

**THE AROMATIZATION OF n-HEXANE AND n-OCTANE ON Pt/KL  
CATALYST PREPARED BY VAPOR-PHASE IMPREGANATION  
METHOD**

Ms. Paneeya Sackamduang

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 974-13-0680-6

I 1968 7753

**Thesis Title** : The Aromatization of n-Hexane and n-Octane on Pt/KL  
Catalysts Prepared by Vapor-Phase Impregnation Method  
**By** : Ms. Paneeya Sackamduang  
**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 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)

*A. Osuwan*  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan)

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

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

## ABSTRACT

4271015063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Paneeya Sackamduang: The Aromatization of n-Hexane and n-Octane on Pt/KL Catalyst Prepared by Vapor-Phase Impregnation Method. Thesis Advisors: Prof. Daniel E. Resasco, Prof. Somchai Osuwan and Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon, 47 pp ISBN 974-13-0680-6

Keywords: Aromatization/ Pt/KL/ Sulfur Poisoned/ Water Vapor Poisoned/ VPI Method/ Ce

The catalytic performances of Pt/KL and Pt/Ce-KL catalysts on n-C<sub>6</sub> and n-C<sub>8</sub> aromatization were studied at various conditions; clean, sulfur-and water-containing feed. The catalysts were prepared by conventional incipient wetness impregnation (IWI) and vapor-phase impregnation (VPI) methods. From the reaction testing results, the VPI catalysts exhibited significantly higher in both conversion and selectivity. The results of H<sub>2</sub> chemisorption, FT-IR DRIFT of adsorbed CO, and TPO indicated that the VPI catalysts had a high dispersion of Pt species with small Pt clusters inside the L-zeolite channels. After introducing 2.5 ppm sulfur in the feed, both conversion and selectivity significantly decreased. The FT-IR of adsorbed CO results revealed that the presence of sulfur caused the Pt agglomeration. In order to increase sulfur tolerance, the addition of Ce as rare earth promoter was studied. It was observed that Ce helped improve the catalytic performance in sulfur-poisoned condition by which Ce might act as sulfur getter. Moreover, the deactivation of Pt/KL catalysts due to water vapor was also investigated. From the FT-IR of adsorbed CO results, the larger Pt clusters on the external surface of the L-zeolite and the Pt agglomeration due to water vapor was observed.

## บทคัดย่อ

ปณิยา ศักดิ์คำดวง : การศึกษาปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัลเฮกเซนและนอร์มัลออกเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม/โพแทสเซียมซีโอไลต์แอลซึ่งเตรียมด้วยวิธีระเหิดสารเข้าไปในโพรงซีโอไลต์ (The Aromatization of n-Hexane and n-Octane on Pt/KL Catalysts Prepared by Vapor-Phase Impregnation Method) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. แดเนียล อี เรซัสโก (Prof. Daniel E. Resasco) ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ผศ.ดร. วีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 47 หน้า ISBN 974-13-0680-6

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลตินัมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอล (Pt/KL) และชนิดแพลตินัมซีเรียมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอล (Pt/Ce-KL) ต่อปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization) ของนอร์มัลเฮกเซน (n-Hexane) และนอร์มัลออกเทน (n-Octane) ถูกศึกษาที่สภาวะต่างๆ; สารตั้งต้นบริสุทธิ์, สารตั้งต้นผสมซัลเฟอร์ และสารตั้งต้นที่มีน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีฝังตัว (Incipient Wetness Impregnation, IWI) และวิธีระเหิดสารเข้าไปในโพรงซีโอไลต์ (Vapor-Phase Impregnation, VPI) ผลการศึกษาของความสามารถในการทำปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลตินัมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอลที่เตรียมจากวิธีระเหิดสารเข้าไปในโพรงซีโอไลต์ ให้ค่าความสามารถในการเปลี่ยนแปลง (Conversion) และความเฉพาะเจาะจงในการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) มากกว่าใช้วิธีฝังตัว โดยผลการทดลองในการวัดปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดพันธะเคมีกับแพลตินัม (Hydrogen Chemisorption), อินฟราเรดแบบฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม (FT-IR) และการทดลองวัดปริมาณคาร์บอน (TPO) แสดงให้เห็นว่าวิธีระเหิดสารเข้าไปในโพรงซีโอไลต์สามารถเตรียมกลุ่มแพลตินัมที่มีขนาดเล็กและอยู่ในโพรงของซีโอไลต์แอลได้ สำหรับการศึกษาปฏิกิริยาของสารตั้งต้นในสภาวะที่มีซัลเฟอร์ 2.5 ส่วนในล้านส่วนพบว่าค่าความสามารถในการเปลี่ยนแปลงและความเฉพาะเจาะจงในการเลือกทำปฏิกิริยามีค่าลดลง โดยผลของอินฟราเรดแบบฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มแสดงถึงการรวมตัวของกลุ่มแพลตินัมเนื่องจากซัลเฟอร์ ในการที่จะเพิ่มความสามารถในการต้านทานซัลเฟอร์จึงศึกษาการใส่ซีเรียมเป็นตัวช่วยในการทำปฏิกิริยา โดยพบว่าการใส่ซีเรียมทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของสภาวะที่มีซัลเฟอร์เพิ่มขึ้นเนื่องจากซีเรียมช่วยจับกับซัลเฟอร์ นอกจากนี้การศึกษาผลของสารตั้งต้นที่มีน้ำพบว่าทำให้เกิดกลุ่มแพลตินัมที่มีขนาดใหญ่และอยู่ที่ผิวด้านนอกของซีโอไลต์

## 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 her 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 this research work.

The author would like to extend special thanks to Dr. Walter E. Alvarez, research associate of the University of Oklahoma and Ms. Siriporn Jongpatiwut, Ph.D. student of the Petroleum and Petrochemical College who gave invaluable help and encouragement.

The author would like to extend special thanks to the faculty and staff at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and the heterogeneous catalysis group, the University of Oklahoma, all of my friends, and all of Ph.D. students for their willing cooperation.

Finally, the author would like to express her deepest gratitude to her parents and family for their forever love, endless encouragement, and the greatest role in her success.

## 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	ix	
List of Figures	x	
 <b>CHAPTER</b>		
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>II</b>	<b>LITERATURE SURVEY</b>	3
	2.1 The Aromatization on the Pt/KL Catalyst	3
	2.2 Catalyst Deactivation	7
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	11
	3.1 Materials	11
	3.1.1 Gases	11
	3.1.2 Chemicals	11
	3.2 Catalyst Preparation	12
	3.2.1 Incipient Wetness Impregnation	12
	3.2.2 Vapor-Phase Impregnation	13
	3.3 Catalytic Activity Measurements	14
	3.3.1 Priority to Reaction Testing	14
	3.3.2 Reaction Testing	14

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.3.3 Product Analysis of n-Hexane (or n-Octane)	
Aromatization	15
3.4 Catalyst Characterization	17
3.4.1 Hydrogen Chemisorption Measurement	17
3.4.2 Fourier Transform-Infrared Spectroscopy of Adsorbed CO	17
3.4.3 Temperature-Programmed Oxidation	18
 <b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	 19
4.1 The Aromatization of n-Hexane	19
4.1.1 Catalytic Activity Measurement	19
4.1.1.1 Effect of Preparation Method	19
4.1.1.2 Effect of Sulfur in the Feed	21
4.1.1.3 Effect of Rare Earth Promoter	21
4.1.1.4 Effect of Water	22
4.1 The Aromatization of n-Octane	24
4.2.1 Catalytic Activity Measurement	24
4.2.1.1 Effect of Preparation Method	24
4.2.1.2 Effect of Sulfur in the Feed	24
4.2.1.3 Effect of Rare Earth Promoter	26
4.2.1.4 Effect of Water	26
4.2.2 Catalyst Characterization	29
4.2.2.1 Hydrogen Chemisorption Measurement	29
4.2.2.2 Fourier Transform-Infrared Spectroscopy of Adsorbed CO	30
4.2.2.3 Temperature-Programmed Oxidation	35

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>42</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>44</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>47</b>



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
4.1	The %Pt dispersion of catalysts by hydrogen chemisorption	30
4.2	Amount of carbon deposited in the n-C <sub>8</sub> aromatization reactions, as determined by TPO	35
4.3	Amount of carbon deposited in the n-C <sub>6</sub> and n-C <sub>8</sub> aromatization reaction, as determined by TPO	40

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Schematic diagram of the reaction testing	16
4.1 The variation of conversion and benzene selectivity with time on stream of Pt/KL catalysts prepared by IWI and VPI method, at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	20
4.2 The variation of conversion and benzene selectivity with time on stream of Pt/KL catalysts in clean condition and in the presence of 2.5 ppm sulfur at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	20
4.3 The variation of conversion and benzene selectivity with time on stream of VPI catalysts in clean condition, at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	22
4.4 The variation of conversion and benzene selectivity with time on stream of VPI catalysts in 2.5 ppm sulfur-poisoned condition, at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	23
4.5 The variation of conversion and benzene selectivity with time on stream of VPI catalysts in water vapor-poisoned condition, at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	23
4.6 The variation of conversion and total aromatic selectivity with time on stream of Pt/KL catalysts prepared by IWI and VPI method, at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	25
4.7 The variation of conversion and total aromatic selectivity with time on stream of Pt/KL catalysts in clean condition and in the presence of 2.5 ppm sulfur, at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	25
4.8 The variation of conversion and total aromatic selectivity with time on stream of Pt/KL catalysts in clean condition, at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	27

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.9 The variation of conversion and total aromatic selectivity with time on stream of Pt/KL catalysts in 2.5 ppm sulfur-poisoned condition at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	27
4.10 The variation of conversion and total aromatic selectivity with time on stream of unpromoted Pt/KL catalysts in clean condition and in water vapor-poisoned condition, at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	28
4.11 The variation of conversion and total aromatic selectivity with time on stream of promoted Pt/Ce-KL catalysts in clean condition) and in water vapor-poisoned condition, at 500°C, WHSV = 5 h <sup>-1</sup>	28
4.12 FT-IR spectra of Pt/KL catalysts prepared by IWI and VPI method reduced at 500°C. (Effect of preparation method)	32
4.13 FT-IR spectra of Pt/KL-VPI catalysts freshly reduced and after spent in 2.5 ppm sulfur, reduced at 500°C. (Effect of sulfur in the feed)	32
4.14 FT-IR spectra of Pt/KL-VPI catalysts freshly reduced, Pt/KL-VPI and Pt/Ce-KL-VPI after spent in 2.5 ppm sulfur, reduced at 500°C. (Effect of rare earth promoters_sulfur-poisoned condition)	34
4.15 FT-IR spectra of Pt/KL-VPI catalysts freshly reduced, Pt/KL-VPI and Pt/Ce-KL-VPI after spent in water containing feed, reduced at 500°C. (Effect of water)	34
4.16 TPO profiles for the Pt/KL catalysts prepared by IWI and VPI method after clean run of n-C <sub>8</sub> aromatizaiton. (Effect of preparation method)	36
4.17 TPO profiles for the Pt/KL-VPI catalysts after clean run and after spent in 2.5 ppm sulfur of n-C <sub>8</sub> aromatizaiton. (Effect of sulfur in the feed)	36