

การหาโถ้กชนิดผันกลับไม่ได้ที่เกาะบนแพลทินัมในตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพน



นายศิริพล คุณาธิปพงษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-085-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16753203

Determination of irreversible coke deposition of platinum active site of
propane dehydrogenation catalyst.

Mr. Siripoln Kunatippapong

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
1995
ISBN 974-632-085-8
Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Dissertation Determination of irreversible coke deposition of platinum
active site of propane dehydrogenation catalyst

By Siripoln Kunatippapong

Department Chemical Engineering

Dissertation Advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.

Dissertation Co Advisor Tharathon Mongkhonsi, Ph. D.



Accepted by the Graduate School, Chulalongkom University in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Doctor's Degree.

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

Dissertation Committee

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

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

Tharathon Mongkhonsi
..... Dissertation Co Advisor
(Dr. Tharathon Mongkhonsi, Ph. D.)

Pramote Chaiyavech
..... Member
(Professor Pramote Chaiyavech, Ph. D.)

S. Patanasri
..... Member
(Dr. Suphot Patanasri, Dr. Eng.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ศิริพล คุณาธิปพงษ์ : การหาโค้กชนิดผันกลับไม่ได้ที่เกาะบนแพลทินัม ในตำแหน่งที่ว่องไวต่อ
ปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน ของโพรเพน (DETERMINATION OF
IRREVERSIBLE COKE DEPOSITION OF PLATINUM ACTIVE SITE OF PROPANE
DEHYDROGENATION CATALYST) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร
ประเสริฐธรรม , อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร.ธราธร มงคลศรี , 120 หน้า . ISBN 974-632-085-8

ในงานวิจัยนี้ มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาภาวะเสริมและธรรมชาติของโค้กในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพน
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 , $Pt-Sn/Al_2O_3$, $Pt-Sn-Li/Al_2O_3$ และ $Pt-Sn-Na/Al_2O_3$.

การเพิ่มปริมาณของแพลทินัม ได้เพิ่มสมรรถนะ ของตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มปริมาณโค้กทั้งหมดบนตัวเร่ง
ปฏิกิริยา การมีดีบุกเพิ่มสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณของโค้กทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ตำแหน่งว่องไวของ
โลหะแพลทินัมข้งว่าง ซึ่งสามารถอธิบายได้จากปรากฏการณ์การเลื่อนไหล การมีอัลคาไลเพิ่มได้เพิ่มสมรรถนะของตัวเร่ง
ปฏิกิริยา ลดปริมาณของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาและบนตำแหน่งว่องไวของโลหะ ซึ่งมีผลจากไฮโดรเจนสปินโอเวอร์

ที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนที่สูงขึ้น สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง และโค้กบน
ตำแหน่งของโลหะก็ลดลง เมื่อเวลาผ่านไปจนถึงภาวะคงที่ โค้กบนโลหะมีปริมาณคงที่

หน้าที่ที่เป็นไปได้ของตัวส่งเสริมได้ถูกเสนอขึ้นมาคือมีหน้าที่เป็นตัวส่งเสริมเทกเทอร์อลและตัวส่งเสริมโครง
สร้าง อัลลอย แบบจำลองของการเกิดโค้กที่ผันกลับได้และโค้กที่ผันกลับไม่ได้ ประกอบด้วยอนุกรมการแตกตัวปฏิกิริยาดี
ไฮโดรจิเนชัน การเคลื่อนที่ของตัวก่อให้เกิดโค้ก โค้กที่ผันกลับได้และโค้กที่ผันกลับไม่ได้ สุดท้ายมีการเสนอแบบจำลอง
ของการกินสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสดงว่า โค้กที่ผันกลับได้บนโลหะถูกกำจัดด้วยออกซิเจนเจือจางที่ 250 °C และโค้กที่ผัน
กลับไม่ได้ถูกกำจัดด้วยออกซิเจนเจือจางที่ 500 °C



ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2537

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ม.พ. ๐๐๓๓๓

C316704: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: IRREVERSIBLE COKE / PLATINUM / ACTIVE SITE / PROPANE /
DEHYDROGENATION CATALYST

SIRIPOLN KUNATIPPAPONG: DETERMINATION OF IRREVERSIBLE COKE
DEPOSITION OF PLATINUM ACTIVE SITE OF PROPANE DEHYDROGENATION
CATALYST. DISSERTATION ADVISOR : PROFESSOR PIYASAN PRASERTHDAM,
Dr. Ing., DISSERTATION CO-ADVISER : Dr. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.
120 pp. ISBN 974-632-085-8

The objective of this research was to study the synergistic effect and nature of coke deposition in propane dehydrogenation reaction of prepared catalysts. The catalysts were Pt/Al_2O_3 , $Pt-Sn/Al_2O_3$, $Pt-Sn-Li/Al_2O_3$ and $Pt-Sn-Na/Al_2O_3$.

