

**n-OCTANE AROMATIZATION ON Pt CATALYSTS SUPPORTED ON
NOVEL ZEOLITES: EFFECT OF CRYSTAL SIZE**

Ms. Somlak Ittisanronnachai

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole

2004

ISBN 974-9681-15-4

T 21618677

Thesis Title: n-Octane Aromatization on Pt Catalysts Supported on Novel Zeolites: Effect of Crystal Size
By: Ms. Somlak Itisanronnachai
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Prof. Somchai Osuwan
Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Prof. Daniel E. Resasco

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

K. Bunyakit.

.....College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakit)

Thesis Committee:

A. Osuwan

.....
(Prof. Somchai Osuwan)

Thirasak Rirksomboon

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

Daniel E. Resasco

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

B. Kitiyanon

.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanon)

Sirirat Jitkamka

.....
(Dr. Sirirat Jitkamka)

ABSTRACT

4573012063: PETROLEUM TECHNOLOGY

Somlak Ittisanronnachai: n-Octane Aromatization on Pt Catalysts
Supported on Novel Zeolites: Effect of Crystal Size

Thesis Advisors: Prof. Somchai Osuwan, Assoc. Prof. Thirasak

Rirksomboon, and Prof. Daniel E. Resasco, 42 pp. ISBN 974-9681-
15-4

Keywords: Microwave heating method/ Conventional method/ Pt/KL zeolite

Ethylbenzene (EB) and ortho-xylene (OX) are significant raw materials in petrochemical industry. Such materials could be alternately derived from n-octane abundant in petroleum refining plants by aromatization. n-Octane aromatization on various noble metals supported on zeolites has been intensively investigated by several research groups. However, a major problem pertaining to the catalyst used is its rapid deactivation due to coke formation resulting from a slow diffusion rate of OX through the catalyst pores. Therefore, short channel pore zeolites would be desired. It was reported that Pt/KL zeolite with very small crystal sizes (0.2-0.5 microns) gave a high catalytic activity and less undesirable products for n-alkane aromatization reaction. The purpose of this work was to investigate the effects of KL zeolite crystal size on the catalytic activity and product distribution of n-octane aromatization over Pt/KL catalysts. The KL zeolites were synthesized by a microwave heating technique and the platinum was loaded by the vapor-phase impregnation method. The catalysts prepared were characterized using several techniques such as XRD, SEM, and FTIR and tested for n-octane aromatization reaction. It was found that amount of OX escaping from the pore channel decreased conversely with crystal size of KL zeolite. Moreover, dominant aromatics products were toluene, benzene and methane which were hydrogenolyzed from EB and OX.

บทคัดย่อ

สมถักษณ์ อธิติสารณชัย: ปฏิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาแพลตินัมบนซีโอไลท์ชนิดใหม่ (n-Octane Aromatization on Pt Catalysts Supported on Novel Zeolites) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศ.ดร. สมชาย โอสวรรณ รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ศ.ดร. แคเนียล อี ริชส์โก 42 หน้า ISBN 974-9681-15-4

เอธิลเบนซีน (ethylbenzene) และออร์โธ-ไซลีน (ortho-xylene) เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ทางเลือกหนึ่งในการผลิตสารทั้งสองตัวนี้ก็คือ การอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทนซึ่งมีอยู่มากในโรงกลั่นน้ำมัน ถึงแม้ว่ามีนักวิจัยหลายกลุ่มได้ทำการศึกษาปฏิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทนของโลหะที่มีค่ามากบนซีโอไลท์หลายชนิด แต่ปัญหาหลักที่ยังคงพบอยู่ก็คือ ความว่องไวของตัวเร่งปฏิริยาตกลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการเคลื่อนที่อย่างช้าของออร์โธ-ไซลีนในโพรงของซีโอไลท์ ส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันของออร์โธ-ไซลีนกลายเป็นโคลิกเกาะอยู่ในโพรงของซีโอไลท์ ดังนั้นโพรงในซีโอไลท์ควรมีระยะทางสั้นเพื่อลดเวลาในการเคลื่อนที่ของออร์โธ-ไซลีน นอกจากนี้ได้มีรายงานการใช้ตัวเร่งปฏิริยาแพลตินัมบนซีโอไลท์แอล(Pt/KL) ซึ่งมีผลึกขนาดเล็ก (0.2-0.5 ไมครอน) กับปฏิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทน พบว่า ตัวเร่งปฏิริยาชนิดนี้มีความว่องไวสูง และมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลกระทบของขนาดผลึกของซีโอไลท์แอลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิริยา และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปฏิริยานี้ ในการทดลองนี้ได้มีการสังเคราะห์ซีโอไลท์แอลโดยอาศัยความร้อนจากเครื่องปฏิกรณ์ไมโครเวฟ และทำการเติมแพลตินัมลงบนซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้โดยอาศัยวิธีระเหิดสารประกอบของโลหะแพลตินัมเข้าไปยังโพรงของซีโอไลท์ (vapor phase impregnation) รวมทั้งได้ใช้เครื่องมือหลายชนิดในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมได้ และทำการทดสอบปฏิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทน ผลการศึกษาพบว่าปริมาณของออร์โธ-ไซลีนที่หลุดออกมาจากโพรงของซีโอไลท์ลดลงเมื่อขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นและผลิตภัณฑ์หลักของปฏิริยาชนิดนี้คือ โทลูอิน เบนซีน และ มีเทนซึ่งได้มาจากปฏิริยาไฮโดรจิโนไลซิส (hydrogenolysis) ของเอธิลเบนซีนและออร์โธ-ไซลีน

ACKNOWLEDGEMENTS

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

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

I would like for my deepest appreciation to my U.S. advisor, Prof. Daniel E. Resasco of University of Oklahoma, Oklahoma, U.S.A. who gave recommendations and suggestions for the lab planning and problem solving.

In addition, I would like to acknowledge Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Dr. Sirirat Jitkarnka 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 staff for their contributions, particularly Mr. Chaturong Tiamsiri for all mechanical work and C. P. O. Poon Arjpru for all electronic work.

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
Acknowledgement	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	3
2.1 Catalyst for n-Octane Aromatization	3
2.2 Structure of L Zeolite and Synthesis Method	5
III EXPERIMENTAL	10
3.1 Materials	10
3.1.1 Chemicals	10
3.1.2 Gases	10
3.2 Instruments and Equipment	11
3.2.1 Instruments	11
3.2.2 Equipment	11
3.3 Support Preparation	11
3.3.1 Preparation of Hydrogels	11
3.3.2 Hydrothermal Synthesis	12
3.4 Characterization of synthesized KL zeolite	12
3.4.1 Phase Identity and Crystallinity	13

CHAPTER	PAGE
3.4.2 Morphology and Crystal Size	13
3.4.3 Surface Area and Pore Volume	13
3.4.4 Crystal Size	14
3.4.5 Si/Al Ratio	14
3.4.6 Thermal Stability	14
3.5 Catalyst Preparation via Vapor Phase Impregnation	
Method (VPI)	14
3.5.1 Calcination of KL Zeolite	14
3.5.1 Loading Pt	14
3.6 Characterization of Pt/KL zeolites	15
3.6.1 Location of Pt Particles	15
3.6.2 Pt Dispersion	15
3.6.3 Amount of Coke Deposit	16
3.7 n-Octane Aromatization Reaction	16
3.7.1 Catalyst Reduction	16
3.7.2 Reaction Testing	16
3.7.3 The Product of n-Octane Aromatization	
Analysis	17
3.8 Apparatus	18
IV RESULTS AND DISCUSSION	19
4.1 Synthesis of KL Zeolites by Microwave Heating	19
4.1.1 Optimum Ageing Time and Crystallization Time	19
4.1.2 The Impact of Ageing Time on Crystal size	25
4.1.3 The Impact of Barium Concentration on Crystal size	25
4.2 Characterization of Synthesized KL Zeolites	27
4.3 Characterization of Catalysts	28
4.3.1 Atomic Absorption Spectroscopy	28
4.3.2 Hydrogen Chemisorption	29

