

**PROPANE DEHYDROGENATION OVER PLATINUM CATALYST:
DECOKING PERFORMANCE**

Mr. Opart Charuratana

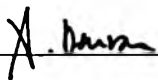
**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College
Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University**

1996

ISBN 974-634-087-5

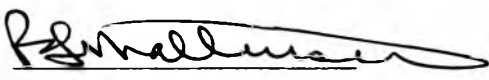
Thesis Title : Propane Dehydrogenation over Platinum Catalyst:
Decoking Performance
By : Mr. Opart Charuratana
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson,
Prof. Pramote Chaiyavech,
Prof. Somchai Osuwan

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College,
Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Science.

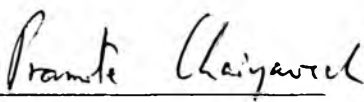


(Prof. Somchai Osuwan)

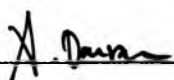
Thesis Committee




(Assoc. Prof. Richard G. Mallinson)



(Prof. Pramote Chaiyavech)



(Prof. Somchai Osuwan)



(Assoc. Prof. Kanchana Trakulcoo)

ABSTRACT

##941008 : Major Petrochemical Technology

Keywords : Promoter/Dehydrogenation/Decoking

Opert Charuratana : Propane Dehydrogenation over Platinum Catalyst:

Decoking Performance Advisors : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson,

Ph.D., Prof. Pramote Chaiyavech, Ph D., and Prof. Somchai Osuwan,

Ph.D,pp. 33,ISBN 974-634-087-5

The Pt-Sn-Li/Al₂O₃ catalysts, having constant loading of Pt(0.4 wt.%) and Li(0.45 wt.%), with difference in the tin -- platinum weight ratios (2.5-1.5) were studied. In order to find the relation between the Sn/Pt weight ratio with regeneration ability, the catalysts were tested in the propane dehydrogenation for 8 hours and regenerated with 1.0 Vol.% O₂ in N₂ at 500 °C, 1 psia for 1 hour. This procedure was repeated for 8 cycles in the cycle regeneration part. The increase in Sn/Pt ratio induces the catalyst to have more dehydrogenation activity (Electronic effect). The decrease in catalyst function when the catalyst has significant Sn weight% loading (Sn/Pt ratio > 2) due to the alloy formation. The spent and partially regenerated catalysts(5-60 min.) have been characterized by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Elementary analyzer and Thermobalance. The role of promoter (Sn) was suggested. At high decoking temperature (500 °C), the coke deposited on the metal and supported sites were burnt at the same time. After the coke deposited on the metal was completely removed, the catalysts in different amount of Sn loading give the different in decoking rate. The higher Sn loading can block the O₂ diffused path according to its geometric function.

บทคัดย่อ

โอกาส จารุรัตน์ : การศึกษาปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจิเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม เพื่อหาประสิทธิภาพ ภาพของการกำจัดโค้ก (Propane Dehydrogenation over Pt catalyst : Decoking Performance) อ.ที่ปรึกษา รศ. ดร. ริชชาด จี. มาลลินสัน (Assoc. Prof. Richard G. Mallinson), ศ. ดร. ปราโมทย์ ไชยเวช และ ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ, 33 หน้า, ISBN 974-634-087-5

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะหาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของโลหะดีบุกต่อโลหะแพลตินัม กับประสิทธิภาพในการคืนสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาคู่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนแกนพวยงอลูมินา ซึ่งมีโลหะดีบุกและลิเทียมเป็นตัวสนับสนุน ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณโดยน้ำหนักของโลหะแพลตินัมและลิเทียมคงที่ (0.4 และ 0.45 % ตามลำดับ) ส่วนปริมาณดีบุกในตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงโดยเพิ่มปริมาณขึ้นเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่างดีบุกต่อแพลตินัมตั้งแต่ 1.5 ถึง 2.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาข้างต้นไปใช้งานกับปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจิเนชันเพื่อผลิตก๊าซโพรไพลีนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นทำการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ด้วยก๊าซออกซิเจนเจือจาง ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับไปใช้ในปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจิเนชัน กระทำเช่นนี้เป็นจำนวน 8 รอบของ การใช้งาน-คืนสภาพ นอกจากนี้ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในเวลาเท่าๆกัน ไปผ่านการคืนสภาพที่เวลาแตกต่างกัน (5-60 นาที) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโค้กที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุพื้นฐาน (Elementary Analyzer), FTIR และ Thermabalance

จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออัตราส่วนของดีบุกต่อแพลตินัมเพิ่มขึ้น ความว่องไวของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันจะเพิ่มขึ้น อันเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงสภาพทางไฟฟ้าของโลหะแพลตินัมโดยดีบุก แต่เมื่ออัตราส่วนดีบุกต่อแพลตินัมมากกว่า 2 ความว่องไวของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันลดลง เนื่องจากปริมาณดีบุกที่มากเกินไป จะเกิดการรวมตัวของโลหะแพลตินัมกับโลหะดีบุกเกิดเป็นโลหะอัลลอยด์ การกำจัดโค้กที่อุณหภูมิสูง (500 °C) จะทำให้โค้กที่อยู่บนโลหะแพลตินัม และแกนพวยงอลูมินา ถูกเผาพร้อมๆ กัน เมื่อโค้กที่อยู่บนโลหะแพลตินัมถูกกำจัดจนหมด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณดีบุกสูงกว่าจะให้อัตราการเผาโค้กที่ช้ากว่าเนื่องมาจากความสามารถในการแพร่ของก๊าซออกซิเจนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรบกวนโดยตัวสนับสนุนดีบุก

ACKNOWLEDGEMENTS

There are several people whom I need to acknowledge for all of their support in the master program.

I would like to thank Dr. R. G. Mallinson and Dr. Somchai Osuwan for guiding and supporting me throughout the process. I also thank Dr. Pramote Chaiyavech and Dr. Kanchana Trakulcoo for being on my thesis committee and offering helpful suggestion in the experiments and interpretation of experimental results.

A great number of people including the college staff and my classmates have helped in the completion of this study both directly, through lab assistance and technical advice, and indirectly, by providing enjoyable life at the college. Many thanks to all of you.

The financial support was provided by the Petroleum Authority of Thailand(PTT) and the National Research Council of Thailand(NRCT). I would like to take this opportunity to thank the United States AID Program - The University Development Linkages Project (USAID-UDLP) for funding me to write the thesis at the School of Chemical Engineering and Materials Science, The University of Oklahoma, Norman.

Most of all I need to thank my family for their support and the encouragement they have always provided.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
I	INTRODUCTION	1
II	BACKGROUND	3
	2.1 Deactivation of catalyst	3
	2.2 Catalyst fouling by coke	4
	2.2.1 Coking path and mechanism	4
	2.2.2 Effect of reaction conditions	6
	2.3 Effect of promoters loading	7
	2.4 Catalyst regeneration	7
	2.4.1 Metal redispersion	8
	2.4.2 Coke burning conditions and mechanism	9
	2.4.3 Effect of promoters loading	10
III	EXPERIMENTS	12
	3.1 Materials	12
	3.2 Equipment	13

CHAPTER		PAGE
	3.2.1 Gas Chromatography	13
	3.2.2 Furnace	14
	3.2.3 Temperature control device	15
	3.2.4 Mass flow Controller	15
	3.2.5 Tubing	15
	3.3 Methodology	15
	3.3.1 Cycle regeneration	15
	3.3.2 The partial regeneration	17
	3.3.3 Coke catalyst characterization	17
IV	RESULTS AND DISCUSSION	20
	4.1 The cyclic regeneration	20
	4.1.1 Propane conversion and coke burning	20
	4.1.2 Temperature Programmed Oxidation	23
	4.2 Coke Partial regeneration	25
V	CONCLUSIONS	30
	REFERENCES	31

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Identification of the catalysts used in this experiment	13
3.2	Operating conditions of GC, TCD	14
3.3	FTIR conditions	18
3.4	STA parameters	19
4.1	The coke remained on metal sites and alumina support	27

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Flow diagram of cycle regeneration equipment.	14
4.1	Propane conversion of catalyst D ₃ , D ₄ and D ₅ in reaction cycle.	21
4.2	Catalyst selectivity in reaction cycle.	22
4.3	CO ₂ produced in coke burning.	23
4.4	Temperature Programmed Oxidation profile of 8 th cycle run catalyst.	25
4.5	Carbon weight percent of catalyst D ₃ -D ₅ in different regenerating time.	26
4.6	FTIR spectra of coke and partially regenerated catalyst in the aromatic carbon stretching zone and in the aliphatic bending zone.	28