

**INFLUENCES OF CATALYST FORMULATION ON
THE CATALYTIC ACTIVITY OF MODIFIED HZSM-5 IN
THE AROMATIZATION OF LIGHT PARAFFINS**

Phattharanid Thanatawee

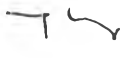
A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français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

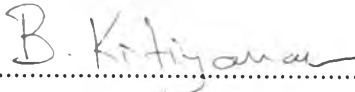
Thesis Title: Influences of Catalyst Formulation on the Catalytic Activity of Modified HZSM-5 in the Aromatization of Light Paraffins
By: Ms. Phattharanid Thanatawee
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut
Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

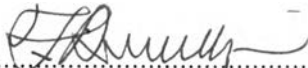
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

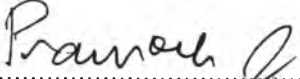

..... College Dean
(Asst. Prof. Pcmthong Malakul)

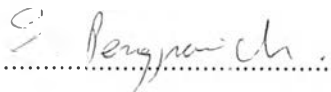
Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut)


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Dr. Sitthiphong Pengpanich)

ABSTRACT

5673019063: Petroleum Technology Program

Phattharanid Thanatawee: Influences of Catalyst Formulation on the Catalytic Activity of Modified HZSM-5 in the Aromatization of Light Paraffins

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan 77 pp.

Keywords: Paraffins/Aromatization/ Formulation/ HZSM-5/ Silylation

The aromatization of light paraffins was studied over extruded modified HZSM-5 catalysts. The HZSM-5 zeolite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$) catalysts were sequentially treated by dealumination, Ga ion-exchange, and silylation via chemical liquid deposition (CLD) using tetraethyl orthosilicate (TEOS). The modified HZSM-5 catalysts in powder form were shaped in a cylindrical form in order to meet the mechanical properties. The physical and chemical properties of catalysts were characterized by several techniques including BET, TPD of IPA, TPO, TPR, XRD, radial crushing strength, bulk density, and attrition loss. Catalytic activity was tested in a continuous flow fixed-bed reactor at 500 °C, 1 atm, and WHSV of 5 h⁻¹. The optimized steaming condition was at 400 °C and partial pressure of steam at 5 kPa (CLD/Ga/Ac/ZP5). The results showed that the CLD/Ga/Ac/ZP5 catalyst exhibited 89 % conversion, aromatic selectivity 92 % with 64 % *p*-xylene selectivity in xylenes. The higher catalytic performance could be due to the stronger Brønsted acid strength generated during mild steaming, thus enhancing *n*-pentane aromatization. Therefore, powdery CLD/Ga/Ac/ZP5 catalyst was selected to be shaped with pseudoboehmite binder. The extrudates exhibited lower in *p*-xylene selectivity in xylenes due to binder acid sites. Results showed that the strength of extruded CLD/Ga/Ac/ZP5 catalyst increased with pseudoboehmite binder contents but the activity decreased due to lower its active sites. The optimum mass ratio of zeolite to pseudoboehmite was 4:1. The extruded HZSM-5 catalysts prepared with 3 vol% acetic acid solution and 550 °C calcination temperature exhibited the highest in radial crushing strength.

บทคัดย่อ

ภทรนิษฐ์ ธนทวี : การพัฒนาและขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 สำหรับการเปลี่ยนสารพาราฟินส์เบาให้เป็นสารอะโรเมติกส์ (Influences of Catalyst Formulation on the Catalytic Activity of Modified HZSM-5 in the Aromatization of Light Paraffins) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริพร จงผาดิวดี รศ. ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ ผศ. ดร. บุญยรัชต์ กิตยานันท์ 77 หน้า

