AROMATIZATION OF *n*-OCTANE OVER Pt-Sn/KL CATALYSTS: ACTIVITY AND REGENERATION

Worarat Charoennam

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
2008

Thesis Title: Aromatization of *n*-Octane over Pt-Sn/KL Catalysts: Activity and Regeneration

Program: Petroleum Technology

Thesis Advisors: Dr. Siriporn Jongpatiwut
Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Prof. Somchai Osuwan
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.

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

Thesis Committee:

..... (Dr. Siriporn Jongpatiwut)

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

..... (Prof. Somchai Osuwan)

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

..... (Dr. Thammanoon Sreethawong)

..... (Assoc. Prof. Tawan Sooknoi)

บทคัดย่อ

วรรัตน์ เจริญนาม : อะโรมาไทเซชันของนอร์มัลออกเทนบนโลหะแพลททินัมและดีบุกบนตัวรองรับซีโอไลต์แอล: ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและการนำกลับมาใช้ใหม่ (Aromatization of *n*-Octane over Pt-Sn/KL Catalysts: Activity and Regeneration) อ. ที่ปรึกษา : ดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ ศ. แดเนียล อี รีซัสโก รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ศ. สมชาย โอสุวรรณ 84 หน้า

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลททินัมบนซีโอไลต์แอล (Pt/KL) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัลเฮกเซนเป็นเบนซีน แต่มีประสิทธิภาพไม่ดีสำหรับนอร์มัลออกเทน เพราะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นอะโรเมติกส์ที่มีอะตอมคาร์บอน 8 อะตอมน้อยแต่มีปริมาณเบนซีนและโทลูอีนมาก ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซีส จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการใช้ซีโอไลต์แอลที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (NCL) และการเติมโลหะดีบุกจะทำให้ความว่องไวในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและมีความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์อะโรเมติกส์ที่มีอะตอมคาร์บอน 8 อะตอมดีขึ้น การใช้ซีโอไลต์แอลขนาดเล็กระดับนาโนเมตรสามารถลดข้อจำกัดการแพร่ของผลิตภัณฑ์ในขณะที่การเติมโลหะดีบุกจะช่วยแยกกลุ่มก้อนของแพลททินัมโดยการเกิด PtSn อัลลอยด์ ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซีสถูกยับยั้ง อย่างไรก็ตาม PtSn อัลลอยด์อาจจะถูกทำลายระหว่างการเผาโค้กในขั้นตอนการนำกลับมาใช้ใหม่ ดังนั้น งานวิจัยนี้จะเป็นการรวมระหว่างซีโอไลต์ขนาดเล็กระดับนาโนเมตรเป็นตัวรองรับกับการเติมโลหะดีบุกบนแพลททินัมบนซีโอไลต์แอล ผลการศึกษาพบว่าการเติมโลหะดีบุกจะช่วยปรับปรุงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/COM และ Pt/NCL ไม่ว่าอย่างไรก็ตาม PtSn/COM ให้อะโรเมติกส์ที่มีอะตอมคาร์บอน 8 อะตอมมากกว่า PtSn/NCL เพราะ PtSn/COM มีจำนวน PtSn อัลลอยด์มากกว่า PtSn/NCL นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ (300-500 องศาเซลเซียส) เวลา (15 นาที-2 ชั่วโมง) และความเร็วของอากาศ (10-40 มิลลิลิตร/นาที) ที่มีต่อ PtSn อัลลอยด์บนตัวรองรับ COM ผลการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 400 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง และ 20 มิลลิลิตร/นาที โดยที่สภาวะนี้มีปริมาณที่เหลืออยู่ของ PtSn อัลลอยด์สูงสุดและมีโค้กอยู่ในปริมาณที่ต่ำ ซึ่งส่งผลให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุดในการใช้งานอีกครั้งหนึ่งโดยใกล้เคียงกับ Pt-Sn/COM ที่ไม่ได้ผ่านการใช้งานมา

ABSTRACT

4973011063 Petroleum Technology

Worarat Charoennam: Aromatization of *n*-Octane over Pt-Sn/KL Catalysts: Activity and Regeneration

Thesis Advisors: Dr. Siriporn Jongpatiwut, Prof. Daniel E. Resasco, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Prof. Somchai Osuwan, 84 pp.

Keywords: *n*-Octane Aromatization/ Pt-Sn Catalyst/ Catalyst Regeneration

Platinum supported on KL zeolite (Pt/KL) is an efficient catalyst for the aromatization of *n*-hexane into benzene, but is not as effective for *n*-octane aromatization. The product distribution shows small quantities of C8-aromatics but high amounts of benzene and toluene, which are undesired products from the secondary hydrogenolysis reaction. In previous studies, using nano-crystalline KL zeolite (NCL) and the addition of Sn enhanced the activity and selectivity toward C8 aromatics. The advantage of using the NCL is to reduce the diffusion limitations while that of the Sn addition is to break the Pt ensemble by forming the Pt-Sn alloy phase; hence, the hydrogenolysis reaction is inhibited. However, the Pt-Sn alloy may be destroyed during the catalyst regeneration. Therefore, in this work, the combination of using NCL zeolite with the addition of Sn on Pt/KL was studied. It was found that the addition of Sn improved the catalytic activity and selectivity on both Pt/COM and Pt/NCL. However, the PtSn/COM gave higher C8 aromatics than PtSn/NCL. This could be because PtSn/COM has higher fraction of PtSn alloy phase than PtSn/NCL. The effects of regeneration temperature (300-500°C), time (15 min-2 h) and air flow rate (10-40 ml/min) on Pt-Sn alloy over COM were also studied. Among the conditions tested, the catalyst regenerated with an air flow rate of 20 ml/min at 400°C for 1 h exhibits the highest degree of PtSn alloy and low residual coke contents, leading to the highest catalytic activity and selectivity in the 2nd cycle which is close to the those observed on the fresh Pt-Sn/COM catalyst.

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by the Petroleum and Petrochemical College; the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand; and the Grant for Development of New Faculty Staff, Chulalongkorn University.

I would like to express my greatest appreciation to Dr. Siriporn Jongpatiwut, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Somchai Osuwan, and Prof. Daniel E. Resasco for their guidance, assistance, and the opportunity to do research at the University of Oklahoma. Their professionalism and expertise has inspired me in many ways while writing throughout my research. I would also like to thank all friends and staff at the PPC for their help and support.

It is my pleasure to acknowledge Dr. Supak Trakarnroek and Dr. Pisan Chungchamroenkit for giving me priceless knowledge and helping me with the problems that I have stumbled upon during my research. I would also like to thank Mr. Robert Wright for his valuable advice in writing papers and thesis. Special thanks also go to Jongpatiwut's group for helping me operate the laboratory.

My deepest appreciation goes to Air, Q, and Phueng for making my transition from Thailand to United States as smooth as possible and giving excellent suggestion. My appreciation also goes to Kitti and Emma for their allowing me to stay in their home during my stay at the University of Oklahoma. I would also like to thank Ming for showing me the American culture as well as fine tuning my English speaking and writing skills.

Special gratitude goes to all of my family who have supported me throughout my life, these people have been with me through great and bad times and shared every moment that I have encountered. Without these special people, I would not have been able to achieve my Master's degree in Petroleum Technology. I am grateful for everything they have given me.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**