

การแตกโมเลกุลของนอร์มัลออกเทน  
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Y



นางสาวพนิดา จิรัฏฐิติกาถ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดำเนินการตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-639-111-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

22 พ.ค. 2545

i 18016789

**CATALYTIC CRACKING OF n-OCTANE OVER  
Y-TYPE ZEOLITE CATALYST**



**Miss Phanidar Jiratthitikan**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Graduate School**

**Chulalongkorn University**

**Academic Year 1997**

**ISBN 974-639-111-9**

Thesis Title           Catalytic Cracking Of n-Octane over Y-Type  
                                  Zeolite Catalyst  
By                       Miss Phanidar Jiratthitikan  
Department            Chemical Engineering  
Thesis Advisor         Suphot Phatanasri, Dr. Eng.  
Thesis Co-advisor     Professor Piyasan Prasertthdam, Dr. Ing.

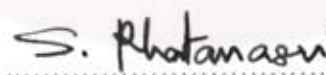
---

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


.....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 Prasertthdam, Dr. Ing.)

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

## C817114 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: n-OCTANE/ CATALYTIC CRACKING/ Y-TYPE ZEOLITE

PHANIDAR JIRATTHITIKAN : CATALYTIC CRACKING OF n-OCTANE OVER

Y-TYPE ZEOLITE CATALYST. THESIS ADVISOR : SUPHOT PHATANASRI,

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

149 pp. ISBN 974-639-111-9.

Y-type zeolites having the faujasite structure were synthesized in different forms, namely, NaY, NH<sub>4</sub>Y, and HY. The preparation parameters studied significantly affected the acquisition of high degree of crystallization of monophasic Y-type zeolites. The optimum preparation conditions were H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> mole ratio of 46.25 ; pH of gel mixture of 13.7 ; gel preheat temperature of 60 °C; aging time at room temperature of 16 h; and crystallization conditions of 95 °C for 48 h. HY catalyst was found to obtain more strong acid site than did NH<sub>4</sub>Y and NaY, and HY was the most active form for n-octane cracking. The maximum yield per pass (YPP) of the desired products was obtained on HY catalyst at 450 °C, 2000 h<sup>-1</sup>, 30 min on stream. The self-prepared HY catalyst exhibited the comparable catalytic performance with that of the corresponding commercial one.

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา..... 2540.....

ลายมือชื่อนิสิต..... พ.ศ. ๒๕๓๓ วิชา วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

พินิตา จิรัฐติกาล : การแตกโมเลกุลของนอร์มัลออกเทนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Y (CATALYTIC CRACKING OF n-OCTANE OVER Y-TYPE ZEOLITE CATALYST) อ.ที่ปรึกษา : ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 149 หน้า. ISBN 974-639-111-9.

ในการศึกษานี้ได้ทำการเตรียมซีโอไลต์ชนิด Y (Y-type zeolite) ที่มีโครงสร้างแบบฟาวจาไซต์ (Faujasite) ในรูปแบบที่แตกต่างกัน เช่น NaY, NH<sub>4</sub>Y, HY จากการศึกษาถึงตัวแปรที่ใช้ในการเตรียม ซึ่งมีอิทธิพลต่อความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกสูงของ Y-type zeolite เงื่อนไขการเตรียมที่เหมาะสมที่สุด คือ อัตราส่วน H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 46.25 โดยโมล; ค่า pH ของของผสมเจล (gel mixture) 13.7; อุณหภูมิการให้ความร้อนแก่เจล (gel preheat temperature) 60 องศาเซลเซียส; เวลารบ (aging time) ที่อุณหภูมิห้อง 16 ชั่วโมง; และตกผลึกที่อุณหภูมิ (crystallization temperature) 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา (crystallization time) 48 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HY มีความแรงของกรดมากกว่าของ NH<sub>4</sub>Y และ NaY และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HY เป็นรูปแบบที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลนอร์มัลออกเทนที่ดีที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยา HY จะให้ค่า YPP (yield per pass) สูงสุดที่สภาวะ 450 องศาเซลเซียส, ค่าความเร็วเชิงสเปซ 2,000 ต่อชั่วโมง, เป็นเวลา 30 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา HY ที่เตรียมขึ้นมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเทียบเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยา HY ที่ใช้ในอุตสาหกรรม

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... วิศวกรรมเคมี .....  
สาขาวิชา ..... วิศวกรรมเคมี .....  
ปีการศึกษา ..... 2540 .....

