การเปลี่ยนเมทานอลให้เป็นแก๊สโซลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเคท

นายธงชัย เมธนาวิน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2527

ISBN 974-563-091-8

THE CONVERSION OF METHANOL TO GASOLINE OVER VANADOSILICATE CATALYSTS

Mr. Dhongchai Medhanavyn

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1984

Thesis Title The Conversion of Methanol to Gasoline over Vanadosilicate Catalysts

By Mr. Dhongchai Medhanavyn

Department Chemical Engineering

Thesis Advisor Assist. Prof. Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

Prof. Tomoyuki Inui, Dr.Eng.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfilment of the requirements for the Master's degree.

S. Bunnag
.....Dean of Graduate School

(Assoc. Prof. Supadit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

Woraphat Arthay
...Chairman

(Assist. Prof. Woraphat Arthayukti, Dr.Ing.)

Tomoyuki Inui
.....Member

(Prof. Tomoyuki Inui, Dr.Eng.)

Piyasan Praserthdam
.....Member

(Assist. Prof. Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

Wiwut Tanthapanichakoon
.....Member

(Assoc. Prof. Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

.....Member

(Dr. Ura Pancharoen)

Phichitkul
.....Member

(Dr. Charunya Phichitkul)

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การเปลี่ยนเมทานอลให้เป็นแก๊สโซลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเคท

ชื่อนิสิต นายธงชัย เมธนาวิน

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ศาสตราจารย์ ดร. โทโมยูกิ อินูอิ

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2526

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเคท เพื่อใช้ในการเปลี่ยนเมทานอลให้เป็นแก๊สโซลีนที่ความดัน 1 บรรยากาศ ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเคทที่อัตราส่วนทางประจุของซิลิคอนต่อวานาเดียมต่างๆ คือ อินฟินิตี้, 3,200, 1,600, 400, 90 และ 40 ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ได้ถูกทำการทดสอบเพื่อหาสภาวะการทำงานที่เหมาะสม โดยการแปรเปลี่ยนค่าของตัวแปรต่างๆ เช่น ความเร็วเชิงสเปซ (ระหว่าง 500 ถึง 8,000 ต่อ ชั่วโมง) อุณหภูมิของปฏิกิริยา (ระหว่าง 260 ถึง 420 องศาเซลเซียส) และความเข้มข้นของเมทานอล (ระหว่าง 5 ถึง 100 เปอร์เซ็นต์) นอกจากนี้ได้ทำการตรวจวัดหาความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติทางกายภาพกับพฤติกรรมทางความเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์เหล่านี้ จากผลการทดสอบและการตรวจวัดพบว่า ในอัตราส่วนทางประจุที่เหมาะสมระหว่างซิลิคอนต่อวานาเดียม ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเคท จะมีคุณภาพในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นแก๊สโซลีนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

Thesis Title The Conversion of Methanol to Gasoline over Vanadosilicate Catalysts

Name Mr. Dhongchai Medhanavyn

Thesis Advisor Assistant Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

Thesis Co-advisor Professor Tomoyuki Inui, Dr.Eng.

Department Chemical Engineering

Academic Year 1983

ABSTRACT

The purpose of this study was to determine a preparation method of vanadosilicate catalysts which could be used for a Methanol to Gasoline (MTG) Conversion process at atmospheric pressure. For this purpose, vanadosilicate catalysts which had Si/V charged ratios of ∞ 3200, 1600, 400, 90 and 40 were prepared.

These catalysts were tested to determine the optimum condition for activity and selectivity i.) the gasoline fraction range of C_5 to C_{11} by vavying the following operating parameters: Space Velocity (SV) (from 500 to 8,000 h^{-1}), reaction temperature (from 260 to 420°C), MeOH concentration (from 5 to 100%). Relation between physical properties and the catalytic performance of these synthetic catalysts was examined. The results showed that in the suitable range of 3200 to 400, Si/V charged ratio, vanadosilicate catalysts have higher activity and selectivity for MTG than ZSM-5 catalyst.

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his sincere gratitude to Assist. Prof Piyasan Praserthdam and Prof. Tomoyoki Inui for their valuable guidance and encouragement to complete this study. He is also deeply grateful to Prof. Ryozo Toei, Prof. Yoshinobu Takegami and Assoc. Prof. Wiwut Tanthapanichakoon for their initiative guidance and helpful into Graduate Research Student Course at the Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, during the peroid of this study.

The author wishes to express his sincere gratitude to Ministry of Education of Japan (MONBUSHO) and Div. of Fuel Control, Ministry of Commerce of Thailand for their scholaships. He would like to thank Dr. T. Inoue, Mr. Toshiro Otowa (his tutor), Mr. Takanori Miyake, Mr. Koichi Fukuda, Mr. ... Sakamoto, and Miss T. Ukawa for their help and cooperation to this work.

Finally, the author would like to thank his parents, Mr. Nakorn Medhanavyn and Mrs. Yawamalaya Medhanavyn for their encouragement. He is also grateful to his lover, Miss Kannikar Sungcharoen for her valuable helpful and understanding.

Dhongchai Medhanavyn

January, 1984

TABLE OF CONTENTS

page

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

Page

NOMENCLATURES

MTG	=	Methanol to gasoline
BET	=	Brunauer Emmett Teller surface area value
TPD(NH_3)	=	Temperature program of desorption of NH_3
A.A.	=	Atomic Absorption Analysis
SEM	=	Scanning Electron Microscope
ZSM-5	=	a zeolite catalyst which synthesized by Mobil Oil company (Zeolite socolony of Mobil Oil Co-5)
XRD	=	X-ray Diffraction
M	=	Metal
n	=	number of electrical charge of metal
x	=	stoichiometric number
p	=	vapour pressure of MeOH
A, B, C	=	arbitary constant of Antonie's equation
t	=	temperature, ^{o}C
T	=	location of metal ion in framework crystal
P_o	=	saturated vapoor pressure of N_2
SV	=	space vclocity, h^{-1}
ITG	=	integrating area, unit
DME	=	dimethyl ether
STY_i	=	space time yield of i products.
C_5^+	=	hydrocarbons which have C-atom $\geq$ 5 atoms
C_4^-	=	hydrocarbons which have C-atom $\leq$ 4 atoms