

***n*-OCTANE AROMATIZATION OVER Pt/MCM-41**

Thanwa Udom-piriyasak

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 974-9937-81-3

Thesis Title: *n*-Octane Aromatization over Pt/MCM-41
By: Thanwa Udom-piriyasak
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Dr. Siriporn Jongpatiwut
 Prof. Daniel E. Resasco
 Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
 Prof. Somchai Osuwan

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

.....*Nantaya Yanumet*.....College Director
 (Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....*J. Siriporn*.....
 (Dr. Siriporn Jongpatiwut)

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

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

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

.....*Apanee Luengnaruemitchai*.....
 (Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

.....*Vissanu Meeyoo*.....
 (Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

ABSTRACT

4771030063: Petrochemical Technology

Thanwa Udom-piriyasak: *n*-Octane Aromatization over Pt/MCM-41

Thesis Advisors: Dr. Siriporn Jongpatiwut, Prof. Daniel E. Resasco

Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Prof. Somchai Osuwan , 39

pp. ISBN 974-9937-81-3

Keywords: *n*-Octane aromatization/ Pt/MCM-41/ DRIFTS of adsorbed CO

MCM-41, a mesoporous material, was synthesized by using microwave hydrothermal treatment and used as a catalyst support for Pt-incorporation (1% w/w) by the vapor phase impregnation (VPI) technique. The Pt/MCM-41 catalysts were tested for *n*-octane aromatization compared to Pt/KL (microporous material) and Pt/SiO₂ (macroporous material). The effect of pore sizes of MCM-41 was investigated by altering the chain length of the surfactant templates: myristyltrimethylammonium bromide (MTAB: C14) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB: C16), which results in pore sizes of 25 and 37 Å, respectively. These catalysts were characterized by means of XRD, TEM, N₂-adsorption, H₂-chemisorption, DRIFTS of adsorbed CO, TPO and TPR. All catalysts were tested for activity and selectivity at 500°C under atmospheric pressure with WHSV 5 h⁻¹. The results showed that Pt/KL provided the highest conversion and total aromatics selectivity. Pt/MCM-41-C14 gave higher conversion than on Pt/MCM-41-C16 and Pt/SiO₂. Pt/SiO₂ provided the highest selectivity to C₈ aromatic products than Pt/MCM-41 and Pt/KL respectively. TEM image of Pt/MCM-41 showed that most of the Pt clusters are large (5-25 nm) and located on the external surface of MCM-41. This result is in parallel to the result obtained from DRIFTS of adsorbed CO.

บทคัดย่อ

ชื่อนา อุดมพิริยะศักดิ์: ปฏิกริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทนโดยใช้ตัวเร่ง
 ปฏิกริยาแพลทินัมบนพื้นผิวเอ็มซีเอ็ม-41 (*n*-Octane Aromatization over Pt/MCM-41)
 อาจารย์ที่ปรึกษา: ดร. ศิริพร จงผาคิวฒิ ศ.ดร. แดเนียล อี ริชส์โก รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์
 และศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ 39 หน้า ISBN 974-9937-81-3

เอ็มซีเอ็ม-41 (MCM-41) เป็นวัสดุรูพรุนชนิดมีโซพอร์ส (mesoporous) ถูกสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคการให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟ เพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกริยาชนิดแพลทินัมบนพื้นผิวเอ็มซีเอ็ม-41 (Pt/MCM-41) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการระเหิดสารเข้าไปในโครงสร้างโพรงของวัสดุรูพรุน (Vapor Phase Impregnation, VPI) ตัวเร่งปฏิกริยาดังกล่าวถูกศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทน โดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกริยาชนิดแพลทินัมบนพื้นผิวไมโครพอร์ส (microporous) โพลีเมทิลซีนซีโอไลต์แอล (Pt/KL) และตัวเร่งปฏิกริยาชนิดแพลทินัมบนพื้นผิวแมโครพอร์ส (macroporous) ซิลิกา (Pt/SiO₂) นอกจากนี้ยังศึกษาผลของขนาดรูพรุน โดยเปลี่ยนความยาวส่วนของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้เป็นแม่แบบ ได้แก่ โมริสตีล ไตรเมธิลแอม โมเนียม โบรไมด์ ซึ่งให้ขนาดของรูพรุน 25 อังสตรอม และเซทิล ไตรเมธิลแอม โมเนียม โบรไมด์ ซึ่งให้ขนาดของรูพรุน 37 อังสตรอม ตัวเร่งปฏิกริยาดังกล่าวนี้อาจตรวจสอบด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ XRD, TEM, N₂-adsorption, H₂-chemisorption, DRIFTS of adsorbed CO, TPO และ TPR แล้วจึงนำไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกริยาอะโรมาไทเซชัน และการเลือกเกิด (selectivity) เป็นสารอะโรมาติกส์ของนอร์มัล-ออกเทนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ ที่ความเร็วต่อหน่วยน้ำหนัก 5 หน่วยต่อชั่วโมง พบว่า Pt/KL ให้ค่าการเปลี่ยนร้อยละของสารตั้งต้น (conversion) และมีการเลือกเกิดเป็นสารอะโรมาติกส์สูงสุด ส่วน Pt/MCM-41-C14 ให้ค่าการเปลี่ยนร้อยละของสารตั้งต้นสูงกว่า Pt/MCM-41-C16 และ Pt/SiO₂ แต่พบว่า Pt/SiO₂ ให้การเลือกเกิดเป็นสาร C₈ อะโรมาติกส์สูงสุด ในขณะที่ Pt/MCM-41 ให้การเลือกเกิดเป็นสาร C₈ อะโรมาติกส์ต่ำกว่า Pt/SiO₂ เพียงเล็กน้อยเท่านั้น นอกจากนี้รูปถ่ายจาก TEM ซึ่งให้เห็นว่ากลุ่มของโลหะแพลทินัมเรียงตัวอยู่บนพื้นผิวของ MCM-41 และมีขนาดใหญ่ราว 20-25 นาโนเมตร ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค DRIFTS of adsorbed CO

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations.

Firstly, I would like to express my sincere thanks to my advisors, Dr. Siriporn Jongpatiwut, Assoc. Prof. Dr. Thirasak Rirksomboon, Prof. Somchai Osuwan and my US advisor, Prof. Daniel E. Resasco of University of Oklahoma, Oklahoma, USA, for giving me the useful recommendations, valuable guidance, and constant encouragement throughout this work.

Especially, I would like to express my deepest appreciation to Dr. Siriporn Jongpatiwut, who always provides me many valuable advices, suggestions, knowledges and vital help throughout this research work.

In addition, I would like to thank Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo and Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai for their kind advice and for being my thesis committee.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT consortium).

I am grateful to Asst. Prof. Thoranin Chairuang Sri of Electron Microscope Centre, CMU for his assistance on TEM analysis.

I would like to extend my special thank to Ph.D. students of Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon group; Ms. Supak Trakarnroek, Ms. Siraprapa Dokjampa and Mr. Tanate Danuthai for their guidance, help and everything.

I also wish to give sincere thanks to all of my friends and staff at the Petroleum and Petrochemical College (PPC) for giving the permission to freely use the research facilities. And special thanks to PPC's staff for their contributions, particularly Mr. Chatu Wong Tiamsiri for all mechanical works, Mr. Sanit Prinakorn for all of special glasswares and C. P. O. Poon Arjpru for all electronic works.

Finally, I would like to express my gratitude to my parents and 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	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEWS	 3
2.1 Catalyst for <i>n</i> -Octane Aromatization	3
2.2 M41S Family	5
2.3 MCM-41	6
2.4 Formation Pathways of MCM-41	9
 III EXPERIMENTAL	 11
3.1 Materials	11
3.1.1 Chemicals	11
3.1.2 Gases	11
3.2 Tools and Equipment	12
3.1.1 Tools	12
3.1.2 Equipment	12
3.3 Synthesis of MCM-41 by using Microwave Hydrothermal Treatment	13

CHAPTER	PAGE
3.4 Characterization of Synthesized MCM-41	13
3.4.1 X-ray Diffraction	14
3.4.2 TEM	14
3.4.3 Surface Areas and Pore Diameters	14
3.5 Catalyst Preparation	14
3.5.1 Vapor Phase Impregnation (VPI)	15
3.5.2 Incipient Wetness Impregnation (IWI)	15
3.6 Characterization of Pt/MCM-41	15
3.6.1 DRIFTS of Adsorbed CO	16
3.6.2 Temperature Programmed Reduction (TPR)	16
3.6.3 Hydrogen Chemisorption	16
3.6.4 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	17
3.7 <i>n</i> -Octane Aromatization Reaction	18
3.8 Apparatus	19
IV RESULTS AND DISCUSSION	20
4.1 Synthesis of MCM-41	20
4.2 Characterization of Fresh Catalysts	22
4.2.1 DRIFTS of Adsorbed CO	22
4.2.2 TEM	24
4.2.3 Hydrogen Chemisorption	24
4.2.4 Temperature Programmed Reduction (TPR)	27
4.3 <i>n</i> -Octane Aromatization Reaction	28
4.4 Characterization of Spent Catalysts	33
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	35
5.1 Conclusions	35
5.2 Recommendations	35

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	36
CURRICULUM VITAE	39

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Pore size definition of zeolite and molecular sieves	5
4.1	Physical properties of synthesized MCM-41-C14, MCM-41-C16 and commercial KL	22
4.2	Hydrogen chemisorption of the fresh catalysts	24
4.3	Product distribution of <i>n</i> -octane aromatization with 10 min time on stream. The reaction took place at 500°C, hydrogen to hydrocarbon ratio 6:1 and WHSV 5 h ⁻¹	31
4.4	Amount of coke deposited on the spent catalysts, as determined by TPO, after the <i>n</i> -octane aromatization reaction 9 h on stream	33

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Phase sequence of surfactant-water binary system	6
2.2 Structure of MCM-41 a) link of two hexagonal channels of MCM-41 b) methane and ethane inside hexagonal pores of MCM-41	7
2.3 XRD-pattern of MCM-41	8
2.4 Possible structure of MCM-41	8
2.5 TEM and SEM image of MCM-41	9
2.6 MCM-41 proposed formation pathways	10
3.1 Schematic diagram of the hydrogen chemisorption apparatus	17
3.2 Schematic diagram of the experiment setup	19
4.1 XRD-patterns of as-synthesized MCM-41	20
4.2 TEM image of as-synthesized MCM-41-C14	21
4.3 The DRIFTS spectra of adsorbed CO on 1% Pt/MCM-41-C14, 1% Pt/SiO ₂ and 1% Pt/KL	23
4.4 TEM image of 1% Pt/MCM-41-C14 (a) fresh catalyst (b) spent catalyst	25
4.5 TEM image of 1% Pt/MCM-41-C16 (a) fresh catalyst (b) spent catalyst	26
4.6 TPR profile for 1%Pt/MCM-41-C14, 1%Pt/MCM-41-C16 and 1%Pt/KL fresh catalyst	27
4.7 <i>n</i> -Octane conversion as a function of time on stream over Pt/MCM-41-C14 IWI, Pt/MCM-41-C16 VPI, Pt/MCM-41-C14 VPI, Pt/KL and Pt/SiO ₂ catalysts	28
4.8 Total aromatics selectivity as a function of time on stream over Pt/MCM-41-C14 IWI, Pt/MCM-41-C16 VPI, Pt/MCM-41-C14 VPI, Pt/KL and Pt/SiO ₂ catalysts	29

FIGURE	PAGE
4.9 Product distribution of <i>n</i> -octane classified by type of the catalyst supports	29
4.10 C ₈ -aromatics selectivity as a function of time on stream over Pt/MCM-41-C14 IWI, Pt/MCM-41-C16 VPI, Pt/MCM-41-C14 VPI, Pt/KL and Pt/SiO ₂ catalysts	32
4.11 EB/OX ratio as a function of time on stream over Pt/MCM-41-C14 IWI, Pt/MCM-41-C16 VPI, Pt/MCM-41-C14 VPI, Pt/KL and Pt/SiO ₂ catalysts	32
4.12 TPO profile for 1%Pt/MCM-41-C14, 1%PtMCM-41-C16 and 1%Pt/KL after 9 h on stream	34