ลายมือชื่อผู้ผลิต ..... พ.ศ. พินิตา จิรัฐติกาล .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... a y

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude and deep appreciation to her advisor, Dr. Suphot Phatanasri and Professor Dr. Piyasan Prasertdam, for their continuous guidance, supervisions and helpful suggestions throughout this study. In addition, she is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon and Assistant Professor Dr. Tharathon Mongkhonsi for serving as chairman and member of thesis committee, respectively, whose comments have been especially helpful.

Sincere thanks is made to Miss Supawadee Chaisawat, Mr. Chairat Pongtongcharoen for their helpful and their willpower.

Furthermore, many thanks go to all the members of Catalysis Research Laboratory led by Professor Piyasan Phasertdam for their assistances.

Finally, the author expresses her most sincere gratitude to her parents, who have always been the source of inspiration and affectionate encouragements.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	iv
ABSTRACT (IN THAI).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER	
I. INTRODUCTION.....	1
II. LITERATURE REVIEWS.....	5
III. THEORY.....	15
3.1 History of Zeolites.....	15
3.1.1 Early history.....	15
3.1.2 Industrial history.....	17
3.2 Structural of Zeolite.....	18
3.2.1 Small pore zeolites.....	22
3.2.2 Medium pore zeolites.....	22
3.2.3 Large pore zeolites.....	22
3.3 X and Y Zeolite Structures.....	24
3.4 Zeolites as Catalysts.....	27
3.4.1 Potential versatility of zeolites as catalysts....	27
3.5 Zeolite Active Sites.....	31
3.5.1 Acid sites.....	31
3.5.2 Generation of acid centers.....	32
3.5.3 Basic sites.....	35
3.6 Shape-Selectivity Catalysis.....	36
3.7 Catalytic Cracking.....	39
3.8 Mechanism of Cracking Processes.....	41

CHAPTER	PAGE
3.8.1 Thermal Cracking .....	41
3.8.2 Catalytic Cracking .....	43
IV. EXPERIMENTS .....	53
4.1 Preparation of NaY-Type Zeolite .....	53
4.1.1 Preparation of uniform slurry .....	55
4.1.2 Crystallization .....	55
4.2 Ammonium Ion-exchange of NaY-Type Zeolite .....	56
4.3 Proton-Type Y (HY) .....	56
4.4 Catalytic Cracking Reaction of n-Octane.....	57
4.4.1 Chemical and reagent .....	57
4.4.2 Instruments and apparatus .....	57
4.5 Reaction Method .....	59
4.6 Characterization of Catalysts .....	60
4.6.1 BET surface area measurement .....	60
4.6.2 X-ray diffraction patterns .....	62
4.6.3 Morphology .....	62
4.6.4 Acidity measurement .....	62
V. RESULTS AND DISCUSSION .....	64
5.1 X-Ray Diffraction Patterns (XRD).....	64
5.1.1 Effect of H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> ratio on NaY-type zeolite synthesis.....	64
5.1.2 Effect of pH value on NaY-type zeolite synthesis	69
5.1.3 Effect of crystallization temperature of NaY-type zeolite synthesis.....	83
5.1.4 Comparison of XRD patterns of prepared catalyst with those of commercial catalyst.....	91



