

ดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพนในเครื่องปฏิกรณ์แบบแผ่นเยื่อที่ทำด้วยโลหะแพลเลเดียม

นายวิโรจน์ จรลีชาญชัย



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-558-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEHYDROGENATION OF PROPANE IN A PALLADIUM  
MEMBRANE REACTOR

Mr. Wiroj Jhonraleechai

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineer

Chulalongkorn University


Academic Year 1999

ISBN 974-333-558-7

Thesis Title        Dehydrogenation of Propane in a Palladium Membrane Reactor  
By                     Mr. Wiroj Jhonraleechanchai  
Department        Chemical Engineering  
Thesis advisor     Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.  
Thesis co-advisor  Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.

---

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

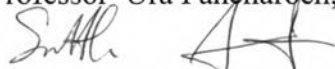
..........Dean of Faculty of Engineering

( Professor Somsak Panyakeow, D.Eng.)

Thesis Committee

..........Chairman

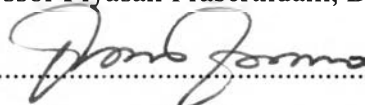
(Associate Professor Ura Pancharoen, D.Eng.Sc.)

..........Thesis Advisor

(Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)

..........Thesis Co-advisor

(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.)

..........Member

(Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, Dr.Ing.)

วิโรจน์ จรลีชาอุษัย : คีไฮโครจีนชั้นของโพรเพนในเครื่องปฏิกรณ์แบบแผ่นเยื่อที่ทำด้วยโลหะแพลเลเดียม (DEHYDROGENATION OF PROPANE IN A PALLADIUM MEMBRANE REACTOR )

อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม;

115 หน้า ISBN 974-333-558-7

การศึกษาปฏิกิริยาดีไฮโดรเจนชั้นของโพรเพนในเครื่องปฏิกรณ์แบบแผ่นเยื่อที่ทำด้วยโลหะแพลเลเดียมแบ่งเป็น 3 ส่วนคือ การศึกษาจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3wt%Pt-0.3wt%Sn-0.6wt%K บนตัวรองรับอะลูมินา การศึกษาการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนผ่านแผ่นเยื่อที่ทำจากโลหะแพลเลเดียมและการศึกษาบนเครื่องปฏิกรณ์แบบแผ่นเยื่อ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn-K บนตัวรองรับอะลูมินา เนื่องจากมีความสามารถในการต้านทานการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องจากการเกิดโค้ก ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้โดยการเทียบค่าข้อมูลจากการทดลองและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 723-873 เคลวิน ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นฐานของตำแหน่งที่ว่างไว้ที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน มีค่า  $1.40 \times 10^{-23}$  โมล/(ตำแหน่งว่างไว-วินาที·พาสคัล) นอกจากนี้ค่าค่าคงที่อาร์เรเนียสและค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าเท่ากับ  $5.68 \times 10^{-23}$  โมล/(ตำแหน่งว่างไว-วินาที·พาสคัล) และ 60.5 กิโลจูล/(โมล·เคลวิน) ตามลำดับ การศึกษาค่าการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนผ่านแผ่นเยื่อที่ทำจากโลหะแพลเลเดียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตรและหนา 100 มิลลิเมตรเมตร ทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 573-873 เคลวินโดยอาศัยสมมติฐานกลไกการแพร่ผ่านเป็นไปตามกฎของ Sievert การศึกษาพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนผ่านแผ่นเยื่อที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน และค่าพลังงานกระตุ้นมีค่ามีค่า  $9.42 \times 10^{-9}$  โมล/(เมตร<sup>2</sup>·วินาที·พาสคัล<sup>0.5</sup>) และ 9.7 กิโลจูล/(โมล·เคลวิน)ตามลำดับ


การศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์แบบแผ่นเยื่อเป็นระบบที่แก๊สไฮโดรเจนถูกถ่ายเทออกจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องส่งผลให้ระบบไม่สามารถเข้าสู่ภาวะสมดุลทางอุณหพลศาสตร์และปฏิกิริยาค่าเนินไปข้างหน้าอย่างต่อเนื่อง งานวิจัยนี้ศึกษาผลทั้งจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์และจากการทดลอง พบว่าผลการทำนายผ่านแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทำการทดลองในช่วงความคลาดเคลื่อน 3-8 เปอร์เซ็นต์ การดำเนินงานในระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบแผ่นเยื่อให้ผลการดำเนินงานสูงกว่าระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบแพคเมื่อดำเนินงานที่ภาวะอัตราการไหลของแก๊สพาและอัตราส่วนโดย น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นที่สูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในระบบที่ความหนาของชั้นแพลเลเดียมมีความบางมาก ในระบบที่ศึกษานี้พบว่าไม่มีผลของค่าความแตกต่างของค่าความดันย่อยในแนวรัศมีและที่ค่าการเปลี่ยนเท่ากันระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบแผ่นเยื่อใช้อุณหภูมิการดำเนินการต่ำกว่าส่งผลให้เป็นการประหยัดพลังงานในการทำปฏิกิริยา


ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2542.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# # 4070422821 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: MEMBRANE REACTOR / PALLADIUM MEMBRANE / DEHYDROGENATION OF PROPANE / KINETICS / HYDROGEN PERMEATION

WIROJ JHONRALEECHANCHAI: DEHYDROGENATION OF PROPANE IN A PALLADIUM MEMBRANE REACTOR. THESIS ADVISOR: ASSIST. PROF. SUTTICHA ASSABUMRUNGRAT, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing.; 115 pp., ISBN 974-333-558-7

The dehydrogenation of propane in a palladium membrane reactor was studied. The study was divided into 3 main parts: kinetic study of 0.3 wt%Pt-0.3wt%Sn-0.6wt%K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, permeation study of hydrogen through a palladium membrane and study on the membrane reactor. The Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was selected because of its high resistance in catalyst deactivation. Reaction rate constants for the Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst were determined by fitting the experimental results with power-law kinetics at the reaction temperature ranging between 723 and 873 K. The reaction rate constant based on the active site for the Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at 773 K was  $1.40 \times 10^{-28}$  mol/(site·s·Pa). In addition, the frequency factor and the activation energy were  $5.68 \times 10^{-23}$  mol/(site·s·Pa) and 60.5 kJ/(mol·K), respectively. The permeation study of pure hydrogen through a Pd-Ag membrane with 5 mm diameter and 0.1 mm thickness was carried at 573, 673 and 773 K. The permeation was assumed to follow Sievert's law. The obtained permeation coefficient at 773 K was  $9.42 \times 10^{-9}$  mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa<sup>0.5</sup>) and the activation energy was 9.7 kJ/(mol·K).

In the membrane reactor study, hydrogen was continuously removed from the reaction zone along the membrane length; thereby equilibrium composition and the reaction were continuously moved forward. In this work both mathematical modeling and experimental work were carried out. It was found that simulation results agree well with experimental values with error about 3 - 8 %. Membrane reactor performance was superior to a conventional packed bed reactor when operated at high sweep gas flow rate and W/F. This is particularly pronounced with a membrane with very thin Pd layer thickness. In the range of study it was found that the radial dispersion effect was not significant. Finally, it was concluded that to obtain the same conversion, the membrane reactor can be operated at a lower temperature, resulting in energy saving.


ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2542.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

## ACKNOWLEDGEMENT



The author would like to express his highest gratitude to Assist. Prof. Suttichai Assabumrungrat and Prof. Piyasan Prasertdam for his inspiration, advice, guidance, and supervision throughout this research study. He is also grateful to Prof. Shigeo Goto of Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Chikusa, Nagoya, 464-8603, Japan.

Thanks for the financial support from Thailand Research Fund, TJTTP-OECF and Graduate school, Chulalongkorn University.

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

Finally, grateful thanks to membrane group members who have encouraged him over the years of his study.

# CONTENTS

	<b>PAGE</b>
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	iv
ABSTRACT (IN THAI).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
NOMENCLATURE.....	xiii
<b>CHAPTERS</b>	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	5
III THEORY.....	16
3.1 Membrane definition.....	17
3.1.1 Types of inorganic membranes.....	17
3.2 Composite membranes.....	18
3.2.1 Transport mechanisms through composite membranes	19
3.3 Concepts of membrane reactor.....	23
3.3.1. Yield-enhancement of equilibrium-limited reactions..	23
3.3.2. Selectivity enhancement.....	25
3.4 Dehydrogenation reaction in membrane reactor.....	26
IV EXPERIMENTAL.....	27
4.1 Catalyst preparation.....	27
4.2 Kinetic study.....	30
4.2.1 Reaction of propane dehydrogenation.....	30
4.2.2 Determination of coke deposition on metal active sites by CO-adsorption technique.....	32