The increase of Pt loading enhances catalyst performance and increases total coke deposits on the catalyst. Presence of tin increases catalyst performance, and total coke deposits on the catalyst but a larger vacant site of Pt on metal active site remains free ; this is explained by a drain-off effect. Presence of alkali increases catalyst performance, reduces coke deposits on the catalyst and metal active site ; this is caused by hydrogen spill over.

At higher hydrogen-to-hydrocarbon ratios, the catalyst performance is decreased and coke on the metal site is decreased also. As time on stream reached the steady state, the cokes deposited on metal sites are constant.

The possible functions of promoters are proposed ; they are textural, structural and alloy functions. The model of reversible coke and irreversible coke formation is composed of series of fragmentation, dehydrogenation reaction and migration of coke precursor, reversible coke and irreversible coke. Finally, the model for regeneration which suggests that reversible coke on a metal active site is removed all by diluted oxygen at $250^\circ C$ and irreversible coke on a metal active site is removed all by diluted oxygen at $500^\circ C$ is proposed.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2537.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

Professionally and personally, the author would like to extend his gratitude to his advisor, Professor Dr. Piyasan Prasertdam and co-advisor Dr. Tharathon Mongkhonsi for the invaluable advice and guidance throughout his dissertation work. He is also grateful to Associate Professor Dr. Chirakam Muangnapoh, Dr. Suphot Patanasri and Professor Dr. Pramot Chiyavech for their stimulating comments and participation in the dissertation committee.

The author wishes to express his gratitude Mr. Somsak Kulvaraporn, Managing Director of KM. Interlab Co, Ltd., for giving time to the author for studying in the Doctor of Engineering Program , Miss Malai Rojjananarongdash for providing valuable document support to this work and Miss Bualom Jaikaew for helpful suggestions.

Furthermore, the author wishes to thanks all of the staff members at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, Chulalongkom University, for their assistance.

Finally, grateful thanks to all members of his family for their moral support.



CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH)	i
ABSTRACT (IN THAI)	ii
ACKNOWLEDGEMENTS	iii
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE SURVEY	5
III THEORY	11
CHARACTERISTICS OF SUPPORTED METALLIC CATALYSTS	11
1. Structure and properties of dispersed metals	11
2. The role of catalyst surface morphology in activity and selectivity	14
3. Structure sensitivity of reactions	16
4. Effect of crystallite alloying on reaction selectivity.....	19
4.1 Individual surface atom concept	19
4.2 Factors influencing ensemble effect in bimetallic catalysts	21
COKING ON NOBLE METAL CATALYSTS	24
1. Effect of operating conditions on coking deactivation	24
1.1 Hydrogen and hydrocarbon pressures	25

1.2	Nature of hydrocarbons	25
1.3	Temperature	26
2.	Influence of the catalyst	27
2.1	Dispersion	27
2.2	Chloride content	28
2.3	Composition of a metallic phase	28
3.	Mechanism of coke formation	29
4.	The chemical nature of coke	30
5.	Location of coke on metal crystallites	31
6.	The drain-off effect	33
7.	Control of deactivation by hydrogen	34
8.	Deactivation resistance for bimetallic catalysts	36
IV	EXPERIMENT	38
	PREPARATION OF CATALYSTS	38
	1. Materials	38
	2. Apparatus	39
	3. Preparation of platinum catalysts	39
	3.1 Preparation of support and stock solution ...	39
	3.2 Preparation of platinum catalysts	40
	3.3 Preparation of platinum-tin catalysts	41
	3.4 Preparation of trimetallic catalysts	41
	CATALYST CHARACTERIZATION	42
	1. Metal active- site measurement	42
	1.1 Materials	42
	1.2 Apparatus	42
	1.3 Procedure	44
	2. Temperature programmed oxidation	44
	2.1 Materials	44