CHAPTER	PAGE
5.2 Specific Surface Area.....	91
5.3 Morphology.....	93
5.4 Acidity.....	93
5.5 Catalytic Cracking Reaction of n-Octane Hydrocarbon	98
5.5.1 Effect of GHSV on n-octane cracking.....	98
5.5.2 Effect of reaction temperature on n-octane cracking .....	102
5.5.3 Effect of time on stream on n-octane cracking	105
5.5.4 Comparison of the catalytic performances of different types of Y-zeolite.....	105
5.5.5 Prolonged operation of n-octane cracking on HY catalyst.....	114
5.5.6 Regeneration of HY catalyst.....	114
VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS .....	120
REFERENCES .....	122
APPENDIX :	
A. SAMPLE OF CALCULATIONS.....	126
A-1 Calculation of the Crystallization Degree of NaY-Type Zeolite .....	126
A-2 Calculation of H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> Ratio by Mole in the First Step of NaY-Type Zeolite Preparation .....	128
A-3 NH <sub>3</sub> Temperature Programmed Desorption Calculation.....	129
A-4 Calculation of Reaction Flow Rate .....	130
A-5 Calibration Curves.....	131
B. OCTANE NUMBER OF HYDROCARBONS.....	148
VITA .....	149

## LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
3.1 Zeolites and their secondary building units .....	21
3.2 Correlation between zeolite properties and catalytic fuctionality	28
3.3 Kinetic diameters of various molecules based on the Lennard-Jones relationship.....	37
3.4 Shape of the pore mouth opening of known zeolite structures	40
4.1 Regents used for the preparation of NaY-type zeolite .....	53
4.2 Operating conditions for gas chomatograph .....	58
5.1 BET surface areas of the catalysts.....	93
5.2 The thermal cracking effect on catalytic cracking of n-octane...	105
A-1 The intensity of selected peaks.....	127
B-1 Octane number of hydrocarbons.....	148

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 $\text{SiO}_4$ or $\text{AlO}_4$ tetrahedra .....	19
3.2 Secondary building units (SBU's) found in the zeolite structures	20
3.3 Typical zeolite pore geometries .....	20
3.4 Small pore zeolites .....	23
3.5 ZSM-5 and ZSM-11 chanel system .....	23
3.6 Large pore zeolites .....	24
3.7 Sodalite cage structure .....	25
3.8 Perspective views of the faujasite structure .....	26
3.9 Diagram of the surface of a zeolite framework .....	33
3.10 Water molecules coordinate to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yeilding Bronsted acidity .....	33
3.11 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site .....	34
3.12 Steam dealumination process in zeolite .....	35
3.13 The enhancement of acid strength of OH group by their interaction with dislodged aluminum species .....	35
3.14 Diagram depicting the three type of selectivity .....	36
3.15 Correlation between pore size(s) of various zeolite and kinetic diameter of some molecules.....	38
3.16 Representation of alkylcarbenium and carbonium ions .....	44
3.17 Cracking of a normal-paraffin by the classical carbonium ion mechanism of Greenfelder, Voge, Good, and Thomas.....	46
3.18 Cracking of a normal-paraffin by the non-classical carbonium ion mechanism.....	48
3.19 Three dimensional representation of the protonated dialkylcyclopropane intermediate .....	50
3.20 Relocation of electrons during cracking .....	50

FIGURE	PAGE
3.21 Mechanism of n-hexane cracking via a pentacoordinated carbonium ion as intermediate .....	51
4.1 Preparation procedure of NaY-zeolite catalyst .....	54
4.2 A set of apparatus used for preparation of ammonium ion-exchange on catalyst.....	57
4.3 Schematic diagram of the reaction apparatus for the catalytic cracking of n-octane .....	61
4.4 Temperature program for the NH <sub>3</sub> - TPD measurement .....	63
5.1 The degree of crystallization of prepared catalysts with different H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> ratios by mole .....	65
5.2 The XRD patterns of prepared zeolite catalysts with different H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> ratio by mole .....	66
5.3 The degree of crystallization of prepared catalysts at different pH values for various crystallization times .....	70
5.4 The XRD patterns of prepared catalysts at pH 14 for various crystallization times .....	71
5.5 The XRD patterns of prepared catalysts at pH 13.7 for various crystallization times .....	73
5.6 The XRD patterns of prepared catalysts at pH 13.5 for various crystallization times .....	75
5.7 The XRD patterns of prepared catalysts at pH 13 for various crystallization times .....	77
5.8 The XRD patterns of prepared catalysts at pH 12 for various crystallization times .....	79
5.9 The XRD patterns of prepared catalysts at pH 11 for various crystallization times .....	81
5.10 The degree of crystallization of prepared catalysts at different crystallization temperatures for various crystallization times.....	84