การเปลี่ยนสารพาราฟินส์เบาให้เป็นสารอะโรเมติกส์ได้ถูกศึกษาบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกพัฒนาและขึ้นรูป ซิงซีโอไลท์ชนิด HZSM-5 ที่ถูกปรับปรุงมีส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 23 ในงานนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำกำจัดอะลูมิเนียมด้วยวิธีการกำจัดอะลูมิเนียมขั้นต้น (ไอน้ำแบบไม่รุนแรงและการชะล้างด้วยกรดออกซาลิก) แล้วจึงตามด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนแคลเซียมและกระบวนการไซริเลชันผ่านการเคลือบด้วยเทคนิคสารละลายเคมี (CLD) ที่เตรียมจากเตตระ-เอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปผงถูกขึ้นรูปทรงกระบอกเพื่อรองรับคุณสมบัติเชิงกลในการใช้งานในภาคอุตสาหกรรม มีการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีต่างๆ ได้แก่ BET TPD-IPA TPO TPR XRD Radial crushing strength Bulk density และ Attrition loss โดยการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งแบบไหลต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสภายใต้ความดันบรรยากาศด้วยอัตราส่วนของสารป้อนต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโดยน้ำหนัก (WHSV) เท่ากับ 5 ต่อชั่วโมง สภาวะที่ดีที่สุดของการใช้ไอน้ำคืออุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสภายใต้ความดันไอน้ำ 5 กิโลปาสกาล (CLD/Ga/Ac/ZP5) จากผลการทดลองสัดส่วนการทำปฏิกิริยาของนอร์มัลเพนเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยา CLD/Ga/Ac/ZP5 มีค่าร้อยละ 89 ความเฉพาะเจาะจงในการเกิดสารอะโรเมติกส์ร้อยละ 92 และสัดส่วนพาราไซลีนในไซลีนร้อยละ 64 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดจากความแข็งแรงของกรดชนิดบรอนสเตดท์ที่เพิ่มขึ้นระหว่างการปรับปรุงโดยไอน้ำแบบไม่รุนแรง ส่งผลให้การเปลี่ยนนอร์มัลเพนเทนให้เป็นสารอะโรเมติกส์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา CLD/Ga/Ac/ZP5 ชนิดผงถูกใช้ในการขึ้นรูปด้วยตัวเชื่อมซูโดโบรไมท์ ซึ่งพบว่าสัดส่วนพาราไซลีนในไซลีนลดลงเนื่องจากกรดของตัวเชื่อมซูโดโบรไมท์ ผลการทดลองพบว่าความแข็งแรงของตัวเร่งปฏิกิริยา CLD/Ga/Ac/ZP5 หลังจากขึ้นรูปจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของตัวเชื่อมซูโดโบรไมท์แต่ประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาตกลงเนื่องจากพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาตกลง สัดส่วนโดยมวลระหว่างซีโอไลท์และตัวเชื่อมซูโดโบรไมท์คือสี่ต่อหนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ที่ขึ้นรูปถูกเตรียมจากความเข้มข้นกรดแอซิดิกเข้มข้นร้อยละ 3 โดยปริมาตร และอุณหภูมิในการเผา 550 องศาเซลเซียสมีความแข็งแรงสูงสุด

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance and the offering of the following people.

First of all, I greatly appreciate Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, my thesis advisors, for providing invaluable recommendations, creative comments, and kindly support throughout the course of this research work.

I would like to thank Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Sitthiphong Pengpanich for their kind advice and for being my thesis committee.

I would like to thank Dr. Thanakorn Wasanapiarnpong for accommodating mechanical testing machines and suggestion in shaping technique from Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Thailand.

I would like to thank Dr. Marcos Schöneborn for supporting pseudo-boehmite from Sasol Germany GmbH, Germany.

This thesis work is supported by The Petroleum and Petrochemical College, Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, and PTT Global Chemical Public Company Limited (PTTGC), Thailand.

Special appreciation goes to all of The Petroleum and Petrochemical College's staff who gave help in various aspects, especially the Research Affairs staff who kindly help with the analytical instruments used in this work.

