

การสังเคราะห์ควมึนจากเบนซีนและไอโซไพรพานอลบนซีไอไลต์ปีตา

นาย สมชาย พานิชสาส์น



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จฬาลงกรณมหาวิทาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-071-3

ลิขสิทธิ์ของจฬาลงกรณมหาวิทาลัย

119314449

CUMENE SYNTHESIS FROM BENZENE AND ISOPROPANOL
OVER BETA ZEOLITE

Mr. Somchai Panichsarn

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 2000

ISBN 974-346-071-3


Thesis Title Cumene synthesis from benzene and isopropanol over
beta zeolite
By Mr. Somchai Panichsarn
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Dr. Suphot Phatanasri, Dr. Eng.
Thesis Co-advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Ing.

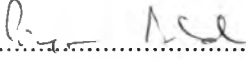
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

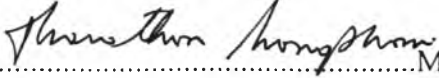

.....Dean of Faculty of Engineering
(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Professor Wiwat Tanthapanichakoon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)


.....Thesis Co-advisor
(Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Ing.)


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

สมชาย พานิชสาส์น : การสังเคราะห์คิวมินจากเบนซีนและไอโซโพรพานอลบนซีโอไลต์
บีตา (CUMENE SYNTHESIS FROM BENZENE AND ISOPROPANOL OVER BETA
ZEOLITE) อ. ที่ปรึกษา : ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศร. ดร. ปิยะสาร
ประเสริฐธรรม, 93 หน้า. ISBN 974-346-071-3.

การสังเคราะห์คิวมินจากเบนซีนและไอโซโพรพานอล ได้ทำการศึกษาโดยใช้ซีโอไลต์บีตา
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของซีโอไลต์บีตาที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิค XRD,
BET, XRF และ FTIR โดยใช้เทคนิคการดูดซับของไพรดีน นอกจากนี้ยังได้ศึกษาถึงอิทธิพลของตัว
แปรต่างๆในการทำปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเร็วเชิงเสปซ ความเสถียรของตัว
เร่งปฏิกิริยา และสัดส่วนของซิลิกาต่ออลูมิเนียม จากการศึกษาพบว่าค่าการเลือกเกิดของคิวมินจะ
มีค่าสูงสุด (79.92%) เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงเสปซ 3000 ต่อชั่วโมง
เป็นเวลา 40 นาที และพบว่าเมื่อสัดส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาสูงขึ้น ค่าการเลือกเกิดของคิวมิน
จะลดลงในขณะที่ค่าการเลือกเกิดของไดไอโซโพรพิลเบนซีนสูงขึ้น นอกจากนี้ยังทำการทดลอง
เปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิดอื่น เช่น ZSM-5 และ Y ซีโอไลต์อีกด้วย ซีโอไลต์บีตาที่เสื่อมสภาพ
สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้เมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้โพร
ไพลีนเป็นตัวเติมหมู่อัลคิลแทนไอโซโพรพานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพเร็วกว่า

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2543.....

ลายมือชื่อนิสิต.....*สมชาย พานิชสาส์น*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*[ลายมือ]*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....*[ลายมือ]*.....

#4170665021: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: BETA ZEOLITE / CUMENE / ISOPROPYLATION

SOMCHAI PANICHSARN : CUMENE SYNTHESIS FROM BENZENE
AND ISOPROPNOL OVER BETA ZEOLITE. THESIS ADVISOR :
SUPHOT PHATANASRI, Dr. Eng, THESIS COADVISOR : PROF.
PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing. 93 pp. ISBN 974-346-071-3.

Cumene synthesis from benzene and isopropanol over Beta zeolite is investigated. The prepared catalysts are characterized by XRD, BET, XRF and pyridine adsorption technique on in-situ FTIR. The influences of different reaction parameters such as reaction temperature, space velocity, stability and Si/Al ratios are also studied. The selectivity to cumene is maximum (79.92%) at 200°C, 3000 h⁻¹ for 40 min on stream. At higher Si/Al ratio, the selectivity to cumene is decreased while diisopropylbenzene is increased. The activity and selectivity of Beta zeolite are compared with other zeolites such as ZSM-5 and Y zeolite. The activity of deactivated Beta zeolite can be restored with the regeneration at 550°C for 1 h. Furthermore, the faster deactivation is obtained when propylene is used as an alkylating agent.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2543.....

ลายมือชื่อนิติต.....^{สอชว} ^{สอชว} ^{สอชว}.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



ACKNOWLEDGEMENT

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 Professor Dr. Wiwat Tanthapanichakoon and Dr. Tharathon Mongkhonsi for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively, whose comments are especially helpful.

Most of all, the author would like to express his highest gratitude to his parents for their inspiration and encouragement during his research.

