

การเกิดไค้กบนตัว เร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน



นายสมศักดิ์ อมรจันทนาการ

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาเทคโนโลยีปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2535

ISBN 974-581-358-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 16658460

Coke Formation on Dehydrogenation Catalysts



Mr. Somsak Amornchanthanakorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering  
Program of Petrochemical Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1992

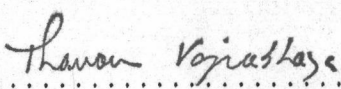
ISBN 974-581-358-3

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

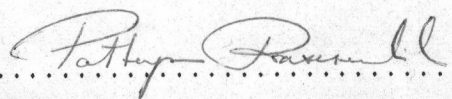
Thesis Title           Coke Formation on Dehydrogenation Catalysts  
By                       Somsak Amornchanthanakorn  
Program               Petrochemical Technology  
Thesis Advisor       Professor Piyasan Prasertthdam, Dr. Ing.

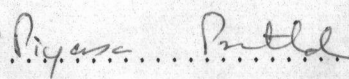
---

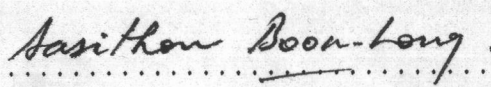
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in  
Partial Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree.

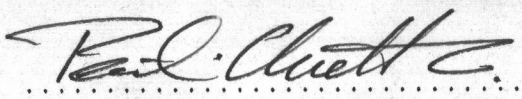
  
..... Dean of Graduate School  
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

  
..... Chairman  
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

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

  
..... Member  
(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long, Dr. 3<sup>e</sup> cycle)

  
..... Member  
(Mr. Pailin Chuchottaworn, Ph.D.)

สมศักดิ์ อมรฉันทนากร : การเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (COKE FORMATION ON DEHYDROGENATION CATALYSTS) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 128 หน้า. ISBN 974-581-358-3

ในงานวิจัยนี้ มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน ที่เตรียมขึ้นเพื่อใช้กับปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพน และศึกษาถึงลักษณะของโค้กที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นได้แก่ (0.3 wt.%)Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (0.3 wt.%)Pt-(0.3 wt.%)Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (0.3 wt.%)Pt-(0.3 wt.%)Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (0.3 wt.%)Pt-(0.3 wt.%)Sn-(0.6 wt.%)Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, และ (0.3 wt.%)Pt-(0.3 wt.%)Re-(0.6 wt.%)Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนของโพรเพนตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Pt-Sn-Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้การเปลี่ยนของโพรเพนสูงกว่า Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ส่วน Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Pt-Re-Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้การเปลี่ยนของโพรเพนต่ำกว่า Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> การเติมโลหะดีบุกเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาพื้นฐาน Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ช่วยส่งเสริมให้ได้การเลือกเกิดของโพรพิลีนดีซีน ส่วนการเติมรีเนียมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยส่งเสริมให้ได้การเลือกเกิดของแก๊สมีเทน, อีเทน และเอทิลีนดีซีน

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณอิรีเวอริเบิลโค้ก (irreversible coke) ซึ่งเป็นตัวบ่งบอกถึงการสูญเสียแหล่งกัมมันต์ในระยะยาวแล้วพบว่า ปริมาณที่สะสมอยู่บนแหล่งกัมมันต์ชนิดโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, และ Pt-Sn-Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สามารถเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt-Sn-Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอิรีเวอริเบิลโค้กสูงจะมีอิรีเวอริเบิลโค้กบนโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงด้วย การเติมลิเทียมเข้าไปเป็นองค์ประกอบที่สามช่วยลดการเกิดอิรีเวอริเบิลโค้ก



ภาควิชา ..... สาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์ .....  
สาขาวิชา ..... เทคโนโลยีปิโตรเคมี .....  
ปีการศึกษา ..... 2534 .....

ลายมือชื่อนิสิต ..... สมศักดิ์ อมรฉันทนากร .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... ปิยะสาร ประเสริฐธรรม .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....



## C105145 : MAJOR PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD : COKE FORMATION/DEHYDROGENATION CATALYST/CARBONACEOUS DEPOSITS/DEACTIVATION

SOMSAK AMORNCHANTHANAKORN : COKE FORMATION ON DEHYDROGENATION CATALYSTS. THESIS ADVISOR : PROFESSOR PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing. 128 pp. ISBN 974-581-358-3

The objective of this research was to study the deactivation in propane dehydrogenation reaction of prepared catalysts and to characterize the coke deposited on these catalysts. The prepared catalysts were (0.3 wt.%)Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (0.3 wt.%)Pt-(0.3 wt.%)Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (0.3 wt.%)Pt-(0.3 wt.%)Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (0.3 wt.%)Pt-(0.3 wt.%)Sn-(0.6 wt.%)Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (0.3 wt.%)Pt-(0.3 wt.%)Re-(0.6 wt.%)Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Comparison to the base Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn-Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have higher initial propane conversion. On the contrary, Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Re-Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have lower initial propane conversion than the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. An addition of tin to the base Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst enhances the propylene selectivity. And addition of rhenium to Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted the methane, ethane, and ethylene selectivities of catalysts.

Comparison of irreversible coke responsible for long term deactivation of metal active sites, was done among the set of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Pt-Sn-Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The amounts deposits could be arranged in the decreasing order as : Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt-Sn-Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The amounts of irreversible coke deposited on the metal active sites of the catalyst was higher for the catalyst that had the higher amounts of total irreversible coke. The addition of lithium decreased the formation of the irreversible coke.

ภาควิชา ..... สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์ .....  
สาขาวิชา ..... เทคโนโลยีปิโตรเคมี .....  
ปีการศึกษา ..... 2534 .....

ลายมือชื่อนิสิต ..... กัมศักดิ์ อมรฉันทนากร .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... ปิยสาร ประเสริฐดาม .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....



## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertthdam, his advisor, for his kind supervision and valuable guidance of this study. He is also grateful to Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Ms. chairman, Assistant Professor Dr. Sasithorn Boon-Long, and Dr. Pailin Chuchottaworn, a member of the thesis committee.

His sincere thanks are given to Mr. Suphot Patanasri for providing the articles from many journals from Japan, Mr. Monsith Phadungsith, Mr. Sutin Prapaitrakool for their thoughtful discussion, Mr. Ketthat Suthitavil, Mr. Thawatchai Majitnapakul, Ms. Boonrat Wongprapinkul and the other people at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering for their assistance.

Finally, the author would like to dedicate this thesis to his parents, who generously supported and encouraged him through the years spent on this study.

## CONTENTS



PAGE

ABSTRACT (IN ENGLISH) .....	i
ABSTRACT (IN THAI) .....	ii
ACKNOWLEDGEMENTS .....	iii
LIST OF TABLES .....	vi
LIST OF FIGURES .....	viii
CHAPTER	
I INTRODUCTION .....	1
II LITERATURE REVIEWS .....	4
III THEORETICAL CONSIDERATIONS.....	10
3.1 Catalytic dehydrogenation of gaseous paraffins .....	11
3.2 Characteristics of supported metallic catalysts.....	14
3.3 Important reactions .....	29
3.4 Coking on noble metal catalysts .....	32
IV. EXPERIMENT .....	47
4.1 Preparation of catalysts .....	47
4.1.1 Materials .....	47
4.1.2 Apparatus .....	48
4.1.3 Preparation of platinum catalyst ...	50
4.2 Catalyst characterization .....	53
4.2.1 Metal contents measurement .....	53
4.2.2 Metal sites measurement .....	54

4.2.3	Surface area measurement .....	56
4.3	Catalyst deactivation by propane dehydrogenation .....	59
4.3.1	Materials .....	59
4.3.2	Apparatus .....	59
4.3.3	Procedure .....	62
4.4	Characterization of coke on catalysts .....	63
4.4.1	Weight of coke measurement .....	63
4.4.2	Temperature programmed oxidation ...	64
4.4.3	Determination of location of irreversible coke deposited on catalysts by regeneration method ...	67
V.	RESULTS .....	70
VI.	DISCUSSIONS .....	90
VII.	CONCLUSION AND RECOMMENDATION .....	100
	REFERENCES .....	102
	APPENDIX .....	106
A.	Sample of calculations .....	107
B.	The amounts of metal active sites converted to platinum oxide in regeneration method .....	116
C.	Specification of alumina support.....	117
D.	Sample of chromatogram.....	118
VITA	.....	119