For my friends at PPC, I would like to give special thanks for their friendly support, encouragement, cheerfulness, and assistance. Without them, two years in the College will be meaningless for me. I had the most enjoyable time working with all of them.

Finally, I am deeply indebted to my parents for their unconditional support throughout my life.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	
2.1 Aromatic Hydrocarbons	6
2.1.1 Reforming Process	6
2.1.2 Cyclar Process	6
2.1.3 Alpha Process	7
2.2 Naphtha Feedstock	8
2.2.1 Paraffins	8
2.2.2 Olefins	9
2.2.3 Naphthenes	9
2.2.4 Aromatics	9
2.3 Catalysts for Aromatization of <i>n</i> -Alkanes	9
2.3.1 Zeolitic Materials	10
2.3.2 MFI (type material: ZSM-5)	10
2.3.3 Zeolite Framework Types	11
2.4 Modification of Zeolites	14
2.4.1 Metal Ion-exchange	15
2.4.2 Silylated HZSM-5 Catalysts	16

CHAPTER	PAGE
2.4.3 Dealumination by Steaming and Acid Leaching	17
2.5 Catalytic Shaping	20
2.5.1 Bound Zeolite Forms	20
2.5.2 Peptization	23
III EXPERIMENTAL	26
3.1 Materials and Equipment	26
3.1.1 Feedstocks	26
3.1.2 Gases	26
3.1.3 Chemical	26
3.1.4 Equipment	27
3.3 Methodology	27
3.3.1 Catalyst Preparation	27
3.3.2 Modified Catalyst Formulation	28
3.3.3 Catalytic Activity Testing	29
3.3.4 Catalyst Characterization	31
IV RESULTS AND DISCUSSION	34
4.1 Catalyst Characterization	34
4.1.1 BET Analysis	34
4.1.2 X-ray Diffraction	36
4.1.3 TPD of Isopropylamine	39
4.1.4 TPR	43
4.1.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)	44
4.1.6 Thermogravimetry Analysis	45
4.1.7 Mechanical Testing	46
4.2 Catalytic Activity Testing	48
4.2.1 Effect of Pre- and Post-acid Leaching of Steaming over HZSM-5	48

CHAPTER	PAGE
4.2.2 Effect of Steaming over Modified HZSM-5	50
4.2.3 Effect of Ga Ion-exchange and Silylation	52
4.3 Catalyst Formulation Activity Testing	54
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	61
5.1 Conclusions	61
5.2 Recommendations	61
REFERENCES	62
APPENDICES	68
Appendix A Calculation Feed Flowrate for Steaming and Activity Testing	68
Appendix B Mass Balance Calculation of the CLD/Ga/Ac/ZP5 Catalyst	70
Appendix C The Gallium Contents Before and After Activity Testing	76
CURRICULUM VITAE	77

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Global demand of benzene, toluene, xylene and <i>p</i> -xylene (million tons)	3
2.2 Acid and base systems	13
3.1 Shimadzu 17A-GC column oven temperature programmed	29
3.2 Agilent Model 6890N-GC column oven temperature programmed	30
4.1 BET surface area, pore volume, diameter, micropore and mesopore volume of gamma-Al ₂ O ₃ , the modified and extruded HZSM-5 catalysts	35
4.2 Brønsted acidity of the modified HZSM-5 catalysts prepared by steaming, acid leaching, Ga ion-exchange, and silylation from TPD-IPA	40
4.3 Acidity of the modified HZSM-5 catalysts prepared by steaming, acid leaching, Ga ion-exchange, and silylation from TPD-IPA	46
4.4 Radial crushing strength of pseudoboehmite preparing 3 vol% acetic acid concentration with varied calcination temperature	47
4.5 Physical and mechanical properties of extruded HZSM-5 catalysts	47
4.6 Physical and mechanical properties of commercial extruded catalysts	47
4.7 Product selectivity and conversion of <i>n</i> -pentane over unmodified HZSM-5, Ac/HZSM-5, ZT500, and Ac/ZT500 catalysts (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, WHSV = 5 h ⁻¹ , and TOS = 440 min)	49

