

การเผาไหม้ไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน

นางสาวอัจฉรา แสงภู

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-631-724-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 20502989

Combustion of Coke on Dehydrogenation Catalysts

Miss Atchara Saengpoo

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974-631-724-5

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Combustion of coke on dehydrogenation catalysts
By Atchara Saengpoo
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.
Co-advisor Dr. Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.

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

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

Thesis Committee

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

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

Tharathon Mongkhonsi
..... Thesis Co-Advisor
(Dr. Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

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

C616749 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
 KEY WORD: COKE COMBUSTION / DEHYDROGENATION CATALYST / COKE DEPOSITS /
 DEACTIVATION / REGENERATION
 ATCHARA SAENGPPOO: COMBUSTION OF COKE ON DEHYDROGENATION
 CATALYSTS, THESIS ADVISOR PROF.PIYASANPRASERTHDAM,Dr.Ing.,THESIS
 CO-ADVISOR : Dr.THARATHON MONGKHONSI,Ph.D. 155 pp.ISBN 974-631-724-5

The kinetic parameters and characteristic of coke burning on Pt/Al₂O₃ dehydrogenation catalyst were investigated by Temperature-Programmed Oxidation(TPO) and constant temperature oxidation techniques. Coked catalysts were prepared by dehydrogenation reaction of propane to propylene. TPO and constant temperature oxidation reveal that coke can deposit on dehydrogenation catalyst in three forms:1)on metal sites but does not completely cover the sites which can be eliminated at a temperature around 110°C, 2)on metal sites and completely cover the sites which can be burnt at a temperature around 450°C and 3)on support that can be removed at the temperature around 550°C. Additionally,experimental evidences suggest that changing temperature of dehydrogenation reaction in the range of 550-650°C and variation of hydrogen/hydrocarbon mole ratio between 0 and 3, though can significantly affect area of TPO curve, only affects the amount of coke. Characteristic of coke burning emerge from this research is that the combustion should be in series, i.e.coke1, coke2 followed by coke 3. The calculation gave values of activation energy/gas constant (Ea/R); for coke 2 about 11100 K.and for coke3 about 4560 K.respectively. The values of the coke precursor (coke1) can not be measured because this coke rapidly burn off at low temperature and its amount is very small. Good agreement was obtained between experimental results and simulation. The results shown that both peak heights and peak locations obtained from simulation agree very well with experimental data. The reaction order with respect to the concentration of coke was 0.5. The kinetic parameters result from this research work can be used in developing mathematical models for catalyst regenerator design and control.

ภาควิชา.....วิศวกรรม เคมี
 สาขาวิชา.....วิศวกรรม เคมี
 ปีการศึกษา..... 2537

ลายมือชื่อนิสิต.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

อักษรฯ แสงภู : การเผาไหม้โค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (COMBUSTION OF COKE ON DEHYDROGENATION CATALYSTS) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม , อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร.ธราธร มงคลศรี , 155 หน้า . ISBN 974-631-724-5

งานวิจัยนี้มีการหาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ (kinetic parameters) และศึกษาลักษณะของการเผาไหม้โค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (Pt/Al_2O_3) โค้กที่ศึกษาจะถูกเตรียมขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนไปเป็นโพรพิลีน และวิธีการออกซิไดซ์โดยมีการควบคุมการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPO) จะถูกนำมาใช้ในการเผาไหม้โค้ก การเผาไหม้โค้กโดยควบคุมอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและการเผาไหม้ที่อุณหภูมิคงที่ แสดงให้เห็นว่าโค้กสามารถสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถึง 3 รูปแบบด้วยกันคือ 1) สะสมบนโลหะแต่ไม่ได้คลุมโลหะทั้งหมด มีอุณหภูมิของการเผาไหม้ประมาณ 110 องศาเซลเซียส 2) สะสมบนโลหะและคลุมโลหะทั้งหมด มีอุณหภูมิของการเผาไหม้ประมาณ 450 องศาเซลเซียส และ 3) สะสมบนตัวรองรับ มีอุณหภูมิการเผาไหม้ประมาณ 550 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ จากผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันระหว่าง 550 - 650 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่ 0-3 ไม่เห็นผลที่เด่นชัดต่อชนิดของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลเพียงแต่ปริมาณของโค้กที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น จากงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่ารูปแบบของการเผาไหม้ของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาน่าจะเป็นแบบลำดับ คือ โค้กชนิดที่ 1 จะถูกเผาก่อนตามมาด้วยโค้กชนิดที่ 2 และ 3 ซึ่งค่า E_a/R ของโค้กที่ 2 มีค่าประมาณ 11100 เคลวิน และโค้กที่ 3 มีค่าประมาณ 4560 เคลวิน ตามลำดับ สำหรับค่า E_a/R ของโค้กชนิดแรกไม่สามารถคำนวณได้เนื่องจากปริมาณโค้กที่ตรวจพบมีค่าน้อยมากและถูกเผาได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำมาก สำหรับการเปรียบเทียบผลจากการคำนวณโดยใช้ แบบจำลอง มีความสอดคล้องกับผลของการทดลองทั้งตำแหน่งและความสูงของยอดกราฟ ซึ่งค่าอันดับของปฏิกิริยาการเผาไหม้โค้ก คือ 0.5 ตัวแปรต่าง ๆ ที่ได้จากการวิจัยนี้สามารถนำไปใช้ในการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการออกแบบหรือควบคุมอุปกรณ์พื้นสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาควิชา วิศวกรรม เคมี
สาขาวิชา วิศวกรรม เคมี
ปีการศึกษา 2537

