

การดีไฮโดรจีเนตของโพรเพนไปเป็นโพรพิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

ชนิดเอ็มเอฟไอที่มีโลหะผสมอยู่



นาย ชัยรัตน์ พงษ์ทองเจริญ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-635-637-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 1741748 X

PROPANE DEHYDROGENATION TO PROPYLENE ON METAL-CONTAINING
MFI-TYPE ZEOLITE CATALYSTS



Mr Chairat Pongtongcharoen

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

Academic Year 1996

ISBN 974-635-637-2

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Propane Dehydrogenation to Propylene on Metal-Containing
MFI-type Zeolite Catalysts
By Mr.Chairat Pongtongcharoen
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Mr.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.

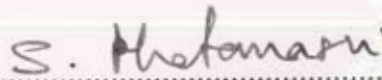


.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

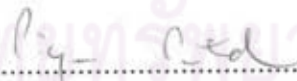
Thesis Committee



.....Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)



.....Thesis Advisor
(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)



.....Thesis Co-advisor
(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)



.....Member
(Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

C716926 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: PROPANE DEHYDROGENATION / PROPYLENE / MFI-TYPE ZEOLITE
CHAIRAT PONGTONGCHAROEN : PROPANE DEHYDROGENATION ON METAL-CONTAINING MFI-TYPE
ZEOLITE CATALYSTS. THESIS ADVISOR : SUPHOT PHATANASRI, Dr.Eng. THESIS COADVISOR :
PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Eng. 120 pp. ISBN 974-635-637-2

The investigation of propane dehydrogenation was made on Zn-containing MFI type catalysts. Zn was introduced by either ion-exchange, Zn/MFI, or incorporation with the presence of Al to the zeolite framework, Zn,Al-silicate. It has been found that the host zeolite with ammonium form to which Zn was introduced exhibited higher catalyst performance for propane dehydrogenation than its protonated form (H-form). Thus the comparison between Zn/NH₄-MFI and NH₄-Zn,Al-silicate was focused and the optimum amount of Zn for each one was investigated. The conversion of propane increased with the increasing amount of Al suggesting that the high acidity of catalyst was obtained. However, the high acidity can readily convert the propylene formed to aromatics and hence the lower selectivity for propylene. When compared on the catalyst stability, Zn/NH₄-MFI exhibited higher stability than did NH₄-Zn,Al-silicate. The results obtained lead to the conclusion that Zn in Zn/NH₄-MFI can prevent the hydrogenation of light olefins to light paraffins such as ethane better than did Zn in NH₄-Zn,Al-silicate. The less hydrogenation of light olefins to light paraffins means the better hydrogen conserved for hydrogen transfer to the carbonaceous deposit on the catalyst surface that responsible for the long catalyst life.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา..... 2539

ลายมือชื่อนิสิต..... ชัยกมล นวรัตน์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ชัยรัตน์ พงษ์ทองเจริญ : การดีไฮโดรจีเนตของโพรเพนไปเป็นโพรพิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดเอ็มเอฟไอที่มีโลหะผสมอยู่ (PROPANE DEHYDROGENATION TO PROPYLENE ON METAL-CONTAINING MFI TYPE ZEOLITE CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษา : อ.ดร.สุพจน์ พัฒนะศรี อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 120 หน้า. ISBN 974-635-637-2

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เอ็มเอฟไอ (MFI) ที่มีโลหะสังกะสีผสมอยู่ ซึ่งสังกะสีถูกเติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาที่โดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Zn/MFI) และวิธีการเติมเข้าไปในโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีอะลูมิเนียมอยู่ (Zn,Al-silicate) พบว่าซีโอไลต์ที่อยู่ในรูปของแอมโมเนียมซึ่งมีสังกะสีผสมอยู่ จะมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชันมากกว่าที่อยู่ในรูปของไฮโดรเจน ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่าง Zn/NH₄-MFI และ NH₄-Zn,Al-silicate และหาปริมาณของสังกะสีที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว การเปลี่ยนไปของโพรเพนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของอะลูมิเนียมซึ่งทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่เมื่อความเป็นกรดสูงโพรพิลีนที่เกิดขึ้นก็จะทำปฏิกิริยาต่อไปเป็นสารอะโรแมติกส์ เป็นเหตุให้การเลือกเกิดเป็นโพรพิลีนต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบถึงความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา Zn/NH₄-MFI มีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า NH₄-Zn,Al-silicate จากผลนี้ทำให้สามารถสรุปได้ว่า สังกะสีใน Zn/NH₄-MFI สามารถป้องกันการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของโอเลฟินส์โมเลกุลเล็กๆ ไปเป็นสารพาราฟินส์ เช่น อีเทน ได้ดีกว่าสังกะสีใน NH₄-Zn,Al-silicate ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารโอเลฟินส์ไปเป็นพาราฟินส์น้อยกว่านั้นหมายความว่า ไฮโดรเจนสามารถถูกส่งผ่านไปยังสารประกอบคาร์บอนที่เกาะอยู่ที่ผิวของคะตาลีสต์ได้ดีกว่าทำให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยายาวขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิศวกรรมเคมี

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา

วิศวกรรมเคมี

2539

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his highest gratitude to Dr. Suphot Phatanasri and Professor Dr. Piyasarn Prasertdam for their inspirational advice, guidance and supervision during this research study. He is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichkoon and Dr. Tharathon Mongkhonsi for serving as Chairman and member of this thesis evaluating committee.

Thanks for the financial support are due to National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Department of Chemical Engineering and Graduate school, Chulalongkorn University.

Most of all, the author would like to express his highest gratitude to his parents for their inspiration and encouragement during his research.

Special thanks also go to his friends and all those who have encouraged him over the years of his study.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Kinetic diameters of various molecules based on the Linard-Jones relationship	30
3.2 Shape of the pore mouth opening of known zeolite structures	31
3.3 Product distribution of the conversion of 1-butene over H-ZSM-5 H-[B]-ZSM-5 and Zn-[B]-ZSM-5	33
3.4 Enthalpies of reaction for vapors at 800 °K	39
4.1 Reagents used for the preparation of Na-MFI	43
4.2 Reagents used for the preparation of Zn,Al-silicate catalyst	44
4.3 Operating conditions for gas chromatograph	50
5.1 Zinc content in NH ₄ -Zn,Al-silicate	59
5.2 Zinc content in Zn/NH ₄ -MFI	64
5.3 Propane dehydrogenation on NH ₄ -Zn,Al-silicate (Si/Al = 40, Si/Zn = 40) and Zn/NH ₄ -MI (Si/Al = 40, Zn = 2.61) at time on stream 5 min Temp. 600 °C GHSV 10000 h ⁻¹	78

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Classification of molecular sieve materials	14
3.2 Basic building blocks of zeolite-molecular sieves	16
3.3 Typical zeolite pore geometries	18
3.4 Schematic diagram of silicalite layers, formed by linking of the chains through sharing of oxygen in linked SiO ₄ tetrahedral	18
3.5 Three-dimensional structure of silicate (MFI type)	19
3.6 Diagram of the surface of a zeolite framework	22
3.7 Water molecules coordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Bronsted acidity	23
3.8 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site	24
3.9 Steam dealumination process in zeolite	24
3.10 The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species	25
3.11 Schematic representation of the types of shape selectivity exhibited by zeolites	28
3.12 Correlation between pore size(s) of various zeolites and kinetic diameter of some molecules	30
3.13 Temperature programmed desorption of ammonia from metallo-silicate	32
3.14 Upgrading C ₁ -C ₄ paraffins	35

3.15 Effect of temperature on synthesis gas conversion on RuO ₂ /ZSM-5	37
4.1 Preparation procedure of MFI type catalysts by rapid crystallization	42
4.2 A set of apparatus used for preparation of supernation solution gel precipitation as providing for the rapid crystallization	46
4.3 A powder miller	46
4.4 A set of apparatus used for preparation of metal ion-exchange on catalyst	48
4.5 Schematic diagram of the reaction apparatus for propane dehydrogenation	52
4.6 Temperature program for the NH ₃ -TPD measurement	55
5.1 X-ray diffraction patterns of the catalysts	57,58
5.2 BET surface areas of the catalysts	60
5.3 Pore size distribution of the catalysts	61
5.4 SEM photographs of the catalysts	62,63
5.5 TPD profile of desorbed NH ₃ from the catalysts	65
5.6 Propane dehydrogenation on the catalysts at 600 oC GHSV 2000 h ⁻¹ 20 % propane in nitrogen	67
5.7 Propane dehydrogenation on the catalysts at 600 °C GHSV 10000 h ⁻¹ 20 % propane in nitrogen	68
5.8 Propane dehydrogenation on NH ₄ -Zn,Al-silicate (Si/Al = 40 and 2000, Si/Zn = 100) GHSV 2000 and 10000 h ⁻¹ temp. 600 °C ..	69
5.9 Propane dehydrogenation on NH ₄ -Zn,Al-silicate (Si/Al = 40 and, Si/Zn = 20 to □) GHSV 10000 h ⁻¹ temp. 600 °C	71

5.10 Propane dehydrogenation on Zn/NH ₄ -MFI (Si/Al = 40 Zn = 0 to 4.30 %) GHSV 10000 h ⁻¹ temp. 600 °C	72
5.11 Propylene yield of propane dehydrogenation on NH ₄ -Zn,Al-silicate and Zn/NH ₄ -MFI at the various zinc content ..	74
5.12 Propane dehydrogenation on NH ₄ -Zn,Al-silicate (Si/Al = 40, Si/Zn = 40) GHSV 10000 h ⁻¹ temp 550 and 600 °C	75
5.13 Propane dehydrogenation on NH ₄ -Zn,Al-silicate (Si/Al = 40, Si/Zn = 40) GHSV 2000-10000 h ⁻¹ temp. 600 °C	77
5.14 Propane dehydrogenation on NH ₄ -Zn,Al-silicate (Si/Al = 40, Si/Zn = 40) GHSV 10000 h ⁻¹ temp. 600 °C	79
5.15 Propane dehydrogenation on Zn/NH ₄ -MFI (Si/Al = 40, Zn = 2.61%) GHSV 10000 h ⁻¹ temp. 600 °C	80
5.16 Propane dehydrogenation on Pt/NH ₄ -Zn,Al-silicate (Si/Al = 40, Si/Zn = 40) Pt = 0.1-0.3% GHSV 10000 h ⁻¹ temp. 600 °C	82
5.17 Propane dehydrogenation on Pt/NH ₄ -Zn,Al-silicate (Si/Al = 40, Si/Zn = 40) Pt = 0.25 % GHSV 10000 h ⁻¹ temp. 600 °C	83

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH)	i
ABSTRACT (IN THAI)	ii
ACKNOWLEDGMENTS	iii
LIST OF TABLES	iv
LIST OF FIGURES	v
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
II. LITERATURE REVIEWS	5
III. THEORETICAL CONSIDERATIONS	13
3.1 Molecular Sieves for Use in Catalysis	13
3.2 Zeolites	15
3.3 Zeolite Active Sites	20
3.3.1 Acid Sites	20
3.3.2 Generation of Acid Centers	21
3.3.3 Basic Sites	25
3.4 Shape Selectivity	26
3.5 Acidity of Metallosilicate	32
3.6 C ₁ -C ₄ Gases Conversion on Zeolites	35
3.7 Dehydrogenation of Propane to Propylene	38

IV EXPERIMENTS	41
4.1 Preparation of Na-MFI and Zn-Al-silicate	41
4.1.1 Preparation of Na-MFI and Zn-Al-silicate	41
4.1.2 Crystallization	45
4.1.3 First Calcination	47
4.1.4 Ammonium ion-exchange	47
4.1.5 Second Calcination	47
4.2 Loading Zn by ion-exchange	48
4.3 Platinum Loading by ion-exchange	48
4.4 Dehydrogenation of Propane	49
4.4.1 Chemicals and Reagents	49
4.4.2 Instruments and Apparatus	49
4.4.3 Reaction Method	51
4.5 Characterization of the Catalysts	52
4.5.1 X-ray Diffraction Patterns	52
4.5.2 Specific Surface Area and Pore Size Distribution Measurement	53
4.5.3 Morphology	53
4.5.4 Chemical Analysis	53
4.5.5 Acidity Measurement	54
V. RESULT AND DISCUSSIONS	56
5.1 Characterization of the Catalysts	56
5.1.1 X-ray Diffraction Patterns	56
5.1.2 BET Surface Area	56
5.1.3 Morphology	59

5.1.4 Chemical Composition	59
5.1.5 Acidity	64
5.2 Composition of Zn-silicate and Pt-Sn/Alumina	64
5.3 Effect of Al loading amount in NH ₄ -Zn,Al- silicate	66
5.4 Effect of Zn loading amount by incorporation	70
5.5 Effect of Zn loading amount by Ion-exchange with MFI type catalysts	70
5.6 Comparison of NH ₄ -Zn/MFI	73
5.7 Effect of reaction temperature on the product distribution of propane dehydrogenation	73
5.8 Effect of GHSV on the product distribution of propane dehydrogenation	76
5.9 Comparison of the catalyst stability	76
5.10 Effect of platinum loading on NH ₄ -Zn,Al- silicate	78
VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	84
REFERENCES	86
APPENDIX	
A. Sample of calculations	91