

**PROPANE DEHYDROGENATION OVER LITHIUM PROMOTED
PLATINUM-TIN CATALYSTS: INFLUENCE OF PROMOTERS ON
ACTIVITY AND COKING**

Ms. Natchira Saimongkol

**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**


1997

ISBN 974-636-039-6

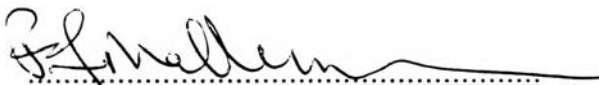
117725616

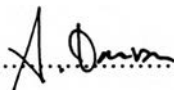
Thesis Title : Propane Dehydrogenation over Lithium Promoted Platinum-Tin Catalysts: Influence of Promoters on Activity and Coking
By : Ms. Natchira Saimongkol
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson
Prof. Somchai Osuwan
Dr. Pramote Chaiyavech

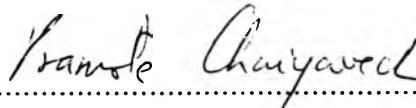
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.


..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


.....
(Assoc. Prof. Richard G. Mallinson)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Dr. Pramote Chaiyavech)


.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)

บทคัดย่อ

ณัฐจิรา สายมงคล : การศึกษาอิทธิพลของลิเทียมที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัม และดีบุก เป็นองค์ประกอบหลัก ต่อความว่องไวและการเกิดโค้ก สำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากโพรเพน (Propane Dehydrogenation over Lithium Promoted Platinum-Tin Catalysts : Influence of Promoters on Activity and Coking) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ริชาร์ด จี มาลลินสัน ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ดร. ปราโมทย์ ไชยเวช 47 หน้า ISBN 974-636-039-6

การศึกษาผลกระทบของโลหะลิเทียมและดีบุกที่มีต่อปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากโพรเพนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยโลหะลิเทียมและดีบุกจะถูกเติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัมและดีบุกเป็นองค์ประกอบหลัก

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การเติมดีบุกช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารวมทั้งทำให้การผลิตโพรพิลีนมากขึ้น เนื่องจากดีบุกมีส่วนช่วยลดขนาดของตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาของแพลทินัม ซึ่งเป็นที่ต้องการอย่างมากสำหรับการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาแครกกิง และการเกิดโค้ก อย่างไรก็ตามการเติมลิเทียมเพียงอย่างเดียวให้ผลที่แตกต่างกับการเติมดีบุกเพียงอย่างเดียว เพราะว่าลิเทียมมีผลในการลดความเป็นกรดของตัวพวยงคืออลูมินา ทำให้การผลิตโพรพิลีน มีมากขึ้น และส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงจากความเป็นกรดของตัวพวยงลดลง แต่โลหะลิเทียมไม่มีผลต่อตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาของแพลทินัม ดังนั้นความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจึงไม่เพิ่มขึ้น สำหรับการเติมทั้งโลหะลิเทียมและดีบุกจะให้ผลดีที่สุด เพราะความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการผลิตโพรพิลีนสูงที่สุด และพบว่าอัตราส่วนของลิเทียมต่อแพลทินัมที่เท่ากันเป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมโลหะลิเทียมมากเกินไปผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเกิดโพรพิลีนลดลง

ABSTRACT

##951006 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORD : PROMOTER, DEHYDROGENATION, COKE DEPOSITION

NATCHIRA SAIMONGKOL : PROPANE DEHYDROGENATION
OVER LITHIUM PROMOTED PLATINUM - TIN CATALYSTS:
INFLUENCE OF PROMOTERS ON ACTIVITY AND COKING. THESIS
ADVISORS : ASSOC. PROF. RICHARD G. MALLINSON, PROF. SOMCHAI
OSUWAN AND DR. PRAMOTE CHAIYAVECH 47 pp. ISBN 974-636-039-6

The influence of lithium and tin on the activity and selectivity of propane dehydrogenation was studied over an alumina-supported catalyst at 600°C. Addition of catalytically inactive lithium and tin to active platinum can improve the performance of the catalyst. Tin helps to increase the activity and selectivity of the monometallic Pt/Al₂O₃ catalyst by reducing the ensemble sites of platinum and then leading to the reduction of the rate of cracking and coke formation. Lithium only has an effect on the selectivity of the catalyst by neutralizing the acidity of the support which promotes the undesired cracking reaction. However, the higher activity and selectivity of Pt-Sn supported on alumina are promoted by the added lithium. Adding too much lithium results in the lower dispersion of Pt and the activity of the Pt-Sn-Li/Al₂O₃ catalyst. The Li/Pt ratio of unity exhibits the greatest conversion and selectivity of the propane dehydrogenation reaction.

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my deepest gratitude to my advisors, Assoc. Prof. Richard G. Mallinson, Prof. Somchai Osuwan, and Dr. Pramote Chaiyavech for their commitment, assistance and encouragement throughout the course of my work.

I would like to thank Prof. Daniel E. Resasco for his suggestions and guidance during the fabrication of my reports.

I would like to extend my sincere appreciation to Mr. Boonyarach Kittiyanan and Mr. Anawat Bhummasobhana for giving me with a wonderful experience while I was in Norman, Oklahoma.

I am most obligated to the National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for providing me with a scholarship. I also wish to thank the National Research Council of Thailand for their partial financial support.

I appreciate all the PPC staff and my friends for their willing cooperation.

Finally, my special thanks are forwarded to my family whose love and understanding play the greatest role in my success.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgments	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
I	INTRODUCTION	1
II	HISTORICAL REVIEW	
	2.1 Type of Promoters	5
	2.2 Mechanism of the Promoter Action	6
	2.3 Effect of Alkali Doping on Catalyst Properties	7
	2.4 Concentration of Promoters	8
	2.5 Coke Formation on Catalyst	9
III	EXPERIMENTAL SECTION	
	3.1 Catalyst Preparation	12
	3.1.1 Materials	12
	3.1.2 Methodology	13
	3.2 The Activity and Selectivity Studies	14
	3.2.1 Materials	14
	3.2.2 Apparatus	14

CHAPTER	PAGE
3.2.3 Methodology	16
3.3 Characterization of Catalyst	19
3.3.1 CHNS/O Analyzer	19
3.3.2 Quantachrome Autosorb-1	19
3.3.3 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	20
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Composition of Catalyst	21
4.2 Effect of Promoters on Activity and Selectivity of the Propane Dehydrogenation Reaction	21
4.3 Effect of Promoters on Coke Formation	26
4.4 Role of Lithium on Activity and Selectivity of the Propane Dehydrogenation Reaction	31
4.5 Role of Lithium on Coking Reaction	34
4.6 Repetitive Reaction-Regeneration Cycle Experiments	37
V CONCLUSIONS	41
REFERENCES	43
CURRICULUM VITAE	47

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Gas chromatography specifications and operating conditions	16
4.1	Composition analysis of the catalysts	22
4.2	Physical properties of the fresh and spent catalysts	30

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
3.1 Schematic diagram of experimental equipment	15
4.1 The conversion of propane at 600 °C as a function of reaction time over the alumina-supported catalyst	23
4.2 The selectivity to propylene at 600 °C as a function of reaction time over the alumina-supported catalyst	24
4.3 The selectivity of methane as a by-product at 600 °C over the alumina-supported catalyst	27
4.4 The variation of the amount of carbon deposited on the alumina-supported catalyst as a function of coking time	28
4.5 The conversion of propane as a function of reaction time with various Li/Pt ratios for the Pt-Sn-Li/Al ₂ O ₃ catalyst	32
4.6 The selectivity to propylene as a function of reaction time with various Li/Pt ratios for the Pt-Sn-Li/Al ₂ O ₃ catalyst	33
4.7 The conversion of propane at 600 °C as a function of Li/Pt ratio over the Pt-Sn-Li/Al ₂ O ₃ catalyst	35
4.8 The variation of the amount of carbon deposited on the 0.40%Pt-0.80%Sn-x%Li/Al ₂ O ₃ catalyst as a function of coking time	36
4.9 The conversion of propane for cycle run at 600 °C over the 0.40%Pt-0.80%Sn-x%Li/Al ₂ O ₃ catalyst	38
4.10 The selectivity to propylene for cycle run at 600 °C over the 0.40%Pt-0.80%Sn-x%Li/Al ₂ O ₃ catalyst	39