NON – OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE INTO OLEFINS USING BIMETTALLIC Ni - Mo/HZSM-5 CATALYSTS

Jutathip Thiengtrong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2015

Thesis Title:	Non - Oxidative Conversion of Methane into Olefins Using Bimetallic Ni-Mo/HZSM-5 Catalysts
By:	Jutathip Thiengtrong
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....

(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

.....

(Dr. Tanate Danuthai)

ABSTRACT

5671039063: Petrochemical Technology Program
Jutathip Thiengtrong: Non-Oxidative Conversion of Methane into Olefins Using Bimetallic Ni-Mo/HZSM-5 Catalysts
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon , 70 pp.
Keywords: Polyol mediated process/ Non-oxidative coupling/ Bimetallic Ni-Mo/HZSM-5

The direct route under non-oxidative conditions enables the intermediate syngas step to be suspended from processes that convert methane into olefins as well as prevents the carbon dioxide formation. The performance of bimetallic Ni-Mo supported on HZSM-5 (Si/Al = 25) has been studied for non-oxidative conversion of methane into olefins. The catalysts were prepared by polyol mediate process with the different loading of nickel (0.5 – 3 wt%) and molybdenum (3 wt%). They were tested for the reaction using a continuous down flow fixed-bed reactor under non-oxidative conditions at atmospheric pressure, GHSV of 1,500 ml/g/h. At the given condition, the effects of nickel loading, reaction temperature, and methane feed concentration were studied. From the result, the increasing of Ni content from 0.5 to 3 wt% increased the ethylene selectivity and aromatics selectivity decreased especially benzene and toluene. However, the 3%Ni/HZSM-5 provided the 100 % selectivity of ethylene. It can be suggest Ni would play an important role in enhancing the ethylene formation and obstructed the aromatization of ethylene. However, coke formation would prevail resulting in the deactivation of catalysts at a longer TOS. Furthermore, the effect of reaction temperature and methane feed concentration play the important roles for this reaction by improve favorable thermodynamics of reaction and enhance the methane conversion and ethylene selectivity.

บทคัดย่อ

จุฑาทิพย์ เที่ยงตรง : การสังเคราะห์โอเลฟินส์จากมีเทนภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo/HZSM-5 (Non-Oxidative Conversion of Methane into Olefins Using Bimetallic Ni-Mo/HZSM-5 Catalysts) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 70 หน้า

กระบวนการสังเคราะห์โอเลฟินส์จากมีเทนโดยตรงในสภาวะไร้ออกซิเจน เพื่อหลีกเลี่ยงก๊าซสังเคราะห์ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงมีเทนโดยอ้อมและป้องกันการเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาประสิทธิภาพในการสังเคราะห์เอทิลีนจากมีเทนโดยตรงในสภาวะไร้ออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกันของนิเกิลและโมลิบดินัม บนตัวรองรับ HZSM-5 (Si/Al = 25) ที่เตรียมโดยวิธีโพลีออล จากนั้นประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกทดสอบภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนที่ความดันบรรยากาศ ที่อัตราการไหลของมีเทน GHSV 1,500 ml/g/h ผ่านปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งภายใต้การศึกษาผลกระทบจากตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ปริมาณนิกเกิลและโมลิบดินัม อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและความความเข้มข้นของมีเทนขาเข้า จากผลการทดลองพบว่า การปรับปรุง 3%Mo/HZSM-5 โดยการปรับเปลี่ยนปริมาณนิกเกิลจำนวน 0.5 ถึง 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การเพิ่มปริมาณนิกเกิลส่งผลต่ออัตราการเลือกเกิดของเอทิลีนเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามอัตราการเลือกเกิดของสารอะโรมาติกลดลง แต่อย่างไรก็ตาม 3%Ni/HZSM-5 มีอัตราการเลือกเกิดเอทิลีน 100 % จากผลการทดลองสามารถสรุปว่า นิกเกิลมีบทบาทต่อการเพิ่มการผลิตเอธิลีน และขัดขวางการเกิดสารประกอบอะโรมาติกจากเอทิลีน สำคัญยิ่งไปกว่านั้นผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและความเข้มข้นของมีเทนขาเข้า ยังช่วยเพิ่มอัตราการเปลี่ยนแปลงของมีเทนและอัตราการเลือกเกิดเอทิลีน โดยมีผลในการช่วยลดความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิคของปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตาม การเกิดโค้กทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะเป็นเวลานาน

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work could be completely successful with the assistance of many following persons and organizations.

Firstly, I would like to give special thanks to my advisor Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon who provides the valuable knowledge and offers me many ideas to solve many problems. I would also like to extend my sincere appreciation for all kind suggestions throughout this research.

I also sincere thank Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Dr. Tanate Danuthai for being my thesis committee and comment. This thesis would not have been possible without the knowledge received from all the lecturers and staff at the Petroleum and Petrochemical College.

This research work was partially supported by Chulalongkorn University (CU-56-900-FC).

In addition, I would like to convey thankfulness for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand and The Center of Excellence for Petroleum, on Petrochemical and Materials Technology, Thailand for providing laboratory facilities.

To my advisor group members and my friends, I would like to thank all of you for your help, support and suggestions that help this project could be success conveniently.

Finally, I would like to thank my family for the support and spirit. I always appreciate your love and kindness for gaving me the opportunity for pursuing a in Master's Degree at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**