TABLE	PAGE
4.8 The amount of coke on the HZSM-5, Ac/HZSM-5, ZT500, and Ac/ZT500 catalysts after TOS = 440 min	50
4.9 Product selectivity and conversion of <i>n</i> -pentane over modified HZSM-5 catalysts by silylation, Ga ion-exchange, and dealumination (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, WHSV = 5 h ⁻¹ , and TOS = 440 min)	52
4.10 The amount of coke on the unmodified and modified HZSM-5 catalysts after 440 min time on stream (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, and WHSV = 5 h ⁻¹)	53
4.11 Product selectivity and conversion of <i>n</i> -pentane over unmodified HZSM-5, extruded CLD/Ga/Ac/ZP5 and CLD/Ga/Ac/ZP20 catalysts (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, WHSV = 5 h ⁻¹ , and TOS = 440 min)	56
4.12 Mixed xylenes yield with pulse <i>p</i> -xylene 5 µl at 500 °C and 1 atm over pseudoboehmite binder	57
4.13 Product yield of the extruded CLD/Ga/Ac/ZP5 catalyst (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, WHSV = 2 h ⁻¹ , and TOS = 140 and 440 min)	60
A1 Calculation of water flowrate for steaming treatment	68
B1 Volume of product from wet test equipment	71
B2 Product selectivity and conversion of <i>n</i> -pentane over CLD/Ga/Ac/ZP5 catalyst (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, and WHSV = 5 h ⁻¹)	71
A3 The gallium content in fresh and spent CLD/Ga/Ac/ZP5 catalysts by XRF	76

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The isomerization of mixed xylenes.	4
2.2 Schematic of the Cyclar process reaction.	6
2.3 The reactor section in Alpha process.	7
2.4 The MFI framework type.	11
2.5 Pore diameters of zeolites and sizes of reactant molecules.	12
2.6 Examples of a stable and of an unstable colloidal dispersion.	24
2.7 Cycle process of deflocculation.	24
3.1 The extruded CLD/Ga/Ac/ZP5 catalysts.	29
3.2 Schematic of the experiment for aromatization of <i>n</i> -pentane.	30
4.1 Pore size distributions of HZSM-5, gamma- Al ₂ O ₃ , powdery and extruded CLD/Ga/Ac/ZP5 catalysts.	36
4.2 XRD patterns of modified HZSM-5 catalysts at different treatment steps (a) HZSM-5, (b) ZP5, (c) Ga/Ac/ZP5, and (d) CLD/Ga/Ac/ZP5.	37
4.3 XRD patterns of silylation after Ga loading, pre- and post-acid leaching of steaming over modified HZSM-5 catalysts (a) HZSM-5, (b) CLD/Ga/Ac/ZP5, (c) CLD/Ga/Ac/ZP20, (d) CLD/Ga/Ac/ZT350, and (e) CLD/Ga/Ac/ZT500.	38
4.4 XRD patterns of pseudoboehmite at room temperature and 500 °C.	38
4.5 XRD patterns of extruded HZSM-5 catalysts and gamma-Al ₂ O ₃ (a) HZSM-5, (b) extruded CLD/Ga/Ac/ZP5, (c) extruded CLD/Ga/Ac/ZP20, and (d) gamma-Al ₂ O ₃ .	39
4.6 TPD profiles of pre- and post- acid leaching of steaming over modified HZSM-5 catalysts (a) HZSM-5, (b) Ac/ZP5, (c) Ac/ZP20, (d) Ac/ZP40, (e) Ac/ZT350, (f) Ac/ZT500, and (g) Ac/ZT650.	41

