

ปฏิบัติการการควบของมีเทนชนิดนอนออกซิเดทีฟบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ซีโอไลต์ชนิด Y ที่มีโลหะผสมอยู่

นางสาววารุณี มากพูน



วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-968-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NON-OXIDATIVE METHANE COUPLING OVER
METAL-CONTAINING Y-TYPE ZEOLITE CATALYSTS

Miss Waraporn Markpoon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

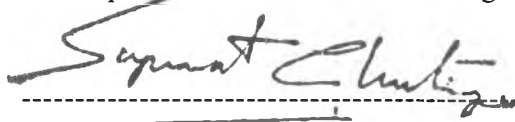
Chulalongkorn University

Academic Year 1998


ISBN 974-331-968-9


Thesis Title Non-oxidative methane coupling over metal-containing Y-type
zeolite catalysts
By Miss Waraporn Markpoon
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Dr. Suphot Phatanasri, Dr.Eng.
Co-advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Ing.


Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree

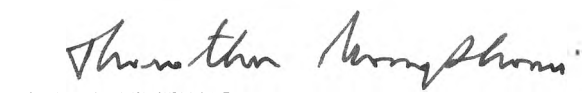

-----Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


-----Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)


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


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

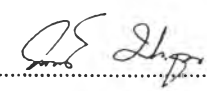
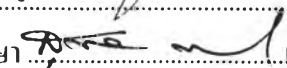
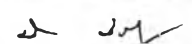

-----Member
(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

วราภรณ์ มากพูน : ปฏิริยาการคู่ควบของมีเทนชนิดนอนออกซิเดทีฟบนตัวเร่งปฏิริยาซีโอไลต์ชนิด Y ที่มีโลหะผสมอยู่ (NON-OXIDATIVE METHANE COUPLING OVER METAL-CONTAINING Y-TYPE ZEOLITE CATALYSTS) อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: อ.ดร.สุพจน์ พัฒนะศรี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 96 หน้า ISBN 974-331-968-9

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการศึกษาปฏิริยาการคู่ควบของมีเทนชนิดนอนออกซิเดทีฟบนตัวเร่งปฏิริยาซีโอไลต์ชนิด Y ที่มีโลหะผสมอยู่ โดยเลือกใช้โลหะทรานซิชัน 3 ชนิด คือ โคบอลต์, รูทีเนียม และ แพลทินัม พบว่าตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน จะมีความสามารถในการเกิดปฏิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมโดยวิธีอิมแพกเนชัน แบบเปียก (wet impregnation method) เมื่อทำการศึกษาถึงผลของรูปแบบของตัวเร่งปฏิริยาซีโอไลต์ชนิด Y พบว่าความสามารถในการเกิดปฏิริยา ของ H-form จะดีกว่า Na-form นอกจากนี้ยังพบว่า ปริมาณที่เหมาะสมของโลหะทั้ง 3 ชนิดที่ถูกเติมเข้าไปในตัวเร่งปฏิริยาซีโอไลต์ชนิด Y คือร้อยละ 10, 15 และ 15 โดยน้ำหนักตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิริยาของ 10%Co/HY, 15%Ru/HY และ 15%Pt/HY คือ 300, 200 และ 400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ สำหรับสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิริยานี้ขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้ กล่าวคือตัวเร่งปฏิริยา 10%Co/HY ให้โพรเพนเป็นสารผลิตภัณฑ์ ส่วน 15%Ru/HY และ 15%Pt/HY สารผลิตภัณฑ์คืออีเทนและโพรเพน สำหรับ 15%Pt/HY นั้นพบว่าอีเทนเกิดขึ้นในช่วงการดูดซับของมีเทน นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วเชิงสเปซของมีเทนจาก 4960 ต่อชั่วโมง เป็น 6200 ต่อชั่วโมง ปริมาณโพรเพนที่ได้จะลดลง ส่วนปริมาณอีเทนเพิ่มขึ้น ในงานวิจัยนี้ยังได้พบว่าอากาศอนเป็นแก๊สที่ช่วยให้เกิดโพรเพนมากขึ้นในขั้นตอนไฮโดรจีเนชัน

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิสิต 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม 

ACKNOWLEDGMENTS



The author would like to express her greatest gratitude to Dr. Suphot Phatanasri, her advisor, for his invaluable guidance, suggestions and supervision during her study. She wishes to give her sincere gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertthdam, her thesis co-advisor, for his advice and encouragement. Furthermore, she is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon and Assistant Professor Dr. Tharathorn Mongkhonsi for serving as a chairman and a member of the thesis evaluating committee, whose comments have been especially helpful.

Her sincere thanks are due to Mr. Choowong Chaisuk and Mr. Wiroj Johnraleechanchai for their valuable help and many best friends in the Petrochemical Research Laboratory at department of Chemical Engineering, who had instantly provided encouragement and cooperation throughout this study.

Finally, she would like to express her highest gratitude to her parents for their continuous support and encouragement throughout this study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	iv
ABSTRACT (IN THAI).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	5
2.1 Reviewed Papers.....	5
2.2 Some comments on the previous works.....	11
III THEORY.....	12
3.1 Zeolite Y.....	12
3.1.1 Structures of zeolite Y.....	12
3.1.2 Active sites of zeolite Y.....	17
3.2 Methane Coupling.....	23
IV EXPERIMENTAL SYSTEMS.....	24
4.1 Preparation of catalysts.....	25
4.1.1 Materials.....	25
4.1.2 Apparatus:unit of calcination.....	26
4.1.3 Preparation of Transition metals.....	26
4.1.4 Preparation of catalysts.....	26
4.1.5 Preparation of metal catalysts.....	30
4.2 Reaction of non-oxidative methane coupling.....	31
4.2.1 Material.....	31
4.2.2 Apparatus.....	32
4.2.3 Experimentation.....	36
4.3 Catalysts characterization.....	36
4.3.1 X-ray Diffraction (XRD).....	36

	PAGE
4.3.2 Determination of composition content of catalyst.....	37
4.3.3 FT-IR pyridine adsorption.....	37
4.3.4 CO adsorption.....	39
V RESULTS AND DISCUSSIONS.....	40
5.1 Catalyst characterization.....	40
5.1.1 X-ray diffraction (XRD).....	40
5.1.2 Determination of composition of catalyst.....	42
5.1.3 CO adsorption.....	43
5.1.4 FT-IR pyridine adsorption.....	43
5.2 Catalytic reaction.....	47
5.2.1 The effect of catalysts preparation method.....	48
5.2.2 The effect of Na-form (NaY) and H-form (HY).....	50
5.2.3 The effect of the amount of metal loading.....	53
5.2.4 The effect of reaction temperature.....	62
5.2.5 The effect of methane flow rate.....	70
5.2.6 The effect of hydrogenation gas.....	80
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	82
6.1 Conclusions.....	82
6.2 Recommendations for future studies.....	83
REFERENCES.....	84
APPENDIX	
A. CALCULATION OF CATALYST PREPARATION.....	86
B. SAMPLE OF CALCULATIONS.....	88
C. CALIBRATION CRUVE.....	90
D. METHAN ADSORBED CURVE.....	92
VITA.....	96

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Reaction which can occur during hydrogenation of CO.....	3
4.1	Reagents used for the preparation of zeolite Y.....	26
4.2	Operating conditions for gas chromatograph.....	35
4.3	Operating condition of the TCD for CO adsorption.....	39
5.1	The compositions of catalysts.....	42
5.2	The metal active sites of metal catalysts.....	43
5.3	The amount of methane adsorbed on 10%Co/NaY and 10%Co/NaY _w	49
5.4	The amount of methane adsorbed on 10%Co/NaY and 10%Co/HY catalysts.....	51
5.5	The amount of methane adsorbed on Co/HY catalyst.....	54
5.6	The amount of methane adsorbed on Ru/HY catalyst.....	56
5.7	The amount of methane adsorbed and ethane evolved on Pt/HY catalyst.....	60
5.8	The amount of methane adsorbed on 10%Co/HY catalyst.....	63
5.9	The amount of methane adsorbed on 15%Co/HY catalyst.....	65
5.10	The amount of methane adsorbed and ethane evolved on 15%Pt/HY catalyst.....	68
5.11	The amount of methane adsorbed on 10%Co/HY catalyst.....	71
5.12	The amount of methane adsorbed on 15%Ru/HY catalyst.....	74
5.13	The amount of methane adsorbed and ethane evolved on 15%Pt/HY catalyst.....	77

