

การสังเคราะห์สารอะโรมาติกจากแก๊สปีโตรเลียมเหลว
บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์แบบ MFI ที่มีโลหะผสมอยู่

นายอภิสิทธิ์ ศรีภูสิตโต

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ.2539

ISBN 974-633-460-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I20514664

**AROMATIZATION OF LIQUEFIED PETROLEUM GAS OVER METAL
CONTAINING MFI-TYPE ZEOLITE CATALYSTS**

Mr. Apisit Sripusitto

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 974-633-460-3

Thesis Title Aromatization of Liquefied Petroleum Gas over Metal
 Containing MFI-Type Zeolite Catalysts
By Mr. Apisit Sripusitto
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Suphot Phatanasri, Dr. Eng.
Thesis Co-advisor Professor Piyasan Prasertthdam, 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 Muang

..... Chairman

(Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Dr. Ing.)

S. Phatanasri

..... Thesis Advisor

(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)

Piyasan

..... Thesis Co-advisor

(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr. Ing.)

Wiwut Tanthapanichakoon

..... Member

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

อภิสิทธิ์ ศรีภูสิตโต : การสังเคราะห์สารอะโรมาติกจากแก๊สปิโตรเลียมเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยา
ซีโอไลต์แบบ MFI ที่มีโลหะผสมอยู่ (AROMATIZATION OF LIQUEFIED PETROLEUM GAS
OVER METAL CONTAINING MFI-TYPE ZEOLITE CATALYSTS)

อ.ที่ปรึกษา : ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม,
127 หน้า, ISBN 974-633-460-3

การเปลี่ยนแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) ได้แก่ โพรเพน บิวเทน และแก๊สผสมของทั้งสอง ไปเป็นสาร
อะโรมาติก บนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอ็มเอฟไอ (MFI หรือ ZSM-5) ที่มีโลหะต่างๆ ผสมอยู่ พบว่าสังกะสี(Zn) และ
แกดเลียม(Ga) ช่วยเพิ่มทั้งความว่องไวและการเลือกเกิดของการสังเคราะห์อะโรมาติกจากโพรเพน และถึงแม้จะเติม
สังกะสี หรือแกดเลียม ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มเอฟไอ โดยการแลกเปลี่ยนไอออนเพียงเล็กน้อยก็ยังคงให้การเลือกเกิด
อะโรมาติก (ส่วนใหญ่ได้แก่ เบนซีน โทลูอิน และ ไซลีน (BTX)) สูงกว่าใน สังกะสีซีลิกเกตหรือ แกดเลียมซีลิกเกต ซึ่ง
อาจเกิดจากในสังกะสีหรือแกดเลียม แลกเปลี่ยนไอออนกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มเอฟไอ มีอะลูมิเนียม(Al) ซึ่งช่วยเพิ่มค่า
ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา และเพื่อช่วยลดขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลง ได้พัฒนาโดยเตรียม สังกะสี
อะลูมิเนียมซีลิกเกต และ แกดเลียมอะลูมิเนียมซีลิกเกตขึ้น และพบว่าแอมโมเนียมฟอร์มของสังกะสีอะลูมิเนียมซีลิกเกต
ซึ่งมีอัตราส่วนซีลิกเกตต่อสังกะสีเท่ากับ 150 และซีลิกเกตต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 40 และไฮโดรเจนฟอร์มของ แกดเลียม
อะลูมิเนียมซีลิกเกต ซึ่งมีอัตราส่วนซีลิกเกตต่อแกดเลียมเท่ากับ 155 และซีลิกเกตต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 40 จะให้ผลการ
เลือกเกิดของเบนซีน โทลูอิน และไซลีน สูงคือ 51 % และ 64 % ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้จาก สังกะสี หรือ
แกดเลียม แลกเปลี่ยนไอออนกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มเอฟไอ ที่มีปริมาณสังกะสีหรือ แกดเลียมใกล้เคียงกัน แต่ขั้นตอน
ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า ในการเติมแพลทินัมลงใน แอมโมเนียมฟอร์มของ สังกะสีอะลูมิเนียมซีลิกเกต และ
ไฮโดรเจนฟอร์มของ แกดเลียมอะลูมิเนียมซีลิกเกต พบว่าไม่ได้ส่งผลดีต่อประสิทธิภาพ และเสถียรภาพของตัวเร่ง
ปฏิกิริยา ทั้งนี้ อาจเนื่องจากบทบาทของอะลูมิเนียมที่มีอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ในการส่งผ่าน ไฮโดรเจนไปยังพื้น
ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดการเกิดโค้ก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนฟอร์มของแกดเลียมอะลูมิเนียม
ซีลิกเกต บทบาทที่ประสานสอดคล้องระหว่าง อะลูมิเนียม และแกดเลียม ในการลดการเกิดโค้กน่าจะดีกว่าบทบาทของ
แพลทินัม ด้วยเหตุนี้จึงไม่พบผลในการลดการโค้กของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