FIGURE	PAGE
4.7 TPD profiles of unmodified and modified HZSM-5 catalysts (a) HZSM-5, (b) CLD/Ga/Ac/ZP5, (c) CLD/Ga/Ac/ZP20, (d) CLD/Ga/Ac/ZP40, (e) CLD/Ga/Ac/ZT350, (f) CLD/Ga/Ac/ZT500, and (g) CLD/Ga/Ac/ZT650.	42
4.8 TPD profiles of gamma-Al ₂ O ₃ , modified and extruded HZSM-5 catalysts (a) HZSM-5, (b) extruded CLD/Ga/Ac/ZP5, (c) extruded CLD/Ga/Ac/ZP20, and (d) gamma-Al ₂ O ₃ .	42
4.9 TPR profiles of modified HZSM-5 catalysts (a) Ga/Ac/ZP5, (b) CLD/Ga/Ac/ZP5, (c) Ga/Ac/ZP20, and (d) CLD/Ga/Ac/ZP20.	43
4.10 SEM images of modified and extruded HZSM-5 catalysts (a) HZSM-5 (b) Ga/Ac/ZP5, (c) CLD/Ga/Ac/ZP5, and (d) Extruded CLD/Ga/Ac/ZP5.	44
4.11 Derivative thermogravimetry analysis (DTG) curve of extruded 60HZSM-5 catalyst and gamma-Al ₂ O ₃ .	45
4.12 Effect of pre- and post-acid leaching of steaming (500 °C and partial pressure of steaming of 26.75 kPa) over HZSM-5 catalysts for the <i>n</i> -pentane conversion, aromatic and <i>p</i> -xylene selectivity. (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, WHSV = 5 h ⁻¹ , and TOS = 440 min)	48
4.13 Temperature programmed oxidation (TPO) profiles of spent catalysts after 440 min time on stream. (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, and WHSV = 5 h ⁻¹)	51
4.14 Effect of steaming condition over modified HZSM-5 catalysts on the <i>n</i> -pentane conversion, aromatic selectivity, and <i>p</i> -xylene selectivity in xylenes. (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, WHSV = 5 h ⁻¹ , and TOS = 440 min)	51

FIGURE	PAGE
4.15 Stability on conversion of <i>n</i> -pentane over modified (dealumination, Ga ion-exchange, and silylation) HZSM-5 catalysts. (Reaction conditions: 500 °C, 1 atm, and WHSV = 5 h ⁻¹)	53
4.16 Conversion of <i>n</i> -pentane over extruded 80HZSM-5 and 60HZSM-5 catalysts. (Reaction conditions: 500 °C, 1 atm, and WHSV = 5 h ⁻¹)	54
4.17 Stability on conversion of <i>n</i> -pentane over powdery and extruded CLD/Ga/Ac/ZP5 catalysts. (Reaction conditions: 500 °C, 1 atm, and WHSV = 5 h ⁻¹)	55
4.18 Chromatogram of pulse <i>p</i> -xylene 5 µl at 500 °C and 1 atm over (a) Pseudoboehmite and (b) Silylated pseudoboehmite.	56
4.19 Conversion of <i>n</i> -pentane, aromatic yield, xylenes yields, and <i>p</i> -xylene selectivity in xylenes of extruded HZSM-5 catalysts. (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, WHSV = 5 h ⁻¹ , and TOS = 440 min)	57
4.20 Temperature programmed oxidation (TPO) profiles of spent CLD/Ga/Ac/ZP5 and CLD/Ga/Ac/ZP20 catalysts in powder and extrudates forms after 440 min time on stream. (Reaction condition: 500 °C, 1 atm, and WHSV = 5 h ⁻¹)	58
4.21 Light naphtha conversion, aromatic selectivity, <i>p</i> -xylene selectivity in xylenes, and light hydrocarbons yield over extruded CLD/Ga/Ac/ZP5 catalyst. (Reaction conditions: 500 °C, 1 atm, and WHSV = 2 h ⁻¹)	59