การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 โดยสารประกอบคาร์บอน ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมธานอล

นายโชคชัย จิ๋วราษฎร์อำนวย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2534

ISBN 974-581-229-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17042476X

DEACTIVATION OF H-ZSM-5 TYPE CATALYST BY CARBONACEOUS COMPOUNDS FOR METHANOL CONVERSION

Mr. Chockchai Jewrasumneay

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1991

ISBN 974-581-229-3

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Deactivation of H-ZSM-5 type Catalyst by Carbonaceous Compounds for Methanol Conversion

By Mr. Chockchai Jewrasumneay

Department Chemical Engineering

Thesis Advisor Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

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

Thavorn Vajrabhaya

..... Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

K. Sukanjnajtee

..... Chairman

(Associate Professor Kroekchai Sukanjnajtee, Ph.D.)

Piyasan Praserthdam

..... Thesis Advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

Sasithorn Boon-Long

..... Member

(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long, Dr. 3e cycle)

Jirdsak Tscheikuna

..... Member

(Mr. Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C216062 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD : DEACTIVATION/H-ZSM-5 CATALYST/Pt/Re/CARBONACEOUS COMPOUNDS/METHANOL CONVERSION

CHOCKCHAI JEWRASUMNEAY : DEACTIVATION OF H-ZSM-5 TYPE CATALYST BY CARBONACEOUS COMPOUNDS FOR METHANOL CONVERSION. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing. 148 PP. ISBN 974-581-229-3

In this research, the H-ZSM-5 catalyst was studied and modified for methanol conversion reaction. The modification of H-ZSM-5 was studied on the effects of Pt and Re loading by ion-exchange method. It was found that reaction temperature of 400^{o}C was the temperature that gave a large amount of aromatics when specifying constant GHSV, pressure, and methanol concentration. This temperature was also used in studying the effect of Pt and Re loaded on the H-ZSM-5. It was found that at Pt loading of 0.50 wt.% gave a large amount of aromatics but low CH_4 and CO_2. The Re had little effect on the reaction but had direct effect to the reaction on Pt/H-ZSM-5. In studying the deactivation of H-ZSM-5 by carbonaceous compounds, at reaction temperature of 550^{o}C and GHSV 4000 h^{-1}, by considering the decrease in methanol conversion, it was found that the deactivation of the parent H-ZSM-5 was obviously appeared after 5 hours on stream. Surprisingly, the deactivation of Pt/H-ZSM-5 was faster than the parent H-ZSM-5 at the same condition (3 hours). The deactivation of the Re-Pt/H-ZSM-5, 4 hours, was slower than that of Pt/H-ZSM-5 but still faster than that of parent H-ZSM-5. Additionally, the models of work mechanism of Pt and Re-Pt were proposed.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2534 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ไชคชัย จิ๋วราษฎร์อำนวย : การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 โดยสารประกอบคาร์บอนในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมธานอล (Deactivation of H-ZSM-5 Type Catalyst by Carbonaceous Compounds for Methanol Conversion) อ.ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 148 หน้า, ISBN 974-581-229-3

ในการทดลองนี้ได้ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่มีต่อปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมธานอล การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ได้ศึกษาถึงผลของแพลทินัมและรีเนียมที่เติมลงไปโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน โดยการกำหนดภาวะของ GHSV, ความดัน และความเข้มข้นของเมธานอลที่เป็นสารตั้งต้นคงที่ สามารถหาอุณหภูมิที่ให้จำนวนอะโรมาติก (โดยเฉพาะเบนซีน, โทลูอีน และไซลีน) มากๆได้ที่ 400^{o}ซ และเป็นอุณหภูมิที่นำมาใช้เพื่อทดสอบผลของแพลทินัมและรีเนียมที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 จะได้ผลว่าแพลทินัมที่ 0.50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะให้จำนวนอะโรมาติกที่สูงแต่มีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำ ส่วนรีเนียมไม่มีผลต่อปฏิกิริยามากนัก แต่จะมีผลต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนแพลทินัมที่อยู่บน H-ZSM-5 โดยตรง การศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 โดยสารประกอบคาร์บอนที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา 550^{o}ซ และ GHSV 4000 ชม.$^{-1}$ โดยพิจารณาการลดลงของเมธานอลที่เปลี่ยนไป พบว่า การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักเกิดขึ้นหลังจากเวลาผ่านไปประมาณ 5 ชม. ที่ประหลาดใจก็คือตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่เติมแพลทินัมแล้วนั้นเกิดการเสื่อมสภาพเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาหลักที่ภาวะของการทดลองเดียวกัน (3 ชม.) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่เติมทั้งแพลทินัมและรีเนียมเกิดการเสื่อมสภาพเมื่อเวลาผ่านไป 4 ชม. ซึ่งช้ากว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมแพลทินัมแต่ยังคงเร็วกว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลัก และนอกจากนี้ได้มีการสร้างรูปแบบเพื่อใช้อธิบายลักษณะการทำงานของแพลทินัมและรีเนียมด้วย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต ไชคชัย จิ๋วราษฎร์อำนวย

