

การศึกษาคุณลักษณะของโถ่กบนิ้วร่งปฏิริยาดีไฮโดรจีนัน

นางสาว นงดิษณ์ พิธิญิม



วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-633-804-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

i 16994905

CHARACTERIZATION OF COKE ON DEHYDROGENATION CATALYSTS



Miss Nonglak Pinitniyom

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering**

**Department of Chemical Engineering
Graduate School**

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-633-804-8

Thesis Title CHARACTERIZATION OF COKE ON
 DEHYDROGENATION CATALYSTS
By Miss Nonglak Pinitniyom
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.
Thesis Co-advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.

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

Santi Thoongsuwan

..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Chirakarn Muangnapoh Chairman

..... (Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Dr. Ing.)

Tharathon Mongkhonsi Thesis Advisor

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

Piyasan Prasertdam

..... Thesis Co-Advisor

(Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.)

Suphot Phatanasri

..... Member

(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)

C717038 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD:

COKE COMBUSTION/ DEHYDROGENATION CATALYST

NONGLAK PINITNITYOM : CHARACTERIZATION OF COKE ON DEHYDROGENATION CATALYSTS

THESIS ADVISOR : THARATHON MONGKHONSI, Ph.D..

THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing.

119 pp. ISBN 974-633-804-8

Coke deposits on a propane dehydrogenation catalyst was characterized by Temperature-Programmed Oxidation (TPO) and BET surface area measurement techniques. TPO profiles reveal two clearly observed peaks which belong to coke deposits on metallic sites and acidic sites of the dehydrogenation catalyst. Additionally, experimental evidences suggest that the sample weight of coked catalyst and coke sample from catalyst digestion affect TPO spectrum in the aspects of its pattern and interpretation. The roles of metal and support during the combustion process were also investigated in this research. It was found that only one peak appeared at high temperature region for coke sample obtained from catalyst digestion. High surface area and porosity of support probably promote the coke combustion by increasing coke surface area contacts to oxygen, and Pt may catalyze the oxidation process. Finally, varying process time on propane dehydrogenation was carried out for coked catalyst samples. The TPO spectra demonstrated higher combustion temperature for increasing the process time, and the pore size distribution curve showed the phenomenon of pore plugging by coke accumulation.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา..... 2538

ลายมือชื่อนิสิต..... นงลักษณ์ พินิจนิชม

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ทน นอน

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... ส. วร...

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

นางลักษณ์ พินิจนิยม : การศึกษาคุณลักษณะของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน
(CHARACTERIZATION OF COKE ON DEHYDROGENATION CATALYSTS)

อ.ที่ปรึกษา : ดร. ธราธร มงคลศรี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม,
119 หน้า, ISBN 974-633-804-8

งานวิจัยนี้ศึกษาคุณลักษณะของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน โดยโค้กที่จะศึกษาจะถูกเตรียมขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนไปเป็นโพรพิลีน และวิธีการออกซิไดซ์โดยมีการควบคุมการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPO) จะถูกนำมาใช้ในการเผาโค้ก ผลการทดลองเผาไหม้โค้กโดยควบคุมอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแสดงให้เห็นถึงตำแหน่งที่โค้กส่วนใหญ่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาคือบนตำแหน่งโลหะและบนตัวรองรับ ปริมาณน้ำหนักของตัวอย่างโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาและโค้กจากการสกักที่ใช้ในการทดสอบมีผลต่อรูปแบบและตำแหน่งของเส้นกราฟเป็นสำคัญ การปรากฏของโลหะแพลทินัมอาจมีบทบาทช่วยเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้และตัวรองรับอะลูมินาช่วยในแง่พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างโค้กกับก๊าซออกซิเจน สำหรับการแปรเปลี่ยนเวลาในการดำเนินปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนนั้นทำให้ได้ตัวอย่างโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน พบว่า เวลาที่ใช้ในปฏิกิริยานานขึ้นโค้กที่เกิดขึ้นจะเผาได้ยากขึ้นและการสะสมตัวของโค้กเป็นผลให้เกิดการอุดตันของรูพรุน ผลการศึกษาคุณลักษณะธรรมชาติของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะนำไปเป็นข้อมูลพื้นฐานในการศึกษาแนวทางการลดปริมาณโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2538

ลายมือชื่อนิสิต นางลักษณ์ พินิจนิยม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา พ.ว. ๒๐๐๓
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ศ. ดร. ปิยะสาร



ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express her highest gratitude to Dr. Tharathon Mongkhonsi and Professor Dr. Piyasarn Prasertdam for their inspirational advice, guidance, and supervision during this research study. She is also grateful to Associate Professor Dr. Chirakarn Muangnapoh and Dr. Suphot Patanasri for serving as Chairman and member of this thesis evaluating committee.

Thanks for the financial support are due to National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Department of Chemical Engineering and Graduate school, Chulalongkorn University.

Most of all, the author would like to express her highest gratitude to her parents for their inspiration and encouragement during her research.

