การสังเคราะห์ซีโอไลต์เบต้าโดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งและสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



นางสาวศิริพร ไพศาลสิงห์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547 ISBN 974-17-6631-9 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

6 n.a. 2549

BETA ZEOLITE SYNTHESIS BY DRY GEL CONVERSION AND ITS CATALYTIC PERFORMANCE

Miss Siriporn Paisansing

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6631-9

BETA ZEOLITE SYNTHESIS BY DRY GEL CONVERSION Thesis Title AND ITS CATALYTIC PERFORMANCE Miss Siriporn Paisansing By Chemical Engineering Field of Study Thesis Advisor Suphot Phatanasri, D.Eng. Thesis Co-advisor Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree an enrum...Dean of the Faculty of Engineering (Professor Direk Lavansiri, Ph.D.) THESIS COMMITTEE (Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.) Thesis Advisor (Suphot Phatanasri, D.Eng.) (Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.) (Montree Wongsri, D.Sc.)

Pangawan Karchanar anichkan Member

(Pornsawan Kanchanawanichkun, D.Eng.)

ศิริพร ไพศาลสิงห์: การสังเคราะห์ซีโอไลต์เบต้าโดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งและ สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (BETA ZEOLITE SYNTHESIS BY DRY GEL CONVERSION AND ITS CATALYTIC PERFORMANCE) อ. ที่ปรึกษา: ดร.สุพจน์ พัฒนะศรี, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 82 หน้า.

ISBN: 974-17-6631-9

สังเคราะห์ซีโอไลด์เบต้าที่มีอัตราส่วน SiO₂/Al₂O₃ ตั้งแต่ 30 ถึง 200 โดยวิธีการเปลี่ยน ของเจลแห้ง และตกผลึกภายใน 24 ชั่วโมง และทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของชีโอไลต์ที่เตรียม ขึ้นด้วยเทคนิค XRD, XRF, BET, SEM และ ²⁷Al MAS NMR และทดสอบด้วยปฏิกิริยาการ เปลี่ยนเมธานอล และศึกษาถึงอิทธิพลของปริมาณน้ำ ปริมาณของเจลแห้ง และอัตราส่วน SiO₂/Al₂O₃ ที่มีผลต่อการเกิดซีโอไลต์เบต้า จากผลการศึกษาจะพบว่าตัวแปรที่มีผลมากที่สุดใน การสังเคราะห์ซีโอไลต์เบต้าโดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งคือปริมาณน้ำ และปริมาณของเจลแห้ง ที่อยู่ในเครื่องอัดความดันในระหว่างกระบวนการการตกผลึก ซึ่งปริมาณน้ำที่เหมาะสมคือ 10 มิลลิลิตร และอัตราส่วนของ M_{gel}/M_{water} และอัตราส่วนของ SiO₂/Al₂O₃ ที่เหมาะสมคือ 1.5 และ 100 ตามลำดับ ผลที่ได้จาก XRD จะแสดงให้เห็นว่าปัจจัยที่เหมาะสมเหล่านี้ทำให้ได้ซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งมีความเป็นผลึกสูง สำหรับซีโอไลต์เบต้าที่มีอัตราส่วนของ SiO₂/Al₂O₃ จาก 30 ถึง 100 พบว่าขนาดของอนุภาค พื้นที่ผิว และความเป็นผลึกของซีโอไลต์เบต้าจะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ SiO₂/Al₂O₃ เพิ่มขึ้น และค่าการเปลี่ยนของ เมธานอลของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลึกของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลึกของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลึกของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลึกของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลึกของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลึกของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลึกของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลึกของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลิกของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลิกของซีโอไลต์เบต้าที่สังเคราะห์โดยวิธีการเปลี่ยนของเจลแห้งจะขึ้นกับความเป็นผลิกของซี้นาที่ผลที่เลองหมายนายละหลายนายนายละหลายนายละหนายนายนายละหลายนายนายละหลายนายละหลายนายละหลายนายละหลายนายละหลายละหลายละหลายละหลายละหลายละหลายละห

ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี	ลายมือชื่อนิสิต	BZWS	ไลหตาลลาง เ
สาขาวิชา	.วิศวกรรมเคมี	ลายมือชื่ออาจารย์ที	ที่ปรึกษา	
ปีการศึกษา	2547	ลายมือชื่ออาจารย์ขึ	์ ที่ปรึกษาร่วม	, 2 u y -

V

##4470564621: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORDS: DRY GEL CONVERSION / BETA ZEOLITE / METHANOL CONVERSION

SIRIPORN PAISANSING: BETA ZEOLITE SYNTHESIS BY DRY GEL CONVERSION AND ITS CATALYTIC PERFORMANCE. THESIS ADVISOR: SUPHOT PHATANASRI, D.Eng., THESIS CO-ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing. 82 pp. ISBN 974-17-6631-9

Beta zeolites was synthesized by dry gel conversion with SiO₂/Al₂O₃ ratios of 30-200, and the crystallized products obtained within 24 h. The products obtained were characterized by XRD, XRF, BET, SEM and ²⁷Al MAS NMR spectrometer and methanol conversion as the catalytic test reaction. The effect of water content in the autoclave, dry gel mass and silica to alumina ratios on the formation of beta zeolite has been investigated. The results suggest that the most critical parameters of the dry gel synthesis of beta zeolite are the water content and dry gel mass in the autoclave during the crystallization process. The optimum the water content was 10 ml, the optimum M_{gel} / M_{water} ratio was 1.5 and the optimum SiO₂/Al₂O₃ ratios was 100. The XRD patterns are shown that highly crystalline beta zeolite by dry gel conversion was obtained with these conditions. For pure beta zeolite was obtained with SiO₂/Al₂O₃ ratio from 30 to 100. The particle size, the BET surface area and the crystallinity of beta zeolites increased with increasing SiO₂/Al₂O₃ ratio. The methanol conversion of beta zeolite synthesized by dry gel conversion depend on the crystallinity of beta zeolites.

Department.....Chemical Engineering...
Field of study...Chemical Engineering...
Academic year......2004.....

Student's signature. Sir pern Advisor's signature. Ly Advisor's signature.

Co-Advisor's signature....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude to her advisor, Dr. Suphot Phatanasri, for his invaluable guidance, useful discussions, and warm encouragement throughout this study. She wishes to give her gratitude to Professor Dr. Piyasan Praserthdam, the thesis co-advisor, for his kind guidance and encouragement. In addition, the author would also grateful to Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, as the chairman and Dr. Montree Wongsri, and Dr. Pornsawan Kanchanawanichkun as the member of the thesis committee.

Most of all, the author would like to express her highest gratitude to her parents who always pay attention to her all the times for suggestions and have provided her support and encouragement. The most success of graduation is devoted to her parents.

Finally, the author wishes to thank the members of the Center of Excellence on Catalysis Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, faculty of Engineering, Chulalongkorn University for their assistance especially Dr. Okorn Mekasuwandumrong and Miss Porntip Paisansing.

CONTENTS

	page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 The objective of this work	2
1.2 The scopes of this study	2
II LITERATER REVIEWS	4
III THEORY	13
3.1 Structure of Zeolite	13
3.2 Category of Zeolite	17
3.3 Zeolite Active sites	23
3.3.1 Acid sites	23
3.3.2 Generation of Acid Centers	24
3.3.3 Basic sites	27
3.4 Shape Selective	28
3.5 Zeolite Synthesis.	29
3.6 Beta zeolite	31
3.7 Methanol conversion	32
IV EXPERIMENTS	35
4.1 Catalyst preparation	35
4.1.1 Chemicals	35
4.1.2 Reagents	36
4.1.3 Preparation of Dry Gel Powder	38
4.1.4 Crystallization	39
4.1.5 First calcinations.	40

	ix
	Page
CHAPTER	
APPENDICES	74
Appendix A-1 Calculations for beta zeolite preparation	75
Appendix A-2 Calculation of percent crystallinity	76
Appendix A-3 Calculation of the specific surface area	76
Appendix A-4 Calculation of reaction flow rate	78
Appendix A-5 Calculation of conversion and hydrocarbon distribution of	
methanol conversion reaction	79
VITA	82

LIST OF TABLES

		page
Tab	ole	
3.1	Zeolites and their secondary building units	16
3.2	Structural characteristics of selected zeolites	18
4.1	The chemicals used in the catalyst preparation	35
4.2	Reagents used for the preparation of as-synthesized beta zeolite for the	
	study effect of the water content in the reaction system	36
4.3	Reagents used for the preparation of as-synthesized beta zeolite for the	
4.4	study effect of the dry gel mass	37
	study effect of silica to alumina ratios	37
4.5	Operating condition of gas chromatograph (GOW-MAC)	42
4.6	Operating condition for gas chromatograph	44
5.1	Chemical composition of beta zeolites	54
5.2	The physical properties of beta zeolites	55

LIST OF FIGURES

		page
Figu	re	
3.1	TO ₄ tetrahedra (T=Si or Al)	14
3.2	Secondary building units (SBU's) found in zeolite structures	15
3.3	Structure of ZSM-5	19
3.4	Structure of Faujasite	20
3.5	Structure of Beta zeolite	20
3.6	Structure of zeolite ZSM-12	21
3.7	Structure of Mordenite	22
3.8	Framework structure of MCM-22	23
3.9	Diagram of the surface of a zeolite framework	25
3.10	Water moleclues co-ordinated to polyvalent cation are dissiciated by heat	
	treatment yielding Brønsted acidity	26
3.11	Lewis acid site developed by dehydroxylation of Brønsted acid site	26
3.12	Steam dealumination process in zeolite	27
3.13	The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction	
	with dislodged aluminum species	28
3.14	Diagram depicting the three type of selectivity	29
3.15	Scheme of MTG process	33
4.1	Experimental apparatus for the dry gel conversion	28
4.2	Preparation procedure of beta zeolite by dry gel conversion	39
4.3	Schematic diagram of the reaction apparatus for reaction	46
5.1	XRD patterns of commercial beta zeolite	50
5.2	XRD patterns of beta zeolite synthesized by dry gel conversion with difference amounts of water as source of steam	50
5.3	XRD patterns of beta zeolite synthesized by dry gel conversion with difference $M_{\text{gel}}/M_{\text{water}}$ mass ratios	51
5.4	XRD patterns of beta zeolite synthesized by dry gel conversion with difference SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratios	53
5.5	Relationship between percent crystallinity and SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of beta zeolite synthesized by dry gel conversion	53
5.6	Scanning electron micrographs of beta zeolite synthesized by dry gel conversion with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 29	56

		xii page
Figur	re	
5.7	Scanning electron micrographs of beta zeolite synthesized by dry gel conversion with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 53	56
5.8	Scanning electron micrographs of beta zeolite synthesized by dry gel conversion with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 92	57
5.9	Scanning electron micrographs of beta zeolite synthesized by dry gel conversion with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 160	57
5.10	²⁷ Al MAS NMR spectra of H-zeolite beta synthesized by dry gel	
	conversion with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 29	58
5.11	²⁷ Al MAS NMR spectra of H- beta zeolite synthesized by dry gel	
	conversion with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 53	59
5.12	²⁷ Al MAS NMR spectra of H- beta zeolite synthesized by dry gel	
	conversion with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 92	59
5.13	²⁷ Al MAS NMR spectra of H- beta zeolite synthesized by dry gel	
	conversion with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 160	60
5.14	Methanol conversion time on stream on conversion of beta zeolite	
	synthesized by dry gel conversion with difference $\mathrm{SiO_2/Al_2O_3}$ ratios	64
5.15	Selectivity of product distribution as a function of stream of beta zeolite	
	with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 29	65
5.16	Selectivity of product distribution as a function of stream of beta zeolite	
	with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 53	66
5.17	Selectivity of product distribution as a function of stream of beta zeolite	
	with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 92	67
5.18	Selectivity of product distribution as a function of stream of beta zeolite	
	with SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of 160	68