n-HEXANE AROMATIZATION TO BENZENE ON Pt/KL AND PtYb/KL CATALYSTS PREPARED BY CVD METHOD

Ms. Thitiporn Thongsrikate

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 974-334-160-9

Thesis Title	:	n-Hexane Aromatization to Benzene on Pt/KL and PtYb/KL Prepared by CVD method
By	:	Ms. Thitiporn Thongsrikate
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.

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

Thesis Committee:

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

.....
(Prof. Somchai Osuwan)

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

.....
(Dr. Ponthong Malakul)

บทคัดย่อ

ฐิติพร ทองศรีเกตุ : การศึกษาปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัลเฮกเซนเป็นเบนซีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม/โพแทสเซียมซีโอไลต์แอลและแพลตินัมอิธเทอร์เบียม/โพแทสเซียมซีโอไลต์แอลซึ่งเตรียมขึ้นด้วยวิธีซีวีดี (n-Hexane Aromatization to Benzene on Pt/KL and PtYb/KL Prepared by CVD Method) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. แดเนียล อี·รีซัสโก ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ผศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 54 หน้า ISBN 974-334-160-9

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอล (Pt/KL) และ แพลตินัมอิธเทอเบียมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอล (PtYb/KL) เตรียมขึ้นโดยวิธีฝังตัว (incipient wetness impregnation, IWI) และ การระเหิดสารเข้าสู่โพรงของซีโอไลต์ (chemical vapor deposition, CVD) ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทดสอบประสิทธิภาพที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้นอร์มัลเฮกเซนบริสุทธิ์และที่เจือซัลเฟอร์เพื่อศึกษาผลของซัลเฟอร์ในปริมาณ 0.6 และ 2.5 ส่วนในล้านส่วน (ppm) เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเบนซีน (benzene) ผลการศึกษาด้วยอินฟราเรดแบบฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม (FT-IR) และ การวัดปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดพันธะเคมีกับแพลตินัม (hydrogen chemisorption) แสดงว่าการการระเหิดสารเข้าสู่โพรงของซีโอไลต์ให้การกระจายตัวที่ดีกว่าและขนาดของกลุ่มที่เล็กกว่าของแพลตินัมส่วนใหญ่ที่ฝังตัวอยู่ในโพรงซีโอไลต์ ต่างกับการฝังตัว ที่พบว่าแพลตินัมมีขนาดใหญ่และอยู่นอกโพรง ความแตกต่างนี้ทำให้แพลตินัมที่เตรียมโดยวิธีการฝังตัวในรูปของไอมีความสามารถในการเปลี่ยนสารตั้งต้น (conversion) สูง และยังมีความเฉพาะเจาะจง (selectivity)ในการผลิตเบนซีนที่สูงด้วย รวมทั้งมีความเสถียร (stability) ต่ออุณหภูมิที่สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้เมื่อประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นต่ำลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจากวิธีซีวีดีก็ยังคงมีความเฉพาะเจาะจงในการผลิตเบนซีนที่สูงอยู่ อย่างไรก็ตามการศึกษาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอิธเทอเบียมมีความสามาถในการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นต่ำแต่จะมีความสามารถมากขึ้นเมื่ออยู่ในภาวะที่มีซัลเฟอร์เจืออยู่

ABSTRACT

4171036063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
KEYWORD: Pt/KL/CVD/Ytterbium/SulfurTolorance

Thitiporn Thongsrikate: n-Hexane Aromatization to Benzene on Pt/KL and PtYb/KL Catalysts Prepared by CVD Method. Thesis Advisors: Prof. Danial E. Resasco, Prof. Somchai Osuwan and Assist. Prof. Thirasak Rirksomboon, 54 pp ISBN 974-334-160-9