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

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C616723 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: AROMATIZATION/ LPG/ MFI-TYPE ZEOLITE

APISIT SRIPUSITTO : AROMATIZATION OF LIQUEFIED PETROLEUM GAS OVER METAL CONTAINING MFI-TYPE ZEOLITE CATALYSTS.

THESIS ADVISOR : SUPHOT PHATANASRI, Dr. Eng.,

THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing.

127 pp. ISBN 974-633-460-3

The conversion of liquefied petroleum gas (LPG) such as propane, butane and their mixtures to aromatic hydrocarbons was investigated over MFI-type (ZSM-5) catalysts containing various metals. It has been shown that zinc and gallium improved both the activity and selectivity of propane aromatization. Even with less amount of Zn or Ga loading, Zn or Ga exchanged MFI exhibited higher selectivity for aromatics, mainly benzene, toluene, and xylene (BTX), than that of Zn-silicate or Ga-silicate. This may be attributed to the presence of Al in Zn or Ga exchanged MFI which increases the catalyst acidity. Further development was done by preparing Zn.Al- or Ga.Al-silicates with purpose of minimizing the catalyst preparation procedure. It has been found that NH_4 -Zn.Al-silicate having an Si/Zn ratio of 150 and an Si/Al ratio of 40 and H-Ga.Al-silicate having an Si/Ga ratio of 155 and an Si/Al ratio of 40 exerted considerably high selectivity for aromatics, ca. 51% and 64% of BTX respectively. This selectivity was comparable to that of Zn or Ga exchanged MFI with the same amount of Zn or Ga 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 NH_4 -Zn.Al-silicate and H-Ga.Al-silicate by ion-exchange did not give the beneficial effect to enhance the catalyst performance and the stability of catalyst. This was attributed to the presence of Al in zeolite framework which facilitates the hydrogen transfer to the coke precursors on the catalyst surface. In particular, such concerted role of Al in combination with Ga on coke prevention in H-Ga.Al-silicate can be expected to predominate the corresponding role of Pt, and thus the promoting role of Pt on coke prevention was not observed in this catalyst.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา.....2538

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express his deepest gratitude to Dr. Suphot Phatanasri, his advisor, for his continuous guidance, enormous number of invaluable discussions, helpful suggestions and warm encouragement. He wishes to give his 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 Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon 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 his sincere thanks to his 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	13
3.1 Zeolites.....	13
3.1.1 Structure of Zeolite	14
3.1.2 Silicalite and ZSM-5	19
3.2 Zeolites as Catalysts	21
3.2.1 Potential Versatility of Zeolites as Catalysts	21
3.3 Zeolite Active Sites	25
3.3.1 Acid Sites	25
3.3.2 Generation of Acid Centers	26
3.3.3 Basic Sites	29
3.4 Shape-Selective Catalysis	30
3.5 Non-aluminosilicate Molecular Sieves	34
3.6 Acidity of Metallosilicate	36
3.7 Aromatic Hydrocarbons	39
3.7.1 Aromatic Character. The Huckel $4n+2$ rule	41
3.7.2 Production of Aromatic Hydrocarbons with Zeolites .	42

