

**CONSTRUCTION AND VERIFICATION A TEMPERATURE
PROGRAMMED OXIDATION UNIT**



Ms. Panthila Yangpakool

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2003

ISBN 974-17-2267-2

Thesis Title : Construction and Verification of a Temperature
Programmed Oxidation Unit
By : Ms. Panthila Yangpakool
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Dr. Boonyarach Kitiyanan

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.

K. Bunyakiat
..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Thirasak Rirksomboon
.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Boonyarach Kitiyanan
.....
(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

Sumaeth Chavadej
.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

Kitipat Siemanond
.....
(Dr. Kitipat Siemanond)

ABSTRACT

4371009063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Panthila Yangpakool: Construction and verification of a
Temperature Programmed Oxidation unit
Thesis advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr.
Boonyarach Kitiyanan 37 pp. ISBN 974-17-2267-2
Keywords : methanator, TPO and FID

Temperature programmed oxidation (TPO) is a common technique which is used to remove the coke or carbon deposited on spent catalysts. This method provides useful information about carbon distribution and coke type on the catalyst surface. This work accomplished the construction of a TPO testing unit. The main reactor is a quartz tube heated by an electric furnace. The temperature is controlled by a digital temperature controller. All the flows are controlled by mass flow controllers. The gas detection parts consist of a methanator and a flame ionization detector. These parts are involved in the conversion of CO_2 to CH_4 . The CH_4 is subsequently detected by a flame ionization detector (FID) sensitive to CH_4 . The completed system was tested with several spent catalysts from alkane aromatization and carbon nanotubes productions projects. It was found that the system gave highly reproducible results and is now working online for testing the coke on spent catalysts.

บทคัดย่อ

ภิญทิลา ชัยพะกุล: การสร้างและการตรวจสอบเครื่องปฏิมากรณ์เทมพาเจอร์โปรแกรม ออกซิเดชัน (Construction and Verification of a Temperature Programmed Oxidation Unit) อ. ที่ปริกษา รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ดร. บุญยรัชต์ กิตยานันท์ 37 หน้า, ISBN 974-17-2267-2

เครื่องปฏิมากรณ์ ที พี โอ เป็นเทคนิคโดยทั่วไปที่ใช้หาคุณลักษณะของไอ้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว วิธีการนี้ให้ข้อมูลหลายข้อมูลเกี่ยวกับการกระจายตัวของคาร์บอนและชนิดของไอ้กบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา งานนี้สำเร็จลงด้วยการสร้างหน่วยการทดสอบ ที พี โอ

เครื่องปฏิมากรณ์หลักเป็นแท่งควอทซ์ที่ถูกให้ความร้อนโดยเตาอบไฟฟ้า อุณหภูมิถูกควบคุมโดยเครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบดิจิตัล การไหลทั้งหมดถูกควบคุมโดยเครื่องควบคุมการเคลื่อนที่ของมวลสาร ส่วนเครื่องวัดแก๊สประกอบด้วยเครื่องมีเทนนาเตอร์ และเครื่องเฟลมไอออนไนเซชันดีเทคเตอร์ ส่วนนี้ประกอบด้วยการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นมีเทน มีเทนจะถูกวัดโดยเครื่องเฟลมไอออนไนเซชันดีเทคเตอร์ เป็นลำดับต่อไป ระบบที่เสร็จสมบูรณ์จะถูกตรวจสอบโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วจากโครงการอโรมาติเซชันกับคาร์บอนนาโนทิว ถูกค้นพบว่าระบบนี้ให้ค่าผลผลิตที่กลับคืนสูงขึ้น และกำลังอยู่ในช่วงดำเนินงานการทดสอบหาไอ้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในขณะนี้

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been memorable, interesting and enjoyable experience. This thesis would have not been successful without the participation of the following individuals and organization.

I would like to express the deepest gratitude to my thesis advisors, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Dr. Boonyarat Kitiyanan, and Prof. Daniel E. Resasco, who have tendered invaluable guidance, constructive advice, and intensive attention throughout this research work. Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon has not only taught me about theoretical knowledge but also gave me many chances and made me realize in myself that this research is very challenging. Dr. Boonyarat Kitiyanan has taught me the skill to do the research and how to solve problems in PPC laboratory. Prof. Daniel E. Resasco provided valuable suggestion throughout this research work.

I also would like to express the deepest gratitude to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, and Dr. Kitipat Siemanond, for checking my thesis.

I would like to thank CPO Poon Arjpru, who helped me to set up experimental instrument and for all electronic piecework. For PPC staff, Chaturong Tiamsiri gave me a helpful hand constantly especially about mechanical pieceworks.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPC Consortium).

Finally, I sincerely appreciate my parents and friends for their encouragement and understanding in myself.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	ii
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
I INTRODUCTION	1
1.1 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	2
1.2 Coke Formation	3
II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	5
2.1 TPO Spectra	5
2.2 Influence of catalyst on TPO spectra	6
2.3 Influence of carbon formation to TPO spectra	6
III EXPERIMENT SECTION	7
3.1 Material and equipment	7
3.1.1 Gases	7
3.1.2 Equipment	7
3.2 TPO Construction	7
3.2.1 Quart reactor	8
3.2.2 Methanator	8
3.2.2.1 Catalyst Preparation	9
3.2.2.1.1 Imprenation ProcEDURE	9
3.2.3 Flame Ionization Detector (FID)	10
3.2.3.1 Principle	10

CHAPTER	PAGE
3.2.3.2 Verification for the unit performance	11
3.2.4 Temperature Controller	11
3.2.5 Mass Flow Controller	12
3.2.6 Control Panel	12
3.3 TPO Construction Process	13
3.4 Temperature Programmed Oxidation Conditions	16
3.4.1 Calibration Condition	16
3.4.1.1 Methane Calibration	16
3.4.1.2 Carbon dioxide Calibration	18
3.4.2 Measuring Condition	19
3.4.2.1 2% O ₂ /He Measuring	19
3.4.2.2 H ₂ Measuring	19
3.4.3 Running Condition	21
3.4.4 Cleaning Condition	22
IV TPO TESTING	23
4.1 Experimental Procedure Information	23
4.1.1 Testing and characterization	23
4.1.1.1 FID Calibration	23
4.1.1.2 Methanator Calibration	23
4.1.1.3 Running Process	23
4.1.1.4 Characterization of TPO Curve	23
4.2 Testing steps	24
V RESULTS AND DISCUSSION	25
5.1 TABLE of Catalyst	25
5.2 TPO spectrum	26
VI CONCLUSIONS	32

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	33
APPENDICES	34
CURRICULUM VITAE	38

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
5.1 TABLE OF CATALYST	25
5.2.1 % coke amount of H1, H4 and H7	26
5.2.2 % coke amount of H2, H5 and H8	27
5.2.3 % coke amount of H3, H6 and H9	28
5.2.4 % coke amount of I1, I4 and I7	29
5.2.5 % coke amount of I2, I5 and I8	30
5.2.6 % coke amount of I3, I6 and I9	31

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1	8
3.2	9
3.3	10
3.4	11
3.5	12
3.6	12
3.7	13
3.8	14
3.9	15
3.10	16
3.11	17
3.12	18
3.13	18
3.14	19
3.15	20
3.16	21
3.17	22
5.2.1	26
5.2.2	27
5.2.3	28
5.2.4	29
5.2.5	30
5.2.6	31