	<b>PAGE</b>
4.3 Permeation study.....	33
4.3.1 Membrane reactor apparatus.....	33
4.3.2 Permeation of hydrogen through Pd/Ag composite membrane.....	36
4.4 Membrane reactor studies.....	37
V RESULTS AND DISCUSSION.....	38
5.1 Kinetic study.....	38
5.1.1 Catalyst selection.....	38
5.1.2 Effect of external and internal mass transfer.....	41
5.1.3 Determination of reaction rate constants.....	44
5.2 Permeation study.....	49
5.3 Membrane reactor studies.....	52
5.3.1 Experimental study.....	52
5.3.2 Computer simulation study.....	53
5.3.2.1 Mathematical modeling.....	53
5.3.2.2 Partial pressure profile of reaction mixture and the effect of radial diffusion in Pd membrane reactor.....	55
5.3.2.3 The effect of membrane thickness on performance of membrane reactor.....	57
5.3.2.4 The effect of W/F on membrane reactor performance.....	58
5.3.2.5 The effect of temperature.....	59
VI CONCLUSION.....	60
REFERENCES.....	62
APPENDICES	
APPENDIX A. SAMPLE OF CALCULATION FOR CATALYST PREPARATION.....	67
APPENDIX B. CALCULATION OF METAL ACTIVE SITES.....	69



	<b>PAGE</b>
APPENDIX C. CALCULATION OF DIFFUSIONAL LIMITATION EFFECT.....	70
APPENDIX D. DETERMINATION REACTION RATE CONSTANT.....	78
APPENDIX E. DETERMINATION EQUILIBRIUM CONSTANT AND EQUILIBRIUM CONVERSION CALCULATION.....	80
APPENDIX F. HYDROGEN PERMEATION MODEL.....	83
APPENDIX G. MEMBRANE REACTOR MATHEMATICAL MODEL.....	85
APPENDIX H. PUBLISHED PAPER.....	90
VITA.....	150

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1	Operating conditions of the dehydrogenation reaction ..... 30
4.2	Operating condition of gas chromatograph..... 31
4.3	Operating condition of gas chromatograph (GOW-MAC)..... 32
4.4	Characteristic of Pd/Ag composit membrane..... 33
5.1	Metal active site and propane conversion of fresh and spent catalyst.. 39
5.2	Propane partial pressure different between catalyst surface and bulk gas..... 41
5.3	Diffusional limitation term ( $\Phi$ ) at different catalyst size..... 43
5.4	Metal active sites and reaction rate constant of Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts..... 45
5.5	Average reaction rate constant ( $k_{site}$ ) at each reaction temperature..... 47
5.6	Average H <sub>2</sub> permeability coefficient ( $\alpha_H$ ) at difference operating temperature..... 50
C-1	Partial pressure difference of propane between catalyst surface and bulk gas of 3% propane..... 74
C-2	Partial pressure difference of propane between catalyst surface and bulk gas of 3% propane..... 74
C-3	Diffusional limitation term ( $\Phi$ ) on different catalyst size of 3%propane..... 76
E-1	Free energy change, equilibrium constant and equilibrium conversion at any operating temperature and feed composition..... 81

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Membrane reactor concept for dehydrogenation reaction.....	2
3.1 Schematic diagram of Pd composite membrane.....	18
3.2 Transport mechanisms of gases mixtures through a porous membrane.....	20
3.3 Transport mechanism of hydrogen through palladium membrane....	21
3.4 Application opportunities of inorganic membrane reactor.....	24
3.5 Transportation of reaction mixture in dehydrogenation reaction.....	25
4.1 Schematic diagram of the kinetic studies experimental set-up.....	30
4.2 Schematic diagram of membrane reactor experimental system.....	34
4.3 Membrane module of Pd membrane reactor.....	35
5.1 Conversion and selectivity of 3% propane on Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts.....	40
5.2 External mass transfer effect of 3% propane Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts.....	42
5.3 Internal mass transfer effect of 3% propane Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts.....	43
5.4 Conversion of 3% propane on Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts at difference reaction temperature.....	45
5.5 Remain metal active site (%) of Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts at difference reaction temperature.....	46
5.6 Arrhenius plot of rate constant.....	48
5.7 Permeability coefficient of H <sub>2</sub> through Pd membrane ( $\alpha_H$ ).....	50
5.8 Arrhenius plot of H <sub>2</sub> permeability coefficient ( $\alpha_H$ ).....	51
5.9 Effect of sweep gas molar flow rate on propane conversion at 773 K.....	53
5.10 Partial pressure profiles of reaction mixture.....	56

