ผลของสารตั้งต้นต่อการเกิดโค้กในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน

นางสาว วิไลวรรณ เยื้องสวัสดิกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-639-015-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17908681

EFFECT OF REACTANTS ON COKE FORMATION IN DEHYDROGENATION REACTION

Miss. Wilaiwan Yuangsawatdikul

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997

ISBN 974-639-015-5

Thesis Titlie	Effect of reactants on coke formation in dehydrogenation reaction
By	Miss Wilaiwan Yuangsawatdikul
Department	Chemical Engineering
Thesis advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.
Co-advisor	Assistant Professor 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

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.....Thesis Co-advisor

(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

.....Member

(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

3971745221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: REACTANT, COKE,DEHYDROGENATION, Pt-Sn-K/Al_2O_3
WILAIWAN YUANGSAWATDIKUL: EFFECT OF REACTANTS ON COKE FORMATION IN DEHYDROGENATION REACTION. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing., THESIS CO-ADVISOR ASSISTANT PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 102 pp. ISBN 974-639-015-5

The effect of reactants on coking formation in dehydrogenation over 0.3wt%Pt-0.3wt%Sn-0.6wt%K/Al_2O_3 was investigated in this research. The reactions were carried out at the temperature range of 200-600 °C and pressure of 1 atm. Pairs of alkanes and alkenes (C3, C5-C8) are chosen as reactants. Carbonaceous deposits produced during the process were analyzed by temperature programmed oxidation (TPO) technique.

Consider activities, amount of coke, and selectivities of coke formation for entire species, reactants having three carbon atoms produce coke in series pathway and reactants having five through eight carbon atoms produce coke following parallel pathway. With the same amount of coke, the TPO profiles of the series coke formation do not necessary match completely, while those of the parallel coke formation are nearly matched.

A simplify model of coke formation is proposed and found to be useful in practice.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต วิไลวรรณ เหลืองสวัสดิกุล

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

วิไลวรรณ เยื้องสวัสดิกุล : ผลของสารตั้งต้นต่อการเกิดโค้กในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (EFFECT OF REACTANTS ON COKE FORMATION IN DEHYDROGENATION REACTION) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี, 102 หน้า. ISBN 974-639-015-5

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของสารตั้งต้นต่อการเกิดโค้กในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 wt%Pt-0.3wt%Sn-0.6wt%K/Al_2O_3 ที่อุณหภูมิการปฏิบัติการ 200-600 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ โดยเลือกใช้ อัลเคน และ อัลคีน เป็นสารตั้งต้น หลังจากทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจะวิเคราะห์โค้กที่เกิดขึ้นด้วยวิธีการออกซิเดชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed oxidation)

เมื่อพิจารณาความว่องไว ปริมาณโค้กโดยรวม และอัตราการเลือกเกิดโค้ก สำหรับสารตั้งต้นทั้งหมด สารตั้งต้นที่มีจำนวนคาร์บอน 3 อะตอมจะเกิดโค้กในทางอนุกรมกับปฏิกิริยาหลัก และสารตั้งต้นที่มีจำนวนคาร์บอนสายตรง 5-8 อะตอม จะเกิดโค้กในทางขนานกับปฏิกิริยาหลักในปริมาณของโค้กที่เท่ากันการเกิดโค้กในทางอนุกรมกับปฏิกิริยาหลักนั้น พบว่า ลักษณะกราฟออกซิเดชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิไม่จำเป็นต้องเหมือนกัน ในขณะที่การเกิดโค้กในทางขนานกับปฏิกิริยาหลักจะให้ลักษณะกราฟออกซิเดชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิที่เหมือนกัน

ได้ทำการเสนอกลไกอย่างง่ายในการเกิดโค้กและพบว่าสามารถนำมาใช้ในทางปฏิบัติได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต วิไลวรรณ เยื้องสวัสดิกุล

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my highest gratitude to Professor Dr. Piyasarn Praserthdam, Assistant Professor Dr. Tharathon Mongkhonsi and Assistant Professor Dr. Nurak Grisdanurak for my inspiration advice, guidance, and supervision throughout this research study. I would also grateful to Professor Dr. Wiwat Tanthapanichakoon, Mr. chairman, and Dr. Suphot Patanasri, a member of the thesis committee.

Many thanks are dut to Mr. Choowong Chaisuk and all of the best friends in Chemical Engineering Department for their valuable suggestion and supporting during this research.

Finally, I would like to express my highest gratitude my parents for their inspiration and encouragement all time.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN ENGLISH)..... iv

ABSTRACT (IN THAI)..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF TABLES..... ix

LIST OF FIGURES..... x

CHAPTER

I INTRODUCTION..... 1

II LITERATURE REVIEWS..... 5

2.1 Reviews paper..... 5

III THEORY..... 18

3.1 Catalyst deactivation..... 18

3.2 Coking on nobel metal catalyst..... 21

3.3 Composition, Structure, and Location of Carbon Deposits..... 32

IV EXPERIMENTAL..... 39

4.1 Catalyst preparation..... 40

4.2 Reaction of dehydrogenation..... 43

4.3 Temperature programmed oxidation..... 51

V RESULTS AND DISCUSSION..... 54

5.1 Effect of reactants in dehydrogenation..... 54

5.2 Proposed model of coke formation..... 64

VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 86

REFERENCES..... 88

PAGE

APPENDIX

A. Calculation of temperature in saturator..... 92

B. Calculation of catalyst praparation..... 93

C. Calibration curve of carbon dioxide content..... 95

D. Specification of alumina support (Al_2O_3) type KNH-3 from Sumitono Aluminium Smelting CO.,LTD..... 97

E. Temperature programmed oxidation curve..... 98

VITA..... 102

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	H/C Ratio of Various Hydrocarbons, Petroleum Cuts, Coal liquids, and coals.....	32
3.2	H/C Ratio(wt%) of coke Deposits obtained in Various Process.....	34
4.1	Chemical specified of liquid.....	43
4.2	Operating condition for gas chromatograph.....	46
4.3	Concentration and Control temperature of Reactants.....	49
4.4	Operating condition of gas chromatograph (GC-8A8T, Shimadzu)....	53
5.1	% Hydrocarbon conversion, coke content and coke selectivity for 2 hour (TOS) over 0.3wt%Pt-0.3wt%Sn-0.6wt%K/Al_2O_3 operated with variety of reactants.....	57
5.2	% Hydrocarbon conversion, coke content and coke selectivity for 2 hour (TOS) over 0.3wt%Pt-0.3wt%Sn-0.6wt%K/Al_2O_3 operated with variety of reactants.....	68
A.1	The value of constant.....	93
C.1	Detected area and estimated weight of carbon by feeding 100 % CO_2 0.405 ml/min mixed with helium in various flow rate through porapak Q column on GC 8AIT at 110 °C detector temperature and 90°C column temperature, using (1 ml) sampler loop.....	96

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	A model for the formation of deactivating coke during propane dehydrogenation	12
2.2	n-Heptane reforming network over Pt-Re/Al_2O_3	13
2.3	Model prediction VS. experimental data of Pt-Re/Al_2O_3 at 750° K and 517 kPa	14
3.1	Typical influence of pressure on stability	22
3.2	The deposition of coke on Pt/Al_2O_3 from various hydrocarbons; T =500 °C	23
3.3	Influence of temperature on the rate of coke deposition	24
3.4	Rate of coke deposit for platinum and promoted catalysts	26
3.5	Effect of coke on dehydrogenation activity	27
3.6	Methylcyclopentane dehydroisomerization on fresh catalysts	28
3.7	Coke deposit versus time(I) and n-Heptane isomerization versus coke deposit (II)	29
3.8	Initial activity and stabilization during n-Heptane dehydrocyclization	30
3.9	The evolution of the relative activity of 1 g of catalysts as function of the number of metal site carbon atoms deposited per platinum atom	31
3.10	x-ray pattern of coke deposite	36
3.11	Ionic microprobe analysis of a coked catalysts	37
3.12	Effect of coke deposit on specific area and pore volume	38
4.1	Flow diagram of short chain hydrocarbon (C_3)dehydrogenation system	47
4.2	Flow diagram of long chain hydrocarbon (C_5-C_8)dehydrogenation system	48
4.3	Flow diagram of temperature programmed oxidation system	52

FIGURE

PAGE

5.1 %Conversion on propane and propene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 as a function of time: GHSV = 22500 hr^{-1} 56

5.2 %Conversion on pentane and pentene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 as a function of time: GHSV = 22500 hr^{-1} 59

5.3 %Conversion on hexane and hexene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 as a function of time: GHSV = 22500 hr^{-1} 60

5.4 %Conversion on heptane and heptene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 as a function of time: GHSV = 22500 hr^{-1} 61

5.5 %Conversion on octane and octene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 as a function of time: GHSV = 22500 hr^{-1} 62

5.6 Relationship between %conversion and % selectivity of coke formation on dehydrogenation over 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 63

5.7 Mechanism of coke formation 65

5.8 TPO spectra for propane and propene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 C, 120 min., GHSV= 22500 hr^{-1} 70

5.9 Coke content from propene dehydrogenation for different values of time on stream, operated at 500 °C 72

5.10 TPO spectra for propene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 °C, GHSV= 22500 hr^{-1} 73

FIGURE PAGE

5.11 TPO spectra for propane and propene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 °C, GHSV= 22500 hr^{-1} 74

5.12 TPO spectra for hexane and hexene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 300 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr^{-1} 76

5.13 TPO spectra for hexane and hexene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr^{-1} 77

5.14 TPO spectra for hexene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 °C, GHSV= 22500 hr^{-1} 78

5.15 Coke content from hexene dehydrogenation for different values of time on stream, operated at 500 °C 79

5.16 TPO spectra for hexane and hexene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 °C, GHSV= 22500 hr^{-1} 82

5.17 %Conversion on propane dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 as a function of time: GHSV= 22500 hr^{-1} 83

5.18 Relationship between rate of reaction and %selectivity of coke formation on propane dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 °C, 120 min 84

5.19 Simplify mechanism of coke formation 85

FIGURE PAGE

C.1 Calibration curve of carbon dioxide on GC 8 AIT..... 96

E.1 TPO spectra for pentane and pentene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 350 C, 120 min., GHSV= 22500 hr^{-1}..... 98

E.2 TPO spectra for heptane and heptene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 250 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr^{-1}..... 99

E.3 TPO spectra for octane and octene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 200 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr^{-1}..... 99

E.4 TPO spectra for pentane and pentene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr^{-1}..... 100

E.5 TPO spectra for on heptane and heptene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr^{-1}..... 100

E.6 TPO spectra for octane and octene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr^{-1}..... 101

E.7 TPO spectra for propene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al_2O_3 at 500 °C, 120 min., ... 101

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย