

**n-OCTANE AROMATIZATION OVER Pt/KL CATALYSTS:
EFFECT OF TIN**

7 12/1

Sutthavee Yacharn

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 974-9937-79-1

Thesis Title: n-Octane Aromatization over Pt/KL Catalysts: Effect of Tin
By: Sutthavee Yacharn
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Prof. Daniel E. Resasco
Dr. Siriporn Jongpatiwut
Prof. Somchai Osuwan

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:

Thirasak Rirksomboon
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

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

Somchai Osuwan
(Prof. Somchai Osuwan)

Siriporn Jongpatiwut
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

Apanee Luengnaruemitchai
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

Vissanu Meeyoo
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

ABSTRACT

4771028063: Petrochemical Technology Program
Sutthavee Yacharn: *n*-Octane Aromatization over Pt/KL Catalysts:
Effect of Tin
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Daniel
E. Resasco, Dr. Siriporn Jongpatiwut, and Prof. Somchai Osuwan
44 pp. ISBN 974-9937-79-1

Keywords: *n*-Octane aromatization/ Pt-Sn/ Pt/KL zeolite/ Bimetallic/
Coimpregnation/ Sequential impregnation

n-Octane aromatization has been intensively investigated using bifunctional metal-basic zeolite catalysts such as Pt/KL, Pt/Beta, Pt/ZSM II, etc. Although the Pt/KL catalyst has been utilized for *n*-hexane aromatization, it exhibited lower catalytic activity when applied to *n*-octane aromatization by producing less desired product amounts of ethylbenzene (EB) and *o*-xylene (OX). This might be due to the occurrence of a subsequent hydrogenolysis reaction as proposed by other groups of researchers. It was reported that the bimetallic catalyst in which the second metallic element acts as a promoter gave the reduction of the hydrogenolysis reaction for enhancing the activity and selectivity of the catalyst in the aromatization reaction. This work was focused on studying tin (Sn) as a promoter in the Pt-Sn/KL catalysts, the percentage of Sn loading and the metal loading methods. The metal was loaded by the vapour-phase impregnation method. The catalysts prepared were characterized using several techniques such as TEM, AAS and FTIR and tested for *n*-octane aromatization reaction. It was found that Sn decreases the hydrogenolysis reaction resulting in improving the selectivity and stability of Pt-Sn/KL on *n*-octane aromatization. The appropriate amount of Sn loading with 1wt% Pt loading selected to prepare the catalysts was 1wt%. Moreover, the catalyst with metal loading via the coimpregnation method showed higher catalytic performance.

บทคัดย่อ

สุทธวีร์ อาจารย์: ปฏิกริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแพลตตินัมบนซีโอไลต์: อิทธิพลของดีบุก (n-Octane Aromatization over Pt/KL Catalysts: Effect of Tin) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ ศ.ดร. แคนเน็ล อี ริชส์โก ดร. ศิริพร จงผาคิวฒิ และ ศ.ดร. สุเมชาย โอสุวรรณ 44 หน้า ISBN 974-9937-79-1

ได้มีการศึกษาปฏิกริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแพลตตินัมบนซีโอไลต์หลายชนิด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกริยาแพลตตินัมบนซีโอไลต์แอล(Pt/KL)ใช้ได้ดีกับปฏิกริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-เฮกเซน ดังนั้นจึงเป็นที่สนใจกับการใช้ตัวเร่งปฏิกริยาชนิดนี้กับปฏิกริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-อัลเคนที่มีขนาดยาวขึ้น ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกริยาแพลตตินัมบนซีโอไลต์แอลจะใช้ได้ดีกับปฏิกริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-เฮกเซน แต่กับปฏิกริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทน จะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกริยา และเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ แอททิลเบนซีน กับออร์โท-ไซลีนค่อนข้างต่ำ ซึ่งอาจจะเกิดจากปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิส จากงานวิจัยอื่นๆ ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกริยาแบบใช้โลหะสองชนิด โดยเฉพาะเมื่อใช้โลหะชนิดที่สองเป็นตัวกระตุ้น จะทำให้ปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิสนั้นลดลง ซึ่งเป็นผลทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกริยา และความสามารถในการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเพิ่มขึ้น งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของดีบุกซึ่งใช้เป็นตัวกระตุ้น ในตัวเร่งปฏิกริยาแพลตตินัมบนซีโอไลต์แอล ที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยา และผลิตภัณฑ์เกิดจากปฏิกริยานี้ โดยรวมถึงการศึกษาปริมาณและวิธีการเติมดีบุกลงบนซีโอไลต์แอลให้เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกริยานี้ การเติมแพลตตินัม และดีบุกลงบนซีโอไลต์แอลอาศัยวิธีการระเหิดสารประกอบโลหะแพลตตินัม กับโลหะดีบุกเข้าไปในโพรงของซีโอไลต์ (vapor phase impregnation) รวมทั้งการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกริยาที่เตรียมได้ และทำการทดสอบปฏิกริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทน ผลการศึกษาพบว่าดีบุกช่วยลดปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิส โดยชะลอความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาของตัวเร่งปฏิกริยาแพลตตินัมบนซีโอไลต์แอล และเพิ่มความสามารถในการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการให้สูงขึ้น จากงานวิจัยนี้ยังพบอีกว่าปริมาณดีบุกที่เหมาะสมกับการเกิดปฏิกริยานี้คือ ร้อยละหนึ่งโดยเทียบกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกริยา โดยวิธีการระเหิดสารประกอบโลหะแพลตตินัม กับโลหะดีบุกเข้าไปในโพรงของซีโอไลต์พร้อมกัน (coimpregnation)

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education, Petrochemical and Environmental Catalysis Research Unit under Ratchapisek somphot Endowment Fund, CU and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I am deeply indebted to my advisors, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Dr. Siriporn Jongpatiwut, and Prof. Somchai Osuwan for their useful guidance, intensive suggestion and vital help throughout this research work.

In addition I would like to acknowledge Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo and Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai for serving on my thesis committee and for their comments.

I also wish to give sincere thanks to all of my friends and staff of the Petroleum and Petrochemical College for giving the permission to freely use the research facilities.

I would like to extend special thanks to PPC's Ph.D. students, Ms. Siraphapha Dokjampa, Ms. Supak Trakarnroek and Mr. Tanate Danuthai who gave recommendations and suggestions for the lab planning and problem solving.

Finally, I would like to express my gratitude to my family, who play the greatest role in my success, for their endless love and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
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
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	 3
2.1 Catalyst for n-Octane Aromatization	3
2.2 Catalyst Preparation	3
2.3 Promoter	6
2.4 Effect of Tin on the Catalyst	7
2.5 Pt-Sn Catalyst	7
2.6 n-Octane Aromatization over Pt-Sn Catalyst	8
 III EXPERIMENTAL	 10
3.1 Materials	10
3.1.1 Chemicals	10
3.1.2 Gases	10
3.2 Instrument and Equipment	11
3.2.1 Instruments	11
3.2.2 Equipment	11
3.3 Experimental	11
3.3.1 Vapor Phase Impregnation Method	11

CHAPTER	PAGE
3.4 Reaction Testing	13
3.4.1 Reduction of Catalyst	13
3.4.2 Reaction Testing	13
3.4.3 n-Octane Aromatization Product Analysis	13
3.5 Characterization of Catalyst	14
3.5.1 Atomic Adsorption Spectrometer	14
3.5.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) with DRIFT of Adsorbed CO	14
3.5.3 Transmission Electron Microscope Analysis	15
3.5.4 Temperature Programmed Oxidation	15
3.5.5 Temperature Programmed Reduction	15
3.5.6 Hydrogen Chemisorption	15
3.6 Apparatus	16
IV RESULTS AND DISCUSSION	17
4.1 Catalytic Activity Measurements	17
4.1.1 n-Octane Aromatization	18
4.1.1.1 n-Octane Conversion	18
4.1.1.2 Total Aromatics Selectivity	19
4.1.1.3 C1-C2 Selectivity	22
4.1.1.3 C8-Aromatics Selectivity	22
4.1.1.4 EB/OX Ratio	23
4.1.2 Catalyst Characterization	24
4.1.2.1 Atomic Adsorption Spectrometer	24
4.1.2.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) with DRIFT of Adsorbed CO	25
4.1.2.3 Transmission Electron Analysis	27
4.1.2.4 Temperature Programmed Reduction	28
4.1.2.5 Temperature Programmed Oxidation	31

