การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์แบบบีตาสำหรับไอโซเมอไรเซชันของเฮกเซน

นาย ศิพิระ กุหลาบแก้ว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-639-108-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF BETA ZEOLITE FOR ISOMERIZATION OF HEXANE

Mr. Sipira Kularbkeaw

A thesis Submitted in Partial fulfillment of the Requirement
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997
ISBN 974-639-108-9

Thesis Title	Synthesis of Beta Zeolite for Isomerization of Hexane
By	Mr. Sipira Kularbkeaw
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Mr. Suphot Phatanasri, Dr. Eng.
Thesis Co-advisor	Professor Piyasan Praserthdam, 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 Chutivonge, M.D.)

Thesis committee

Wiwut Tanthapanichakoon ..... Chairman

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

S. Phatanasri ..... Thesis Advisor

(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)

..... Thesis Co-advisor

(Professor Piyansan Praserthdam, Dr. Ing.)

..... Member

(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph. D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ศิพิระ กุหลาบแก้ว : การสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบบีตาสำหรับไอโซเมอไรเซชันของเฮกเซน (SYNTHESIS OF BETA ZEOLITE FOR ISOMERIZATION OF HEXANE) อ.ที่ปรึกษา : อ.ดร.สุพจน์ พัฒนะศรี อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 116 หน้า. ISBN 974-639-108-9.

ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ได้ศึกษาโดยใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยซีโอไลต์บีตานั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากการเตรียมเจลที่เหมาะสมและตกผลึกในสภาวะที่ควบคุมอุณหภูมิและความดัน และสามารถสังเคราะห์ได้ในหลายสัดส่วนของซิลิกาต่ออลูมินา(30-80) ซีโอไลต์บีตาที่เตรียมถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, XRF, BET, SEM และ NH_3-TPD จากปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนพบว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยแพลทินัมช่วยส่งเสริมความว่องไวและค่าการเลือกเกิดที่สูงต่อปฏิกิริยานี้ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ 2,2-ไดเมททิลบิวเทน, 2,3-ไดเมททิลบิวเทน, 2-เมททิลเพนเทน, 3-เมททิล เพนเทน พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาที่ 250 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซ 1600 ต่อชั่วโมงเป็นเวลา 20 นาทีสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นสูงถึง 72 เปอร์เซ็นต์ และได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูงถึง 98 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ในการทำปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเร็วเชิงสเปซ ปริมาณแพลทินัม และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยแพลทินัมจัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญต่อการใช้ในปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนเนื่องจากให้ค่าความว่องไว และค่าการเลือกเกิดต่อผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูง คาดว่าผลของการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบีตาในรูปไฮโดรเจนฟอร์มมีความเป็นกรดสูงรวมกับผลของแพลทินัมต่อการเกิดดีไฮโดรจิเนชันเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีประสิทธิภาพที่ดีสำหรับปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของเฮกเซน

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต ศิพิระ กุหลาบแก้ว

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อและบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เป็นบทคัดย่อที่นิสิตส่งมาเพื่อเก็บในฐานข้อมูลของบัณฑิตวิทยาลัย

C817231 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: ZEOLITE BETA / N-HEXANE ISOMERIZATION
SIPIRA KULARBKEAW : SYNTHESIS OF BETA ZEOLITE FOR ISOMERIZATION OF HEXANE. THESIS ADVISOR : SUPHOT PHATANASRI, Dr. Eng. THESIS COADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing. 116 pp. ISBN 974-639-108-9.