2.2	Apparatus	45
2.3	Procedure	45
3.	Electrical conductivity measurement	47
3.1	Apparatus	47
3.2	Procedure	47
THE CATALYST DEACTIVATION BY PROPANE		
	DEHYDROGENATION	48
1.	Materials	48
2.	Apparatus	48
3.	Procedure	51
3.1	The operating temperature at 500 °C and H ₂ /HC=0	51
3.2	The operating temperature at more than 500 °C and H ₂ /HC = 0	52
3.3	The operating temperature at 500 °C and H ₂ /HC = 2	52
DETERMINATION OF COKE DEPOSITION ON		
CATALYST BY METAL ACTIVE SITE		
	REGENERATION	53
1.	Materials and apparatus	53
2.	Procedure	53
2.1	The reaction at 500 °C and H ₂ /HC = 0	53
2.2	The reaction at not 500 °C and H ₂ /HC=0	55
2.3	The reaction at 500 °C H ₂ /HC =1	55
2.4	The reaction at not 500 °C and H ₂ /HC =1 ..	55
V	RESULTS AND DISCUSSION	56
	SYNERGISTIC EFFECT OF TIN AND LITHIUM FOR	
	PROPANE DEHYDROGENATION	56

1. Effect of platinum loading	57
2. Effect of various promoters	57
3. Effect of tin loading on platinum catalyst at different temperature	63
4. Effect of lithium loading on platinum-tin catalyst at different temperature	63
5. Effect of hydrogen to hydrocarbon on catalyst performance	67
6. Comparison of the metal active site among various studied catalysts.....	67
7. Comparison of the electrical conductivity among various studied catalysts.....	70
DETERMINATION OF IRREVERSIBLE COKE DEPOSITION ON METAL ACTIVE SITE OF CATALYST BY METAL ACTIVE SITE REGENERATION METHOD	
1. Effect of various promoters	73
2. Effect of hydrogen/hydrocarbon ratio	77
3. Effect of reaction temperature	77
4. Time dependence on irreversible and reversible coke deposition	77
VI CONCLUSIONS AND FURTHER STUDY	93
REFERENCES	96
APPENDIX	101
A. SAMPLE CALCULATION OF CATALYST PREPARATION	102
B. METAL ACTIVE SITE ON CATALYST CALCULATION	105

C. SPECIFICATION OF ALUMINA SUPPORT (Al_2O_3) TYPE KNH-3 FROM SUMITOMO ALUMINIUM SMELTING CO., LTD.....	106
VITA	107

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Properties of platinum crystals of different sizes with regular faces	13
3.2 Reaction site requirements on platinum crystallites	17
3.3 Mechanisms of coke formation on reforming catalysts	32
4.1 Operating condition of TCD gas detector	42
4.2 Operating condition of gas chromatograph (GC-8 AIT)	45
4.3 Operating condition of gas chromatograph (GC-14 A)	51
5.1 The metal active site of catalysts measured by CO adsorption ..	70
5.2 The metal active site of catalysts in the high reduced Temperature	71
5.3 The electrical conductivity of various catalyst	71
5.4 % error of metal site after irreversible coke regeneration at 500 °C (compared with fresh catalyst)	90

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
3.1 Process of calcination and reduction causes formation of metallic crystallites	12
3.2 Factors affecting the ensemble effect in bimetallic catalysts	22
3.3 The surface geometry of a Pt/Al ₂ O ₃ catalyst	23
3.4 Schematic illustrating the stabilization of the catalytic activity of Pt-Re catalysts in the presence of sulfur	24
3.5 Typical influence of pressure on stability	26
3.6 The deposition of coke on Pt/Al ₂ O ₃ from various hydrocarbons ; T=500 °C	26
3.7 Influence of temperature on the rate of coke deposition	27
3.8 Rate of coke deposit for platinum and platinum - promoted catalysts	29
3.9 Model for the production of carbon on platinum	30
3.10 Fraction of irreversible coke on the metal sites of different temperature	31
3.11 Mechanism of coking and hydrogen cleaning of a Pt crystallite	35
3.12 Comparison of deactivation model with experimental observation for cyclohexane reversible coking on Pt/Al ₂ O ₃ . Time frame is 20 seconds of coking so coke is reversible in nature	36
3.13 Effect of time of operation on reversible fraction on a Pt/Al ₂ O ₃ catalyst (17)	36

4.1	A flow diagram of the CO adsorption apparatus	43
4.2	A flow diagram of temperature programmed oxidation	46
4.3	A flow diagram of the propane dehydrogenation unit	49
5.1	Effect of platinum loading in propane dehydrogenation at temperature = 500°C , GHSV = $22,525\text{ hr}^{-1}$, weight of catalyst = 0.1 gram and feed = 20% propane in N_2 gas	58
5.2	Temperature programmed oxidation of various coked catalysts for different platinum loading at 500°C and $\text{H}_2/\text{HC} = 0$	59
5.3	Comparative performance due to Sn and Li loading on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst at temperature = 500°C , GHSV = 22525 hr^{-1} , weight of catalyst 0.1 gram and feed = 20% propane in N_2 gas.....	60
5.4	Temperature programmed oxidation of various coked catalysts for different promoters at 500°C and $\text{H}_2/\text{HC} = 0$	62
5.5	Comparative performance due to Sn loading on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst at different temperature $500\text{-}650^{\circ}\text{C}$, GHSV = 22525 hr^{-1} weight of catalyst 0.1 gram and feed = 20 % propane in N_2 gas.....	64
5.6	Temperature programmed oxidation of various coked catalyst for different tin loading on platinum catalyst at 500°C and $\text{H}_2/\text{HC} = 0$	65
5.7	Comparative performance due to Li loading on $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst at different temperature $500\text{-}650^{\circ}\text{C}$, GHSV = 22525 hr^{-1} , weight of catalyst 0.1 gram and feed = 20% propane in N_2 gas	66
5.8	Temperature programmed oxidation of various coked catalyst for different lithium loading on platinum-tin catalyst at 500°C and $\text{H}_2/\text{HC} = 0$	68

5.9	Comparative performance of Pt-Sn-Li/Al ₂ O ₃ catalyst at different hydrogen/hydrocarbon ratio and temperature 500 °C GHSV =22525 hr ⁻¹ weight of catalyst 0.1 : gm and H ₂ /HC = 0, 2	69
5.10	The function of promotor on platinum catalyst for propane dehydrogenation reaction	72
5.11	Temperature programmed oxidation of various coked catalyst for different promoters at 500 °C and H ₂ /HC = 0	74
5.12	Total coke, reversible coke and irreversible coke on the metal site of various coke catalyst	75
5.13	Total coke ,reversible coke and irreversible coke on the metal site of 0.3% Pt/Al ₂ O ₃ catalyst with different H ₂ /HC	78
5.14	Total coke , reversible coke and irreversible coke on the metal site of 0.3% Pt-0.3% Sn/Al ₂ O ₃ catalyst with different H ₂ /HC	79
5.15	Total coke , reversible coke and irreversible coke on the metal site of 0.3% Pt-0.3% Sn-0.6 % Na/Al ₂ O ₃ catalyst with different H ₂ /HC	80
5.16	Total coke ,reversible coke and irreversible coke on metal site of 0.3% Pt/Al ₂ O ₃ catalyst vary with reaction temperature at H ₂ /HC = 1	81
5.17	Total coke ,reversible coke and irreversible coke on metal site of 0.3% Pt-0.3 % Sn/Al ₂ O ₃ catalyst vary with reaction temperature at H ₂ /HC = 1	82
5.18	Total coke , reversible coke and irreversible coke on metal site of 0.3 % Pt-0.3 % Na/Al ₂ O ₃ catalyst vary with reaction temperature at H ₂ /HC = 1	83

5.19	Temperature programmed oxidation of coked 0.3 % Pt/Al ₂ O ₃ catalyst at H ₂ /HC =1 with different time on stream	84
5.20	Temperature programmed oxidation of coke 0.3% Sn/Al ₂ O ₃ catalyst at H ₂ /HC =1 with different time on stream	85
5.21	Temperature programmed oxidation of coke 0.3 % Sn-0.3% Na/Al ₂ O ₃ catalyst at H ₂ /HC =1 with different time on stream.	86
5.22	Proposed model for coke formation	88
5.23	Proposed model for regeneration	91