CHAPTER		PAGE
V	CONCLUSION AND RECOMMENDATION	33
	5.1 Conclusions	33
	5.2 Recommendations	33
	REFERENCES	34
	APPENDIX	36
	CURRICULUM VITAE	37

TABLE OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The list of catalysts prepared	17
4.2	Product distribution over the catalysts studied at 550 min time in stream under reaction condition 500°C, H ₂ /n-Octane 6:1 and WHSV 5 h ⁻¹	21
4.3	AAS results of number of metals loading after impregnation	25

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Schematic of the experiment set up	16
4.1 n-Octane conversion as a function of time on stream over Pt-Sn/KL catalysts prepared by (a) coimpregnation of Pt and Sn; (b) sequential impregnation of KL catalyst (Sn before Pt),and (c) sequential impregnation (Pt before Sn).	19
4.2 Total aromatics selectivity as a function of time on stream over Pt-Sn/KL catalysts prepared by (a) coimpregnation of Pt and Sn; (b) Pt-Sn/KL prepared by sequential impregnation of KL catalyst (Sn before Pt),and (c) sequential impregnation (Pt before Sn).	20
4.3 C1-C2 selectivity by Pt/KL and Pt-Sn/KL catalysts at various a metal loading methods.	22
4.4 C8-aromatics selectivity as a function of time on stream over Pt-Sn/KL catalysts prepared by (a) coimpregnation of Pt and Sn; (b) sequential impregnation of KL catalyst (Sn before Pt), and (c) sequential impregnation (Pt before Sn).	23
4.5 EB/OX ratio as a function of time on stream over Pt-Sn/KL catalysts prepared by (a) coimpregnation of Pt and Sn; (b) sequential impregnation of KL catalyst (Sn before Pt),and (c) sequential impregnation (Pt before Sn).	24
4.6 DRIFT spectra of CO adsorbed on Pt-Sn/KL catalysts, at 0.3, 0.6 and 1% Sn loading synthesized by coimpregnation method.	26
4.7 DRIFT spectra of CO adsorbed on Pt-Sn/KL catalysts, at 0.3, 0.6 and 1% Sn loading synthesized by sequential impregnation (Pt before Sn) method.	26

FIGURE	PAGE
4.8 Bright field TEM image of 1Pt1Sn/KL catalyst. PtSn particle is present.	27
4.9 EDX pattern of representative PtSn particles of the 1Pt1Sn/KL catalyst which prepared by coimpregnation method.	28
4.10 TPR profiles for the Pt-Sn/KL catalysts, at 0.3, 0.6 and 1% Sn loading synthesized by coimpregnation method, compared with the Pt/KL catalyst.	29
4.11 TPR profiles for the Pt-Sn/KL catalysts, at 0.3, 0.6 and 1% Sn loading synthesized by sequential impregnation method, first by Pt then impregnation of Sn, compared with the Pt/KL catalyst.	30
4.12 TPR profiles for the Pt-Sn/KL catalysts, at 0.3, 0.6 and 1% Sn loading synthesized by sequential impregnation method, first by Sn then impregnation of Pt, compared with the Pt/KL catalyst.	30
4.13 TPO profiles for the Pt-Sn/KL catalysts, at 0.3, 0.6 and 1% Sn loading synthesized by coimpregnation method, compared with the Pt/KL catalyst after spent on n-octane aromatization for 550 min on stream.	31
4.14 TPO profiles for the Pt-Sn/KL catalysts, at 0.3, 0.6 and 1% Sn loading synthesized by sequential impregnation method, first by Sn then impregnation of Pt, after spent on n-octane aromatization for 550 min on stream.	32
4.15 TPO profiles for the Pt-Sn/KL catalysts, at 0.3, 0.6 and 1% Sn loading synthesized by sequential impregnation method, first by Pt then impregnation of Sn, after spent on n-octane aromatization for 550 min on stream.	32