



Doctoral Thesis

Regeneration of coke deactivated dehydrogenation catalysts in fixed bed reactors

Author(s):

Jaramillo, Alfredo Marin

Publication Date:

1997

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001854500> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 11898

**REGENERATION OF COKE DEACTIVATED
DEHYDROGENATION CATALYSTS IN FIXED BED
REACTORS**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

Presented by

Alfredo Marin Jaramillo

Ingeniero Químico, Universidad del Valle, Cali, Colombia
born august 16, 1960, Cali, Colombia

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Wokaun, examiner
Prof. Dr. A. Baiker, co-examiner
Dr. E. Newson, co-examiner

Zurich 1996

1 ABSTRACT

In a cooperation between the Paul Scherrer Institute (PSI), the Federal Institute of Technology, (ETH) Zurich and industrial partners, the seasonal storage of electricity from summer to winter using a hydrogenation-dehydrogenation cycle in stationary systems is being studied. For high efficiencies in this cycle, commercial noble metal on gamma alumina supported catalysts are used for the dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene. During dehydrogenation, carbonaceous residues or coke are deposited on the catalyst causing deactivation. This work describes the successful regeneration of the deactivated catalysts, which is important for the dehydrogenation process economics and for making full use of the expensive, noble metal catalysts. In contrast to common industrial practice, regeneration was performed without the use of chlorine compounds for the redispersion of noble metals, which is ecologically desirable.

The literature on catalyst regeneration was summarized first on the microscale for coked catalyst pellets and secondly on the macroscale for regeneration in fixed bed reactors. The homogeneous pellet model was considered appropriate for temperatures less than 475°C and catalyst particle diameters less than 0.4 cm as used in this work. For pore diffusion limited cases, the more complicated reaction zone models i.e. sharp interface, finite thickness or particle-pellet, must be used. On the macroscale, a major division was made depending on the uniformity of the coke deposition profile in the reactor. Since a uniform coke profile is quite unrealistic for industrial purposes, the complexities of the regeneration of non-uniform reactor coke deposition were described in more detail. The regeneration reaction by oxidation of coke is highly exothermic. The hot spot of 80°C for 1 weight per cent coke removal as observed industrially, was controlled primarily by using low (0.25%) concentrations of oxygen in nitrogen mixtures.

The experimental strategy for the regeneration was established by thermogravimetric-Fourier transform infrared analyses (TG-FTIR) of coked catalyst samples from deactivation experiments. By measuring under oxidising conditions the respective weight per cent of coke on the catalytic metal (platinum) at 350°C and on the support (gamma alumina) at 450°C, the parameters for the regeneration experiment were determined. For catalysts deactivated at widely differing conditions of temperature and pressure, a significant observation was that 1-2 weight per cent coke on the metal was sufficient for significant catalyst deactivation while further coke deposition, up to 7 weight per cent, was deposited on the support.

The regeneration of a commercial reforming catalyst in a PC-controlled dual reactor system was first empirically performed and finally optimised with a completely automated LABVIEW program. The objective function was the maintenance below 30°C of the temperature difference (ΔT) between the highest temperature in the catalyst bed and the mean temperature without reaction by controlling the respective oxygen/nitrogen concentrations entering the reactor. The software prevented runaway for both temperature levels, 350°C for coke on the metal and 450°C for coke on the support. The maximum ΔT observed at any time during the oxidation reactions in the bench scale reactors was 20°C. Proof of complete regeneration was shown by increasing the temperature to 480°C with an air flow, without observation of further exothermic reactions. The regeneration of activity, selectivity and stability of the commercial catalyst for methylcyclohexane dehydrogenation to toluene was repeatedly proven at 250 and 220 hours on stream by comparison with fresh catalyst results under accelerated test conditions.

