PROPANE DEHYDROGENATION OVER PLATINUM CATALYST: INFLUENCE OF PROMOTERS ON ACTIVITY AND COKING

Ms. Kamolwan Wongkolkitsilp

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
1996

ISBN 974-634-086-7

I 17685631

Thesis Title :	Propane Dehydrogenation over Platinum Catalyst: Influence of Promoters on Activity and Coking
By :	Ms. Kamolwan Wongkolkitsilp
Program :	Petrochemical Technology
Thesis Advisors :	Assoc. Prof. Richard G. Mallinson, Prof. Pramote Chaiyavech, Prof. Somchai Osuwan

---

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 Commitee :

_____
(Assoc. Prof. Richard G. Mallinson)

_____
(Prof. Pramote Chaiyavech)

_____
(Prof. Somchai Osuwan)

_____
(Assoc. Prof. Kanchana Trakulcoo)

บทคัดย่อ

กมลวรรณ ว่องกลกิจศิลป์ : การศึกษาปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจิเนชั่นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมเพื่อหาอิทธิพลของตัวสนับสนุนที่มีต่อความว่องไวของปฏิกิริยาและการเกิดโค้ก (Propane Dehydrogenation over Pt Catalyst : Influence of Promoters on Activity and Coking) อาจารย์ที่ปรึกษา รศ. ดร. ริดชาด จี มาลลินสัน (Assoc. Prof. of. Richard G. Mallinson) , ศ. ดร. ปราโมทย์ ไชยเวช และ ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ, 40 หน้า , ISBN 974-634-086-7

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลตินัมเป็นองค์ประกอบที่อุณหภูมิ 500 °C และ 600 °C การเจือโลหะที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา (แพลตินัม) ด้วยโลหะที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (ดีบุกและลิเทียม) เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาความว่องไวของเอนเซมเบิลของแพลตินัมอะตอม

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเจือลิเทียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือโพรพิลีนมากขึ้นนอกจากนี้ยังลดปฏิกิริยาแครกกิ้งและการเกิดโค้กของปฏิกิริยาได้ด้วย อย่างไรก็ตามลิเทียมเพียงอย่างเดียวไม่เพียงพอต่อการเพิ่ม ความว่องไวของปฏิกิริยา เพราะว่าลิเทียมมีผลส่วนใหญ่ในการลดความเป็นกรดของตัวพยุงอลูมินา แต่มีผลเล็กน้อยต่อ ตำแหน่งของโลหะที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาการเจือดีบุกลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา แพลตินัมจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาและเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้นเนื่องจากดีบุกที่เติมลงไปช่วยลดจำนวนของแพลตินัมอะตอมที่อยู่ติดกันทำให้มีแพลตินัมอะตอมว่างมากขึ้นนอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิสูง(600°C)จะทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสูงขึ้นและได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะ 3 ชนิด ($Pt-Sn-Li/Al_2O_3$) พบว่าที่ อัตราส่วนดีบุกต่อแพลตินัมเท่ากับ 2 จะให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงสุดที่อัตราส่วนของดีบุก ต่อแพลตินัมมากกว่า 2 ความว่องไวของปฏิกิริยาจะลดลงเนื่องจากเกิดเป็นโลหะอัลลอยด์ นอกจากนี้ดีบุกยังมีส่วนช่วยในการลด

ABSTRACT

##941004 : Major Petrochemical Technology

Keywords : Promoter/ Dehydrogenation/ Coke Deposition

Kamolwan Wongkolkitsilp : Propane Dehydrogenation over Platinum Catalyst : Influence of Promoters on Activity and Coking : Thesis Advisors : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson, Ph.D., Prof. Pramote Chaiyavech, Ph.D., and Prof. Somchai Osuwan, Ph.D., 39 pp., ISBN 974-634-086-7

Propane dehydrogenation is studied over alumina-supported catalyst at 500 °C and 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 activity of ensemble of contiguous Pt atoms. The experimental results show that Li can promote the selectivity of propylene and reduce the rate of cracking and coking formation but it is not sufficient to promote its activity. Li plays a significant role in neutralization of acidity of the support but has little influence on the metal sites. For dilution of Pt catalyst with Sn, the catalyst has a higher activity and selectivity due to Sn, which reduces the Pt ensembles that are required for side reactions. It is found that high reaction temperature (600 °C) gives higher conversion and selectivity. For trimetallic catalyst, Pt-Sn-Li/Al2O3, it can be shown that the dilution at a Sn/Pt ratio of 2 gives the highest activity. Further increase in Sn/Pt ratio leads to decreasing activity because of alloy formation. In addition, Sn can also inhibit the formation of highly dehydrogenated surface species that are intermediates in coking reactions and lower the rate of coke formation.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

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

I would like to thank Assoc. Prof. Kanchana Trakulcoo for kindly accepting to be in my thesis committee and for her suggestions.

I sincerely thank Assoc. Prof. Richard G. Mallinson, Prof. Daniel E. Resasco and their colleagues for many suggestions and their helpful spirit during the fabrication of the equipment.

Special thanks to O'Haver and Lobban family for giving me a wonderful time while I was in Norman. I will remember that good time forever.

I would like to thank the faculty and staff at the Petroleum and Petrochemical College and all of my friends there for their cooperation in the laboratories.

I appreciate the National Petrochemical Public Co., Ltd. (NPC) and the National Research Council of Thailand (NRCT) for financial support. In addition, support was received from the United States AID Program-the University Development Linkages Project (USAID-UDLP) for funding me to work at the School of Chemical Engineering and Materials Science, The University of Oklahoma.

Finally, I am grateful to my parents to whom this work is dedicated, for their love and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
I	INTRODUCTION	1
II	BACKGROUND	4
	2.1 Mechanism of the Promoter Action	5
	2.2 Concentration of Promoter	7
	2.3 Effect of Promoter on Catalyst Properties	7
	2.4 Effect of Alkali Treatment	8
	2.5 Coking Formation on Catalyst	9
III	EXPERIMENTS	12
	3.1 Catalyst Preparation	12
	3.2 Catalyst Activity Test by Propane Dehydrogenation	14
	3.3 Catalyst Characterization	19
IV	RESULTS AND DISCUSSION	21
	4.1 The Effect of Promoters on Activity at 500 °C	21
	4.2 The Effect of Promoters on Activity at 600 °C	24
	4.3 The Role of Sn on the Dehydrogenation Reaction at 600 °C	25
	4.4 The Role of Sn on the Coke Formation	29
	4.5 Repeated Reaction-Regeneration Cycles	31

CHAPTER		PAGE
V	CONCLUSIONS	34
	REFERENCES	36

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Characteristics of the catalyst investigated	12
3.2	GC operating conditions	16
4.1	Physical properties of fresh and spent catalyst	31

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	The schematic diagram of experimental apparatus.	15
4.1	The conversion of propane dehydrogenation at 500 °C as a function of reaction time on alumina-supported catalyst.	21
4.2	The selectivity of propane dehydrogenation at 500 °C as a function of reaction time on alumina-supported catalyst.	22
4.3	The conversion of propane dehydrogenation at 600 °C as a function of reaction time on alumina-supported catalyst.	24
4.4	The selectivity of propane dehydrogenation at 600 °C as a function of reaction time on alumina-supported catalyst.	25
4.5	The conversion of propane dehydrogenation at 600 °C as a function of Sn/Pt ratio over 0.40%Pt-x%Sn-0.45%Li/Al_2O_3 catalyst.	26
4.6	The conversion of propane dehydrogenation at 600 °C as a function of reaction time on alumina-supported catalyst at different Sn/Pt ratio.	27
4.7	The selectivity of propane dehydrogenation at 600 °C as a function of reaction time on alumina-supported catalyst at different Sn/Pt ratio.	27
4.8	The variation of the amount of carbon deposited on the whole alumina-supported catalyst as a function of coking time.	28
4.9	The conversion of propane dehydrogenation in 8 cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.45%Li/Al_2O_3 catalyst.	32
4.10	The selectivity of propane dehydrogenation in 8 cycles at 600 °C over the 0.40%Pt-x%Sn-0.45%Li/Al_2O_3 catalyst.	33