

ผลของสารตั้งต้นต่อการเกิดโคกในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

นางสาว วิไลวรรณ เยื้องสวัสดิกุล



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

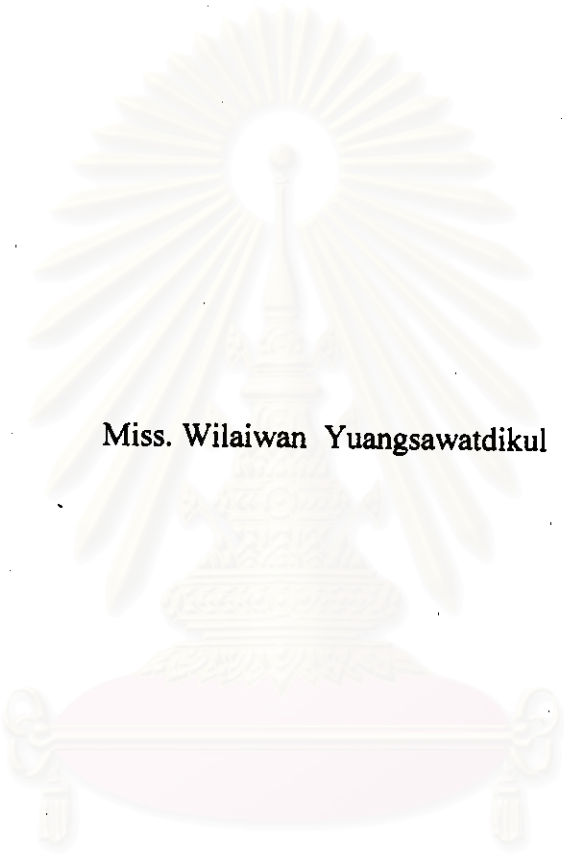
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-639-015-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**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**

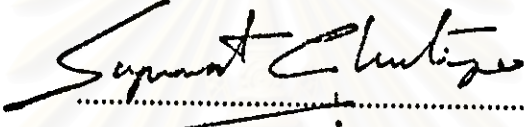
**Academic Year 1997**

**ISBN 974-639-015-5**


Thesis Title    Effect of reactants on coke formation in dehydrogenation reaction  
By                Miss Wilaiwan Yuangsawatdikul  
Department    Chemical Engineering  
Thesis advisor   Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Ing.  
Co-advisor      Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.

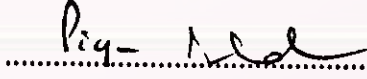
---

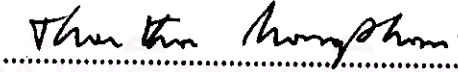
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirments for the Master's Degree.


  
.....Dean of Graduate School  
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

  
.....Chairman  
( Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

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

  
.....Thesis Co-advisor  
( Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

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

# 971745221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: REACTANT, COKE, DEHYDROGENATION, Pt-Sn-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.



ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่อนิสิต..... สิโรภรณ์.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา..... 2540.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

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

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของสารตั้งต้นต่อการเกิดโค้กในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 wt%Pt-0.3wt%Sn-0.6wt%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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

ได้ทำการเสนอกลไกอย่างง่ายในการเกิดโค้กและพบว่าสามารถนำมาใช้ทางปฏิบัติได้

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... วิศวกรรมเคมี  
สาขาวิชา ..... วิศวกรรมเคมี  
ปีการศึกษา ..... 2540

ลายมือชื่อนิสิต ..... วิไลวรรณ เอื้องสวัสดิกุล  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... ศ.ดร. ปิยะสาร  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... ดร. ชราพร

## ACKNOWLEDGEMENT



I would like to express my highest gratitude to Professor Dr. Piyasarn Praserttham, 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 preparation.....	93
C. Calibration curve of carbon dioxide content.....	95
D. Specification of alumina support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	13
2.3 Model prediction VS. experimental data of Pt-Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> )dehydrogenation system.....	47
4.2 Flow diagram of long chain hydrocarbon (C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> )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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of time: GHSV = 22500 hr <sup>-1</sup> .....	56
5.2 %Conversion on pentane and pentene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of time: GHSV = 22500 hr <sup>-1</sup> .....	59
5.3 %Conversion on hexane and hexene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of time: GHSV = 22500 hr <sup>-1</sup> .....	60
5.4 %Conversion on heptane and heptene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of time: GHSV = 22500 hr <sup>-1</sup> .....	61
5.5 %Conversion on octane and octene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of time: GHSV = 22500 hr <sup>-1</sup> .....	62
5.6 Relationship between %conversion and % selectivity of coke formation on dehydrogenation over 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 500 C, 120 min., GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 500 °C, GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 500 °C, GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 300 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 500 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	77
5.14 TPO spectra for hexene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 500 °C, GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 500 °C, GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	82
5.17 %Conversion on propane dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of time: GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 350 C, 120 min., GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 250 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 200 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 500 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 500 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 500 °C, 120 min., GHSV= 22500 hr <sup>-1</sup> .....	101
E.7 TPO spectra for propene dehydrogenation over 0.09 g. of 0.3wt%Pt 0.3wt% Sn 0.6wt%K /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 500 °C, 120 min., .....	101