A non-steady state, homogeneous regeneration reactor model was developed in SIMUSOLV, an ACSL based software, to simulate concentration and experimental temperature profiles observed during regeneration. The model and the experiments showed, for corresponding times, the same high temperature peaks at the same positions during regeneration of coke on the metal (350°C) for both reactors. The initial agreement between modelling and experiments was inadequate for coke on the support (450°C). Careful repetition of TG-FTIR analyses showed that coke was surprisingly removed during the temperature increase from 350 to 450°C under an inert gas atmosphere (helium). This oxidation was assigned to oxygen adsorbed on the support from the prior coke-on-metal determination. Since the oxygen partial pressure (20%) in the regeneration reactor was higher than in the TG-FTIR apparatus (8%), it was assumed, based on the new TG-FTIR results, that 50% of the coke deposited on the support was removed during the “inert” temperature ramp. The regeneration model then fitted very well the experimental temperature profiles for both reactors. In spite of the high coke contents (7.3%) on the support, the -temperature in the catalyst bed did not exceed 480°C. Sintering effects were minimised as evidenced by the repeated regenerability of the catalyst.

The dual reactor system in series proved useful to fit the model with the experimental results from the regeneration reaction and for a better understanding of the deactivation mechanism during the dehydrogenation experiments.

1 ZUSAMMENFASSUNG

In Zusammenarbeit zwischen dem Paul Scherrer Institut (PSI), der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETHZ) und industriellen Partnern wurde, anhand eines Hydrierungs-, Dehydrierungszyklus in stationären Systemen, die saisonale Speicherung von Elektrizität vom Sommer in den Winter untersucht. Um im Kreislauf der Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol hohe Ausbeuten zu erreichen, wurden Edelmetallkatalysatoren mit Gamma-Aluminiumoxid als Träger eingesetzt. Während der Dehydrierung entstehen kohlenstoffhaltige Rückstände oder Koks-Ablagerungen auf dem Katalysator, was zu seiner Deaktivierung führt. Diese Arbeit beschreibt die erfolgreiche Regenerierung von deaktivierten Katalysatoren. Die Regenerierung ist für die Wirtschaftlichkeit des Dehydrierungsprozesses und die volle Ausnutzung des teuren Edelmetalls wichtig. Im Gegensatz zur üblichen industriellen Praxis wurde die Regenerierung zur Redispersierung des Edelmetalls ohne den Einsatz von chlorhaltigen Komponenten durchgeführt, was ökologisch wünschenswert ist.

Die Literatur über die Regenerierung von Katalysatoren wurde erstens in mikroskopische Betrachtungsweisen der verkokten Katalysatorpellets und zweitens in makroskopische Vorgänge im Festbettreaktor zusammengefasst. Das homogene Kornmodell gilt für Temperaturen bis 475°C und Katalysatorkörner, die im Durchmesser kleiner als 0,4 cm sind. Im Falle der Limitierung durch Porendiffusion müssen kompliziertere Modelle, wie z. B. solche mit scharfer Reaktionsfront, mit begrenzter Reaktionszone oder mehreren kornartigen Reaktionszonen im Pellet verwendet werden. In der makroskopischen Betrachtung wurde, abhängig von der Gleichmässigkeit des Koksablagerungsprofils im Reaktor, eine Unterscheidung gemacht. Da ein gleichmässiges Koksprofil für industrielle Zwecke ziemlich unrealistisch ist, wurden die komplexen Zusammenhänge der Entfernung von nicht-uniformen Koksablagerungen im Reaktor detaillierter beschrieben. Die Regenerierung durch Oxidation des Koks ist stark exotherm. Der unter industriellen Bedingungen beobachtete „hot-spot“ von 80°C für die Entfernung von einem Gewichtsprozent Koks, wurde hauptsächlich durch die Verwendung von tiefen Sauerstoffkonzentrationen (0,25%) in Stickstoff kontrolliert.

