{o}C	degree Celsius
cm^{-1}	unit of wavenumber
g	gram(s)
h	hour(s)
IR	infrared
M	molar
ml	milliliter
mmol	millimole