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1	Schematic representation of several catalytic developments of which the origin lies in natural gas..... 3
3.1	[SiO ₄] ⁴⁻ or [AlO ₄] ⁵⁻ tetrahedral..... 13
3.2	Secondary building units (SBUS) of zeolite Y..... 14
3.3	Zeolite Y pore geometries..... 14
3.4	Structure of zeolite Y..... 15
3.5	Locations of cation sites in Y zeolites..... 16
3.6	Bifunctional proceed of n-hexane isomerization on platinum-silica alumina..... 21
3.7	Schematic presentation of the two-step route of methane conversion into ethane or higher hydrocarbons using transition metal catalysts..... 23
4.1	The preparation procedure of NaY-zeolite catalyst..... 29
4.2	Flow diagram of the non-oxidative methane coupling system 33
4.3	Flow diagram of instrument used for pyridine adsorption experiment..... 38
5.1	X-ray diffraction pattern of commercial NaY(JRC-Z-Y) 41
5.2	X-ray diffraction pattern of NaY..... 41
5.3	X-ray diffraction pattern of HY..... 42
5.4	IR spectrum of 10%Co/NaY _w 44
5.5	IR spectrum of 10%Co/NaY..... 45
5.6	IR spectrum of 10%Co/HY 46
5.7	The amount of methane produced on 10%Co/NaY and 10%Co/NaY _w as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 300 °C..... 49
5.8	The amount of propane produced on 10%Co/NaY and 10%Co/NaY _w as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 300 °C..... 50

FIGURE	PAGE
5.9 The amount of methane produced on 10%Co/HY and 10%Co/NaY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 300 °C.....	52
5.10 The amount of propane produced on 10%Co/HY and 10%Co/NaY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 300 °C.....	52
5.11 The amount of methane produced on Co/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 300 °C.....	54
5.12 The amount of propane produced on Co/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 300 °C.....	55
5.13 The amount of methane produced on Ru/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 200 °C.....	57
5.14 The amount of ethane produced on Ru/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 200 °C.....	57
5.15 The amount of propane produced on Ru/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 200 °C.....	58
5.16 The amount of propane produced on Pt/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 200 °C.....	60
5.17 The amount of ethane produced on Pt/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 200 °C.....	61
5.18 The amount of propane produced on Pt/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 200 °C.....	61

FIGURE	PAGE
5.19 The amount of methane produced on 10%Co/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹	63
5.20 The amount of propane produced on 10%Co/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹	64
5.21 The amount of methane produced on 15%Ru/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹	65
5.22 The amount of ethane produced on 15%Ru/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹	66
5.23 The amount of propane produced on 15%Ru/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹	66
5.24 The amount of methane produced on 15%Pt/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹	68
5.25 The amount of ethane produced on 15%Pt/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹	69
5.26 The amount of propane produced on 15%Pt/HY as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹	69
5.27 The amount of methane adsorbed on 10%Co/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 300 °C.....	71
5.28 The amount of methane produced on 10%Co/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 300 °C.....	72
5.29 The amount of propane produced on 10%Co/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 300 °C.....	72
5.30 The amount of methane adsorbed on 15%Ru/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 200 °C.....	74
5.31 The amount of methane produced on 15%Ru/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 200 °C.....	75
5.32 The amount of ethane produced on 15%Ru/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 200 °C.....	75
5.33 The amount of propane produced on 15%Ru/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 200 °C.....	76

FIGURE		PAGE
5.34	The amount of methane adsorbed on 15%Pt/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 400 °C.....	77
5.35	The amount of methane produced on 15%Pt/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 400 °C.....	78
5.36	The amount of ethane produced on 15%Pt/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 400 °C.....	78
5.37	The amount of propane produced on 15%Pt/HY as a function of time on stream. GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature 400 °C.....	79
5.38	The amount of propane produced on 10%Co/HY catalyst as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of H ₂ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of Ar : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 300 °C.....	81
5.39	The amount of propane produced on 10%Co/HY catalyst as a function of time on stream. GHSV of CH ₄ : 4960 h ⁻¹ . GHSV of Ar : 4960 h ⁻¹ . Reaction temperature : 300 °C.....	81