

**CATALYTIC CRACKING AND AROMATIZATION  
OF C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> HYDROCARBONS OVER ZSM-5 ZEOLITES:  
ACTIVITY AND REGENERATION**

Prancharee Teerathanakit

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2006

ISBN 974-9937-71-6

**Thesis Title:** Catalytic Cracking and Aromatization of C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> Hydrocarbons  
over ZSM-5 Zeolites: Activity and Regeneration  
**By:** Prancharee Teerathanakit  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan  
Dr. Siriporn Jongpatiwut

---

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn  
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of  
Science.

..... *Nantaya Yanumet* ..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

..... *Boonyarach Kitiyanan* .....  
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

..... *J. Siriporn* .....  
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

..... *Thirasak Rirksomboon* .....  
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

..... *N. Mongkolsiri* .....  
(Dr. Nakarin Mongkolsiri)

## ABSTRACT

4771018063: Petrochemical Technology Program  
Prancharee Teerathanakit: Catalytic Cracking and Aromatization of  
C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolite: Acitivity and  
Regeneration  
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, and Dr:  
Siriporn Jongpatiwut, 57 p. ISBN 974-9937-71-6  
Keywords: Aromatization/ Catalytic cracking/ Light hydrocarbon/  
Regeneration/ ZSM-5

Much attention has recently been focused on the ZSM-5 catalyzed-transformation of light hydrocarbons to convert cheap raw materials into more valuable compounds. In this work, cracking and aromatization of C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons were studied on the ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios. The activity of the catalytic cracking was investigated with individual compounds, i.e., *n*-butane, 1-butene, *i*-butene, *n*-pentane, and mixed C<sub>4</sub> feedstocks in order to analyze the coke precursors. The experimental results showed a conversion decrease in the order of 1-butene > *i*-butene > mixed C<sub>4</sub> and *n*-butane ~ *n*-pentane. The characterization of the spent catalyst with the TPO technique showed that a large quantity of coke was observed on the catalysts used with C<sub>4</sub> olefin species due to the highly reactive olefins oligomerization. The regeneration temperature at 500°C could remove the major fraction of coke formation and the relationship between time on stream (TOS) and amount of coke was linear. The results of mixed C<sub>4</sub> aromatization indicated that the conversion and the product distribution sensitively depended on the temperature and space velocity. The effect of metal loading was also investigated; Ag and Ga were selected. It was found that the metal supported catalysts exhibited higher conversion than ZSM-5. The result shows that Ag promoted cracking reaction whereas Ga promoted aromatization reaction.

## บทคัดย่อ

ปราวูชรี วีรณากิจ : ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา (C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>) จากปฏิกิริยาการแตกตัว และการเปลี่ยนไปเป็นอะโรมาติกส์ โดยใช้ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking and Aromatization of C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites: Activity and Regeneration) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุญยรัชต์ กิตติยานันท์ และ ดร. ศิริพร จงผาคิวดี 57 หน้า ISBN 974-9937-71-6

ในช่วงระยะเวลาที่ผ่านมา ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ได้เข้ามามีบทบาทอย่างมาก ในการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนเบาที่มีมูลค่าต่ำไปเป็นไฮโดรคาร์บอนตัวอื่นที่มีมูลค่าสูงขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาการแตกตัว และการเกิดสารอะโรมาติกส์ของไฮโดรคาร์บอนเบา (C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่างๆ กัน สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวใช้สารประกอบที่เป็นตัวแทนของไฮโดรคาร์บอนเบา ได้แก่ นอร์แมลบิวเทน, 1-บิวทีน, ไอโซบิวทีน, นอร์แมลเพนเทน และ สารประกอบผสมของ C<sub>4</sub> ที่รูปร่างประกอบแน่นอน เป็นสารตั้งต้น เพื่อศึกษาสารที่เป็นตัวทำให้เกิดการสะสมของคาร์บอน ซึ่งส่งผลให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จากการทดลองพบว่า การเปลี่ยนแปลงร้อยละของสารตั้งต้นลดลงตามลำดับดังนี้ 1-บิวทีน > ไอโซบิวทีน > สารประกอบผสมของ C<sub>4</sub> และ นอร์แมลบิวเทน ~ นอร์แมลเพนเทน เมื่อทำการทดสอบหาปริมาณสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยมีสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน พบว่า C<sub>4</sub> โอเลฟินส์ ให้ปริมาณการสะสมของคาร์บอนสูง เนื่องจากโอเลฟินส์ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาโอลิโกเมอไรเซชัน ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดการสะสมของคาร์บอน สำหรับการนำกลับมาใช้ใหม่พบว่าภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนเจือจางที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สามารถออกซิไดซ์คาร์บอนที่สะสมอยู่ได้เกือบสมบูรณ์ และพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับปริมาณการสะสมของคาร์บอน แปรผันตามกัน ส่วนปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรมาติกส์ พบว่าการเปลี่ยนแปลงร้อยละของสารตั้งต้น (สารประกอบผสมของ C<sub>4</sub>) และความสามารถในการเลือกเกิด ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และความเร็วที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น เมื่อเติมโลหะเงินและแกลเลียมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 พบว่าการเปลี่ยนแปลงร้อยละของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น โดยโลหะเงินช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว ในขณะที่แกลเลียมช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาการเปลี่ยนไปเป็นอะโรมาติกส์

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by Rayong Olefins Co., Ltd. that is gratefully acknowledged. This work would not have been succeeded without assistance of many persons and organizations.

First of all, I would like to express my sincere thanks to my advisor, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and my lovely co-advisor, Dr. Siriporn Jongpatiwut for giving me the useful recommendations, suggestions, invaluable guidances, and constant encouragement throughout this work.

I would like to express my appreciation to Prof. Somchai Osuwan and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, who always provide me many scientific discussions, suggestions and their kindness.

I would like to thank Dr. Nakarin Mongkolsiri and the people from Rayong Olefins Co., Ltd. not only for the financial support, but also for a good opportunity to work as team. They also gave me helpful discussions.

I would like to acknowledge to Asst. Prof. Tawan Sooknoi and his advisees of Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their experimental help with XRF analysis and for their suggestions.

I am grateful to Asst. Prof. Toranin Chairuangstri of Electron Microscope Center, Chaingmai University for his assistance on TEM analysis.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Unforgettably, appreciation is forwarded to all staff of The Petroleum and Petrochemical College and my friends for friendly help, cheerfulness and being with me when I had to stay overnight at the College.

Finally, I would like to extend the most important thank to my family for providing me their love, encouragement and measureless support.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE SURVEY</b>	 <b>3</b>
2.1 ZSM-5 Zeolite	3
2.2 Mechanism of Catalytic Cracking over Zeolite	6
2.3 Role of ZSM-5 in Cracking Process	9
2.4 Aromatization Reaction over Zeolite	11
2.5 The Deactivation of Zeolite	14
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>16</b>
3.1 Materials	16
3.1.1 Gases	16
3.1.2 Chemicals	16
3.2 Experiment	17
3.2.1 Catalyst Preparation	17
3.2.1.1 ZSM-5 Catalysts	18
3.2.1.2 Ag-Supported Catalyst	18
3.2.1.3 Ga-Supported Catalyst	18

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2.2 Catalyst Characterization	18
3.2.2.1 X-Ray Fluorescence	18
3.2.2.2 Transmission Electron Microscopy	18
3.2.2.3 Temperature Programmed Oxidation	19
3.2.3 Catalytic Activity Test	19
3.2.3.1 Catalytic Cracking	19
3.2.3.2 Aromatization	21
3.2.4 Regeneration	21
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>22</b>
4.1 Catalytic Cracking of Individual Feeds	22
4.1.1 Activity Test	22
4.1.2 Coke Analysis by TPO	24
4.1.3 Stability Test	26
4.1.4 Regeneration	29
4.1.5 Relationship of TOS and Amount of Coke	34
4.1.6 TEM of Spent Catalysts	36
4.2 Aromatization of Mixed C <sub>4</sub> Feedstock	38
4.2.1 Effect of Temperature	38
4.2.2 Effect of Space Velocity	40
4.2.3 Effect of Diluent	44
4.2.4 Effect of Metal Loading	46
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>49</b>
5.1 Conclusions	49
5.2 Recommendations	50

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>REFERENCES</b>	51
<b>APPENDICES</b>	53
<b>Appendix A</b> Reaction Time of Products	53
<b>Appendix B</b> Converting Gas Chromatography Area Method	54
<b>CURRICULUM VITAE</b>	57



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Compositions of mixed C <sub>4</sub> feedstock	17
4.1 Conversion of 50% reactant feeds and product yields for catalytic cracking reaction over ZSM-5 (Si/Al = 175) catalyst at 600°C after 12 h of reaction time using various reactant feeds with the conditions of space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup>	23
4.2 Amounts of coke deposited on the catalysts, as determined by TPO, using 2%O <sub>2</sub> in He and heating rate of 10°C/min, after 12 h-time on stream at 600°C and space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup>	26
4.3 Conversion of mixed C <sub>4</sub> feedstock and product selectivities at 15 h-TOS for aromatization reaction over ZSM-5 (Si/Al = 18) catalyst using various reaction temperatures with the conditions of space velocity = 1,490 h <sup>-1</sup>	40
4.4 Conversion of mixed C <sub>4</sub> feedstock and product selectivities at 15 h-TOS for aromatization reaction over ZSM-5 (Si/Al = 18) catalyst using various space velocity with the reaction temperature of 480°C	42
4.5 Conversion of reactant feed and product selectivities at 8 h-TOS for aromatization reaction over ZSM-5 (Si/Al = 18) catalyst using various space velocity and diluent with the reaction temperature of 480°C (a reactant feed gas containing 10% feed)	43
4.6 Conversion of reactant feed and product selectivities at 7.5 h-TOS for aromatization reaction over ZSM-5 (Si/Al = 18) catalyst using various metal loading with the reaction temperature of 480°C (a reactant feed gas containing 10% feed in He)	47

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Structure of ZSM-5 zeolite	4
2.2 Cracking mechanisms illustrated by the reaction of <i>n</i> -heptene; adsorption at a Brönsted acid site	7
2.3 Haag-Dessau cracking mechanism for an alkane molecule (RH) proceeding via a carbonium ion transition state	8
2.4 Distributions of products in cracking of <i>n</i> -butane catalyzed by HZSM-5. Catalyst: HZSM-5(69), 1.5 mg (RUN-1); 10 mg (RUN-2); HZSM-5(200), 60 mg (RUN-3). Reaction conditions: temperature, 600 °C; <i>n</i> -butane, 4.5 kPa; He, 77 kPa; N <sub>2</sub> , balance; total flow rate, 10.8 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> (RUN-1 and RUN-2); temperature, 650 °C; <i>n</i> -butane, 4.5 kPa; N <sub>2</sub> , balance; total flow rate, 36.1 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> (RUN-3)	10
2.5 Reaction pathways over ZSM-5 zeolite contained FCC catalyst	12
3.1 Schematic diagram of experimental setup of C <sub>4</sub>	20
3.2 Schematic diagram of experimental setup of <i>n</i> -pentane	20
4.1 Effect of 50% reactant feeds on the conversion for catalytic cracking reaction over ZSM-5 (Si/Al = 175) catalyst at the temperature of 600°C with the conditions of space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup>	22
4.2 Effect of 50% reactant feed on the products distributions for catalytic cracking reaction over ZSM-5 (Si/Al = 175) catalyst after 12 h of reaction time at the temperature of 600°C with the conditions of space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup>	24