The catalytic performances on the n-hexane aromatization of Pt/KL and PtYb/KL catalysts were investigated at various temperatures using sulfur-free, 0.6 ppm and 2.5 ppm sulfur-containing feedstocks. The incipient wetness impregnation (IWI) and chemical vapor deposition (CVD) were used to prepare both types of the catalysts. The results from FT-IR and chemisorption studies revealed that the CVD catalysts had a high dispersion with a majority of small Pt clusters inside the L-zeolite channels, especially at 400°C. This morphology resulted in high catalyst stability and selectivity to benzene formation, even in the presence of sulfur, in contrast to IWI, which showed lower selectivity and more rapid deactivation. In addition, when the weight hourly space velocity was increased, the CVD catalysts still maintained high selectivity indicating a unique ability of these catalysts for the aromatization. Although the addition of Yb promoter did not play an important role in the absence of sulfur in the feed, under sulfur-containing feed it improved the catalytic performance at 400°C.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

I would like to express my deepest gratitude to my advisors, Prof. Daniel E. Resasco, Prof. Somchai Osuwan, and Assist. Prof. Thirasak Rirksomboon for their valuable guidance, constant encouragement, endless patience and for always being very accessible and open to discussion of many topics throughout this research work.

I greatly appreciate Mr. Gary Jacobs, Ph.D. student at The University of Oklahoma, who has tendered invaluable knowledge to me. I'm also deeply indebted to Assist. Prof. Tawan Sooknoi at King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for his valuable suggestions in the chemisorption experiments.

I appreciate the faculty and staff at the Petroleum and Petrochemical College and all of my friends for their willing cooperation.

Finally, my special thanks are forwarded to my family whose love and understanding play the greatest role in my success.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

CVD	Chemical vapor deposition
IWI	Incipient wetness impregnation
Zeolite L	Zeolite type LTL
Pt/KL	Platinum on L zeolite supported
PtYb/KL	Platinum on ytterbium promoted L zeolite supported
FTIR	Fourier transform infrared
GC	Gas chromatograph
WHSV	Weigh hourly space velocity
IWI 400	Pt/KL prepared by IWI method at reduction and reaction temperature 400 °C
IWI 500	Pt/KL prepared by IWI method at reduction and reaction temperature 500 °C
CVD 400	Pt/KL prepared by CVD method at reduction and reaction temperature 400 °C
CVD 500	Pt/KL prepared by CVD method at reduction and reaction temperature 500 °C
Yb 400	PtYb/KL prepared by CVD method at reduction and reaction temperature 400 °C
Yb 500	PtYb/KL prepared by CVD method at reduction and reaction temperature 500 °C
IWI @ 400	Pt/KL prepared by IWI method after reducing at 400 °C
IWI @ 500	Pt/KL prepared by IWI method after reducing at 500 °C
CVD @ 400	Pt/KL prepared by CVD method after reducing at 400 °C
CVD @ 500	Pt/KL prepared by CVD method after reducing at 500 °C
Yb @ 400	PtYb/KL prepared by CVD method after reducing at 400 °C

Yb @ 500	PtYb/KL prepared by CVD method after reducing at 500 °C
0.6 S CVD 400	Pt/KL prepared by CVD method under 0.6 ppm sulfur containing feed at 400 °C
0.6 S CVD 500	Pt/KL prepared by CVD method under 0.6 ppm sulfur containing feed at 500 °C
0.6 S Yb 400	PtYb/KL prepared by CVD method under 0.6 ppm sulfur containing feed at 400 °C
0.6 S Yb 500	PtYb/KL prepared by CVD method under 0.6 ppm sulfur containing feed at 500 °C
2.5 S CVD 400	Pt/KL prepared by CVD method under 2.5 ppm sulfur containing feed at 400 °C
2.5 S CVD 500	Pt/KL prepared by CVD method under 2.5 ppm sulfur containing feed at 500 °C
2.5 S Yb 400	PtYb/KL prepared by CVD method under 2.5 ppm sulfur containing feed at 400 °C
2.5 S Yb 500	PtYb/KL prepared by CVD method under 2.5 ppm sulfur containing feed at 500 °C