ผลของตัวส่งเสริมต่อการเกิดโค้กบนไซต์โลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพน

นาย ณรงค์ แซ่ลิ้ม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-624-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TJ223.L64

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

Mr. Narong Lim

ศูนย์วิทยทรัพยากร
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 Titlie Effect of promoters on coke formation on metal site of propane dehydrogenation catlayst

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 Requirments for the Master's Degree.

.....Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee)

.....Thesis Advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.....Thesis Co-advisor

(Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

.....Member

(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C817054 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: LOW TEMPERATURE COKE, HIGH TEMPERATURE COKE, PROMOTER, CO-ASORPTION, 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/Al_2O_3, $Pt-Sn/Al_2O_3$, and $Pt-Sn-K/Al_2O_3$.

There are two types of coke on metal active site of Pt/Al_2O_3 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/Al_2O_3 does not reduce low temperature coke on metal active site. Addition of K to $Pt-Sn/Al_2O_3$ 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.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต ศรงค์ ยศล่ม

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ฉรงค์ แซ่ลิ้ม : ผลของตัวส่งเสริมต่อการเกิดโค้กบนไซต์โลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพน (EFFECT OF PROMOTERS ON COKE FORMATION ON METAL SITE OF PROPANE DEHYDROGENATION CATALYST) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. ธราธร มงคลศรี, 74 หน้า. ISBN 974-636-624-6

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของโลหะส่งเสริมต่อโค้กที่เกิดบนไซต์โลหะว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพน ซึ่งได้แก่ Pt/Al_2O_3, $Pt-Sn/Al_2O_3$ และ $Pt-Sn-K/Al_2O_3$

โค้กบนไซต์โลหะมีอยู่สองชนิด ชนิดที่หนึ่งคือโค้กชนิดเผาได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำในช่วงอุณหภูมิ 190-250 °C อีกชนิดหนึ่งคือโค้กชนิดเผาได้ยากที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะเป็นโค้กที่เหลือหลังจากเผาโค้กชนิดเผาได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำออกไปแล้ว

การเติมโลหะส่งเสริมอันได้แก่ ดีบุกและโพแทสเซียมสามารถลดการเกิดโค้กทั้งหมดบนไซต์โลหะได้ ซึ่งอธิบายได้ว่าเกิดจากไฮโดรเจนสปิลล์โอเวอร์ นอกจากนี้โลหะส่งเสริมยังมีผลทำให้ความว่องไวของไซต์โลหะต่อปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนแข็งแรงขึ้นด้วย

การเติมโลหะส่งเสริมทำให้การเกิดโค้กชนิดเผาได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำเลื่อนออกไปที่เวลาการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น และเมื่อพิจารณาที่สภาวะคงที่ พบว่าการเติมดีบุกไม่ได้ลดปริมาณโค้กชนิดเผาได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำบนไซต์โลหะ แต่ดีบุกลดการเกาะของโค้กบนโลหะได้โดยไฮโดรเจนสปิลล์โอเวอร์ไปทำลายโค้กพรีเคอร์เซอร์การเติมโพแทสเซียมสามารถลดปริมาณโค้กชนิดเผาได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำบนไซต์โลหะที่สภาวะคงที่ได้ โดยอาจเกิดจากไฮโดรเจนสปินโอเวอร์ไปทำลายโค้ก พรีเคอร์เซอร์หรือโค้กชนิดเผาได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำหรืออาจทั้งสองอย่าง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต ฉรงค์ แซ่ลิ้ม

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

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 Sukanjanajtee.

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_2O_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_2O_3	40
5.2	Recovered active site of Pt/Al_2O_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_2O_3	50
5.8	Propane conversion and active sites of $Pt-Sn/Al_2O_3$	51
5.9	Propane conversion and active sites of $Pt-Sn-K/Al_2O_3$	52
5.10	Active sites covered by low temperature coke of Pt/Al_2O_3	56
5.11	Active sites covered by low temperature coke of $Pt-Sn/Al_2O_3$	57
5.12	Active sites covered by low temperature cokeof $Pt-Sn-K/Al_2O_3$	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_2O_3 and $Pt-Sn/Al_2O_3$ 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

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย