

การสังเคราะห์โอเลฟินเบาจากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co/ZSM-5

นางสาวเปลวเทียน จิรกานต์สุวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF LIGHT OLEFINS FROM METHANOL  
ON Co/ZSM-5 CATALYST**

**Miss Pleawtein Jirakansuvan**


**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering  
Department of Chemical Engineering  
Faculty of Engineering  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2007  
Copyright of Chulalongkorn University**

**501156**

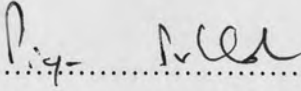
Thesis Title           SYNTHESIS OF LIGHT OLEFINS FROM METHANOL  
                                  ON Co/ZSM-5 CATALYST  
By                         Miss Pleawtein Jirakansuvan  
Field of Study         Chemical Engineering  
Thesis Advisor        Suphot Phatanasri, D.Eng.

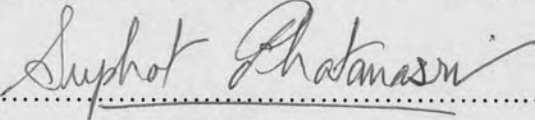
---

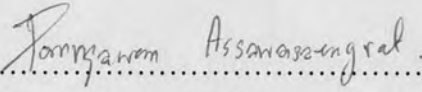
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

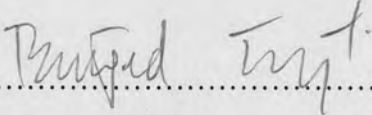
  
.....Dean of the Faculty of Engineering  
(Associate Professor Boonsom Lerthirunwong, Dr.Eng.)

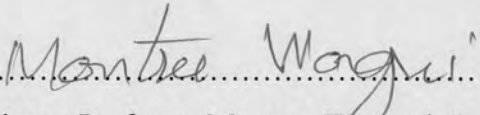
#### THESIS COMMITTEE

  
..... Chairman  
(Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Eng.)

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

  
..... External Member  
(Pornsawan Assawasaengrat, D.Eng.)

  
..... Member  
(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

  
..... Member  
(Assistant Professor Montree Wongsri, D.Sc.)

เปลวเทียน จิรกานต์สุวรรณ: การสังเคราะห์โอเลฟินเบาจากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co/ZSM-5 (SYNTHESIS OF LIGHT OLEFINS FROM METHANOL ON Co/ZSM-5 CATALYST) อ. ที่ปรึกษา: ดร.สุพจน์ พัฒนะศรี. 87 หน้า

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาคุณสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา H/ZSM-5 zeolite และ Co/ZSM-5 zeolite ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินเบา โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา H/ZSM-5 zeolite ที่อัตราส่วน Si/Al เป็น 20, 50, 80 และ 150 โดยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ถูกทดสอบประสิทธิภาพในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม เมื่อเปรียบเทียบจากปริมาณโอเลฟินเบาที่เกิดขึ้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา H/ZSM-5 zeolite ที่อัตราส่วน Si/Al เป็น 80 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นโอเลฟินเบาคือ 300 องศาเซลเซียส จากนั้นสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา H/ZSM-5 zeolite ที่อัตราส่วน Si/Al เป็น 80 ที่ขนาดอนุภาคต่างๆ (1.8, 3.4 และ 4.7 ไมโครเมตร) เพื่อศึกษาผลของขนาดอนุภาคต่อการเติมโลหะโคบอลต์ที่ปริมาณการเติมต่างๆ ( 1, 5, และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) โดยพบว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา H/ZSM-5 zeolite จะไม่ส่งผลต่อการเลือกเกิดของโอเลฟินเบาเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Co/ZSM-5 ที่มีการเติมโคบอลต์ที่ 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักโคบอลต์ ซึ่งตรงกันข้ามกับการเติมโคบอลต์ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อการเลือกเกิดของโอเลฟินเบาอย่างเห็นได้ชัด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็ก (1.8 ไมโครเมตร) จะมีการเลือกเกิดของโอเลฟินเบาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ (3.4 และ 4.7 ไมโครเมตร) เนื่องจากโคบอลต์มีการกระจายตัวภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่ ซึ่งปริมาณโคบอลต์ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาและชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....น.ส. เปลวเทียน จิรกานต์สุวรรณ  
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ปีการศึกษา.....2550.....

##4970442121: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: ZSM-5 / PARTICLE SIZE / METHANOL TO OLEFINS

PLEAWTEIN JIRAKANSUVAN: SYNTHESIS OF LIGHT OLEFINS  
FROM METHANOL ON Co/ZSM-5 CATALYST. THESIS ADVISOR:  
SUPHOT PHATANSRI, D. Eng. 87 pp.

This research focused on investigation on characteristic and catalytic properties of H/ZSM-5 and Co/ZSM-5 zeolite catalyst used for methanol conversion. In fact, four of H/ZSM-5 zeolite catalysts having different Si/Al ratios (20, 50, 80 and 150), were synthesized by hydrothermal method. Those catalysts were tested in various reaction temperatures ranged between 200-500 °C in order to select the suitable Si/Al ratio and reaction temperature. Base on light olefin yield, it was found that the H/ZSM-5 zeolite catalyst at Si/Al of 80 was the suitable catalyst at 300 °C reaction temperature for methanol conversion into light olefins. In addition, three of H/ZSM-5 zeolite catalysts, having different particle sizes (1.8, 3.4 and 4.7 µm) were synthesized to determine the effect of cobalt loading (1%, 5% and 10% wt) in the H/ZSM-5 zeolite catalyst. The H/ZSM-5 zeolite catalyst and Co/ZSM-5 zeolite catalysts with 1 wt%, and 5 wt% of Co loading did not exhibit significant change in olefin selectivity. On the other hand, the various particle sizes of 10% wt Co/ZSM-5 zeolite catalyst affected the light olefin selectivity. The small particle size (1.8 µm) showed the greater light olefin selectivity than the larger Co/ZSM-5 particle sizes (3.4, 4.7 µm) because cobalt species dispersed in the channel of small particle size than large particle size. The cobalt species dispersed in the channel also affected the changes in the resident time and product selectivity.

Department.....Chemical Engineering...

Field of study....Chemical Engineering...

Academic year.....2007.....

Student's signature.. pleawtein Jirakansuvan

Advisor's signature.. Suphot Phatansri



## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude and appreciation to her advisor, Dr. Suphot Phatanasri, for her invaluable guidance, useful discussion, and warm encouragement throughout this study. In addition, she is also grateful to Professor Piyasan Prasertdam, as the chairman, Assistant Professor Dr. Bunjerd Jongsomjit, Assistant Professor Montree Wongsri and Dr. Pornsawan Assawaseangrat, who has been member of thesis committee. The financial support of the Thailand Research Fund (TRF) and the Graduate School of Chulalongkorn University are gratefully acknowledged.

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 listen her complain. The most success of graduation is devoted to her parents.

The author would like to acknowledge with appreciation to Assistant Professor Joongjai Panpranot and Assistant Professor Okorn Mekasuwandurong for their kind suggestions on her research without hesitation.

Finally, the author wishes to thank the members of the Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University for friendship and their assistance. To the many others, not specifically named, who have provided her with support and encouragement, please be assured that she thinks of you.

## 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 Rationale.....	1
1.2 Objective.....	2
1.3 Research Scopes.....	2
II LITERATURE REVIEWS.....	5
III THEORY.....	10
3.1 Structure of Zeoite.....	10
3.2 Category of Zeoite.....	13
3.3 Zeoite Active sites.....	19
3.3.1 Acid sites .....	19
3.3.2 Generation of Acid Centers.....	20
3.3.3 Basic sites.....	24
3.4 Shape Selective.....	24
3.5 Zeolite Synthesis.....	25
3.6 ZSM-5 Zeolite .....	27
3.7 Light Olefins.....	27
3.8 Reaction mechanism of methanol to hydrocarbon.....	29
IV EXPERIMENTS.....	32
4.1 Catalyast preparation.....	32
4.2.1 Chemicals.....	32
4.2.2 Preparation of Na/ZSM-5(MFI).....	32
4.2.2.1 Preparation of Gel Precipitation and Decant Solution	35
4.2.2.1 Crystallization.....	35

CHAPTER	page
4.1.2.3 Calcination.....	35
4.1.2.4 NH <sub>4</sub> - and H- form ZSM-5.....	36
4.1.2.5 Cobalt loading.....	37
4.2 Characterization.....	37
4.2.1 X-ray diffraction (XRD).....	37
4.2.2 X-Ray Fluorescence analysis (XRF).....	38
4.2.3 BET surface area measurement.....	38
4.2.4 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	38
4.2.5 Temperature Programmed Adsorptions of Ammonia .....	38
4.2.6 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	39
4.3 Reaction Testing.....	39
4.3.1 Chemicals and Reagents.....	39
4.3.2 Instruments and Apparatus.....	39
4.3.3 Reaction Method.....	40
V RESULTS AND DISCUSSIONS.....	42
5.1 The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 catalyst and reaction temperature.....	42
5.1.1 Characterization of catalyst.....	42
5.1.1.1 X-Ray diffraction.....	42
5.1.1.2 Physical properties.....	43
5.1.1.3 The acidity of catalyst.....	45
5.1.2 Catalytic Reaction.....	47
5.2 The effect of cobalt loading and particle size of catalyst .....	50
5.2.1 Characterization of the catalysts.....	50
5.2.1.1 X-Ray diffraction pattern.....	50
5.2.1.2 Morphology.....	50
5.2.1.3 Physical Properties.....	56
5.2.1.4 Acidity.....	57
5.2.1.5 Surface Composition.....	60



	<b>Page</b>
CHAPTER	
5.2.2 Catalytic reaction.....	63
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	66
6.1 Conclusions.....	66
6.2 Recommendations.....	67
REFERENCES.....	68
APPENDICES.....	70
Appendix A SAMPLE OF CALCULATIONS.....	71
A-1. Calculation of Si/Al Atomic Ratio for ZSM-5.....	71
A-2. Calculation of the amount of cobalt loaded to ZSM-5 catalyst..	72
A-3. Calculation of particle size from SEM photograph.....	72
A-4. Calculation the vapor pressure of methanol.....	74
A-5. Calculation of percent crystallinity.....	74
Appendix B CALCULATIONS OF REACTION FLOW RATE.....	75
Appendix C DATA OF EXPERIMENT.....	76
Appendix D DATA AND CALCULATION OF ACID SITE.....	84
Appendix D LIST OF PUBLICATION.....	86
VITA.....	87

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>	<b>Page</b>
3.1 Structural characteristics of selected zeolites.....	14
4.1 The chemicals used in the catalyst preparation.....	31
4.2 Reagents used for the preparation of Na/MFI: Si/Al = 50.....	32
4.3 Operating condition gas chromatograph for methanol to hydrocarbons	39
5.1 Physical properties of various Si/Al ratios of H/ZSM-5.....	44
5.2 Acidity of various Si/Al ratios of H/ZSM-5.....	45
5.3 Physical properties of various particle sizes of Co/ZSM-5 catalysts.....	56
5.4 The peak concentration of acid site of the various particle sizes.....	57
5.5 XPS binding energies of Co/ZSM-5 simulated catalyst.....	61

## LIST OF FIGURES

FIGURE	page
3.1 TO <sub>4</sub> tetrahedra (T=Si or Al).....	12
3.2 Secondary building units (SBU's) found in zeolite structures.....	12
3.3 Structure of ZSM-23.....	15
3.4 Structure of Faujasite.....	15
3.5 Structure of beta zeolite.....	16
3.6 Structure of zeolite ZSM-12.....	17
3.7 Structure of Mordenite.....	17
3.8 Framework structure of MCM-22.....	18
3.9 Diagram of the surface of a zeolite framework.....	21
3.10 Water molecules co-ordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Brønsted acidity.....	22
3.11 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Brønsted acid site....	22
3.12 Steam dealumination process in zeolite.....	23
3.13 The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species.....	23
3.14 Diagram depicting the three type of selectivity.....	25
3.15 Reaction scheme including oxonium ions and oxonium ylides.....	30
3.16 Final reaction scheme from model discrimination Bos et al.....	31
4.1 The preparation procedure of Na-ZSM-5 by rapid crystallization method.....	34
4.2 Schematic diagram of the reaction apparatus for reaction.....	41
5.1 X-Ray diffraction patterns of commercial MFI zeolite.....	43
5.2 X-Ray diffraction patterns of H/ZSM-5 with various Si/Al ratios.....	44
5.3 The NH <sub>3</sub> -TPD Profile of various Si/Al ratios of H/ZSM-5 catalysts...	46
5.4 The effect of reaction temperature and Si/Al ratio of ZSM-5 on the methanol conversion.....	48
5.5 The effect of reaction temperature and Si/Al ratio of ZSM-5 on the light olefin selectivity.....	48

<b>FIGURE</b>	<b>xii</b>
	<b>page</b>
5.7 X-ray diffraction patterns of H/ZSM-5 catalysts.....	51
5.8 X-ray diffraction patterns of Co/ZSM-5(1.8 $\mu$ m) catalysts.....	51
5.9 X-ray diffraction patterns of Co/ZSM-5(3.4 $\mu$ m) catalysts.....	52
5.10 X-ray diffraction patterns of Co/ZSM-5(4.7 $\mu$ m) catalysts.....	52
5.11 Scanning electron micrograph of H ZSM-5 (1.8 $\mu$ m).....	53
5.12 Scanning electron micrograph of H ZSM-5 (3.4 $\mu$ m).....	53
5.13 Scanning electron micrograph of H ZSM-5 (4.7 $\mu$ m).....	54
5.14 Scanning electron micrograph of Co/ZSM-5 (1%wt Co,4.7 $\mu$ m).....	54
5.15 Scanning electron micrograph of Co/ZSM-5 (5%wt Co, 4.7 $\mu$ m).....	55
5.16 Scanning electron micrograph of Co/ZSM-5 (10%wt Co, 4.7 $\mu$ m).....	55
5.17 The NH <sub>3</sub> -TPD profile of H/ZSM-5 catalyst of various particle sizes...	58
5.18 The NH <sub>3</sub> -TPD profile of Co/ZSM-5 catalyst having 1%wt of cobalt loading on various particle sizes.....	59
5.19The NH <sub>3</sub> -TPD profile of Co/ZSM-5 catalyst having 5%wt of cobalt loading on various particle sizes.....	59
5.20 The NH <sub>3</sub> -TPD profile of Co/ZSM-5 catalyst having 10%wt of cobalt loading of various particle sizes.....	60
5.21 XPS survey spectrum for Co/ZSM-5 (10 %wt Co) catalysts.....	61
5.22 The cobalt atomic concentration of Co/ZSM-5 catalyst at 5%, 10% wt cobalt loading for various particle sizes.....	62
5.23 The effect of cobalt loading and particle size of ZSM-5 on the methanol conversion.....	63
5.24 The effect of cobalt loading and particle size of ZSM-5 on the light olefin selectivity.....	64
5.25 The effect of particle size of ZSM-5 on the light olefin selectivity.....	65
5.26 The product selectivity of 10%wt Co/ZSM-5 of various particle sizes.	66
A1 Scanning electron micrograph of H/ZSM-5 (3.4 $\mu$ m) catalyst.....	73
C.1 The calibration curve of methanol.....	77
C.2 The calibration curve of DME.....	77

<b>FIGURE</b>	<b>page</b>
C.3 The calibration curve of methane.....	78
C.4 The calibration curve of ethane.....	78
C.5 The calibration curve of ethylene.....	79
C.6 The calibration curve of propane.....	79
C.7 The calibration curve of propylene.....	80
C.8 The calibration curve of n-butane.....	80
C.9 The calibration curve of isobutene.....	81
C.10 The calibration curve of isobutene.....	81
C.11 The calibration curve of benzene.....	82
C.12 The calibration curve of toluene.....	82
C.13 The calibration curve of xylene.....	83