CHAPTER	PAGE
3.8 Aromatization of Propane on H-ZSM-5 Reaction-Pathway-Mechanisms	47
IV. EXPERIMENTS	52
4.1 Catalyst Preparation	52
4.1.1 Preparation of Decantation Solution and Gel Solution	52
4.1.2 Crystallization	55
4.1.3 Catalysts Calcination	55
4.1.4 Ammonium Ion-exchange of Na-form Catalysts.....	57
4.1.5 Catalysts Calcination	57
4.2 Platinum Loading by Ion-exchange	57
4.3 Metal Loading by Ion-exchange	57
4.4 Aromatization of Liquefied Petroleum Gas	58
4.4.1 Chemicals and Reagents	58
4.4.2 Instruments and Apparatus	58
4.4.3 Reaction Method	60
4.5 Characterization of the Catalysts	61
4.5.1 BET Surface Area Measurement	61
4.5.2 X-ray Diffraction Patterns	62
4.5.3 Morphology	62
4.5.4 Chemical Analysis	62
4.5.5 Acidity	63
V. RESULTS AND DISCUSSIONS	65
5.1 Characterization of the Catalysts	66
5.1.1 X-ray Diffraction Patterns	66
5.1.2 Morphology	66
5.1.3 BET Surface Area	69

CHAPTER	PAGE
5.1.4 Chemical Composition	74
5.1.5 Acidity	75
5.2 Propane Aromatization over Various Metal Ion- exchanged with ZSM-5 Catalysts	77
5.2.1 Effect of Various Metal Ion-exchanged NH ₄ -ZSM-5 on Aromatization of Propane.	77
5.2.2 Effect of Various Metal Ion-exchanged H-ZSM-5 on Aromatization of Propane.	78
5.3 Effect of Zinc Loading Amount in NH ₄ -ZSM-5 Catalysts	79
5.4 Effect of Gallium Loading Amount in H-ZSM-5 Catalysts	81
5.5 Effect of Zinc Introduction By Incorporation and Ion-exchange Method	81
5.6 Effect of Gallium Introduction By Incorporation and Ion-exchange Method	84
5.7 Catalyst Performance of Zn.Al-silicate Catalysts	84
5.8 Catalyst Performance of Ga.Al-silicate Catalysts	86
5.9 Effect of Reaction Temperature on the Product Distribution of Propane Aromatization	90
5.10 Effect of GHSV on the Product Distribution of Propane Aromatization	94
5.11 Effect of Feed Composition on the Aromatization Reaction	94
5.12 Effect of Time on Stream on Product Distribution of the Optimum Catalysts	94

CHAPTER	PAGE
5.13 Effect of Platinum Loading on NH ₄ -Zn.Al-silicate and H-Ga.Al-silicate	102
VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION	106
REFERENCES	109
APPENDIX :	
A SAMPLE OF CALCULATION	
A-1 Calculation of Si/Metal Ratio for Metallosilicates Preparation	115
A-2 Calculation of Metal Ion-exchange ZSM-5 and Metallosilicates	117
A-3 NH ₃ Temperature Programmed Desorption Calculation	119
A-4 Calculation of Reaction Flow Rate	120
A-5 Calculation of Conversion and Hydrocarbon Distribution of Aromatization Reaction	121
VITA	127

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Zeolite and their secondary building units	16
3.2 Correlation between zeolite properties and catalytic functionality	22
3.3 Kinetic diameters of various molecular based on the Lennard-Jones relationship	31
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	37
4.1 Reagents used for the catalysts preparation	54
4.2 Operation conditions for gas chromatograph	59
5.1 BET surface areas of the catalysts	74
5.2 The metal contents of various catalysts which were measured by atomic absorption spectrometry method	75
5.3 Performance of various metal ion-exchanged NH ₄ -ZSM-5 for propane conversion	77
5.4 Performance of various metal ion-exchanged H-ZSM-5 for propane conversion	78

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 SiO_4 or AlO_4 tetrahedra	14
3.2 Secondary building units (SBU's) found in zeolite structure	15
3.3 Typical zeolite pore geometries	17
3.4 Small pore zeolites (a) Erionite framework (b) Chabazite framework (c) Chabazite cavity	18
3.5 ZSM-5 and ZSM-11 channel system	19
3.6 Large pore zeolites (a) Mordenite framework (b) Faujasite framework	19
3.7 The chain-type building block formed from the secondary building units	20
3.8 Schematic diagram of silicate layers	20
3.9 Three dimensional structure of silicate (ZSM-5)	21
3.10 Diagram of the surface of a zeolite framework	27
3.11 Water moleculars coordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Bronsted acidity	27
3.12 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site	28
3.13 Steam dealumination process in zeolite	29
3.14 The enhancement of acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species	29
3.15 Diagram depicting the three type of selectivity	30
3.16 Correlation between pore size(s) of various zeolite and kinetic diameter of some molecules	32
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	35

FIGURE	PAGE
3.18 Temperature programmed desorption of ammonia from metallo-silicate	36
3.19 Flow diagram for the Mobil Oil fixed-bed process	43
3.20 UOP/BP Cyclar Process for LPG aromatization	45
3.21 Aromatization of propane on H-ZSM-5, reaction pathway	47
3.22 Yields of the primary (a) and secondary (b) products of propane transformation on H-ZSM-5 at 530 °C	48
4.1 Preparation procedure of MFI-type zeolite catalysts by rapid crystallization	53
4.2 A set of apparatus used for preparation of supernatant solution and gel precipitation as providing for the rapid crystallization	56
4.3 A powder miller (Yamato-Nitto, UT-22)	56
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)	58
4.5 Schematic diagram of the reaction apparatus for the aromatization	61
4.6 Temperature program for the NH ₃ -TPD measurement	64
5.1 X-ray diffraction pattern of the catalysts	67
5.2 SEM photographs of the catalysts	69
5.3 TPD profile of desorbed NH ₃ from the catalysts	76
5.4 Propane aromatization on Zn/NH ₄ -ZSM-5 catalysts with various Zn loading content	80
5.5 Propane aromatization on Ga/H-ZSM-5 catalysts with various Ga loading content	82
5.6 Propane aromatization on ZSM-5 and Zn-containing MFI catalysts	83
5.7 Propane aromatization on H-ZSM-5 and Ga-containing MFI catalysts	85
5.8 Propane aromatization on a) NH ₄ -Zn-Al-silicate catalysts b) H-Zn-Al-silicate catalysts	87
5.9 Effect of Al in propane aromatization on NH ₄ -Zn-Al-silicate catalysts	88

FIGURE	PAGE
5.10 Propane aromatization on H-Ga.Al-silicate catalysts	89
5.11 Effect of Al in propane aromatization on H-Ga.Al-silicate catalysts	91
5.12 Effect of Al in propane aromatization on NH ₄ -Zn.Al-silicate catalyst (Si/Zn = 150, Si/Al = 40) at various reaction temperatures	92
5.13 Effect of Al in propane aromatization on H-Ga.Al-silicate catalyst (Si/Ga = 155, Si/Al = 40) at various reaction temperatures	93
5.14 Effect of Al in propane aromatization on NH ₄ -Zn.Al-silicate catalyst (Si/Zn = 150, Si/Al = 40) at various space velocities	95
5.15 Effect of Al in propane aromatization on H-Ga.Al-silicate catalyst (Si/Ga = 155, Si/Al = 40) at various space velocities	96
5.16 Aromatization of propane, butane, and their mixture on NH ₄ -Zn.Al- silicate catalyst (Si/Zn = 150, Si/Al = 40)	97
5.17 Aromatization of propane, butane, and their mixture on H-Ga.Al- silicate catalyst (Si/Ga = 155, Si/Al = 40)	98
5.18 Propane aromatization on NH ₄ -Zn.Al-silicate catalyst	100
5.19 Propane aromatization on H-Ga.Al-silicate catalyst	101
5.20 Propane aromatization on Pt/NH ₄ -Zn.Al-silicate catalyst	103
5.21 Propane aromatization on Pt/H-Ga.Al-silicate catalyst	104
A-3 Plot of weight loss and temperature versus time	119
A-5.1 Chromatogram of feed from VZ-10 column	122
A-5.2 Chromatogram of product from VZ-10 column	122
A-5.3 Chromatogram of product from Silicon OV-1 column	124