

**BUTANE DEHYDROGENATION OVER PLATINUM CATALYSTS :  
INFLUENCE OF PROMOTERS ON ACTIVITY AND COKING**

Ms. Arisara Suthasut

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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

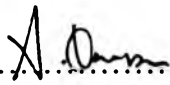
1998

ISBN 974-638-448-1

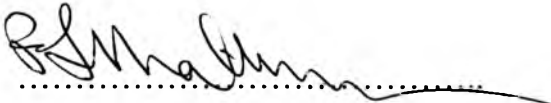
**Thesis Title** : Butane Dehydrogenation over Platinum Catalyst:  
Influence of Promoters on Activity and Coking  
**By** : Ms. Arisara Suthasut  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson  
Prof. Somchai Osuwan  
Prof. Pramote Chaiyavech

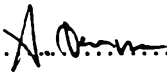
---


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

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

**Thesis Committee**

  
.....  
(Assoc. Prof. Richard G. Mallinson)

  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan)

  
.....  
(Prof. Pramote Chaiyavech)

## ABSTRACT

##961002 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Promoter / Dehydrogenation / Selectivity

Arisara Suthasut : Butane Dehydrogenation over Platinum

Catalysts : Influence of Promoters on Activity and Coking. Thesis Advisors :

Assoc. Prof. Richard G. Mallinson, Prof. Somchai Osuwan and Dr.Pramote

Chaiyavech. 53 pp. ISBN 974-638-448-1

Butane dehydrogenation was studied over an alumina-supported catalyst at 600 °C. The dilution of catalytically active platinum (Pt) atoms in catalytically inactive lithium (Li) and tin (Sn) atoms has been employed as a means of studying the dehydrogenation activity and selectivity to 1-butene, trans-2-butene, cis-2-butene and 1,3 butadiene. The experimental results show that Li can promote the neutralization of acidity of the alumina support but has little influence on the metal sites. For addition of Sn on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the catalyst has higher activity and selectivity. It is proposed that Sn interacts with the alumina support to form a tin aluminate complex which could modify the properties of Pt directly as a result of ensemble and/or electronic effect. For example, Sn can inhibit the formation of highly dehydrogenated surface species that are intermediates in coking reaction and thus lower the selectivity to coke formation. The influence of Sn can be confirmed by varying the Sn/Pt ratio on the trimetallic catalyst, Pt-Sn-Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It can be shown that an increase in the Sn/Pt ratio leads to both an increase in dehydrogenation activity and selectivity and reduces the coke formation selectivity.

## บทคัดย่อ

อาริสรา สุธาสุทธิ : การศึกษาปฏิกิริยาบิวเทนดีไฮโดรจีนเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมเพื่อหาอิทธิพลของตัวสนับสนุนที่มีต่อความว่องไวของปฏิกิริยาและการโค้ก (Butane Dehydrogenation over Pt Catalyst : Influence of Promoters on Activity and Coking) อ. ที่ปรึกษา รศ. ดร. ริชาร์ด จี มาลลินสัน ( Assoc. Prof. Richard G. Mallinson ) ศ. ดร. ปราโมทย์ ไชยเวช และ ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ 53 หน้า ISBN 974-638-448-1

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาปฏิกิริยาบิวเทนดีไฮโดรจีนเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลตตินัมเป็นองค์ประกอบที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส การเจือโลหะที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา (แพลตตินัม) ด้วยโลหะที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (ดีบุกและลิเทียม) เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาความว่องไวของเอนไซม์ของแพลตตินัมอะตอม

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเจือลิเทียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัม จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ 1-บิวทีน, ทราน-2-บิวทีน, ซิส-2-บิวทีน และ 1,3 บิวทาไดอีนมากขึ้น นอกจากนี้ ยังลดปฏิกิริยาแครกกิงและการเกิดโค้กของปฏิกิริยาได้ อย่างไรก็ตามลิเทียมอย่างเดียวไม่เพียงพอต่อการเพิ่มความว่องไวต่อปฏิกิริยา เพราะวาลิเทียมมีผลส่วนใหญ่ในการลดความเป็นกรดของตัวพวยงอลูมินา แต่มีผลเล็กน้อยต่อตำแหน่งของโลหะที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยา การเจือดีบุกลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัม จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยา และเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น เนื่องจากดีบุกทำปฏิกิริยากับตัวพวยงอลูมินาเพื่อสร้างโครงสร้างใหม่ที่พัฒนาคุณสมบัติของแพลตตินัมโดยตรงทางด้านการลดจำนวนแพลตตินัมอะตอมที่อยู่ติดกันและ/หรือคุณสมบัติทางด้านประจุไฟฟ้าของแพลตตินัม นอกจากนี้ยังพบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะ 3 ชนิด (Pt-Sn-Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เมื่ออัตราส่วนดีบุกต่อแพลตตินัมเพิ่มขึ้นความว่องไวต่อปฏิกิริยาและอัตราการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้นและยังช่วยลดอัตราการเกิดโค้กด้วย

## ACKNOWLEDGMENTS

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

I would like to express my deepest gratitude to my advisors, Assoc. Prof. Richard G. Mallinson, Prof. Somchai Osuwan, and Dr. Pramote Chaiyavech for their guidance, constant encouragement, endless patience and for always being very accessible and open to discussion of many topics.

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

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE SURVEY</b>	
2.1 Classification of Catalyst Deactivation Process	4
2.2 Mechanism of the Promoter Action	5
2.3 Effect of Promoter on Catalyst Properties	7
2.4 Effect of Poisoning on Catalyst Selectivity	8
2.5 Effect of Alkali Treatment	9
 <b>III EXPERIMENTAL SECTION</b>	
3.1 Catalyst Preparation	11
3.1.1 Materials	11
3.1.2 Methodology	12
3.2 The Activity and Selectivity Studies	13
3.2.1 Materials	13
3.2.2 Apparatus	13

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2.3 Methodology	15
3.3 Characterization of Catalyst	18
3.3.1 CHNS/O Analysis	18
3.3.2 Surface Area Measurement	18
3.3.3 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	19
3.3.4 Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry (EDX)	19
3.3.5 Transmission Electron Microscopy (TEM)	19
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Composition of Catalyst	20
4.2 Effect of Promoters on Activity and Selectivity of Butane Dehydrogenation Reaction	22
4.3 The Role of Tin on Butane Dehydrogenation Reaction	25
4.4 Product Distribution of Butane Dehydrogenation	29
4.5 Role of Tin on the Coke Formation	30
4.6 Repeated Reaction-Regeneration Cycles	33
<b>V CONCLUSIONS</b>	36
<b>REFERENCES</b>	38
<b>APPENDIX</b>	42
<b>CURRICULUM VITAE</b>	53

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Gas chromatography specifications and operating conditions	15
4.1	Characteristics of the catalysts investigated by AAS	20
4.2	Characteristics of the catalysts investigated by EDX	21
4.3	Physical properties of catalysts investigated by BET	21
4.4	Physical properties of fresh and spent catalyst investigated by BET	32



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Schematic diagram of experimental equipment	14
4.1 The conversion of butane at 600 °C as a function of reaction time over the alumina-supported catalyst	23
4.2 The selectivity of butane dehydrogenation to 1-butene at 600 °C on the alumina-supported catalyst	23
4.3 The conversion of butane dehydrogenation at 600°C as a function of reaction time on alumina-supported at various Sn/Pt ratios	26
4.4 The selectivity of butane dehydrogenation to 1-butene at 600°C on alumina-supported catalyst at various Sn/Pt ratios	26
4.5 Possible models for the Pt-Sn catalysts	27
4.6 Schematic representation of reduced Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28
4.7 The comparison of distribution and selectivity of C <sub>4</sub> -olefin products at various Sn/Pt ratios of Pt-Sn-Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts	29
4.8 The variation of the amount of carbon deposited on the whole catalyst as a function of coking time	30
4.9 The conversion of butane dehydrogenation for 8 cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.40%Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	33
4.10 The yield to 1-butane of butane dehydrogenation for 8 cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.40%Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	34
4.11 The selectivity to 1-butene of butane dehydrogenation for 8cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.40%Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	34

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
A-1 The selectivity of butane dehydrogenation to trans-2-butene at 600 °C on the alumina-supported catalyst	43
A-2 The selectivity of butane dehydrogenation to cis-2-butene at 600 °C on the alumina-supported catalyst	43
A-3 The selectivity of butane dehydrogenation to 1,3-butadiene at 600 °C on the alumina-supported catalyst	44
B-1 The selectivity of butane dehydrogenation to trans-2-butene at 600°C on alumina-supported catalyst at various Sn/Pt ratios	44
B-2 The selectivity of butane dehydrogenation to cis-2-butene at 600°C on alumina-supported catalyst at various Sn/Pt ratios	45
B-3 The selectivity of butane dehydrogenation to 1,3 butadiene at 600°C on alumina-supported catalyst at various Sn/Pt ratios	45
C-1 The TEM image of catalyst A	46
C-2 The TEM image of catalyst B	46
C-3 The TEM image of catalyst C	47
C-4 The TEM image of catalyst D1	47
C-5 The TEM image of catalyst D2	48
C-6 The TEM image of catalyst D3	48
C-7 The TEM image of catalyst D4	49
C-8 The TEM image of catalyst D5	49
D-1 The yield to trans-2-butene of butane dehydrogenation for 8 cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.40%Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	50

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
D-2 The yield to cis-2-butene of butane dehydrogenation for 8 cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.40%Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	50
D-3 The yield to 1,3 butadiene of butane dehydrogenation for 8 cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.40%Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	51
D-4 The selectivity to trans-2-butene of butane dehydrogenation for 8 cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.40%Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	51
D-5 The selectivity to cis-2-butene of butane dehydrogenation for 8 cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.40%Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	52
D-6 The selectivity to 1,3 butadiene of butane dehydrogenation for 8 cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.40%Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst	52