FIGURE	PAGE
5.11 The XRD patterns of prepared catalysts at crystallization temperature of 85 °C for various crystallization times .....	85
5.12 The XRD patterns of prepared catalysts at crystallization temperature of 95 °C for various crystallization times .....	87
5.13 The XRD patterns of prepared catalysts at crystallization temperature of 105 °C for various crystallization times .....	89
5.14 The comparison of XRD pattern of synthesized NaY-type zeolite with those of commercial available NaY-type zeolite "JRC-Z-Y" .....	92
5.15 The XRD patterns of the catalysts .....	94
5.16 SEM photographs of the catalysts .....	95
5.17 TPD profiles of desorbed NH <sub>3</sub> from the catalysts .....	97
5.18 Catalytic cracking of n-octane on HY zeolite catalyst at various space velocities.....	99
5.19 The GHSV effect on YPP yield of n-octane cracking on HY zeolite catalyst .....	100
5.20 Catalytic cracking of n-octane on HY zeolite catalyst at various reaction temperatures .....	103
5.21 The reaction temperature effect on YPP yield of n-Octane cracking on HY zeolite catalyst .....	104
5.22 Catalytic cracking of n-octane on HY zeolite catalyst at various time on steams .....	106
5.23 The time on steam effect on YPP yield of n-octane cracking on HY zeolite catalyst .....	107
5.24 The product distribution of n-octane cracking on NaY catalyst.....	108
5.25 The product distribution of n-octane cracking on NH <sub>4</sub> Y catalyst.....	109

FIGURE	PAGE
5.26 The product distribution of n-octane cracking on HY catalyst.....	110
5.27 The product distribution of n-octane cracking on H-JRC-Z-Y catalyst.....	111
5.28 The conversion of n-octane cracking on the various types of catalyst.....	112
5.29 The YPP yield of n-octane cracking on the various types of catalyst.....	113
5.30 Prolong operation of n-octane cracking on HY zeolite catalyst .....	115
5.31 The regeneration of used HY zeolite catalyst .....	116
5.32 The regeneration of used H-JRC-Z-Y zeolite catalyst.....	117
5.33 The XRD patterns of regenerated HY catalysts.....	119
A-3 Plot of weight loss and temperature versus time .....	129
A-5.1 Calibration curve of n-octane.....	131
A-5.2 Calibration curve of benzene.....	132
A-5.3 Calibration curve of toluene.....	133
A-5.4 Calibration curve of ethylbenzene.....	134
A-5.5 Calibration curve of m-xylene.....	135
A-5.6 Calibration curve of o-xylene.....	136
A-5.7 Calibration curve of p-xylene.....	137
A-5.8 Calibration curve of methane.....	138
A-5.9 Calibration curve of ethane.....	139
A-5.10 Calibration curve of ethylene.....	140
A-5.11 Calibration curve of propane.....	141
A-5.12 Calibration curve of propylene.....	142
A-5.13 Calibration curve of butane.....	143
A-5.14 Calibration curve of butene.....	144
A-5.15 Calibration curve of pentane.....	145

FIGURE

PAGE

A-5.16 Calibration curve of isobutane..... 146

A-5.17 Calibration curve of isopentane..... 147



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย