

PROPANE DEHYDROGENATION OVER LITHIUM PROMOTED
PLATINUM-TIN CATALYSTS: INFLUENCE OF PROMOTERS ON
DECOKING PERFORMANCE

Mr. Supachai Kruayatidee

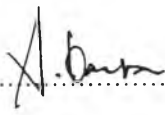
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of The Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1997


ISBN 974-636-041-8

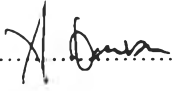
Thesis Title : Propane Dehydrogenation over Lithium Promoted
Platinum-Tin Catalysts: Influence of Promoters on
Decoking Performance
By : Mr. Supachai Kruayatidee
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson
Prof. Somchai Osuwan
Dr. Pramote Chaiyavech

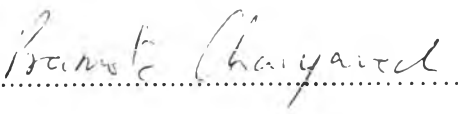
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master
of Science.

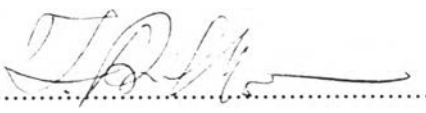

..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


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


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Dr. Pramote Chaiyavech)


.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

##951016 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD : PROMOTER, DEHYDROGENATION, DECOKING

SUPACHAI KRUYATIDEE : PROPANE DEHYDROGENATION OVER LITHIUM PROMOTED PLATINUM-TIN CATALYSTS: INFLUENCE OF PROMOTERS ON DECOKING PERFORMANCE. THESIS ADVISORS : ASSOC. PROF. RICHARD G. MALLINSON, PROF. SOMCHAI OSUWAN, AND DR. PRAMOTE CHAIYAVECH 46 pp. ISBN 974-636-041-8

Carbon formation is an unavoidable side reaction in the catalytic processing of hydrocarbons. The carbonaceous deposit, or coke, can usually be burnt in diluted air. Coke deposition during propane dehydrogenation was investigated on Pt-Sn-Li/Al₂O₃ catalysts. The weight percentage of platinum and tin was kept at 0.4 and 0.8, respectively. The lithium content was varied from 0.05 to 1.5% by weight. The catalysts were tested in the propane dehydrogenation for 8 hours and then were regenerated with 1.0 vol% O₂ in N₂ at 500 °C, 1 psia for 1 hour. This procedure was repeated for 8 cycles in the cycle regeneration part. The spent catalysts from the first and the eighth cycle were characterized by TPO and it was found that lithium helped the migration of coke from the metal to the support. The spent and partially regenerated catalysts(5-60 min) have been characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analyzer and thermal analyzer. It was found that coke was rapidly removed within the first 5 minutes of regeneration. The catalysts with different amounts of lithium loadings gave different decoking rates. The Li/Pt ratio of unity gave the highest decoking rate.

บทคัดย่อ

ศุภชัย เครือญาติดี : การศึกษาปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากโพรเพนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุกโดยมีลิเทียมเป็นตัวส่งเสริม เพื่อศึกษาผลของตัวส่งเสริมต่อประสิทธิภาพในการกำจัดโค้ก (Propane Dehydrogenation over Lithium Promoted Platinum-Tin Catalysts : Influence of Promoters on Decoking Performance)
 อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ริชาร์ด จี มาลลินสัน ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ดร. ปราโมทย์ ไชยเวช 46 หน้า ISBN 974-636-041-8

การเกิดสารประกอบคาร์บอนเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่อาจหลีกเลี่ยงได้ในกระบวนการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบคาร์บอนหรือโค้กสามารถถูกกำจัดได้โดยการเผาด้วยอากาศที่เจือจาง งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยแพลทินัม ดีบุก และลิเทียมบนตัวพวยงอลูมินา โดยที่โลหะแพลทินัมและดีบุกจะมีปริมาณคงที่ที่ 0.4 และ 0.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่ลิเทียมจะมีการเปลี่ยนแปลงค่าจาก 0.05 ถึง 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปใช้งานกับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากโพรเพนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซออกซิเจนความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปใช้งานและทำการคืนสภาพอยู่เช่นนี้เป็นจำนวน 8 รอบ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในเวลาเท่าๆกันจะถูกนำไปคืนสภาพในช่วงเวลาที่แตกต่างกันระหว่าง 5 ถึง 60 นาที เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดโค้กและการเปลี่ยนแปลงของโค้กที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี, เครื่องวิเคราะห์ธาตุ และเครื่องมือวิเคราะห์ความร้อน

จากการทดลองพบว่าโลหะลิเทียมช่วยในการเคลื่อนที่ของโค้กจากโลหะแพลทินัมไปยังตัวพวยงอลูมินา อย่างไรก็ตาม การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงสามารถกำจัดโค้กทั้งที่อยู่บนโลหะแพลทินัมและบนแกนพวยงอลูมินา ข้อมูลในการวิเคราะห์ทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าโค้กที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกำจัดไปอย่างรวดเร็วภายในช่วง 5 นาทีแรกของการคืนสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของลิเทียมต่อแพลทินัมที่เท่ากัน จะให้อัตราการกำจัดโค้กสูงที่สุด

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to sincerely thank Assoc. Prof. Richard G. Mallinson, Prof. Somchai Osuwan and Dr. Pramote Chaiyavech for their guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of this research.

I greatly appreciate all the professors who guided me through their courses establishing the knowledge base used in this work. I would also like to thank all the teachers, staff and friends in the college for their assistance, useful and enjoyable discussions when we were working together.

I would like to extend my sincere appreciation to all the professors, staff, Mr. Boonyarach Kittiyanan and Mr. Anawat Bhummasobhana for their kindness and hospitality during the time I spent doing my research in Oklahoma.

I would like to gratefully thank and acknowledge the National Research Council of Thailand for its partial financial support for my project.

Finally, I would like to express my gratitude to my family for their love, concern, encouragement, understanding and support.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgments	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
I	INTRODUCTION	1
II	BACKGROUND	
	2.1 Deactivation of Catalyst	3
	2.1.1 Catalyst Deactivation by Sintering	3
	2.1.2 Catalyst Deactivation by Poisoning	4
	2.1.3 Catalyst Deactivation by Fouling	5
	2.2 Mechanisms of Coking	6
	2.2.1 Effect of Reaction Conditions	7
	2.2.2 Effect of Promoters Loading	8
	2.3 Catalyst Regeneration	8
	2.3.1 Metal Redispersion	10
	2.3.2 Mechanisms and Kinetics of Regeneration	11
	2.3.3 Effect of Oxidizing Reducing Activity	14

CHAPTER	PAGE
III	EXPERIMENTAL SECTION
3.1	Materials 15
3.1.1	Gases 15
3.1.2	Chemicals 15
3.1.3	Catalysts 16
3.2	Equipment 16
3.2.1	Gas Chromatography 16
3.2.2	Furnace 18
3.2.3	Temperature Control Device 18
3.2.4	Mass Flow Controller 19
3.2.5	Tubing 19
3.3	Methodology 19
3.3.1	Cycle Regeneration 19
3.3.2	The Partial Regeneration 21
3.3.3	Coked Catalyst Characterization 23
IV	RESULTS AND DISCUSSION
4.1	The Cyclic Regeneration 26
4.1.1	Propane Conversion and Coke Burning 26
4.1.2	Temperature-Programmed Oxidation 31
4.2	Coke Partial Regeneration 33
V	CONCLUSIONS 41
	REFERENCES 42
	CURRICULUM VITAE 45

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Compositions of the catalysts used in this study	16
3.2	Specifications and operating conditions of GC	18
3.3	STA parameters	24
3.4	FTIR conditions	24
4.1	The coke (investigated by STA) on metal site and alumina support of spent catalyst and partially regenerated catalyst for 5 minutes (Par5), 10 minutes (Par10), 15 minutes (Par15) and 30 minutes (Par30)	37

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Schematic diagram of experimental equipment	17
3.2	Schematic diagram of cyclic regeneration experiment	20
3.3	Schematic diagram of partial regeneration experiment	22
4.1	The conversion of propane for the cycle run at 600 °C	27
4.2	The selectivity to propane for the cycle run at 600 °C	29
4.3	CO ₂ produced during the coke burning cycles	30
4.4	Temperature-programmed oxidation profile of 1 st cycle spent catalysts	32
4.5	Temperature-programmed oxidation profile of 8 th cycle spent catalysts	34
4.6	Carbon remaining on partially regenerated catalyst samples of 1 st cycle	36
4.7	FTIR spectra of coke and partially regenerated catalyst for 5 minutes (Par5), 15 minutes (Par15) and 30 minutes (Par30)	39