การพัฒนาเทคนิคอินฟราเรดสเปคโตรสโคปีสำหรับการศึกษาคาร์บอนที่เกาะตัว

นางสาว ดวงรัตน์ เสาวภาคย์

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-602-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17227551

Development of Infrared Spectroscopy Technique for Deposited Carbon Study

Miss Duangrat Saowapark

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1996

ISBN 974-636-602-5

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title	Development of Infrared Spectroscopy Technique for Deposited Carbon Study
By	Duangrat Saowapark
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Tharathon Monkhonsi, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

.....Chairman
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor
(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.....Member
(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ดวงรัตน์ เสาวภาคย์ : การพัฒนาเทคนิคอินฟราเรดสเปคโตรสโคปีสำหรับการศึกษาคาร์บอนที่เกาะตัว (DEVELOPMENT OF INFRARED SPECTROSCOPY TECHNIQUE FOR DEPOSITED CARBON STUDY)อ.ที่ปรึกษา : ดร. ธราธร มงคลศรี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 96 หน้า. ISBN 974-636-602-5

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี(IR)เพื่อศึกษาคาร์บอนที่เกาะตัว(โค้ก)บนตัวเร่งปฏิกิริยาPt-Sn/γ-Al_2O_3ซึ่งใช้ในปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชั่นของโพรเพนไปเป็นโพรพีลีน จากการศึกษาคุณลักษณะของโค้กในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ผลที่ได้พบว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์จำนวนมากซึ่งน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการบดบังแบนด์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโค้ก เมื่อเป่าไล่ตัวอย่างด้วยก๊าซเฉื่อยที่แห้งที่อุณหภูมิสูงขึ้นสามารถปรับปรุงการปรากฏของแบนด์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโค้กเนื่องจากแบนด์ของสปีชี่ที่รบกวนการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโค้กถูกกำจัดออกไป จากผลของแบนด์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโค้กพบว่าโค้กสามารถเกิดโครงสร้างที่เป็นวงแหวนอะโรมาติก(aromatic ring) ได้ในช่วงเวลาการทำปฏิกิริยาที่สั้นและผลของแบนด์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโค้กที่เวลาการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นพบว่าโค้กมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนรูปไปเป็นโครงสร้างที่มีวงแหวนโพลีอะโรมาติก(polyaromatic rings)เพิ่มขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต ดวงรัตน์ เสาวภาคย์

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C817013 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: COKE DEPOSITION/ COKE CHARACTERIZATION / IR ANALYSIS

DUANGRAT SAOWAPARK: DEVELOPMENT OF INFRARED SPECTROSCOPY TECHNIQUE FOR DEPOSITED CARBON STUDY. THESIS ADVISOR : Dr. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : PROF. Dr. PIYASAN PRASERTHDAM , Dr.Ing. 96 pp.
ISBN 974-636-602-5

Carbonaceous deposit on a Pt-Sn/γ-Al_2O_3 catalyst used for the dehydrogenation of propane to propylene was investigated by infrared spectroscopy technique (IR). Coke characterization was performed in an inert atmosphere at ambient and elevated temperatures. The results revealed that the catalyst strongly adsorbed a significant amount of water and CO_2 on its surface. The adsorbed water and CO_2 obscure the IR absorption band of coke thus hindering the measurement of IR absorption band of coke deposit on catalyst. Purging sample with dry inert gas at an elevated temperature can improve the appearance of the IR absorption band of coke by removing the signal of the interfering adsorbed species. It was found that the carbonaceous deposit can form aromatic ring structure within a short reaction time. Evidences of IR absorption band of coke as reaction increase indicate that the coke structure had a tendency to transform into more polyaromatic rings.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต ดวงรัตน์ เสาวภาคย์

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincere gratitude to Dr. Tharathon Mongkhonsi, my advisor, for his great contribution. Firstly, as a theoretical suggestion and a very important thing to me, he also advises so many practical guidance about in-situ IR analysis, which is quite a new subject in our laboratory. I do appreciate his friendship and encouragement throughout my study. I would grateful to Professor Dr. Piyasan Praserthdam for his kind supervision and especially, without all glass apparatus he provided, I could not possible to begin my research. I would also grateful to Associate Professor Dr. Kroekchai Sukanjanajtee , Mr. chairman, and Dr. Suphot Patanasri, a member of the thesis committee.

Many thanks are due to Ms. Pawinee Sintarako who took part in in-situ line set up. During my study, I was assisted by many best friends in Chemical Engineering department. Although it is not practical to list everyone by name, I do please their cooperation and friendship.

Lastly, I would like to express my highest gratitude to my parents for their inspiration and encouragement all the time.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

3.1 Electromagnetic spectrum 12
3.2 Infrared spectral regions 14
3.3 Absorption of electromagnetic radiation 15
3.4 Degrees of freedom of a molecule 16
3.5 Types of molecular vibrations 18
4.1 Flow diagram of the propane dehydrogenation system 27
4.2 A die for pressed disk 29
4.3 Flow diagram of in-situ IR (open loop) system 30
4.4 The assembly of an in-situ IR quartz cell 32
5.1 IR spectrum of γ-Al_2O_3 at room temperature in ambient air, region 400-4000 cm^{-1} 37
5.2 IR spectrum of γ-Al_2O_3 at room temperature in ambient air, region 1000-2000 cm^{-1} 37
5.3 IR spectrum of γ-Al_2O_3 at room temperature in N_2 atmosphere 38
5.4 IR spectrum of γ-Al_2O_3 at 100 °C in N_2 atmosphere 38
5.5 IR spectrum of γ-Al_2O_3 at 200 °C in N_2 atmosphere 39
5.6 IR spectrum of γ-Al_2O_3 at 300 °C in N_2 atmosphere 39
5.7 IR spectrum of γ-Al_2O_3 at 400 °C in N_2 atmosphere 40
5.8 IR spectrum of γ-Al_2O_3 cooled down to room temperature in N_2 atmosphere.. 40
5.9 IR spectrum of fresh Pt-Sn / γ-Al_2O_3 catalyst at room temperature in ambient air 42
5.10 IR spectrum of fresh Pt-Sn / γ-Al_2O_3 catalyst at room temperature in N_2 atmosphere 42
5.11 IR spectrum of fresh Pt-Sn / γ-Al_2O_3 catalyst at 100 °C in N_2 atmosphere 43
5.12 IR spectrum of fresh Pt-Sn / γ-Al_2O_3 catalyst at 200 °C in N_2 atmosphere 43
5.13 IR spectrum of fresh Pt-Sn / γ-Al_2O_3 catalyst at 300 °C in N_2 atmosphere 44

5.14 IR spectrum of fresh Pt-Sn / γ-Al_2O_3 catalyst at 400 °C in N_2 atmosphere 44
5.15 IR spectrum of fresh Pt-Sn / γ-Al_2O_3 catalyst cooled down to room temperature in N_2 atmosphere 45
5.16 IR spectrum of 2 min. coked catalyst at room temperature in ambient air 48
5.17 IR spectrum of 2 min. coked at room temperature in N_2 atmosphere..... 48
5.18 IR spectrum of 2 min. coked catalyst at 100 °C in N_2 atmosphere..... 49
5.19 IR spectrum of 2 min. coked catalyst at 200 °C in N_2 atmosphere 49
5.20 IR spectrum of 2 min. coked catalyst at 300 °C in N_2 atmosphere 50
5.21 IR spectrum of 2 min. coked catalyst at 400 °C in N_2 atmosphere 50
5.22 IR spectrum of 2 min. coked catalyst cooled down to room temperature in N_2 atmosphere 51
5.23 IR spectrum of 5 min. coked catalyst at room temperature in ambient air 53
5.24 IR spectrum of 5 min. coked at room temperature in N_2 atmosphere 53
5.25 IR spectrum of 5 min. coked catalyst at 100 °C in N_2 atmosphere 54
5.26 IR spectrum of 5 min. coked catalyst at 200 °C in N_2 atmosphere 54
5.27 IR spectrum of 10 min. coked catalyst at room temperature in ambient air 55
5.28 IR spectrum of 10 min. coked at room temperature in N_2 atmosphere 55
5.29 IR spectrum of 10 min. coked catalyst at 100 °C in N_2 atmosphere 56
5.30 IR spectrum of 10 min. coked catalyst at 200 °C in N_2 atmosphere 56
5.31 IR spectrum of 30 min. coked catalyst at room temperature in ambient air 58
5.32 IR spectrum of 30 min. coked at room temperature in N_2 atmosphere 58
5.33 IR spectrum of 30 min. coked catalyst at 100 °C in N_2 atmosphere 59
5.34 IR spectrum of 30 min. coked catalyst at 200 °C in N_2 atmosphere 59
5.35 IR spectrum of 1 hr. coked catalyst at room temperature in ambient air 60
5.36 IR spectrum of 1 hr. coked at room temperature in N_2 atmosphere 60
5.37 IR spectrum of 1 hr. coked catalyst at 100 °C in N_2 atmosphere 61
5.38 IR spectrum of 1 hr. coked catalyst at 200 °C in N_2 atmosphere 61
5.39 IR spectrum of 2 hr. coked catalyst at room temperature in ambient air 62
5.40 IR spectrum of 2 hr. coked at room temperature in N_2 atmosphere 62
5.41 IR spectrum of 2 hr. coked catalyst at 100 °C in N_2 atmosphere 63

5.42 IR spectrum of 2 hr. coked catalyst at 200 °C in N_2 atmosphere 63
5.43 IR spectrum of 4 hr. coked catalyst at room temperature in ambient air 64
5.44 IR spectrum of 4 hr. coked at room temperature in N_2 atmosphere 64
5.45 IR spectrum of 4 hr. coked catalyst at 100 °C in N_2 atmosphere 65
5.46 IR spectrum of 4 hr. coked catalyst at 200 °C in N_2 atmosphere 65

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI)..... i
ABSTRACT (IN ENGLISH)..... ii
ACKNOWLEDGEMENT..... iii
LIST OF FIGURES..... iv
CHAPTER
I. INTRODUCTION..... 1
II. LITERATURE REVIEWS..... 4
2.1 Reviewed Papers..... 4
2.2 Some comments on the Previous Work..... 9
III. THEORY..... 10
3.1 Catalyst Deactivation..... 10
3.2 Infrared Absorption Spectroscopy..... 12
IV. EXPERIMENTAL SYSTEMS AND
EXPERIMENTAL PROCEDURES..... 21
4.1 Preparation of Bimetallic Catalyst..... 22
4.2 Reaction of Propane Dehydrogenation..... 24
4.3 Infrared Analysis..... 28
V. RESULTS AND DISCUSSIONS..... 34
5.1 IR Spectra of Oxide Support Sample (γ-Al_2O_3)
at Different Temperature..... 35
5.2 IR Spectra of Fresh Pt-Sn/γ-Al_2O_3 Catalyst..... 41
5.3 Determination of Coked Catalyst by Infrared Spectroscopy.. 46
VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 66
REFERENCES..... 67

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

APPENDIX

A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)..... 70

B. IR Spectra of Coked catalysts at 300°C, 400°C,and Cooled Down to Room Temperature in N_2 Atmosphere..... 73

VITA..... 85

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย