

ผลของตัวส่งเสริมต่อการเกิดโศกบินไฮด์โรหะของตัวเร่งปฏิกริยาดีไซด์จีโนรีชันของโพรเพน



นาย ณรงค์ แซ่ลื้ม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาชีวกรรมเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-624-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF PROMOTERS ON COKE FORMATION ON METAL SITE OF
PROPANE DEHYDROGENATION CATALYST

Mr. Narong Lim

ศูนย์วิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 974-636-624-6

Thesis Title Effect of promoters on coke formation on metal site of propane
 dehydrogenation catalyst

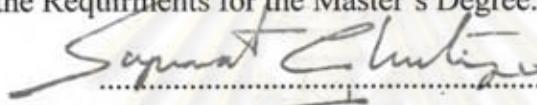
By Mr. Narong Lim

Department Chemical Engineering

Thesis advisor Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

Thesis co-advisor Mr. Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.

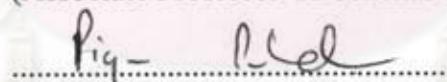
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

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

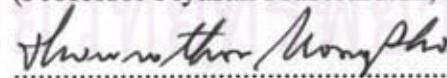
Thesis Committee

 Chairman

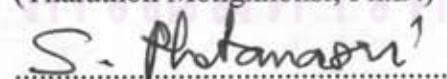
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajee)

 Thesis Advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

 Thesis Co-advisor

(Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

 Member

(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

C817054 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: LOW TEMPERATURE COKE, HIGH TEMPERATURE COKE, PROMOTER, CO-ADSORPTION,

HYDROGEN SPILLOVER

NARONG LIM: EFFECT OF PROMOTERS ON COKE FORMATION ON METAL SITE OF PROPANE

DEHYDROGENATION CATALYST. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing.,

THESIS CO-ADVISOR : Dr. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 74 pp. ISBN 974-636-624-6

The objective of this research was to study the effect of promoter on low temperature coke deposit on metal active site of propane dehydrogenation catalyst by CO-adsorption technique. The catalysts were Pt/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃, and Pt-Sn-K/Al₂O₃.

There are two types of coke on metal active site of Pt/Al₂O₃ catalyst. One is low temperature coke which can be burnt around 190-250 °C. and the remain coke after regenerated low temperature coke from metal active site is high temperature coke.

Addition of the promoters such as Sn and K can reduce coke deposition on metal site. This is explained by hydrogen spillover. In addition, promoter make metal active site of the catalyst stronger for propane dehydrogenation reaction.

Added promoter shifts low temperature coke formation to longer time on stream. At asymptote, Sn which added to Pt/Al₂O₃ does not reduce low temperature coke on metal active site. Addition of K to Pt-Sn/Al₂O₃ can decrease the amount of low temperature coke on metal active site. This effect of K maybe due to hydrogen spillover to remove coke precursor or low temperature coke or both of them.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต มนต์ พูล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อ. ส.
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อ. มงคล

บรรทัดล้ม : ผลของตัวส่งเสริมต่อการเกิดไก์บันไชต์โลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวในชั้นของโพร์เพน
(EFFECT OF PROMOTERS ON COKE FORMATION ON METAL SITE OF PROPANE DEHYDROGENATION CATALYST) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปียะสาร ประเสริฐธรรม,
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. ธรรมรงค์ มงคลศรี, 74 หน้า. ISBN 974-636-624-6

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของโลหะส่งเสริมต่อไก์บันไชต์โลหะว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวในชั้นของโพร์เพน ซึ่งได้แก่ Pt/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃ และ Pt-Sn-K/Al₂O₃

ไก์บันไชต์โลหะมีอยู่สองชนิด ชนิดที่หนึ่งคือไก์บันไชต์โลหะว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวในชั้นของอัมมูนิต์ 190-250 °C อีกชนิดหนึ่งคือไก์บันไชต์โลหะที่อัมมูนิตสูง ซึ่งจะเป็นไก์บันไชต์โลหะที่เหลือหดจากเพาไก์บันไชต์โลหะว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวในชั้นของอัมมูนิตต่อออกไปแล้ว

การเติมโลหะส่งเสริมอันได้แก่ คีบูกและไฟแทสเซี่ยมสามารถลดการเกิดไก์บันไชต์โลหะได้ ซึ่งอ่อน化ได้ว่าเกิดจากไชต์โลหะเจนสปีลล์ไอเวอร์ นอกเหนือนี้โลหะส่งเสริมอื่นมีผลทำให้ความว่องไวของไชต์โลหะต่อปฏิกิริยาตัวเดียวในชั้นของโพร์เพนแข็งแรงขึ้นด้วย

