

**n-HEXANE AROMATIZATION TO BENZENE ON Pt/KL AND  
PtCe/KL PREPARED BY CVD METHOD**

Mr. Banchong Lertrojanochoosit

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

2000

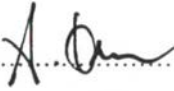
ISBN 974-334-122-6

I 19296721


**Thesis Title** : n-Hexane Aromatization to Benzene on Pt/KL and PtCe/KI. Prepared by CVD method  
**By** : Mr. Banchong Lertrojanachooisit  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Prof. Daniel E. Resasco  
Prof. Somchai Osuwan  
Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon

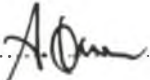
---

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

  
..... College Director  
(Prof. Somchai Osuwan)

**Thesis Committee:**

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

  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan)

  
.....  
(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

  
.....  
(Dr. Pomchong Malakul)

## ABSTRACT

4171007063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD: Aromatization/ Pt/KL/ Sulfur Resistance/ CVD Method/ Ce/  
Promoter/ VPI Method

Banchong Lertrojanchosrit: n-Hexane Aromatization to  
Benzene on Pt/KL and PtCe/KL Prepared by CVD Method.

Thesis Advisors: Prof. Daniel E. Resasco, Prof. Somchai  
Osuwan and Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon

49 pp ISBN 974-334-122-6

The catalytic performances on the n-hexane aromatization reaction of Pt/KL and PtCe/KL catalysts were studied at various temperatures using sulfur-free and 0.6 and 2.5 ppm sulfur containing feedstocks. The catalysts were prepared by chemical vapor deposition (CVD) and incipient wetness impregnation (IWI) techniques. Examination of the product distribution as functions of conversion and selectivity indicated that the CVD catalyst had much higher aromatization activity than the IWI catalyst. Moreover, FT-IR results showed that CVD method gave small inside-channel Pt clusters while IWI technique yielded large and outside-channel Pt clusters. The addition of Ce as a promoter on the Pt/KL did not give the enhancement of the catalytic activity. In the presence of 0.6 ppm and 2.5 ppm of sulfur, the Pt/KL and PtCe/KL catalysts exhibited a loss in n-hexane conversion and benzene selectivity because of the agglomeration of Pt clusters. Under these conditions PtCe/KL catalysts presented the improvement in catalytic performance increasing the conversion and selectivity at 500°C but showed the decrease in conversion and selectivity at 400°C.

## บทคัดย่อ

บรรจง เลิศโรจน์ชูสิทธิ์ : การศึกษาปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัลเฮกเซนเป็นเบนซีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม/โพแทสเซียมซีโอไลต์แอลและแพลตินัมซีเรียม/โพแทสเซียมซีโอไลต์แอลซึ่งเตรียมขึ้นด้วยวิธีซีวีดี (n-Hexane Aromatization to Benzene on Pt/KL and PtCe/KL Prepared by CVD Method) อ. ที่ปรึกษา: ศ.ดร. แดเนียล อี รีซัสโก (Prof. Daniel E. Resasco) ศ.ดร. สมชาย ไอสุวรรณ และ ผศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 49 หน้า ISBN 974-334-122-6

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลตินัมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอล (Pt/KL) และชนิดแพลตินัมซีเรียมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอล (PtCe/KL) ต่อปฏิกิริยาการเปลี่ยนนอร์มัลเฮกเซน (n-Hexane) เป็นเบนซีน (Benzene) ถูกศึกษาที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยใช้ นอร์มัลเฮกเซนบริสุทธิ์และที่ผสมซัลเฟอร์ในปริมาณ 0.6 และ 2.5 ส่วนในล้านส่วน ผลการศึกษาแสดงในรูปของความสามารถในการเปลี่ยนแปลง (Conversion) และความเฉพาะเจาะจงในการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) ซึ่งให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลตินัมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอลที่เตรียมจากวิธีการระเหิดสารเข้าไปในโพรงซีโอไลต์ (CVD) มีความว่องไวในการอะโรมาไทเซชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเดียวกันที่เตรียมด้วยวิธีฝังตัว (IWI) นอกจากนี้อินฟราเรดแบบฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม (FT-IR) แสดงให้เห็นว่าวิธีการระเหิดสารเข้าไปในโพรงซีโอไลต์สามารถเตรียมกลุ่มแพลตินัมที่มีขนาดเล็กและอยู่ในโพรงของซีโอไลต์แอลได้ ขณะที่วิธีการฝังตัวทำให้ได้กลุ่มแพลตินัมที่มีขนาดใหญ่และอยู่ที่พื้นผิวด้านนอกของโพรงซีโอไลต์ การเติมซีเรียมบนของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนโพแทสเซียมซีโอไลต์แอลไม่ได้เพิ่มความว่องไวในปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งชนิดที่มีและไม่มีซีเรียมแสดงการสูญเสียความสามารถในการเปลี่ยนแปลงนอร์มัลเฮกเซนและเบนซีนในสถานะที่มีซัลเฟอร์ในปริมาณ 0.6 และ 2.5 ส่วนในล้านส่วนเพราะกลุ่มแพลตินัมเกิดการรวมตัว ในสถานะดังกล่าวที่ 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลตินัมซีเรียมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอลแสดงการเพิ่มความสามารถในปฏิกิริยาโดยเพิ่มความสามารถในการเปลี่ยนแปลงนอร์มัลเฮกเซนและความเฉพาะเจาะจงในการเกิดเบนซีน แต่ลดความสามารถดังกล่าวที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work cannot be successful without the participation of the following individuals and organizations.

Out of a sense of gratefulness, the author would like to express his deepest gratitude to Prof. Daniel E. Resasco, Prof. Somchai Osuwan and Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon for their kindness, helpful guidance, creative discussion and constant encouragement throughout graduate work.

The author would like to extend special thanks to Dr. Santi Kulprathipanja of the Universal Oil Products Co., USA for supplying chemicals and Mr. Gary Jacobs, Ph. D. student at University of Oklahoma who gave invaluable help and discussion.

The author would like to extend special thanks to the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for a scholarship during his graduate studies.

Finally, the author would like to express his whole-hearted gratitude to his parents and family for their forever love, endless encouragement, and measureless support.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE SURVEY</b>	<b>4</b>
2.1 n-Hexane Aromatization	4
2.2 Catalyst Preparation	8
2.2.1 Impregnation	8
2.2.2 Chemical Vapor Deposition	9
2.3 Catalyst Deactivation	10
2.3.1 Catalyst Deactivation by Sintering	10
2.3.2 Catalyst Deactivation by Poisoning	11
2.3.3 Catalyst Deactivation by Fouling	13
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>15</b>
3.1 Materials	15
3.1.1 Gases	15
3.1.2 Chemicals	15
3.2 Catalyst Preparation	16

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2.1 Incipient Wetness Impregnation	16
3.2.2 Chemical Vapor Deposition	17
3.3 Catalyst Characterization	17
3.3.1 Hydrogen Chemisorption Measurement	17
3.3.2 Fourier Transform-Infrared Spectroscopy	18
3.3.3 Temperature Programmed Oxidation	19
3.4 Apparatus	19
3.4.1 Gas Blending System	19
3.4.2 Catalytic Reactor	21
3.4.3 Gas Chromatograph	21
3.5 Catalytic Activity Measurements	21
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>23</b>
4.1 Catalyst Characterization	23
4.1.1 Hydrogen Chemisorption Measurement	23
4.1.2 Fourier Transform-Infrared Spectroscopy	23
4.2 Catalyst Activity	27
4.2.1 Comparison of Catalyst Preparation	27
4.2.2 Effect of Added Ce	35
4.2.3 Effect of Sulfur	35
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>45</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>46</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>49</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
4.1	Comparison % Pt dispersion of catalysts.	24



**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
3.1 Schematic flow diagram.	20
4.1 FT-IR spectra of Pt/KL reduced at 400°C.	25
4.2 FT-IR spectra of Pt/KL reduced at 500°C.	25
4.3 Effect of added Ce on Pt/KL, reduced at 400°C, prepared by CVD method.	26
4.4 Effect of added Ce on Pt/KL, reduced at 500°C, prepared by CVD method.	26
4.5 Effect of 0.6 ppm sulfur on Pt/KL, reduced at 400°C, prepared by CVD method.	28
4.6 Effect of 0.6 ppm sulfur on Pt/KL, reduced at 500°C, prepared by CVD method.	28
4.7 Effect of 0.6 ppm sulfur on PtCe/KL, reduced at 400°C, prepared by CVD method.	29
4.8 Effect of 0.6 ppm sulfur on PtCe/KL, reduced at 500°C, prepared by CVD method.	29
4.9 Effect of sulfur concentration on Pt/KL, reduced at 400°C prepared by CVD method.	30
4.10 Effect of sulfur concentration on Pt/KL, reduced at 500°C prepared by CVD method.	30
4.11 Effect of sulfur concentration on PtCe/KL, reduced at 400°C prepared by CVD method.	31
4.12 Effect of sulfur concentration on PtCe/KL, reduced at 500°C prepared by CVD method.	31

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.13 Comparison of conversion of Pt/KL catalysts prepared by different methods at various temperatures.	33
4.14 The variation of the benzene selectivity with time in sulfur-free condition for Pt/KL catalysts.	33
4.15 Yield of benzene as a function of time for Pt/KL catalysts.	34
4.16 The plot between hexenes yield and time for Pt/KL catalysts.	34
4.17 Comparison between the selectivity and conversion patterns at various WHSV for Pt/KL prepared by CVD method at 400°C.	37
4.18 Comparison between the selectivity and conversion patterns at various WHSV for Pt/KL prepared by CVD method at 500°C.	37
4.19 Comparison of conversion of the catalysts at various temperatures.	38
4.20 The variation of the benzene selectivity with time in sulfur-free condition for the catalysts at various temperature.	38
4.21 Yield of benzene as a function of time for the catalysts.	39
4.22 Comparison of conversion of Pt/KL at various temperatures under sulfur-free feed and 0.6 ppm sulfur containing feed.	39
4.23 Yield of benzene as a function of time for Pt/KL at various temperatures under sulfur-free feed and 0.6 ppm sulfur containing feed.	40
4.24 The plot between hexenes yield and time for Pt/KL catalysts at various temperatures under sulfur-free feed and 0.6 ppm sulfur containing feed.	40
4.25 Comparison of conversion of PtCe/KL at various temperatures under sulfur-free feed and 0.6 ppm sulfur containing feed.	41
4.26 Yield of benzene as a function of time for PtCe/KL at various temperatures under sulfur-free feed and 0.6 ppm sulfur containing feed.	41

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.27 The plot between hexenes yield and time for PtCe/KL catalysts at various temperatures under sulfur-free feed and 0.6 ppm sulfur containing feed.	42
4.28 Comparison of conversion of Pt/KL at various temperatures under 0.6 ppm of sulfur and 2.5 ppm of sulfur.	42
4.29 The plot between hexenes yield and time for Pt/KL catalysts at various temperatures under 0.6 ppm of sulfur and 2.5 ppm of sulfur.	43
4.30 Comparison of conversion of PtCe/KL at various temperatures under 0.6 ppm of sulfur and 2.5 ppm of sulfur.	43
4.31 The plot between hexenes yield and time for PtCe/KL catalysts at various temperatures under 0.6 ppm of sulfur and 2.5 ppm of sulfur.	44