CHAPTER	PAGE
4.3.1 Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) of Adsorbed CO	29
4.4 Catalytic Activity Measurements	30
4.4.1 n-Octane Aromatization	30
4.4.1.1 n-Octane Conversion	31
4.4.1.2 Total Aromatic Selectivity	32
4.4.1.3 EB/OX Ratio	34
4.4.2 n-Hexane Aromatization	36
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	38
5.1 Conclusions	38
5.2 Recommendations	38
REFERENCES	40
APPENDIX	42
CURRICULUM VITAE	44

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Crystallinity percentage and phase of the synthesized products	20
4.2	Physical properties of synthesized KL zeolites with various ageing time at crystallization time of 30 hr and commercial KL zeolites	26
4.3	Physical properties of synthesized KL zeolites with various amount of barium added at crystallization time of 30 hr and commercial KL zeolite	26
4.4	Amount of platinum loading and platinum dispersion of the catalysts prepared	29
4.5	Product distribution and Ethylbenzene (EB) to o-Xylene (OX) ratio over the catalysts studied at 550 min time on stream under reaction conditions: 500 °C, H ₂ /n-Octane 6:1 and WHSV 5 h ⁻¹	33

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 L zeolite structure	6
2.2 SEM micrograph of hockey puck KL zeolite with the size of 40,000 times	8
3.1 Experimental setup	18
4.1 XRD patterns of synthesized KL zeolites obtained with different crystallization times at crystallization temperature of 443 K and ageing time of 17 hr	21
4.2 XRD pattern of commercial KL	21
4.3 Product phase transformed at various crystallization and ageing times	22
4.4 SEM photographs of synthesized KL zeolite crystals obtained with (a) crystallization time of 20 hr (A17/C20), (b) 25 hr (A17/C25) and (c) 30 hours (A17/C30) at ageing time of 17 hr and crystallization temperature of 443 K	22
4.5 SEM photographs of synthesized KL zeolite crystals obtained with (a) ageing time of 30 hr and crystallization time of 30 hr (A30/C30) and (b) commercial KL zeolite	23
4.6 Crystallinity percentage with various ageing times at crystallization temperature of 443 K and crystallization time of 30 hr	24
4.7 Crystal size with various amount of barium at crystallization time of 30 hours, ageing time of 24 hr and crystallization temperature of 443 K	27
4.8 TGA chromatogram of sample of A24/C30	28
4.9 DRIFTS spectra of CO adsorbed on Pt/A17/C30, Pt/A24/C30, Pt/A24/C30/B3 and Pt/comKL	29

FIGURE	PAGE
4.10 n-Octane conversion as a function of time on stream over Pt/A17/C30, Pt/A24/C30, Pt/A24/C30 and Pt/comKL	32
4.11 Total aromatic selectivity as a function of time on stream over Pt/A17/C30, Pt/A24/C30, Pt/A24/C30/B3 and Pt/comKL	33
4.12 EB/OX ratio as a function of time on stream over Pt/A17/C30, Pt/A24/C30, Pt/A24/C30/B3 and Pt/comKL with different crystal sizes	35
4.13 EB/OX ratio at time on stream of 550 minutes as a function of crystal size	35
4.14 n-Hexane conversion as a function of time on stream over Pt/A17/C30, Pt/A24/C30, Pt/A24/C30/B3 and Pt/comKL	36
4.15 Benzene selectivity as a function of time on stream over the samples Pt/A17/C30, Pt/A24/C30, Pt/A24/C30/B3 and Pt/comKL	37