FIGURE	PAGE
4.3 TPO profiles of spent catalyst after exposure to reaction at 600°C for 12 h-time on stream and space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup> with a heating rate of 10°C/min, an oxidizing gas containing 2% oxygen in He with a flow rate of 40 ml/min	25
4.4 Conversion of 1-butene and <i>i</i> -butene over ZSM-5 (Si/Al = 175) catalyst at the temperature of 600°C with the conditions of space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup>	27
4.5 TPO profiles of spent catalyst after exposure to reaction at 600°C for 100 h-time on stream and space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup> with a heating rate of 10°C/min, an oxidizing gas containing 2% oxygen in He with a flow rate of 40 ml/min	28
4.6 Conversion of mixed C <sub>4</sub> over ZSM-5 (Si/Al = 175) catalyst at the temperature of 600°C with the conditions of space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup>	29
4.7 TPO profiles of spent catalyst after exposure to reaction at 600°C for 140 h-time on stream and space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup> with a heating rate of 10°C/min, an oxidizing gas containing 2% oxygen in He with a flow rate of 40 ml/min	30
4.8 TPO profiles of spent catalyst after exposure to reaction at 600°C for 140 h-time on stream and space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup> with a heating rate of 10°C/min from room temperature to desired temperature and hold at this temperature, an oxidizing gas containing 2% oxygen in He with a flow rate of 40 ml/min: (a) 500°C and (b) 550°C	32
4.9 Conversion of mixed C <sub>4</sub> over ZSM-5 (Si/Al = 175) catalyst at the temperature of 600°C with the conditions of space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup>	33

FIGURE	PAGE
4.10 TPO profiles of spent catalyst after exposure to reaction at 600°C and space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup> with a heating rate of 10°C/min, an oxidizing gas containing 2% oxygen in He with a flow rate of 40 ml/min	34
4.11 The relationship of time-on-stream and amount of coke that observed from 1-butene cracking over ZSM-5 with Si/Al ratio = 175	35
4.12 TPO profiles of spent catalyst after exposure to reaction 12 h-TOS at 600°C and space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup> with a heating rate of 10°C/min, an oxidizing gas containing 2% oxygen in He with a flow rate of 40 ml/min	36
4.13 TEM image of spent catalyst that tested with 1-butene reactant at the temperature of 600°C with the conditions of space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup> and 100 h-TOS: (a) bright-field image and (b) diffraction pattern image	37
4.14 Effect of reaction temperature on the mixed C <sub>4</sub> feedstock conversion for aromatization reaction over ZSM-5 (Si/Al = 18) catalyst at the conditions of space velocity = 1,490 h <sup>-1</sup>	39
4.15 Effect of space velocity on the mixed C <sub>4</sub> feedstock conversion for aromatization reaction over ZSM-5 (Si/Al = 18) catalyst at the reaction temperature of 480°C	41
4.16 Effect of space velocity on the mixed C <sub>4</sub> feedstock conversion for aromatization reaction over ZSM-5 (Si/Al = 18) catalyst at the temperature of 480°C with a reactant feed gas containing 10% feed in He	43

FIGURE	PAGE
4.17 Effect of diluent on the mixed C <sub>4</sub> feedstock conversion for aromatization reaction over ZSM-5 (Si/Al = 18) catalyst at the temperature of 480°C with a reactant feed gas containing 10%feed and the same space velocity = 10,400 h <sup>-1</sup>	44
4.18 TPO profiles of spent catalyst after exposure to reaction at 480°C for 8 h-time on stream and space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup> with a heating rate of 10°C/min, an oxidizing gas containing 2% oxygen in He with a flow rate of 40 ml/min. The varied diluent and GHSV are follow by: (a) H <sub>2</sub> :GHSV = 10,400 h <sup>-1</sup> , (b) He:GHSV = 10,400 h <sup>-1</sup> , (c) He:GHSV = 16,340 h <sup>-1</sup> and (d) He:GHSV = 32,680 h <sup>-1</sup>	45
4.19 Effect of metal loading on the mixed C <sub>4</sub> feedstock conversion for aromatization reaction over ZSM-5 (Si/Al = 18) catalyst at the temperature of 480°C with a reactant feed gas containing 10%feed and the same space velocity = 10,400 h <sup>-1</sup>	46
4.20 TPO profiles of spent catalyst after exposure to reaction at 480°C for 7.5 h-time on stream and space velocity = 21,220 h <sup>-1</sup> with a heating rate of 10°C/min, an oxidizing gas containing 2% oxygen in He with a flow rate of 40 ml/min	48