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
5.11 H <sub>2</sub> partial pressure profile at radial position in reaction side at 773 K.....	56
5.12 Conversion versus Pd layer thickness for difference N <sub>2</sub> sweep gas flow rate of 3% propane.....	57
5.13 Conversion versus W/F of 3 and 20% propane at 773 K.....	58
5.14 Conversion versus operating temperature of 3% propane at difference operating condition.....	59
C-1 Effectiveness factor for slab (P), cylinder (C) and sphere (S) as function of the Thiele modulus.....	77

## Nomenclature

$A_c$	cross section area of catalyst bed	$[m^2]$
$a_m$	External surface area per weight of catalyst	$[m^2/kg_{cat}]$
a, b, c	constants	
$C_i$	concentration of species i	$[mol/m^3]$
$C_p$	heat capacity	$[J/mole \cdot K]$
$D_{AB}$	binary diffusivity coefficient	$[m^2/s]$
$D_{im}$	effective binary diffusivity	$[m^2/s]$
$d_p$	catalyst diameter	$[m]$
$F_i$	molar flow rate of species i	$[mole/s]$
$G$	mass flux	$[kg/m^2 \cdot s]$
$j_D$	$j_D$ factor	$[-]$
$J_H$	$H_2$ flux through membrane	$[mole/m^2 \cdot s]$
$k$	reaction rate constant based on catalyst volume	$[mole/m^3 \cdot s \cdot Pa]$
$k_{app}$	reaction rate constant based on catalyst weight	$[mole/kg_{cat} \cdot s \cdot Pa]$
$k_s$	reaction rate constant based on catalyst surface	$[mole/m^2 \cdot s \cdot Pa]$
$k_{site}$	reaction rate constant based on active site	$[mole/site \cdot s \cdot Pa]$
$k_g$	mass transfer coefficient	$[m/s]$
$K_{eq}$	equilibrium constant	$[Pa]$
$l_0$	bed length	$[m]$
$L$	dimensionless length	$[-]$
$MW_m$	average molecular weight of mixture	$[mole/kg]$
$N_A$	mass flux with respect to fixed solid surface	$[mole/m^2 \cdot s]$
$p_i$	partial pressure	$[Pa]$
$p_{fA}$	film pressure factor	$[-]$
$P_T$	total pressure	$[Pa]$
$R$	gas constant	$[m^3 \cdot Pa/mole \cdot K]$
$r_0, r_1, r_2, r_3$	reactor radial length	$[m]$

$r_A$	rate of reaction based on catalyst volume	[mole/m <sup>3</sup> ·s]
$r_A'$	rate of reaction based on catalyst weight	[mol/kg <sub>cat</sub> ·s]
$r_A''$	rate of reaction based on catalyst surface	[mol/m <sup>2</sup> ·s]
$r_A'''$	rate of reaction based on active site	[mol/m <sup>2</sup> ·site]
Re	Reynolds number	[-]
Sc	Schmidt number	[-]
Site	metal active site	[site]
T	temperature	[K]
V	bed volume	[m <sup>3</sup> ]
u'	velocity of fluid passed catalyst bed	[m/s]
W <sub>cat</sub>	catalyst weight	[kg]
X <sub>eq</sub>	Equilibrium conversion	[-]
y <sub>i</sub>	mole fraction	[-]
$\Delta G_T^0$	standard Gibb's free energy change of reaction	[J/mol]
$\Delta H_T^0$	standard heat of reaction	[J/mol]
$\Delta S_T^0$	standard entropy change of reaction	[J/mol]

### Greek letter

$\delta_A$	Change in the total number of moles per one mole of A reacted	[-]
$\Theta$	Ratio of the number of moles of species i initially to the number of moles of A initially	[-]
$\mu$	viscosity	[kg/m·s]
$\rho$	gas density	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{cat}$	catalyst density	[kg <sub>cat</sub> /m <sup>3</sup> ]
$\eta$	effectiveness factor	[-]
$\phi$	Thiele modulus	[-]
$\phi_i$	fugacity	[-]
$\Phi$	internal diffusional limitation criterion	[-]

$\nu_i$	stoichiometric coefficient	[-]
$\alpha_H$	permeability coefficient of $H_2$	[mol/m <sup>2</sup> ·s]
$\beta_H$	dimensionless partial pressure	[-]
$\Phi_I$	dimensionless molar flow rate	[-]
$\varepsilon$	Porosity of catalyst bed	[-]

### Subscript

i	species i
m	average of mixture
0	initial condition
T	total

### Superscript

S	shell side
T	tube side