

# **n-BUTANE HYDROGENOLYSIS ON Pt/KL-ZEOLITE CATALYSTS**

9.

Mr. Titipong Issariyakul

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,  
and Case Western Reserve University

2001

ISBN 974-13-0686-5

I 1969 9366

**Thesis Title** : n-Butane Hydrogenolysis on Pt/KL catalysts  
**By** : Mr. Titipong Issariyakul  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Prof. Daniel E. Resasco  
Mr. Piya Ouraipryvan

---

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

*K. Bunyakiat.*  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:**

*Daniel Resasco*  
.....  
(Prof. Daniel E. Resasco)

*Piya Ouraipryvan*  
.....  
(Mr. Piya Ouraipryvan)

*B. Kitiyanan*  
.....  
(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

## ABSTRACT

4271025063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Titipong Issariyakul : n-Butane Hydrogenolysis on Pt/KL-Zeolite Catalysts.

Thesis Advisors: Prof. Daniel E. Resasco

and Mr. Piya Ouraipryvan, 61 pp ISBN 974-13-0686-5.

Keywords: Hydrogenolysis/(Pt/KL) Catalysts/n-Butane

In order to explore the function of Pt/KL-Zeolite catalysts, the hydrogenolysis of n-butane was studied on a series of Pt/KL-Zeolite catalysts in comparison with Pt/SiO<sub>2</sub> in a Pyrex glass tube reactor at a total pressure of 5 psig and temperatures ranging from 250-400°C. Three rare earth promoters, Ce, Er, and Yb were added to the Pt/KL catalysts to study their effects. All catalysts were prepared by two different methods, Incipient Wetness Impregnation (IWI) and Vapor Phase Impregnation (VPI). The proposed reaction mechanism involves the reversible dissociative chemisorption of n-butane and hydrogenolysis products, and the irreversible splitting of the C-C bonds of the adsorbed species. Activation energy can be determined from the kinetics study which was carried out at 350, 375, and 400°C, and examined in two systems: (i) 3 and 4.5 cm<sup>3</sup>/min of n-butane flow rate in 30 cm<sup>3</sup>/min fixed system of hydrogen and (ii) 17.5 and 30 cm<sup>3</sup>/min of hydrogen flow rate in 3 cm<sup>3</sup>/min fixed system of n-butane. Both systems were balanced by helium so that the total flow rates were fixed. Promoters can increase the probability of the central C-C bond breaking of n-butane molecules. A difference in activation energy indicated different reaction paths and/or differences in the chemical state of the metal. Some results in this study reinforce the previously proposed 2,3-diadsorption mechanism of n-butane hydrogenolysis. Deep hydrogenolysis, the further cracking of C<sub>3</sub> species to methane and ethane as

gaseous products, occurred only under high temperature ( $400^{\circ}\text{C}$ ).  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  was the most active catalyst for isomerization of n-butane. Due to the large platinum clusters located outside the channels of KL zeolite caused by IWI method,  $\text{Pt}/\text{KL}$  prepared by this method showed higher isobutane selectivity than that of  $\text{Pt}/\text{KL}$  prepared by VPI method.

## บทคัดย่อ

ฐิติพงษ์ อิศสริยะกุล : ปฏิิกิริยาการแตกตัวของนอร์มอลบิวเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/KL (n-Butane Hydrogenolysis on Pt/KL-Zeolite Catalysts) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ. ดาเนียล อีรีเชสโก (Prof. Daniel E. Resasco) และ อาจารย์ ปิยะ อุไรไพรวัง เอกสารจำนวน 61 หน้า ISBN 974-13-0686-5

ในการศึกษาการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/KL-Zeolite นั้น ได้ใช้ปฏิกิริยาการแตกตัวของ นอร์มอลบิวเทน หรือ นอร์มอลบิวเทนไฮโดรจิโนไลซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/KL-Zeolite ชนิดต่างๆจำนวนหนึ่ง ศึกษาเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiO<sub>2</sub> โดยทำปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์แก้วที่ ความดัน 5 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเหนือความดันบรรยากาศ ในช่วงอุณหภูมิ 250-400 องศาเซลเซียส และได้ใช้ Ce, Er, และ Yb เป็นตัวโปรโมเตอร์ในการศึกษาผลกระทบจากตัวโปรโมเตอร์ดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดนี้ถูกเตรียมขึ้นโดย 2 วิธี อันประกอบไปด้วย การเตรียมโดยใช้น้ำเป็นตัวกลาง หรือ อินซิเปียน เว็ทเน็ส อิมเพิร์กเนชั่น (IWI) และ การเตรียมในสถานะก๊าซ หรือ เวเฟอร์เฟส อิมเพิร์กเนชั่น (VPI) กระบวนการเกิดปฏิกิริยาที่ได้นำเสนอในวิทยานิพนธ์นี้ประกอบไปด้วย การดูดซับและการปลดปล่อยของโมเลกุลของนอร์มอลบิวเทนและโมเลกุลของผลผลิตจากปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ตลอดจนการแตกตัวของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน 2 อะตอมติดกันที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลงานกระตุ้นของปฏิกิริยาสามารถหาได้จากผลการทดลองทางจลนพลศาสตร์ ซึ่งได้ทำการทดลองไว้ 2 ระบบ คือ (1) ใช้ อัตราการไหลของไฮโดรเจนคงที่ที่ 30 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และปรับเปลี่ยนอัตราการไหลของนอร์มอลบิวเทนที่ 3 และ 4.5 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (2) ใช้อัตราการไหลนอร์มอลบิวเทนคงที่ที่ 3 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และปรับเปลี่ยนอัตราการไหลของไฮโดรเจนที่ 17.5 และ 30 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที โดยที่ทั้ง 2 ระบบ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 350, 375, และ 400 องศาเซลเซียส ความแตกต่างของพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาสามารถบอกถึงขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาที่ต่าง ๆ กันและสถานะทางเคมีของของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่าง ๆ กัน ตัวโปรโมเตอร์สามารถเพิ่มโอกาสการแตกตัวของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่อยู่ตรงกลางโมเลกุลของนอร์มอลบิวเทน ผลการทดลองส่วนหนึ่งจากงานวิจัยนี้สนับสนุนแนวความคิดที่ว่า นอร์มอลบิวเทนถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาตรงคาร์บอนอะตอมตำแหน่งที่ 2 และ 3 สำหรับการแตกตัวของโพรเพน ซึ่งเป็นผลผลิตจากปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มอลบิวเทนนั้น เกิดขึ้นเฉพาะที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเท่านั้น ซึ่งเป็นอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ทำปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ จากผลการทดลองของการทำ

ปฏิกิริยาเปลี่ยนโครงสร้างของนอร์มอลบิวเทนนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiO<sub>2</sub> ให้ผลการทดลองที่ดีที่สุด และเมื่อใช้วิธี IWI ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ให้ผลการทดลองของการเปลี่ยนโครงสร้างที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธี VPI เนื่องจากวิธี IWI นั้น ส่งผลให้มีอนุภาคของแพลททินัมเหลืออยู่บนพื้นผิวนอกโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งจะสนับสนุนปฏิกิริยาการเปลี่ยนโครงสร้างของนอร์มอลบิวเทน เช่นเดียวกับปรากฏการณ์ที่พบในกรณีของ Pt/SiO<sub>2</sub>

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to acknowledge the following people whose supervision, guidance, encouragement, and friendship help me complete my Master of Science degree.

Without Arj. Piya, I would not have been able to accomplish my MS. thesis. I thank him for his advice and help.

I would like to thank Prof. Resasco for his supervision, guidance, and understanding throughout the period I was working on this M.S. thesis.

I thank the Petroleum and Petrochemical College for providing me what was necessary for working on my thesis.

I wish to thank my family for their care and support, which help me survive through all my hard time.

I would like to thank my seniors for their help and guidance when I had problems.

Finally, I would like to thank all of my friends who were usually concern and encouraged me when I had a bad time and made me feel better.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	xi
List of Figures	xii
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY</b>	<b>3</b>
2.1 Pt/KL Catalyst	3
2.2 Catalyst Preparation	4
2.2.1 Incipient Wetness Impregnation (IWI) Method	6
2.2.2 Vapor Phase Impregnation (VPI) Method	6
2.3 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	6
2.4 Brunauer – Emmett – Teller (BET)	
Surface Area Analysis	8
2.5 n-Butane Hydrogenlysis	10
<b>III EXPERIMENTAL SECTION</b>	<b>16</b>
3.1 Catalyst Preparation	16
3.1.1 Incipient Wetness Impregnation (IWI) Method	16
3.1.1.1 Chemicals	16



<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.1.1.2 Devices & Equipments	16
3.1.1.3 Procedure	17
3.1.2 Vapor Phase Impregnation (VPI) Method	18
3.1.2.1 Chemicals	18
3.1.2.2 Devices & Equipments	18
3.1.2.3 Procedure	18
3.2 Catalyst Characterization	20
3.2.1 BET Surface Area Analysis	20
3.2.2 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	20
3.2.2.1 Chemicals	20
3.2.2.2 Procedure	20
3.3 Reaction Testing	21
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>25</b>
4.1 Catalyst Preparation	25
4.2 Catalyst Characterization	25
4.2.1 BET Surface Area Analysis	25
4.2.2 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	28
4.3 Reaction Testing	29
4.3.1 The Effect of Catalyst Types and Preparation Methods on C <sub>1</sub> /C <sub>3</sub> Molar Ratio	29
4.3.2 The Effect of Catalyst Types and Preparation Methods on C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub> Molar Ratio	30
4.3.3 The Effect of Promoters on C <sub>1</sub> /C <sub>3</sub> Molar Ratio	32
4.3.4 The Effect of Promoters on C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub> Molar Ratio	33

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.3.5 The Effect of Temperatures on C <sub>1</sub> /C <sub>3</sub> Molar Ratio	34
4.3.6 The Effect of Temperatures on C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub> Molar Ratio	35
4.3.7 The Effect on Isobutane Selectivity	36
4.3.8 The Effect of Hydrogen Pressure on the Reaction Rates	39
4.3.9 The Effect of Hydrocarbon Pressure on the Reaction Rates	40
4.3.10 Activation Energy	41
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>44</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>46</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>48</b>
<b>Appendix A</b> F value calculation	48
<b>Appendix B</b> Kinetics calculations	50
<b>Appendix C</b> Calculation of chemicals required for IWI & VPI method	54
<b>Appendix D</b> Langmuir-Hinshelwood kinetics	56
<b>Appendix E</b> n-Butane conversion results	58
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>61</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
4.1 Pt/SiO <sub>2</sub> & Pt/KL catalyst preparation results prepared by both VPI & IWI method	26
4.2 BET nitrogen single point surface area characterization results	27
4.3 Pore volume results characterized by BET surface area analysis	27
4.4 Platinum wt% loading testing results characterized by AAS	28
4.5 The dependence of the reaction rates on hydrogen and hydrocarbon pressure at 258 minute, 350°C	40
4.6 The dependence of the reaction rates on hydrogen and hydrocarbon pressure at 258 minute, 375°C	40
4.7 The dependence of the reaction rates on hydrogen and hydrocarbon pressure at 258 minute, 400°C	41
4.8 The dependence of activation energy on hydrogen and hydrocarbon pressure at 258 minute	42
C.1 The amount of chemicals required for catalyst preparation by IWI method	54
C.2 The amount of chemicals required for catalyst preparation by VPI method	55

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Atomic absorption spectroscopy (AAS) system	8
2.2 n-Butane hydrogenolysis mechanism	10
2.3 Elementary steps in the mechanism of hydrogenolysis	14
3.1 n-Butane hydrogenolysis system controlled by a PID temperature controller	22
3.2 Temperature distribution in pretreatment steps before running reactions	24
4.1 Relationship between $C_1/C_3$ molar ratio and reaction time of different catalyst types and preparation methods carried out at $350^\circ\text{C}$ , $\text{HC} : \text{H}_2 \sim 1 : 10$	29
4.2 Relationship between $C_2/C_1$ molar ratio and reaction times of different catalyst types and preparation methods carried out at $350^\circ\text{C}$ , $\text{HC} : \text{H}_2 \sim 1 : 10$	30
4.3 Relationship between n-butane conversion and reaction time of different catalyst types and preparation methods carried out at $350^\circ\text{C}$ , $\text{HC} : \text{H}_2 \sim 1 : 10$	31
4.4 Relationship between $C_1/C_3$ molar ratio and reaction time with and without promoters carried out at $350^\circ\text{C}$ , $\text{HC} : \text{H}_2 \sim 1 : 10$	32
4.5 The 2,3-diadsorption mechanism of n-butane hydrogenolysis proposed by Bond (1997)	33

FIGURE	PAGE
4.6 Relationship between $C_2/C_1$ molar ratio and reaction time with and without promoters carried out at $350^\circ\text{C}$ , HC : $\text{H}_2 \sim 1 : 10$	33
4.7 Relationship between $C_1/C_3$ molar ratio and reaction time carried out on Pt/KL (IWI) catalyst at different temperatures, HC : $\text{H}_2 \sim 1 : 10$	34
4.8 Relationship between $C_2/C_1$ molar ratio and reaction time carried out on Pt/KL (IWI) catalyst at different temperatures, HC : $\text{H}_2 \sim 1 : 10$	35
4.9 Relationship between isobutane selectivity and reaction time of different catalyst types and preparation methods carried out at $350^\circ\text{C}$ , HC : $\text{H}_2 \sim 1 : 10$	36
4.10 Relationship between isobutane selectivities and reaction time with and without promoters carried out at $350^\circ\text{C}$ , HC : $\text{H}_2 \sim 1 : 10$	38
4.11 Relationship between isobutane selectivities and reaction time carried out on Pt/KL (IWI) catalyst at different temperatures, HC : $\text{H}_2 \sim 1 : 10$	39
4.12 Arrhenius plot of n-butane conversion on Pt/KL (VPI) with $P_{\text{H}_2} = 40.46 \text{ kPa}$ and $P_{\text{HC}} = 7.30 \text{ kPa}$ at 258 minute	43
4.13 The adsorption model of n-butane molecule at low hydrocarbon ( <i>i.e.</i> , n-butane) pressure	43
4.14 The adsorption model of n-butane molecule at high hydrocarbon ( <i>i.e.</i> , n-butane) pressure	43

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
E.1 Relationship between n-butane conversion and reaction time of different catalyst types and preparation methods carried out at 350°C, HC : H <sub>2</sub> ~ 1 : 10	58
E.2 Relationship between n-butane conversion and reaction time with and without promoters carried out at 350°C, HC : H <sub>2</sub> ~ 1 : 10	58
E.3 Relationship between n-butane conversion and reaction time carried out on Pt/KL (IWI) catalyst at different temperatures, HC : H <sub>2</sub> ~ 1 : 10	59
E.4 Relationship between n-butane conversion and reaction time carried out on Pt/KL (VPI) catalyst at 350°C, with different hydrogen and hydrocarbon flow rates	59
E.5 Relationship between n-butane conversion and reaction time carried out on Pt/KL (VPI) catalyst at 375°C, with different hydrogen and hydrocarbon flow rates	60
E.6 Relationship between n-butane conversion and reaction time carried out on Pt/KL (VPI) catalyst at 400°C, with different hydrogen and hydrocarbon flow rates	60