Isomerization of n-hexane on zeolite Beta was studied. Zeolite Beta was synthesized from appropriate gels and crystallized under the controlled temperature and pressure conditions. Zeolite Beta can be synthesized within a wide range of silica-to-alumina ratio (30-80). Techniques including XRD, XRF, BET, SEM and NH_3-TPD have been used for the characterization of zeolite Beta. Platinum ion-exchanged Beta zeolite exhibited high activity and selectivity for 2,2-Dimethylbutane (2,2-DMB), 2,3-Dimethylbutane (2,3-DMB), 2-Methylpentane (2-MP) and 3-Methylpentane (3-MP). As high as 72% of n-hexane conversion and 98% of product selectivity were obtained at 250 °C, 1600 h^{-1} for 20 min on stream. The influences of various reaction parameters such as reaction temperature, space velocity, amount of platinum loading, and stability of the catalyst were also studied. Pt/H-Beta zeolite was recommended as one of the promising catalyst for n-hexane isomerization due to its high activity and stability. The combined effect of the higher amount of strong acid site possessed by H-Beta and the dehydrogenation role played by Pt was believed to be responsible for the good catalytic performance of Pt/H-Beta.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 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 Praserthdam, the thesis co-advisor, for his kind guidance and encouragement. In addition, he is also grateful to Professor Dr. Wiwut 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 Ms. Sopacha Apichartvorasilp and his friends who have encouraged him over the years of his study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xii
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
II. LITERAUTRE REVIEWS	5
III. THEORETICAL CONSIDERATIONS	11
3.1 Molecular sieves for Use in Catalysis	11
3.2 Zeolites	13
3.2.1 Structure of Zeolite	14
3.3 Zeolites as Catalyst	23
3.3.1 Potential versatility of Zeoites as catalysts	23
3.4 Zeolite Active Sites	27
3.4.1 Acid sites	27
3.4.2 Generation of acid centers	28
3.4.3 Basic sites	34
3.5 Shape-Selective Catalysis	34
3.6 Beta zeolite	39

3.7 Reaction Mechanism of n-Hexane Hydroisomerization 43

IV. EXPERIMENTS 46

4.1 Preparation of Na, NH_3 and H-Beta Zeolite 46

4.1.1 Gel composition and reagents 46

4.1.2 Crystalization 48

4.1.3 First calcination 48

4.1.4 Ammonium ion-exchange 48

4.1.5 Second calcination 49

4.2 Platinum Loading 49

4.2.1 Ion exchange 49

4.2.2 Wet impregnation 51

4.3 Isomerization of n-Hexane 51

4.3.1 Chemicals and reagents 51

4.3.2 Instruments and apparatus 51

4.3.3 Reaction method 52

4.4 Characterization of the Catalysts 54

4.4.1 X-ray diffraction patterns 54

4.4.2 Specific surface area measurement 54

4.4.3 Morphology 56

4.4.4 Chemical analysis 56

4.4.5 Acidity measurement 56

V. RESULTS AND DISCUSSION 58

5.1 Characterization of the Catalysts 58

5.1.1 X-ray diffraction of the Catalysts 58

5.1.2 BET surface area 58
5.1.3 Morphology 64
5.1.4 Chemical composition 69
5.1.5 Acidity 69
5.2 Effect of reaction temperature on the conversion and selectivity of n-hexane isomerization 69
5.3 Effect of form of catalysts on the conversion and selectivity of n-hexane isomerization 73
5.4 Effect of GHSV on the conversion and selectivity of n-hexane isomerization 75
5.5 Effect of carrier gas on the conversion and selectivity of n-hexane isomerization 75
5.6 Effect of time on stream (within 60 min) on the conversion and selectivity of n-hexane isomerization 78
5.7 Blank test of n-hexane isomerization 78
5.8 Effect of Si/Al ratio on the conversion and selectivity of n-hexane isomerization 81
5.9 Effect of amount of platinum loading on the conversion and selectivity of n-hexane isomerization 81
5.10 Comparison of ion exchange and wet impregnation of platinum 84
5.11 The catalysts stability 84
5.12 Comparison of Pt/H-Beta and Pt/H-Y 87
VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 90

REFERENCES 92

APPENDIX 97

A. Sample of calculations 97

A-1. Calculation of Si/Al atomic ratio for Beta zeolite Preparation 97

A-2. Calculation of platinum ion exchange 98

A-3. NH_3 temperature programmed desorption calculation 99

A-4. Calculation of reactant flow rate 100

A-5. Calculation of conversion and selectivity of n-hexane isomerization 101

A-6. Calculation of partial vapour pressure of n-hexane 105

A-7. Calibration curve for GC with column chemipack C_{18} . 106

VITA 116

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Octane numbers of some hydrocarbons	2
3.1 Zeolite and their secondary building units	22
3.2 Correlation between zeolite properties and catalytic functionality	24
3.3 Kinetic diameters of various molecular based on the Lennard-Jones relationship	37
3.4 Shape of the pore mouth opening of known zeolite structures	38
4.1 Reagents used for the preparation of Na-Beta	47
4.2 Operating conditions for gas chromatograph	53
5.1 BET surface area of the catalysts	64
5.2 Si/Al content in catalysts	69

