

**BUTANE DEHYDROGENATION OVER TIN PROMOTED
PLATINUM-LITHIUM CATALYSTS : INFLUENCE OF PROMOTERS
ON DECOKING PERFORMANCE**

Mr. Pisarn Teerasukaporn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the 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

1998

ISBN 974-638-450-3

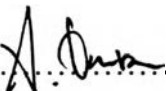
Thesis Title : Butane Dehydrogenation over Tin Promoted Platinum-Lithium Catalysts : Influence of Promoters on Decoking Performance

By : Mr. Pisarn Teerasukaporn

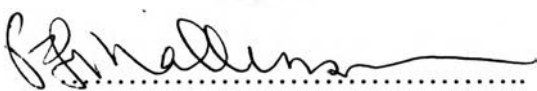
Program : Petrochemical Technology

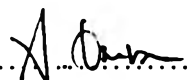
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson
Prof. Somchai Osuwan
Prof. Pramote Chaiyavech


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

 Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


(Assoc. Prof. Richard G. Mallinson)


(Prof. Somchai Osuwan)


(Prof. Pramote Chaiyavech)

ABSTRACT

##961017 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Promoter/Dehydrogenation/Decoking/Butane

Pisarn Teerasukaporn : Butane Dehydrogenation over Tin Promoted Platinum-Lithium Catalysts : Influence of Promoters on Decoking Performance. Thesis Advisors : Asso. Prof. R.G. Mallinson, Prof. Somchai Osuwan, and Prof. Pramote Chaiyavech, 52 pp. ISBN 974-638-450-3

Carbon deposition is a common cause of catalyst deactivation in the chemical and petrochemical industries. Catalyst coking can usually be reversed by removing the coke deposited on the catalyst using a relatively mild oxygen treatment. The Pt-Sn-Li/Al₂O₃ catalysts with difference in the Sn/Pt weight ratios (0.5-2.5) were studied. The weight percentages of platinum and lithium were kept at 0.4 and 0.45, respectively. The catalysts were tested in the butane dehydrogenation for 8 hours and then were regenerated with 1.0 vol% O₂ in N₂ at 500°C, 1 psia for one hour. This procedure was repeated for 8 cycles in the cycle regeneration part. The spent catalysts, after finishing the first and the eighth reaction cycle, were in-situ characterized by TPO method. Two coke burning zones were observed. An increase in Sn/Pt weight ratio helps the migration of coke from the metal to the support. This phenomenon is explained by the drain-off effect. The spent and partially regenerated catalysts (5-30 min.) have been characterized by means of FTIR, Elemental analysis, and Simultaneous thermal analysis (STA). The results showed that the coke deposited on both the metal and the support were simultaneously burnt. The coke was rapidly removed within the first 5 minutes of regeneration time. The catalysts which have higher amount of tin loading give a higher decoking rate.

บทคัดย่อ

พิศาล ชีรสุขาภรณ์ : การศึกษาปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากบิวเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัม-ลิเทียมโดยมีดีบุกเป็นตัวส่งเสริม เพื่อศึกษาผลของตัวส่งเสริมต่อประสิทธิภาพในการกำจัดโค้ก (Butane Dehydrogenation over Tin Promoted Platinum-Lithium Catalysts : Influence of Promoters on Decoking Performance) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ริชาร์ด จี มาลลินสัน ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ศ.ดร. ปราโมทย์ ไชยเวช 52 หน้า ISBN 974-638-450-3

การเกิดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพซึ่งมักพบในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี โดยปกติโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดได้โดยการเผาด้วยออกซิเจนเจือจาง งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของโลหะดีบุกต่อโลหะแพลตตินัมตั้งแต่ 0.5 ถึง 2.5 โดยที่โลหะแพลตตินัมและลิเทียมจะมีปริมาณคงที่ที่ 0.4 และ 0.45 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาข้างต้นจะถูกนำไปใช้งานกับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากบิวเทนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นทำการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซออกซิเจนความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 ปอนด์ต่อตารางนิ้วสัมบูรณ์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปใช้งานและทำการคืนสภาพอยู่เช่นนี้เป็นจำนวน 8 รอบ จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วเป็นจำนวน 1 รอบและ 8 รอบจะถูกนำมาวิเคราะห์โดยวิธีทีพีโอ ซึ่งจะพบว่าเมื่อสองบริเวณที่โค้กถูกเผาและการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างโลหะดีบุกต่อโลหะแพลตตินัมจะช่วยทำให้โค้กที่อยู่บนโลหะแพลตตินัมเคลื่อนที่ไปยังแกนพวยงอลูมินาซึ่งสามารถอธิบายได้โดยปรากฏการณ์การเท่ายของโค้ก

นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานเป็นเวลา 8 ชั่วโมงเท่าๆกันจะถูกนำไปคืนสภาพที่เวลาแตกต่างกันระหว่าง 5 ถึง 30 นาที จากนั้นจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี เครื่องวิเคราะห์ธาตุ และเครื่องมือวิเคราะห์ความร้อน จากผลการทดลองพบว่า โค้กที่เกาะอยู่บนโลหะแพลตตินัมและแกนพวยงอลูมินาจะถูกเผาไปพร้อมๆกัน โดยโค้กที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกำจัดไปอย่างรวดเร็วในช่วง 5 นาทีแรกของการคืนสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะดีบุกสูงกว่าจะให้อัตราการกำจัดโค้กมากขึ้น

ACKNOWLEDGMENTS

This work cannot be successful without the participation of the following individuals and organizations.