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Properties of platinum crystals of different sizes with regular faces .....	16
3.2 Reaction site requirements on platinum crystallites .....	19
4.1 Operating conditions of TCD gas detector .....	54
4.2 Operating conditions of gas chromatograph. (GC - 14 A).....	62
4.3 Operating conditions of gas chromatograph. (GC - 8 A) .....	65
5.1 Designed metal loading of catalysts prepared in this research .....	71
5.2 The metal content of catalysts prepared in this research .....	71
5.3 The metal site of catalyssts measured by CO adsorption .....	72
5.4 The BET surface area of catalysts .....	73
5.5 Weight of coke deposits on surface of catalyst measured by DTG .....	79
5.6 The hydrogen/carbon ratio of coke deposits on catalysts calculated by using results from TPO ..	83
5.7 The hydrogen/carbon ratio of various hydrocarbens petroleum cuts, coal liquids, and coals .....	84
5.8 The amounts of metal sites covered by irreversible	

coke deposition and the percentage coverage of Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst .....	85
5.9 The amounts of metal sites covered by irreversible coke deposition and the percentage coverage of Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst .....	86
5.10 The amounts of metal sites covered by irreversible coke deposition and the percentage coverage of Pt-Sn-Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst .....	87
6.1 The initial rate of deactivation, n .....	93
6.2 The amounts of metal sites covered by irreversible coke deposition and the percentage coverage at 5 min. of time on stream of Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , and Pt-Sn-Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts .....	99
B.1 The amounts of metal active sites converted to platinum oxide in regeneration method.	116
C.1 Specification of alumina support (KNH-3) .....	117

---

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Process of calcination and reduction causes formation of metallic crystallites .....	15
3.2 Factors affecting the ensemble effect in bimetallic catalysis .....	27
3.3 Schematic illustrating the stabilization of the catalytic activity of Pt-Re catalysts in the presence of sulfur .....	29
3.4 Model for the production of carbon on platinum...	34
3.5 Typical evolution of carbon deposit on catalyst during reforming of naphtha .....	36
3.6 Effect of coke on dehydrogenation activity .....	38
3.7 The evolution of the relative activity .....	39
3.8 Rate of coke deposit for platinum and platinum-promoted catalysts .....	40
3.9 Fraction of irrecersible coke on the metal sites	44
3.10 Effect of pure helium cycle on activity recovery	45
3.11 Mechanism of coking and hydrogen cleaning of a Pt crystallite .....	45
4.1 Unit for grinding and sereening support .....	48
4.2 Unit for impregnation .....	49
4.3 Flow diagram of the CO adsorption apparatus .....	55
4.4 Flow diagram of the BET surface area measurement.	57
4.5 Flow diagram of the propane dehydrogenation	

system .....	60
4.6 Photograph of the Differential Thermal Analyser system .....	64
4.7 Flow diagram of Temperature Programmed Oxidation.	66
5.1 Propane conversion curve of studied catalysts ...	74
5.2 Methane selectivity curve of studied catalysts ..	75
5.3 Ethane-ethylene selectivity curve of studied catalysts .....	76
5.4 Propylene selectivity curve of studied catalysts	77
5.5 Propylene space time yield curve of studied catalysts .....	78
5.6 Temperature Programmed Oxidation of various coked catalysts .....	81
5.7 Scanning Electron Micrograph (SEM) of fresh Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst and coked Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst ...	88
5.8 Scanning Electron Micrograph (SEM) of fresh Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst and coked Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst .....	89
5.9 Scanning Electron Micrograph (SEM) of fresh Pt-Sn-Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and coked Pt-Sn-Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst.	89
6.1 The chromatograms of feed and products stream after flowing throught the reactor with no catalyst bed at 500 °C and atmospheric pressure .	91
6.2 Deactivation pattern of studied catalysts .....	94
6.3 The chromatograms of feed and products stream after flowing throught the reactor with contained alumina support at 500 °C and atmospheric pressure .....	98
D.1 Sample of chromatogram .....	118