Die experimentelle Vorgehensweise für die Regenerierung wurde aus thermogravimetrischen Fouriertransformations-Infrarotanalysen (TG-FTIR) von verkokten Katalysatoren aus den Deaktivierungsexperimenten ermittelt. Durch Messungen in oxidierender Atmosphäre wurden die Regenerationsparameter, die Gewichtsprozent Koks auf dem Metall (Platin) aus der Gewichtsabnahme bei 350°C, beziehungsweise auf dem Träger aus der Gewichtsabnahme bei 450°C, ermittelt. Eine signifikante Beobachtung für die bei verschiedenen Temperaturen und

Drücken deaktivierten Katalysatoren war, dass 1-2 Gewichtsprozent Koksablagerungen auf dem Metall zu massgebender Deaktivierung des Katalysators führen, während weitere Koksablagerungen, bis zu 7 Gewichtsprozent, auf dem Träger stattfinden.

Die Regenerierung eines bifunktionellen, kommerziellen Reformingkatalysators in zwei seriell geschalteten, PC-kontrollierten Reaktoren wurde zuerst empirisch durchgeführt und anschliessend optimiert. Ziel war es, die Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen der höchsten Temperatur des Katalysatorbetts und der Durchschnittstemperatur ohne Reaktion unter 30°C zu halten, durch Kontrolle der Eintrittskonzentration der Sauerstoff-Stickstoff-Mischung. Die Software verhütet „Runaways“ für beide Temperaturniveaus, 350°C für Koks auf dem Metall und 450°C für Koks auf dem Träger. Das höchste beobachtete ΔT im Laborreaktor während der Oxidationsreaktion war 20°C . Der Beweis einer vollständigen Regenerierung wurde durch die Erhöhung der Temperatur auf 480°C unter Luftdurchfluss ohne weitere exotherme Reaktionen erbracht. Die Regenerierung der Aktivität, der Selektivität und der Stabilität des kommerziellen Katalysators für die Dehydrierung, wurde wiederholt in Experimenten von 250 und 220 Stunden Dauer unter harten Testbedingungen durchgeführt, und die Resultate mit den Werten von frischen Katalysatoren verglichen.

Ein dynamisches, homogenes Regenerierungsmodell für den Reaktor wurde mit SIMUSOLV erstellt, um während der Regenerierung beobachtete Konzentrationen und experimentelle Temperaturprofile zu simulieren. Das Modell und die Experimente zeigten in beiden Reaktoren, während der Regenerierung des Koks auf dem Metall (350°C), die gleichhohen Temperaturspitzen an verschiedenen Positionen, zu gleichen Zeiten. Zu Beginn war die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment für Koks auf dem Träger (450°C) unzulänglich. Die Wiederholung der TG-FTIR-Analysen zeigte, dass Koks schon während der Erhöhung der Temperatur von 350°C auf 450°C unter Inertgasatmosphäre (Helium) verschwindet. Diese Oxidation wurde dem auf dem Träger adsorbierten Sauerstoff aus der vorgängigen Bestimmung von Koks auf dem Metall zugeordnet. Da der Sauerstoff-Partialdruck (20%) im Regenerierungsreaktor höher als im TG-FTIR war (8%), wird angenommen, dass, basierend auf den neuen TG-FTIR-Resultaten, während der „inerten“ Temperaturrampe, 50% des auf dem Träger abgelagerten Koks entfernt wird. Das Regenerierungsmodell stimmt dann gut mit den experimentellen Temperaturprofilen beider Reaktoren überein. Trotz der hohen Koksgehalte (7,3%) auf dem Träger überstieg die Temperatur im Katalysatorbett 480°C nicht. Sintereffekte wurden minimiert, wie durch die wiederholte Regenerierbarkeit des Katalysators bewiesen wurde.

Die Experimente mit den beiden in Serie geschalteten Reaktoren zeigten eine gute Übereinstimmung mit dem Modell und es konnte ein besseres Verständnis der Deaktivierungsmechanismen bei der Dehydrierung erreicht werden.