Special thanks also go to Mr. Sipira Kularbkeaw, Mr. Thana Poonsubswad and his friends who have encouraged and guided him over the years of his study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER	
I. INTRODUCTION.....	1
II. LITERATER REVIEWS.....	5
III. THEORY	
3.1 Zeolite.....	10
3.2 Structure of zeolite.....	11
3.3 Category of zeolite.....	14
3.4 Zeolite active sites.....	20
3.4.1 Acid sites.....	20
3.4.2 Generation of acid centers.....	21
3.4.3 Basic sites.....	25
3.5 Shape selective.....	25
3.6 Beta zeolite.....	27
3.7 The alkyltion mechanism.....	29
IV. EXPERIMENTS	
4.1 Preparation of Na, NH ₃ and H-Beta Zeolite.....	31
4.1.1 Gel composition and reagents.....	31
4.1.2 Crystalization.....	33
4.1.3 First calcination.....	33
4.1.4 Ammonium ion exchange.....	33
4.1.5 Second calcinations.....	34
4.2 Alkyltion of benzene with isopropanol.....	34
4.2.1 Chemical reagents.....	34
4.2.2 Instruments and apparatus.....	34

4.2.3	Reaction method.....	35
4.3	Characterization of the catalyst.....	37
4.3.1	X-ray diffraction patterns.....	37
4.3.2	BET surface area measurement.....	38
4.3.3	Morphology.....	38
4.3.4	Chemical analysis.....	38
4.3.5	Acidity measurement.....	38
4.3.6	Temperature programmed oxidation.....	40
V. RESULTS AND DISCUSSION		
5.1	Characterization of the catalyst.....	43
5.1.1	X-ray diffraction of the catalysts.....	43
5.1.2	BET surface area.....	43
5.1.3	Chemical composition.....	47
5.1.4	Morphology.....	47
5.1.5	Acidity.....	50
5.2	Catalytic Reaction.....	58
5.2.1	The effect of temperature on the alkylation of benzene with isopropanol.....	58
5.2.2	The effect of GHSV on the alkylation of benzene with isopropanol.....	61
5.2.3	The effect of time-on-stream on the alkylation of benzene with isopropanol.....	61
5.2.4	The effect of form of catalyst on the alkylation of benzene with isopropanol.....	65
5.2.5	The effect of Si/Al ratios on the alkylation of benzene with isopropanol.....	65
5.2.6	Comparison of catalysts.....	71
5.2.7	Regeneration.....	73
5.2.8	The effect of alkylating agent.....	73
VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....		
		77

REFERENCES.....	78
APPENDICES.....	81
A. Sample of calculations.....	82
B. Calibration curve.....	86
C. Correction factor.....	87
D. Data of experiment.....	88
VITA.....	93

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Cumene process.....	3
3.1 Zeolite and their secondary building units.....	13
3.2 Strutral characteristics of selected zeolites.....	16
4.1 Reagent used for the preparation of Na-Beta zeolite.....	32
4.2 Operating condition for gas chromatograph.....	35
4.3 Operating condition of gas chromatograph (SHIMADZU 8 AIT).....	40
5.1 BET surface areas of the catalysts.....	46
5.2 Si/Al content in catalyst.....	47

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 TO ₄ tetrahedral.....	11
3.2 Secondary building unit in zeolite structures.....	14
3.3 Structure of ZSM-5.....	17
3.4 Structure of faujasite.....	18
3.5 Structure of Beta zeolite.....	18
3.6 Structure of ZSM-12.....	19
3.7 Structure of mordenite.....	19
3.8 Framework structure of MCM-22.....	20
3.9 Diagram of the surface of a zeolite framework.....	22
3.10 Water molecules co-ordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Brønsted acidity.....	23
3.11 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Brønsted acid site.....	24
3.12 Steam dealumination process in zeolite.....	24
3.13 The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species.....	25
3.14 Diagram depicting the three type of selectivity.....	26
3.15 Cross of the linear channels of the tetragonal and monoclinic polymorphs of zeolite.....	28
3.16 Pore opening of the sinusoidal and straight channels of the tetragonal and monoclinic analogs of Beta zeolite.....	28
3.17 Reaction scheme of alkylation of benzene with isopropanol.....	30
4.1 Preparation procedure of Beta zeolite.....	32
4.2 Schematic diagram of the reaction apparatus.....	37
4.3 Flow diagram of instrument used for pyridine adsorption experiment.....	39
4.4 Flow diagram of temperature programmed oxidation system.....	41
5.1 X-ray diffraction pattern of Beta zeolite.....	44
5.2 SEM photographs of catalysts.....	47
5.3 FTIR spectra of pyridine absorbed on H-Beta (Si/Al = 26).....	51

5.4	FTIR spectra of pyridine absorbed on H-Beta (Si/Al = 41).....	52
5.5	FTIR spectra of pyridine absorbed on H-Beta (Si/Al = 70).....	53
5.6	The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis and Brønsted acid site and the amount of pyridine from Lewis and Brønsted acid site on H-Beta zeolite (Si/Al = 26).....	54
5.7	The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis and Brønsted acid site and the amount of pyridine from Lewis and Brønsted acid site on H-Beta zeolite (Si/Al = 41).....	55
5.8	The percentage of the band height of pyridine adsorbed on Lewis and Brønsted acid site and the amount of pyridine from Lewis and Brønsted acid site on H-Beta zeolite (Si/Al = 70).....	56
5.9	Temperature programmed oxidation of H-Beta with Si/Al ratio 26, 41 and 70.....	57
5.10	Effect of temperature on conversion and selectivity.....	59
5.11	Effect of temperature on product distribution.....	60
5.12	Effect of GHSV on conversion and selectivity.....	62
5.13	Effect of GHSV on product distribution.....	63
5.14	Effect of time-on-stream on conversion and selectivity.....	64
5.15	Effect of form of catalysts on conversion and selectivity.....	66
5.16	Effect of form of catalysts on product distribution.....	67
5.17	Effect of Si/Al ratio of catalysts on conversion and selectivity.....	68
5.18	Effect of form of catalysts on product distribution.....	69
5.19	Conversion and selectivity with Si/Al ratios of 26,41,and 70 at different time-on-stream.....	70
5.20	Comparison of catalysts.....	72
5.21	Effect of regenerated H-Beta on conversion and selectivity.....	74
5.22	Effect of regenerated H-Beta on product distribution.....	75
5.23	Effect of alkylating agent.....	76