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

ปีการศึกษา 2534 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

The present thesis is the summary of the author's work carried out during 1990-1992 at the Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University.

The author would like to express his deepest gratitude to Professor Dr. Piyasan Praserthdam for his continuous guidance, enormous number of invaluable discussions, helpful suggestions and warm encouragements.

Sincere thanks is made to Professor Tomoyuki Inui for his helpful discussions.

The author is deeply indebted to Mr. Suphot Phatanashi for his stimulating suggestions and kind encouragements. He is also grateful to Mr. Sirichai Vasanapichai and Mrs. Onanong Kingthong for their encouragements and valuable advices.

He wishes to express his gratitude to Mr. Luechai Thamvinaistit, Mr. Pornchai Chruakanchana, Mr. Surasak Sirinantapol, Mr. Charoen Ovatvoravarunyou, Mr. Rachun Loetthongthai and his friends for their helpful and their willpower.

It is his great pleasure to thank Mr. Kethat Sutthitavil, Mr. Thawatchai Majitnapakul, and all the members of Catalysis Research Laboratory led by Professor Dr. Piyasan Praserthdam for their assistance.

Finally, the author expresses his sincere thanks to his parents, his brothers and sister, for their unfailing understanding and affectionate encouragements.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN ENGLISH) i

ABSTRACT (IN THAI) ii

ACKNOWLEDGEMENTS iii

CONTENTS iv

LIST OF TABLES vii

LIST OF FIGURES viii

CHAPTER :

I INTRODUCTION 1

II LITERATURE REVIEWS 4

III THEORY 14

3.1 Structure of Zeolites 14

3.2 Acidity of Zeolites 18

3.3 Generation of Acid Centers 19

3.4 Shape Selectivity 23

3.5 Reaction Mechanism of MTG Process 25

3.6 Deactivation of Zeolites by Coke Formation 59

IV EXPERIMENTAL 66

4.1 Preparation of the H-ZSM-5 66

4.2 Loading Pt and/or Re by Ion-exchange 72

4.3 Apparatus and Reaction Method 74

4.4 Characterization of the Catalysts 77

CHAPTER PAGE

4.4.1 Specific Surface Area 77
4.4.2 X-ray Diffraction Patterns 77
4.4.3 Morphology 77
4.4.4 Acidity 78
4.4.5 Mole Ratio Si/Al of H-ZSM-5 Catalyst .. 78
V RESULTS AND DISCUSSIONS 80
5.1 X-Ray Diffraction Patterns 80
5.2 Specific Surface Area 80
5.3 Morphology 83
5.4 Acidity 83
5.5 Mole Ratio Si/Al of H-ZSM-5 Catalyst 86
5.6 Effect of Reaction Temperature on H-ZSM-5 Catalyst 86
5.7 Effect of Pt Ion-exchanged H-ZSM-5 89
5.8 Effect of Re Ion-exchanged H-ZSM-5 92
5.9 Effect of Pt-Re Ion-exchanged H-ZSM-5 96
5.10 Deactivation of Catalysts on Methanol Conversion Reaction 96
VI CONCLUSION 108
REFERENCES 110
APPENDIX :
A SAMPLE OF CALCULATION
A-1 CALCULATION OF Si/Al RATIO FOR ZSM-5 PREPARATION 120
A-2 CALCULATION OF METAL ION-EXCHANGES H-ZSM-5 ... 121

APPENDIX PAGE

A-3 CALCULATION OF REACTION FLOW RATE 122

A-4 CALCULATION OF HYDROCARBON DISTRIBUTION OF MTG REACTION 123

A-5 BET SURFACE AREA CALCULATION 130

A-6 TPD CALCULATION 133

A-7 CALCULATION FOR PERCENTAGE OF METHANOL CONVERSION 135

B VAPOUR PRESSURE CURVE OF METHANOL AT VARIOUS TEMPERATURE 137

VITA 138

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Kinetic diameters of various molecules based on the Lenard-Jones relationship	26
3.2	Shape of the pore mouth openings of known zeolite structures	27
3.3	Decomposition of Methyl Derivatives	37
3.4	Effect of Propane on Methanol Conversion over H-ZSM-5 ...	41
4.1	Reagents used for the preparation of H-ZSM-5	68
5.1	The specific surface area of decay catalysts	83
5.2	Products distribution of Pt loading on H-ZSM-5	90
5.3	Products distribution of Re loading on H-ZSM-5	93
5.4	Products distribution of Re-Pt loading on H-ZSM-5	97

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Typical zeolite pore geometries	15
3.2	Structure of type-Y (or X) zeolite	16
3.3	Structure of type-A zeolite	16
3.4	Skeletal diagram of the (001) face of mordenite	16
3.5	Structure of ZSM-5	17
3.6	Diagram of the surface of a zeolite structure	20
3.7	Water molecules coordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Bronsted acidity ..	21
3.8	Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site	22
3.9	Steam dealumination process in zeolite	22
3.10	The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species	23
3.11	Diagram depicting the three type of selectivity	24
3.12	Correlation between pore size(s) of various zeolites and kinetic diameter of some molecules	28
3.13	Reaction path for methanol conversion to hydrocarbons over H-ZSM-5 (371^{o}C)	29
3.14	Reaction path for dimethyl ether conversion to hydrocarbons over H-ZSM-5 (371^{o}C)	29
3.15	"Rake" mechanism for dimethyl ether conversion to hydrocarbons	40

FIGURE PAGE

3.16 Energy diagram for Routes A and B 49
3.17 Arrhenius plot of the dimethyl ether conversion on zeolite H-ZSM-5 50
3.18 Classification of pore blockage effects in zeolites 62
3.19 Schematic representation of the mechanisms responsible for the formation of carbonaceous deposits 64
3.20 Reaction pathways for the formation of products and coke 65
4.1 Preparation procedure of ZSM-5 by rapid crystallization method 67
4.2 A set of apparatus used for preparation of supernatant solution and gel precipitate as provide for the rapid crystallization method 69
4.3 A powder miller 70
4.4 A set of apparatus used for preparation of metal ion-exchanged on catalysts 73
4.5 Schematic diagram of the reaction apparatus for the methanol conversion 76
4.6 Temperature program for the NH_3-TPD measurement 79
5.1 X-ray diffraction patterns 81
5.2 BET surface areas of the catalysts 82
5.3 SEM photographs of metal loaded and non-loaded H-ZSM-5 ... 84
5.4 TPD profile of desorbed NH_3 from metal loaded and non-loaded H-ZSM-5 catalysts 85

FIGURE PAGE

5.5 Effect of reaction temperature on product distribution on H-ZSM-5 catalyst 87

5.6 The percentage of aromatics relative with time on stream 88

5.7 Effect of Pt on product distribution 91

5.8 Relative between percentage of BTX, CH_4 and CO_2 on Pt loading on H-ZSM-5 catalyst 92

5.9 Effect of Re on product distribution 94

5.10 Relative between percentage of BTX, CH_4 and CO_2 on Re loading on H-ZSM-5 catalyst 95

5.11 Effect of Re-Pt on product distribution 98

5.12 Relative between percentage of BTX, CH_4 and CO_2 on Pt and Re-Pt loading on H-ZSM-5 catalyst 99

5.13 The deactivation of catalysts on methanol conversion 100

5.14 The work mechanism of Pt/H-Ga-silicate or Pt/H-Zn-silicate on propane conversion 103

5.15 The work mechanism of Pt/H-ZSM-5 on MeOH conversion 105

5.16 The work mechanism of Re-Pt/H-ZSM-5 on MeOH conversion .. 107