Finally, thanks to Khun Natthawudh Konglumpun and all of the best friends in the Chemical Engineering Department for their valuable suggestion and support during this research.

ศูนย์วิทยุทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	i
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	ii
ACKNOWLEDGEMENTS.....	iii
LIST OF TABLES.....	vi
LIST OF FIGURES.....	vii
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	6
III THEORY.....	13
3.1 Catalyst Deactivation.....	13
3.2 Effect of carbon deposits on the dehydrogenation reaction.....	16
3.3 Composition, Structure, and Location of Carbon Deposits.....	18
3.4 Coke Formation Kinetics.....	25
3.5 Brunauer-Emmett-Teller(BET) Method.....	30
3.6 Pore Size Distribution.....	34
IV EXPERIMENTAL SYSTEMS AND EXPERIMENTAL PROCEDURES.....	36
4.1 Preparation of Bimetallic Catalyst.....	37
4.2 Reaction of Propane Dehydrogenation.....	39
4.3 Temperature-Programmed Oxidation.....	44
4.4 Support and Metal Digestion Method.....	48
4.5 BET Surface Area and Pore Size Distribution.....	48
V RESULTS AND DISCUSSION.....	49
5.1 Effect of Sample Weight on TPO Spectrum.....	53
5.2 Effect of Metal and Support on Coke Combustion.....	58

	PAGE
5.3 Coke Accumulation on Pt-Sn/Al ₂ O ₃ Catalyst.....	62
5.4 Effect of Coke Deposition on Pore Structure of Pt-Sn/Al ₂ O ₃ Catalyst.....	66
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	73
REFERENCES.....	75
APPENDIX	
A. CALIBRATION CURVE OF CARBON DIOXIDE CONTENT.....	79
B. CALCULATION OF DIFFUSIONAL LIMITATION EFFECT.....	81
C. Pt-Sn/Al ₂ O ₃ CATALYST.....	96
D. DATA OF TPO EXPERIMENTS.....	102
E. DATA OF PORE SIZE DISTRIBUTION	112
VITA.....	119



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 H/C ratio of various hydrocarbons, petroleum cuts, coal, liquid and coals.....	18
3.2 H/C ratio (wt. %) of coke deposits obtained in various processes.....	20
4.1 Operating condition of gas chromatograph (GC Gow-Mac series 750).....	42
4.2 Operating condition of gas chromatograph (GC 8AIT, Shimadzu).....	46
5.1 BET surface area, total pore volume and carbon content of coking samples.....	71



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 TPO spectrum of coked Pt/Al ₂ O ₃ catalyst from 600°C propane dehydrogenation, H ₂ /HC = 0, reaction time = 40 min.....	4
2.1 Temperature-Programmed Oxidation of coked Pt/Al ₂ O ₃ catalyst.....	7
3.1 Effect of coke on dehydrogenation activity.....	17
3.2 X-ray pattern of coke deposit.....	21
3.3 Ionic microprobe analysis of a coked catalyst.....	23
3.4 Effect of coke deposit on specific area and pore volume.....	24
4.1 Flow diagram of the propane dehydrogenation system.....	40
4.2 Flow diagram of Temperature-Programmed Oxidation system.....	45
5.1 Typical deactivation pattern of a Pt-Sn/Al ₂ O ₃ catalyst on propane dehydrogenation reaction at 600°C, H ₂ /HC=0 , GHSV = 22570/hr.....	50
5.2 TPO profile of coked Pt-Sn/Al ₂ O ₃ catalyst after 3 hr for dehydrogenation of propane at 600°C , coked sample 90 mg.....	52
5.3 Influence of coked catalyst weight on TPO spectrum.....	54
5.4 Effect of weight of coke from catalyst digestion on TPO spectrum, coke from 3 hours and 600°C propane dehydrogenation reaction	56
5.5 Effect of weight of coke from catalyst digestion in the range of 0-400°C of figure 5.4.....	57
5.6 Normalized TPO curve of coke from catalyst digestion and coked Pt-Sn/Al ₂ O ₃ catalyst, 3 hours and 600°C on propane dehydrogenation reaction.....	60
5.7 Comparison of coke from catalyst digestion and coked Pt-Sn/Al ₂ O ₃ catalyst 3 hours and 600°C on propane dehydrogenation reaction.....	61
5.8 TPO profile of coked Pt-Sn/Al ₂ O ₃ catalyst, 600°C reaction, weight of coked sample = 90 mg.....	64

FIGURE	PAGE
5.9 Carbon content on deactivated Pt-Sn/Al ₂ O ₃ catalyst, propane reaction at 600°C, GHSV = 22570/hr, H ₂ /HC = 0.....	65
5.10 Pore size distribution of fresh Pt-Sn/Al ₂ O ₃ catalyst.....	67
5.11 Pore size distribution of coked Pt-Sn/Al ₂ O ₃ catalyst.....	70
5.12 Pore size distribution of Pt-Sn/Al ₂ O ₃ catalyst treated at 600°C in Ar for 6 hr.....	72



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย