

101

ผลของโลหะอัลคาไลในตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันต่อการลดโค้ก

นางสาว บัลลม ใจแก้ว



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


พ.ศ. 2538

ISBN 974-631-697-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17839646

EFFECT OF ALKALI METALS IN DEHYDROGENATION CATALYSTS
FOR COKE REDUCTION



Miss. Bualom Jaikaew

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

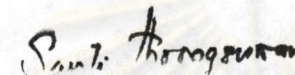
1995

ISBN 974-631-697-4

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

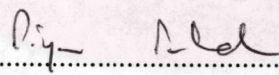
Thesis Title Effect of Alkali Metals in Dehydrogenation Catalysts for Coke
Reduction
By Miss. Bualom Jaikaew
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.

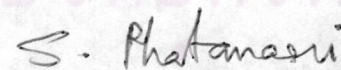
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

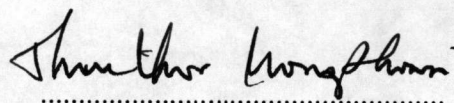

..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee


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


..... Thesis Advisor
(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)


..... Member
(Mr. Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)


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

C416604 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: ALKALI / DEHYDROGENATION CATALYSTS / DEACTIVATION / CARBONACEOUS DEPOSITS

BUALOM JAIKAEW : EFFECT OF ALKALI METALS IN DEHYDROGENATION CATALYSTS FOR COKE REDUCTION. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing. 99 pp. ISBN 974-631-697-4

The objective of this research is to study the activity and deactivation of the prepared catalyst in propane dehydrogenation reaction. The base catalyst used was (0.3wt%)Pt-(0.3wt%)Sn/ Al_2O_3 . Some alkali metals: lithium, sodium, and potassium were used as promoters with an amount of 0.1-1.0wt%. The effect of types of alkali metals on catalytic performances and the characteristics of coke deposited on the catalysts were investigated in the reaction temperature range of 500°-650°C.

The catalysts with alkali metals revealed their yield per pass higher than that of catalysts without alkali metals. This should be attributed to the role of alkali metals on the strength increase of active sites reflected by the enhancement of free electron on the catalyst surface within a range of $1-54 \times 10^{-6}$ based on the conductivity unit ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Of all the catalysts, (0.3wt%)Pt-(0.3wt%)Sn-(0.6wt%)Na/ Al_2O_3 exerted the highest yield per pass at 600 °C.

The amount of total coke, irreversible coke and reversible coke attained the plateau during prolonged operation, implicating the equilibrium of irreversible coke and reversible coke during 480-600 °C. Furthermore, it was found that the rising reaction temperatures caused the increase of the amount of total coke and irreversible coke on the active sites but hardly affected the amount of reversible coke. The coke deposit during the early period was shown to be zero-order reaction with the activation energy of 280 kJ/mole in the reaction temperature range of 460-520 °C.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา.....2537

ลายมือชื่อนิสิต..... นิตพงษ์ ไชยกุล

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ปิยสาร ประเสริฐดาม

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

บัวลม ใจแก้ว : ผลของโลหะอัลคาไลในตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันต่อการลดโค้ก (EFFECT OF ALKALI METALS IN DEHYDROGENATION CATALYSTS FOR COKE REDUCTION)

อ.ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 99 หน้า. ISBN 974-631-697-4

ในงานวิจัยครั้งนี้ มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาความว่องไวและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น โดยทดสอบกับปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพน ในที่นี้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลักคือ $(0.3\text{wt}\%)\text{Pt}-(0.3\text{wt}\%)\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งมีโลหะหมู่อัลคาไลเป็นตัวส่งเสริม (promoter) โดยพิจารณาถึงบทบาทของชนิดโลหะอัลคาไล (ลิเทียม โซเดียม และโพแทสเซียม) ซึ่งมีปริมาณในช่วง 0.1-1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิการปฏิบัติการ 500-650 องศาเซลเซียส ตลอดจนลักษณะของโค้กที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะอัลคาไลจะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (yield per pass) สูงขึ้น สาเหตุเนื่องมาจากโลหะอัลคาไลไปช่วยเพิ่มความแรงของแหล่งกัมมันต์ (active site) ในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาจากค่าอิเล็กตรอนอิสระบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นและมีค่าอยู่ในช่วง $1-54 \times 10^6$ หน่วยตามค่าความนำไฟฟ้า (โอห์ม⁻¹ เซนติเมตร⁻¹) ในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่เตรียมขึ้นปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $(0.3\text{wt}\%)\text{Pt}-(0.3\text{wt}\%)\text{Sn}-(0.6\text{wt}\%)\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์สูงสุด ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

เมื่อทำปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นเวลานาน พบว่าปริมาณโค้กทั้งหมด โค้กที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible coke) และโค้กที่ผันกลับได้ (reversible coke) ที่ปกคลุมบนแหล่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา มีแนวโน้มเข้าสู่ค่าคงที่ ซึ่งบ่งบอกถึงสมดุลระหว่างโค้กที่ผันกลับไม่ได้ และโค้กที่ผันกลับได้ ตลอดช่วงอุณหภูมิ 480-600 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ปริมาณโค้กทั้งหมด และโค้กที่ผันกลับไม่ได้บนแหล่งกัมมันต์เพิ่มขึ้น แต่ไม่มีอิทธิพลต่อปริมาณโค้กที่ผันกลับได้บนแหล่งกัมมันต์ ในช่วงแรกๆ ของการปกคลุมโดยโค้กที่ผันกลับไม่ได้ พบว่าเป็นปรากฏการณ์แบบปฏิกิริยาอันดับศูนย์ โดยมีค่าพลังงานกระตุ้น 280 กิโลจูลต่อโมล ในช่วงอุณหภูมิ 460-520 องศาเซลเซียส

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา..... 2537

ลายมือชื่อนิติ..... นวลใจแก้ว
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ปิยะ สาร
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude and deep appreciation to her advisor, Professor Dr. Piyasan Praserthdam, for his encouraging guidance, supervision and helpful suggestions throughout this study. In addition, she is also grateful to Associate Professor Dr. Chirakarn Muangnapoh, Dr. Suphot Phatanasri and Dr. Tharathon Mongkhonsi for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively, whose comments have been especially helpful.

Sincere thanks are made to Mr. Somsak Amornchanthanakorn and Mr. Siriphol Kunatippapong for their helpful suggestions, Miss Dusanee Takoonmahatano, Miss supawadee Chaisaawat, Miss Pathama Noparat, Miss Chompunut Pipoplapanant, Mr. Jumpod Meksikarin, Miss Kamolwan Apiwanich, Mr. Porntep Konkapetchawan, and her friends for their valuable help and encouragement.

Furthermore, many thanks go to the other people at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, who offered assistance during this study.

Finally, she wishes to convey her most sincere gratitude and appreciation to her family members who have always been the source of her support and encouragement.

ศูนย์วิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH)	i
ABSTRACT (IN THAI)	ii
ACKNOWLEDGEMENTS	iii
LIST OF TABLES	iv
LIST OF FIGURES	v
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEWS	4
III THEORETICAL CONSIDERATIONS.....	8
Catalytic dehydrogenation of gaseous paraffins	8
Characteristics of supported metallic catalysts.....	11
Important reactions	21
Coking on noble metal catalysts	24
IV. EXPERIMENT	34
Preparation of catalysts	34
Catalyst characterization	37
Catalyst deactivation by propane dehydrogenation	43
Characterization of coke on catalysts	46
V. RESULTS AND DISCUSSIONS	50
Catalyst characterization.....	50
Effect of catalyst composition	54
Effect of reaction parameters	58
Catalyst deactivation	65
VII. CONCLUSION	83
REFERENCES	85

	PAGE
APPENDIX	88
A. Sample of calculations	89
B. The amounts of metal active sites were covered by coke in regeneration method	96
C. Specification of alumina support.....	97
D. Sample of chromatogram.....	98
VITA	99



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Properties of platinum crystals of different sizes with regular faces	12
3.2 Reaction site requirements on platinum crystallites	15
4.1 Operating conditions of TCD gas detector	38
4.2 Operating conditions of gas chromatograph (GOW-MAC)	45
4.3 Operating conditions of gas chromatograph. (GC-8 AIT)	47
5.1 Designed metal loading of catalysts prepared in this research.....	51
5.2 The metal content of catalysts prepared in this research	52
5.3 The metal site of catalysss measured by CO adsorption	52
5.4 The BET surface area of catalysts	53
5.5 The electrical conductivity of catalysts	53
5.6 Free electron of catalysts	56
5.7 % Improved YPP of catalysts by increased active sites and increase free electron	56
5.8 % Error from fresh and regenerated catalysts	77
C.1 Specification of alumina support (KNH-3)	97

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Process of calcination and reduction causes formation of metallic crystallites.....	11
3.2 Factors affecting the ensemble effect in bimetallic catalysis	20
3.3 Schematic illustrating the stabilization of the catalytic activity of Pt-Re catalysts in the presence of sulfur	21
3.4 Model for the production of carbon on platinum.....	25
3.5 Typical evolution of carbon deposit on catalyst during reforming of naphtha	26
3.6 Effect of coke on dehydrogenation activity	28
3.7 The evolution of the relative activity	28
3.8 Rate of coke deposit for platinum and platinum-promoted catalysts	30
3.9 Fraction of irrecersible coke on the metal sites	32
3.10 Effect of pure helium cycle on activity recovery	32
3.11 Mechanism of coking and hydrogen cleaning of a Pt crystallite ..	33
4.1 Unit for grinding and screening support	35
4.2 Unit for impregnation	35
4.3 Flow diagram of the CO adsorption apparatus	39
4.4 Flow diagram of the BET surface area measurement.....	41
4.5 Pellet die and PM 6303 automatic RCL meter	42
4.6 Flow diagram of the propane dehydrogenation system	44
4.7 Flow diagram of Temperature Programmed Oxidation	48
5.1 YPP of catalyst VS. Time on stream (third metal).....	55
5.2 Temperature Programmed Oxidation of various coke catalysts ...	57
5.3 YPP of catalyst VS. Na/Pt ratio	59
5.4 YPP of catalyst VS. Time on stream (temperature)	60
5.5 % Propane conversion VS. Temperature	61

FIGURE	PAGE
5.6 % Propylene selectivity VS. Temperature	62
5.7 % Methane, Ethane–Ethylene selectivity VS. Temperature	63
5.8 % Methane, Ethane–Ethylene selectivity VS. Temperature (Alumina)	64
5.9 Scanning Electron Micrograph (SEM) of alumina.....	65
5.10 Scanning Electron Micrograph (SEM) of Pt–Sn catalyst	66
5.11 Scanning Electron Micrograph (SEM) of Pt–Sn–Li catalyst.....	66
5.12 Scanning Electron Micrograph (SEM) of Pt–Sn–Na catalyst.....	67
5.13 Scanning Electron Micrograph (SEM) of Pt–Sn–K catalyst.....	67
5.14 % Coke covered metal active site VS. Time on stream (temperature 460 °C).....	69
5.15 % Coke covered metal active site VS. Time on stream (temperature 480 °C).....	70
5.16 % Coke covered metal active site VS. Time on stream (temperature 500 °C).....	71
5.17 % Coke covered metal active site VS. Time on stream (temperature 520 °C).....	72
5.18 % Coke covered metal active site VS. Time on stream (temperature 600 °C).....	73
5.19 % Total coke covered metal active site VS. Time on stream (Temperature 460–600 °C).....	74
5.20 % Irreversible coke covered metal active site VS. Time on stream (Temperature 460–600 °C).....	75
5.21 Deposited coke model.....	76
5.22 Temperature Programmed Oxidation of various time on stream of coke catalyst	78
5.23 % Reversible coke covered metal active site VS. Temperature..	79
5.24 % Irreversible coke covered metal active site VS. Time on stream (initial time on stream).....	81

FIGURE

PAGE

5.21 $\ln k$ VS. $1/T$	82
D.1 Sample of chromatogram	98



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย