

**SULFUR TOLERANCE OF PtSn/KL AND PtSnRE/KL CATALYSTS FOR
n-OCTANE AROMATIZATION**



Chompoonut Phungklun

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
2009

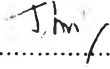
522064


Thesis Title: Sulfur Tolerance of PtSn/KL and PtSnRE/KL Catalysts for *n*-Octane Aromatization
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut
Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Prof. Somchai Osuwan
Prof. Daniel E. Resasco

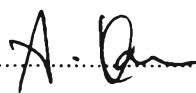
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


Thesis Committee:



.....
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)


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


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


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


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


.....
(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)

ABSTRACT

5073001063 Petroleum Technology
Chompoonut Phungklun: Sulfur Tolerance of PtSn/KL and
PtSnRE/KL Catalysts for *n*-Octane Aromatization
Thesis Advisors: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, Assoc. Prof.
Thirasak Rirksomboon, Prof. Somchai Osuwan, and Prof. Daniel E.
Resasco 53 p.
Keywords: *n*-Octane Aromatization/ Sulfur Tolerance/ Pt-Sn Catalyst/ Tm/ Ce

From previous studies, Sn-promoted Pt/KL prepared by vapor-phase co-impregnation exhibited high stability and selectivity to C8-aromatics for *n*-octane aromatization. Although the Pt/KL has many benefits, one of the serious drawbacks is its sensitivity to sulfur poisoning. Based on previous investigations, the addition of rare earth elements (RE; e.g. Tm, Ce, and Dy) into Pt/KL could improve sulfur tolerance of the catalysts. In this work, the sulfur resistance of PtSn/KL and RE-promoted PtSn/KL has been studied. PtSnRE/KL catalysts with Pt:Sn:RE ratio of 1:1:0.15 were prepared by sequential RE, then co-PtSn impregnation. The catalysts were characterized by TPR, TPO, H₂ chemisorption, and TEM. The reaction was carried out at 500°C and atmospheric pressure. The results showed that the activity and selectivity obtained with sulfur-containing feed was lower than those obtained with clean feed. In the presence of sulfur, PtSnRE/KL demonstrated higher conversion than Pt/KL and PtSn/KL, while the selectivity was not significantly improved. TPR profiles show the rupture of Pt-Sn alloy after exposing to sulfur. Even though TEM image showed higher distributed metal clusters on PtSn/KL and PtSnRE/KL, they exhibited much lower H₂ chemisorption which could be because Sn partially covered the platinum surface or modified electronic property resulted in low H₂ adsorption.

บทคัดย่อ

ชมพูนุท พึ่งกลิ่น : ความต้านทานต่อซัลเฟอร์ของโลหะแพลททินัม ดีบุก และธาตุหายาก บนตัวรองรับซีโอไลต์แอลสำหรับอะโรมาไทเซชันของนอร์มัลออกเทน: (Sulfur Tolerance of PtSn/KL and PtSnRE/KL Catalysts for n-Octane Aromatization) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ศิริพร จงผาคิวฒิ รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ ศ. สมชาย โอสุวรรณ และ ศ. แคนเน็ล อีริชส์โก 53 หน้า

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการเติมโลหะดีบุกลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลททินัมบนซีโอไลต์แอล (PtSn/KL) ซึ่งเตรียมสารตัวอย่างโดยวิธีการระเหิดสารประกอบแพลททินัมและดีบุกเข้าไปยังโพรงซีโอไลต์พร้อมกันมีความเสถียรและความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์อะโรมาติกส์ที่มีอะตอมคาร์บอน 8 อะตอมสูงสำหรับปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัลออกเทน ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/KL จะมีข้อดีมากมาย แต่หนึ่งในข้อเสียที่สำคัญคือความไวต่อการเป็นพิษของซัลเฟอร์ จากการศึกษาก่อนหน้านี้พบว่าการเติมธาตุหายาก (Rare earth: RE) เช่น ทูเลียม ซีเรียม และดิฟโฟเซียมลงบน Pt/KL น่าจะเพิ่มความทนทานต่อการเป็นพิษของซัลเฟอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาความต้านทานต่อซัลเฟอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา PtSn/KL แบบที่มีและไม่มีธาตุหายากลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานี้ (PtSnRE/KL) ตัวเร่งปฏิกิริยา PtSnRE/KL ที่มีสัดส่วนสารเคมี Pt:Sn:RE เท่ากับ 1:1:0.15 ถูกเตรียมโดยวิธีการระเหิดสารประกอบธาตุหายากบนซีโอไลต์ KL ก่อน และตามด้วยการระเหิดสารผสมแพลททินัมและดีบุกเข้าไปพร้อมกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์หาคุณสมบัติด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน TPR TPO และ TEM การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเร่งปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัลออกเทนทำที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และที่ความดันบรรยากาศ ผลการทดลองพบว่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารตั้งต้นที่เติมซัลเฟอร์ต่ำกว่าสารตั้งต้นที่ไม่มีซัลเฟอร์ การที่มีซัลเฟอร์ปรากฏอยู่ทำให้ปฏิกิริยา PtSnRE/KL มีการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์สูงกว่า Pt/KL และ PtSn/KL ในขณะที่ความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ไม่ได้ดีขึ้นอย่างชัดเจน รูปโครงสร้างของ TPR แสดงให้เห็นถึงการแยกออกจากกันของอัลลอยด์ Pt-Sn เมื่อสารตั้งต้นมีซัลเฟอร์ เจือถึงแม้ว่ารูปของ TEM เปิดเผยถึงการกระจายตัวอย่างสูงของกลุ่มโลหะบน PtSn/KL และ PtSnRE/KL แต่จากการศึกษาความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองตัวมีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่ต่ำ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่ดีบุกปกคลุมลงบนผิวหน้าของแพลททินัมส่งผลให้มีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนต่ำลง

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 Asst. Prof. 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 for giving me priceless knowledge and helping me with the problems that I have stumbled upon during my research.

My deepest appreciation goes to Teerawit Prasomsri and Surapas Sitthisa for making my transition from Thailand to United States as smooth as possible and giving excellent suggestion. My appreciation also goes to Chodchanok Atthapong for her allowing me to stay in their home during my stay at the University of Oklahoma. Min Shen is a person that I cannot forget to say thank. They help me a lot of things in OU laboratory; especially, XPS.

Special gratitude goes to all of my family who has 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 program. I am grateful for everything they have given me.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x

CHAPTER

I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE REVIEW	3
	2.1 Catalytic Reforming	3
	2.1.1 <i>o</i> -Xylene	4
	2.1.2 Ethylbenzene	5
	2.2 Catalysts for Aromatization of <i>n</i> -Alkane	5
	2.3 The Structure of LTL Zeolite	7
	2.4 Effect of Sulfur on Pt/KL Catalyst	8
	2.5 Effect of Second Metals (Promoters) on Pt/KL Catalyst	9
	2.6 Catalyst Deactivation	12
	2.6.1 Poisoning	13
	2.6.2 Fouling	14
	2.6.2.1 Coking	15
	2.6.2.2 Metal Deposition	17
	2.6.3 Thermal Degradation	17
	2.6.3.1 Sintering of Metals	18

CHAPTER	PAGE
2.6.3.2 Sintering of Supports	19
2.6.3.3 Thermal Degradation of Supported Catalysts	20
2.6.4 Loss of Catalytic Phase by Vapour Transport	20
2.6.5 Mechanical Failure of Catalysts	21
2.7 Prevention of Catalyst Deactivation	21
III EXPERIMENTAL	24
3.1 Material	24
3.1.1 Chemicals	24
3.1.2 Gases	24
3.2 Equipment	25
3.3 Methodology	25
3.3.1 Catalyst Preparation	25
3.3.2 Catalytic Activity Testing	26
3.3.3 Characterization of Catalysts	27
3.3.3.1 Hydrogen Chemisorption	27
3.3.3.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)	27
3.3.3.3. Temperature Programmed Reduction (TPR)	28
3.3.3.4 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	28
3.3.3.5 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	28
3.3.4 The Product of <i>n</i> -Octane Aromatization Analysis	29
IV RESULT AND DISCUSSION	30
4.1 Characterization of the Fresh Catalysts	30

CHAPTER	PAGE
4.2 Catalytic Activity Testing: <i>n</i> -Octane Aromatization	36
4.2.1 Sulfur-free Feed	36
4.2.2 Sulfur-containing Feed	38
4.3 Characterization of the Spent Catalysts	42
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	47
REFERENCES	48
CURRICULUM VITAE	53

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Prevention of catalyst deactivation	22
CHAPTER IV		
4.1	List of mono-, bi-, and trimetallic Pt-Sn-(RE)/KL catalysts investigated in this work	30
4.2	Deconvolution of TPR profiles of PtSn/KL and PtSn/RE/KL catalysts	32
4.3	Analysis of fresh catalysts	35
4.4	Properties of Pt/KL, PtSn/KL, and PtSn/RE/KL catalysts tested for <i>n</i> -octane aromatization after 550 minutes time on stream under sulfur-free and 2.5 ppm sulfur-containing feeds; reaction conditions: WHSV = 5h ⁻¹ ; H ₂ /HC molar ratio = 6; temperature = 500°C; pressure = 1 atm	41
4.5	TPO analysis of spent Pt/KL, PtSn/KL, and PtSn/RE/KL catalysts under clean and 2.5 ppm sulfur-containing feed	43

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Major reactions in catalytic reforming of naphtha	3
2.2	Schematic of <i>o</i> -xylene oxidation to phthalic anhydride	5
2.3	Schematic of ethylbenzene dehydrogenation to styrene	5
2.4	Schematic of L zeolite structure	8
2.5	Three different types of poisoning generally observed in the case of heterogeneous catalysts	14
2.6	Relationship between catalyst activity loss and coke deposition with during of run	16
2.7	Conceptual model of fouling, crystallite encapsulation and pore plugging of a supported metal catalyst due to carbon deposition	16
2.8	Influence of sintering temperature on metal surface area: $T_3 > T_2 > T_1$	19
CHAPTER III		
3.1	Schematic diagram of the experimental set-up for <i>n</i> -alkane aromatization	27
CHAPTER IV		
4.1	TPR profiles of the mono-, bi-, and trimetallic Pt/KL, PtSn/KL, and PtSnRE/KL catalysts prepared by vapor-phase impregnation method	32

FIGURE	PAGE
4.2 TEM images of particle size distribution obtained by TEM of the Pt/KL, PtSn/KL, and PtSn/RE/KL catalysts	33
4.3 The variations of (a) <i>n</i> -octane conversion (b) total aromatics selectivity and (c) C8-aromatics selectivity vs. time on stream under clean <i>n</i> -octane feed over Pt/KL, PtSn/KL, and PtSn/RE/KL catalysts. Reaction conditions: WHSV = 5h ⁻¹ ; H ₂ /HC molar ratio = 6; temperature = 500°C; pressure = 1 atm	37
4.4 The variations of (a) <i>n</i> -octane conversion (b) total aromatics selectivity and (c) C8-aromatics selectivity vs. time on stream under 2.5 ppm sulfur-containing feed over Pt/KL, PtSn/KL, and PtSn/RE/KL catalysts. Reaction conditions: WHSV = 5h ⁻¹ ; H ₂ /HC molar ratio = 6; temperature = 500°C; pressure = 1 atm	40
4.5 TEM images of particle size distribution obtained by TEM of the spent Pt/KL, PtSn/KL, and PtSn/RE/KL catalysts	42
4.6 TPO profiles of spent Pt/KL, PtSn/KL, and PtSn/RE/KL catalysts under clean and sulfur-containing feeds	44
4.7 TPR profiles of the spent PtSn/KL and PtSn/RE/KL catalysts under clean and 2.5 ppm sulfur-containing feed after mild decoking at 350°C for 30 minutes	46