การเติมโลหะส่งเสริมทำให้การเกิดไก์บันไชต์โลหะว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวในชั้นของอัมมูนิตต่อออกไปที่เวลาการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น และเมื่อพิจารณาที่สภาวะคงที่ พนวณการเติมคีบูกไม่ได้ลดปริมาณไก์บันไชต์โลหะ แต่คีบูกลดการเกาะของไก์บันโลหะได้โดยไชต์โลหะเจนสปีลล์ไอเวอร์นำไปทำลายไก์บันพรีเคอร์เซอร์การเติมไฟแทสเซี่ยมสามารถลดปริมาณไก์บันไชต์โลหะว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวในชั้นของอัมมูนิตต่อออกไปที่เวลาการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น โดยอาจเกิดจากไชต์โลหะเจนสปีลล์ไอเวอร์นำไปทำลายไก์บันพรีเคอร์เซอร์หรือไก์บันไชต์โลหะว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวในชั้นของอัมมูนิตต่อออกไปที่เวลาการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his highest gratitude to Dr. Piyasarn Praserthdam and Dr. Tharathon Mongkhonsi for his inspiration advice, guidance, and supervision throughout this research study. He is also grateful to Associate Professor Kroekchai Sukanjanajee.

Thank you for the financial support from National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and Graduate school, Chulalongkorn University.

Most of all, the author would like to express his highest gratitude to the member of his family for their moral support.

Finally, greatful thanks to Miss Nuananong Yootim and his friends who have encourage him over the years of his study.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	i
ABSTRACT (IN THAI).....	ii
ACKNOWLEDGEMENTS.....	iii
LIST OF TABLES.....	iv
LIST OF FIGURES.....	v
CHAPTER	
1 INTRODUCTION.....	1
2 LITERATURE REVIEWS.....	4
3 THEORY.....	12
3.1 Catalytic dehydrogenation of propane.....	12
3.2 Catalyst deactivation.....	15
3.3 Coking on metal based catalyst.....	16
3.4 Coking mechanism.....	21
3.5 Effect of promoter on coke formation.....	24
3.6 Regeneration of coked catalyst.....	27

	PAGE
4 EXPERIMENTAL.....	29
4.1 Catalyst preparation.....	30
4.2 Catalyst deactivation by propane dehydrogenation.....	33
5 RESULTS AND DISCUSSION.....	39
5.1 Characterization of low temperature coke deposit on metal site of platinum catalyst.....	39
5.2 Effect of promoter on activity of the catalysts.....	45
5.3 Effect of promoter on low temperature coke deposit on metal active sites.....	55
6 CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION.....	62
REFERENCES.....	64
APPENDIX	
A. SAMPLE OF CALCULATION OF CATALYST	
PREPARATION.....	68
B. CALCULATION OF METAL ACTIVE SITES.....	71
C. THE AMOUNT OF COVERED METAL ACTIVE SITES BY COKE DEPOSITION.....	72
D. SPECIFICATION OF ALUMINA SUPPORT (Al_2O_3) TYPE KNH-3 FROM SUMITONO ALUMINIUM SMELTING CO.,LTD.....	73
VITA.....	74

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 UOP Pacol/Olex process.....	14
3.2 Effect of the coking pressure on the hydrogen content of coke deposit.	19
3.3 Arrhenius plot of the coking reaction on different Pt/Al ₂ O ₃ catalyst....	19
3.4 Mechanism of coking and hydrogen cleaning of a Pt crystallite.....	20
5.1 Temperature programmed oxidation curve of Pt/Al ₂ O ₃	40
5.2 Recovered active site of Pt/Al ₂ O ₃ after regenerate at various temperature	42
5.3 The proposed model for coke formation.....	43
5.4 Propane conversion of the catalysts (three catalysts).....	46
5.5 Active sites covered by coke.....	47
5.6 Propylene selectivity of the catalysts.....	48
5.7 Propane conversion and active sites of Pt/Al ₂ O ₃	50
5.8 Propane conversion and active sites of Pt-Sn/Al ₂ O ₃	51
5.9 Propane conversion and active sites of Pt-Sn-K/Al ₂ O ₃	52
5.10 Active sites covered by low temperature coke of Pt/Al ₂ O ₃	56
5.11 Active sites covered by low temperature coke of Pt-Sn/Al ₂ O ₃	57
5.12 Active sites covered by low temperature cokeof Pt-Sn-K/Al ₂ O ₃	58
5.13 Proposed model for low temperature coke deposition on metal active site.....	60

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Mechanism of coke formation on reforming catalysts.....	22
3.2 Feed factor on the relative coking rates under reforming condition of pure hydrocarbon on alumina.....	23
3.3 Catalyst factor of Pt/Al ₂ O ₃ and Pt-Sn/Al ₂ O ₃ catalyst.....	23
4.1 Operating condition of gas chromatograph (GC Gow-Mac 750).....	33
4.2 Operating condition of gas chromatograph (GC 8-AIT).....	35
4.3 Operating condition of gas chromatograph (GC Gow Mac,TCD).....	36
5.1 Metal active sites of fresh catalyst, initial conversion and turnover number	53
5.2 Excess electron of the catalysts.....	54
D.1 Specification of alumina support(KNH-3).....	73