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.ธราธร มงคลศรี

ACKNOWLEDGEMENTS

The preparation of this study has been a long but exciting thesis and one which would not have been possible without to help and, encouragement of many persons. The author would like to express her most sincere gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, her advisor, for his kind supervision and valuable guidance of this research. Special thanks is extended to Dr.Tharathon Mongkhonsi, her thesis co-advisor who has been check all grammar word, understanding and extremely helpful to this study.

Furthermore, She is also grateful to Association Professor Dr.Chirakarn Muangnapoh, as chairperson, and Dr.Supot Patanasri a member of thesis committee.

Her sincere thanks are given to Professor Liu Yaofang for her valuable advice, Mr. Somsak Amornchanthanakorn, her friends and the other people at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, who had instantly provided encouragement and cooperation throughout this study. And she would like to thank Mr.Vivat Wongnirun for this helpful guidance and some part of grammar check of this report.

Finally, she also would like to dedicate this thesis to her parents, who generously support, understanding and encourage her through the year spent on this research.

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.....	5
III Theory.....	16
3.1 Catalyst Deactivation.....	16
3.2 Coke Formation.....	20
3.3 Regeneration of Deactivated Catalysts.....	24
3.3.1 Kinetic of Regeneration.....	26
3.3.2 Regeneration of Coked Catalyst Pellets.....	30
IV Experiment.....	32
4.1 Preparation of Catalysts.....	33
4.2 Reaction of Propane Dehydrogenation.....	36
4.3 Temperature - Programmed Oxidation..	44

V	Experimental Results and Discussion.....	50
5.1	The Deposit location, Combustion Temperature and Behaviour of Reversible Coke.....	50
5.2	Effect of Hydrogen to Hydrocarbon mole ratio.....	54
5.3	Effect of variation in reaction temperature.....	56
5.4	Kinetic parameter.....	59
VI	Conclusions and Recommendations.....	72
	References.....	75
	Appendix	
A :	Specification of alumina support.....	79
B :	Calculation of designed metal loading for catalyst preparation.....	81
C :	Calculation of flow rate gas when varied H/HC mole ratio.....	83
D :	Data of experiment.....	85
E :	Calculation of simulation by Explicit Euler's method.....	143
F :	Published paper	144
	Vita.....	155

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
Table 3.1 Activation energy of the regeneration reaction.....	29
Table 4.1 Operation condition of gas chromatograph (GC GOW-MAC series 750).....	40
Table 4.2 Operation condition of gas chromatograph (GC-8AIT Shimadzu).....	46
Table A-1 Specification of Alumina Support (NKH-3).....	78
Table C-1 Flow rate of H ₂ , Ar and C ₃ H ₈ at different H ₂ /HC mole ratio.....	84
Table D-1 Data of figure 5.1.....	85
Table D-2 Data of figure 5.2.....	86
Table D-3 Data of figure 5.3.....	87
Table D-4 Data of figure 5.4.....	88
Table D-5 Data of figure D-1.....	89
Table D-6 Data of figure D-3.....	92
Table D-7 Data of figure D-5.....	95
Table D-8 Data of figure D-7.....	98
Table D-9 Data of figure D-9.....	101
Table D-10 Data of figure D-11.....	104
Table D-11 Data of figure D-13.....	107
Table D-12 Data of figure D-15.....	110

Table D-13 Data of figure D-17.....	113
Table D-14 Data of figure D-19.....	116
Table D-15 Data of figure D-21.....	119
Table D-16 Data of figure D-23.....	122
Table D-17 Data of figure D-25.....	125
Table D-18 Data of figure D-27.....	128
Table D-19 Data of figure D-29.....	131
Table D-20 Data of figure D-31.....	134
Table D-21 Data of figure 5.6.....	137
Table D-22 Data of figure 5.7.....	139
Table D-23 Data of figure 5.8.....	141

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
Figure 2.1 Temperature-Programmed Oxidation of coked Pt/Al ₂ O ₃ catalyst.....	7
Figure 3.1 Role of hydrogen in controlling the deactivated of a catalyst.....	23
Figure 4.1 Flow diagram of the propane dehydrogenation system.....	38
Figure 4.2 Flow diagram of Temperature-Programmed Oxidation system.....	45
Figure 5.1 Effect of Argon purging before/after reaction finished.....	52
Figure 5.2 Influence of H ₂ /HC mole ratio on Temperature-Programmed Oxidation.....	55
Figure 5.3 Influence of dehydrogenation reaction temperature on Temperature-Programmed Oxidation.....	57
Figure 5.4 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at 400 °C (constant temperature) for dehydrogenation reaction temperature (550 °C).....	61
Figure 5.5 Plot between C ^{0.5} versus time of the result shown in figure 5.4.....	63
Figure 5.6 Plot between ln kP _{o₂} ^m versus 1/T of coke 2.....	65
Figure 5.7 Plot between ln kP _{o₂} ^m versus 1/T of coke 3.....	66
Figure 5.8 Comparison of experimental and simulated results for Temperature-Programmed Oxidation at 550 °C.....	68
Figure 5.9 Comparison of experimental and simulated results for Temperature-Programmed Oxidation at 600 °C.....	69

Figure 5.10 Comparison of experimental and simulated results for Temperature-Programmed Oxidation at 650 °C.....	70
Figure D-1 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (360 °C) for dehydrogenation reaction temperature (550 °C).....	90
Figure D-2 Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure D-1.....	91
Figure D-3 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (450 °C) for dehydrogenation reaction temperature (550 °C).....	93
Figure D-4 Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure D-3.....	94
Figure D-5 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (480 °C) for dehydrogenation reaction temperature (550 °C).....	96
Figure D-6 Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure D-5.....	97
Figure D-7 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (520 °C) for dehydrogenation reaction temperature (550 °C).....	99
Figure D-8 Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure D-7.....	100

Figure D-9 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (530 °C) for dehydrogenation reaction temperature (550 °C).....	102
Figure D-10 Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure D-9.....	103
Figure D-11 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (400 °C) for dehydrogenation reaction temperature (600 °C).....	105
Figure D-12 Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure- D11.....	106
Figure D-13 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (450 °C) for dehydrogenation reaction temperature (600 °C).....	108
Figure D-14 Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure D-13.....	109
Figure D-15 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (500 °C) for dehydrogenation reaction temperature (600 °C).....	111
Figure D-16 Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure D-15.....	112
Figure D-17 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (550 °C) for dehydrogenation reaction temperature (600 °C).....	114

Figure D-18 Plot between $C^{0.5}$ versus time of the results shown in figure D-17.....	115
Figure D-19 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (575 °C) for dehydrogenation reaction temperature (600 °C).....	117
Figure D-20 Plot between $C^{0.5}$ versus time of the results shown in figure D-19.....	118
Figure D-21 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (450 °C) for dehydrogenation reaction temperature (650 °C).....	120
Figure D-22 Plot between $C^{0.5}$ versus time of the results shown in figure D-21.....	121
Figure D-23 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (480 °C) for dehydrogenation reaction temperature (650 °C).....	123
Figure D-24 Plot between $C^{0.5}$ versus time of the results shown in figure D-23.....	124
Figure D-25 CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (530 °C) for dehydrogenation reaction temperature (650 °C).....	126
Figure D-26 Plot between $C^{0.5}$ versus time of the results shown in figure D25.....	127

Figure D-27	CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (560 °C) for dehydrogenation reaction temperature (650 °C).....	129
Figure D-28	Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure D27.....	130
Figure D-29	CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (580 °C) for dehydrogenation reaction temperature (650 °C).....	132
Figure D-30	Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure D-29.....	133
Figure D-31	CO ₂ production rate versus time of a coked catalyst burnt at constant temperature (600 °C) for dehydrogenation reaction temperature (650 °C).....	135
Figure D-32	Plot between C ^{0.5} versus time of the results shown in figure D-31.....	136