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

3.1 Classification of molecular sieve materials 12

3.2 SiO_4 or AlO_4 tetrahedra 15

3.3 Secondary building units (SBU's) found in zeolite structures 17

3.4 Typical zeolite pore geometries 18

3.5 Small pore zeolites 19

3.6 ZSM-5 and ZSM-11 channel system 20

3.7 Large pore zeolites 21

3.8 Diagram of the surface of a zeolite framework 30

3.9 Water molecules co-ordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Bronsted acidity 31

3.10 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site 32

3.11 Steam dealumination process in zeolite 33

3.12 The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species 33

3.13 Diagram depicting the three type of selectivity 35

3.14 Cross of the linear channels of the tetragonal and monoclinic polymorphs of zeolite 39

3.15 Pore opening of the sinusoidal and straight channels of the tetragonal and monoclinic analogs of Beta zeolite 40

3.16 Effect of reaction temperature on the crystallization of Beta zeolite 42

3.17 Asshenius plots of crystallization rate and nucleation rate as a function of reaction temperature 43

4.1 Preparation procedure of Beta zeolite 47

4.2 A diagram for Pt ion exchanged and wet impregnation 50

4.3 Schematic diagram of the reaction apparatus for the n-hexane isomerization 55

4.4 Temperature program for the NH_3-TPD measurement 58

5.1 X-ray diffraction patterns of the catalysts 59

5.2 SEM photographs of the catalysts 65

5.3 NH_3-temperature program desorption 70

5.4 n-Hexane isomerization on Pt/H-Beta (Si/Al = 40, 0.6% wt Pt loaded by ion exchange) at GHSV 650 h^{-1} , and TOS 20 min with various temperature..... 71

5.5 Product distribution of n-hexane isomerization on Pt/H Beta (Si/Al = 40, 0.6% wt Pt loaded by ion exchange) at GHSV 650 h^{-1}, and TOS 20 min with various temperature 72

5.6 n-Hexane isomerization on catalyst at 250°C GHSV 650 h^{-1} and TOS 20 min with various temperature 74

5.7 n-Hexane isomerization on Pt/H Beta (Si/Al = 40, 0.6% wt Pt loaded by ion exchange) at 250°C, TOS 20 min , and difference GHSV 76

5.8 n-Hexane isomerization on Pt/H Beta (Si/Al = 40, 0.6% wt Pt loaded by ion exchange) at 250°C, GHSV 1600 h^{-1}, and TOS 20 min with H_2 and N_2 77

5.9 n-Hexane isomerization on Pt/H Beta (Si/Al = 40, 0.6% wt Pt loaded by ion exchange) at 250°C, GHSV 1600 h^{-1} with various TOS 79

5.10 Blank test of n-hexane isomerization at 250 and 300°C 80

5.11 n-Hexane isomerization on Pt/H Beta (0.6% wt Pt loaded by ion exchange) at 250°C, GHSV 1600 h^{-1}, and TOS 20 min with Si/Al = 25, 40 and 50 82

5.12 n-Hexane isomerization on Pt/H Beta (Si/Al = 40) at 250°C, GHSV 1600 h^{-1}, TOS 20 min with various Pt loading content 83

5.13 n-Hexane isomerization on Pt/H Beta (Si/Al = 40, 0.6% wt Pt) by ion exchange and wet impregnate at 250°C, GHSV 1600 h^{-1}, TOS 20 min 85

5.14 n-Hexane isomerization on Pt/H Beta (Si/Al = 40, 0.6% wt Pt loaded by ion exchange) at 250°C, GHSV 1600 h^{-1} 86

5.15 n-Hexane isomerization on catalysts at 250°C, GHSV 1600 h^{-1}, and TOS 20 min 88

5.16 Product distribution of n-hexane isomerization on catalysts at 250°C, GHSV 1600 h^{-1}, and TOS 20 min 89