Out of a sense of gratefulness, the author would like to express his deepest gratitude to Assoc. Prof. Richard G. Mallinson, Prof. Somchai Osuwan, and Prof. Pramote Chaiyavech for their kindness, helpful guidance, creative discussions and constant encouragement throughout his graduate work.

Unforgettable thanks are forwarded to all professors who taught him and helped to establish the knowledge used in this work through their courses. The author also greatly indebted to the teachers and all of the staff of the Petroleum and Petrochemical College who contributed in various degrees to the success of his thesis. The author sincerely thanks his unforgettable friends for making him so lively and enjoyable within two years of study.

The author would like to extend special thanks to the National Petrochemical Public Company Limited for a scholarship during his graduate studies.

Finally, the author would like to express his whole-hearted gratitude to his parents for their forever love, encouragement, and measureless support.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
II	
LITERATURE SURVEY	
2.1 Catalyst Deactivation	3
2.1.1 Catalyst Deactivation by Sintering	3
2.1.2 Catalyst Deactivation by Poisoning	4
2.1.3 Catalyst Deactivation by Fouling	4
2.2 Mechanisms of Coke Formation	5
2.2.1 Effect of Reaction Conditions	7
2.2.2 Effect of Promoters Loading	8
2.3 Catalyst Regeneration	10
2.3.1 Redispersion of Platinum	10
2.3.2 Mechanisms and Kinetics of Regeneration	11
2.3.3 Effect of Oxidizing-Reducing Activity	12

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL SECTION	
	3.1 Materials	13
	3.1.1 Gases	13
	3.1.2 Chemicals	13
	3.1.3 Catalysts	14
	3.2 Apparatus	16
	3.2.1 Gas Blending System	16
	3.2.2 Differential Flow Reactor	16
	3.2.3 Analytical Instrumentation	18
	3.3 Methodology	19
	3.3.1 Cycle Regeneration	19
	3.3.2 Partial Regeneration	21
	3.3.3 Coked Catalyst Characterization	21
IV	RESULTS AND DISCUSSION	
	4.1 Cyclic Regeneration	25
	4.1.1 Butane Conversion and Coke Burning	25
	4.1.2 Temperature Programmed Oxidation	31
	4.2 Coke Partial Regeneration	36
V	CONCLUSIONS	46
	REFERENCES	47
	CURRICULUM VITAE	52

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Characteristics of the catalysts investigated by AAS	14
3.2	Characteristics of the catalysts investigated by EDX	15
3.3	Physical properties of the catalysts investigated by BET	15
3.4	Specifications and operating conditions of Gas Chromatography	18
3.5	STA parameters	23
3.6	FTIR conditions	24
4.1	The percentage of coke on the metal and the support of TPO profile of 8 th cycle spent catalysts obtained from the POLYMAT4 program	33
4.2	The percentage of coke on the metal and the support of TPO profile of 1 st cycle spent catalysts obtained from the POLYMAT4 program	34
4.3	The coke (investigated by STA) on metal site and alumina support of spent catalyst and partially regenerated catalyst for 5 minutes (Par5), 10 minutes (Par10), 15 minutes (Par15), and 30 minutes (Par30)	40

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Schematic diagram of experimental equipment	17
3.2	Schematic diagram of cyclic regeneration experiment	20
3.3	Schematic diagram of partial regeneration experiment	22
4.1	The conversion of butane for the cycle run	26
4.2	The selectivity to 1-butene for the cycle run	27
4.3	The selectivity to trans-2-butene for the cycle run	27
4.4	The selectivity to cis-2-butene for the cycle run	28
4.5	The selectivity to 1,3 butadiene for the cycle run	28
4.6	CO ₂ produced during the coke burning cycles	30
4.7	Temperature programmed oxidation profile of 8 th cycle spent catalysts	32
4.8	Temperature programmed oxidation profile of 1 st cycle spent catalysts	32
4.9	Comparison between the TPO profile of 1 st and 8 th cycles of catalyst D1, D3, and D5	37
4.10	Carbon remaining on partially regenerated catalyst samples of 1 st cycle	39
4.11	The total amount of coke on partially regenerated catalyst samples of 1 st cycle obtained from STA	41
4.12	FTIR spectra of coke and partially regenerated catalyst for 5 minutes (Par5), 10 minutes (Par10), 15 minutes (Par15), and 30 minutes (Par30)	43