

ผลของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยาริฟอร์มมิง  
แบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของนอร์มัลเฮกเซน



นาย อภิชาติ ศรีศิริกุลวัฒน์

# ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-525-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF NITROGEN COMPOUNDS ON CATALYTIC  
REFORMING OF n-HEXANE



Mr. Apichart Srisirikulwattana

ศูนย์วิทยทรัพยากร

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-634-525-7

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title            Effects of Nitrogen Compounds on  
                                 Catalytic Reforming of n-hexane  
BY                            Mr. Apichart Srisirikulwattana  
Department            Chemical Engineering  
Thesis Advisor        Dr. Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.

---



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

*Santi Thoongsuwan*  
.....Dean of Graduate School  
(Assoc. Prof. Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

*Piyasarn Praserthdam*  
.....Chairman  
(Prof. Piyasan Praserthdam, Dr.Ing)

*Jirdsak Tscheikuna*  
.....Thesis Advisor  
(Dr. Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

*Sasithorn Boon-Long*  
.....Member  
(Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long, Dr.3<sup>e</sup> cycle)

*Vichitra Chongvisal*  
.....Member  
(Assist. Prof. Vichitra Chongvisal, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

อภิชาติ ศรีศิริกุลวัฒน์ : ผลของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยา riforming แบบใช้ตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาของนอร์มัลเฮกเซน (EFFECTS OF NITROGEN COMPOUNDS ON CATALYTIC  
REFORMING OF n-HEXANE) อ.ที่ปรึกษา : ดร. เจตศักดิ์ ไชยคุนา, 121 หน้า,  
ISBN 974-634-525-7



การวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาถึงผลกระทบของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยา riforming  
แบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของนอร์มัลเฮกเซน บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตทินัม-รีเนียมบนอลูมินา การทดลองทำในเครื่อง  
ปฏิกรณ์แบบเบดหนึ่งที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และสัดส่วนโดยโมลของไฮ  
โดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนเท่ากับ 6 สารประกอบไนโตรเจนถูกเติมลงในสารตั้งต้น และทำให้สารละลายมีไนโตรเจน  
ในปริมาณ 10 ส่วนในล้านส่วนโดยน้ำหนัก สารที่ใช้เป็นตัวแทนสารประกอบ ไนโตรเจน คือ ไพรีดีน ควิโนลีน 2,6-  
ไดเมทิลไพรีดีน 1,2,3,4-เตตระไฮโดรควิโนลีน และ ไพโรล

จากการศึกษาพบว่า การเติมสารประกอบไนโตรเจนแม้ในปริมาณเพียงเล็กน้อยลงในสารตั้งต้น จะส่ง  
ผลยับยั้งต่อการเกิดปฏิกิริยา riforming ของนอร์มัลเฮกเซน การยับยั้งคาดว่าเกิดเนื่องจากสารประกอบไนโตรเจนไป  
ทำให้ตำแหน่งที่เป็นกรดสูญเสียไป โดยความสามารถในการยับยั้งจะขึ้นอยู่กับชนิด และโครงสร้างของสารประกอบ  
ไนโตรเจน สำหรับสารประกอบไนโตรเจนที่มีความเป็นต่าง จะมีผลยับยั้งสูงกว่าสารประกอบไนโตรเจนที่ไม่มีความ  
เป็นต่าง การยับยั้งจะเพิ่มขึ้นเมื่อสารประกอบไนโตรเจน มีความอึดตัวในโครงสร้าง และสารประกอบไนโตรเจนที่มี  
โครงสร้างมีหมู่เกาะจะมีผลในการยับยั้งน้อยลง ส่วนจำนวนวงจะไม่มีผลแตกต่างที่เด่นชัด ในการยับยั้งต่อการเกิด  
ปฏิกิริยา riforming ของนอร์มัลเฮกเซน สารประกอบไนโตรเจนที่ใช้ในการศึกษานี้มีผลในการยับยั้งต่อการเกิด  
ปฏิกิริยา riforming ของนอร์มัลเฮกเซน แบบผันกลับได้

## ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... วิศวกรรมเคมี  
สาขาวิชา ..... วิศวกรรมเคมี  
ปีการศึกษา ..... 2538

ลายมือชื่อนิสิต ..... อภิชาติ ศรีศิริกุลวัฒน์  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....



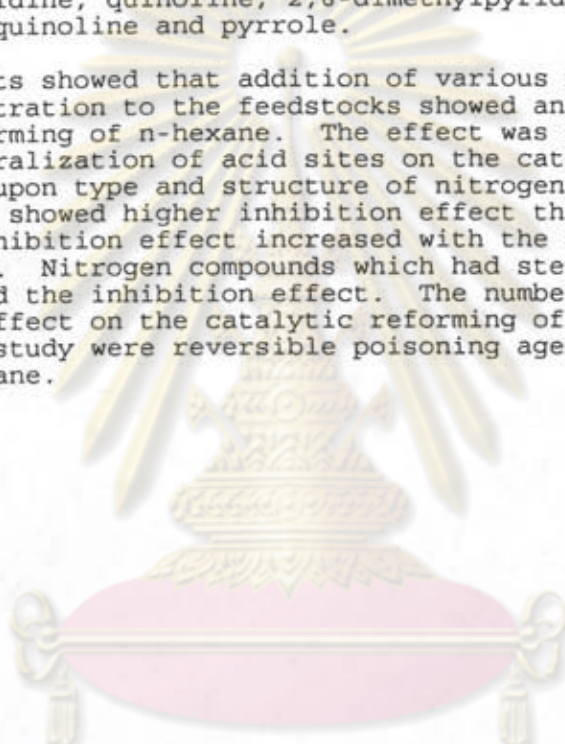
## C516796 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

KEY WORD: CATALYTIC REFORMING/ PLATINUM-RHENIUM CATALYST/ NITROGEN COMPOUNDS

APICHART SRISIRIKULWATTANA : EFFECTS OF NITROGEN COMPOUNDS ON CATALYTIC REFORMING OF n-HEXANE. THESIS ADVISOR: JIRDSAK TSCHAIKUNA, Ph.D. 121 pp. ISBN 974-634-525-7

Effects of nitrogen compounds on catalytic reforming of n-hexane was investigated in this study. Catalyst used in this study was commercial platinum-rhenium/alumina. The experiments were performed in a fixed bed reactor at a temperature of 450°C, a pressure of 100 psig and a hydrogen to hydrocarbon mole ratio of 6. Nitrogen compounds were added directly to the feedstock to make solutions containing 10 part per million of nitrogen as nitrogen compounds. Chemicals used to represent nitrogen compounds were pyridine, quinoline, 2,6-dimethylpyridine, 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and pyrrole.

The results showed that addition of various nitrogen compounds even at low concentration to the feedstocks showed an inhibition effect on the catalytic reforming of n-hexane. The effect was expected to be the result of the neutralization of acid sites on the catalyst. Inhibition strength depended upon type and structure of nitrogen compounds. Basic nitrogen compounds showed higher inhibition effect than non-basic nitrogen compounds. The inhibition effect increased with the ring saturation of nitrogen compounds. Nitrogen compounds which had steric hindrance in structure decreased the inhibition effect. The number of ring did not show significant effect on the catalytic reforming of n-hexane. Nitrogen compounds in this study were reversible poisoning agent on the catalytic reforming of n-hexane.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2538.....

ลายมือชื่อนิสิต *Apichart Srisirikulwattana*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *Jirdsak Tschai*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his gratitude and deep appreciation to his advisor, Dr. Jirdsak Tscheikuna, for his guidance, valuable help and supervision during this study. In addition, he is also grateful to Prof. Dr. Piyasan Praserthdam, Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long and Assist. Prof. Vichitra Chongvisal for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively.

Furthermore, he is also thankful to his friends and all those who encouraged him over the years of his study.

Finally, he would like to thank his parents for their encouragement and financial support throughout this study.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH) .....	IV
ABSTRACT (IN THAI) .....	V
ACKNOWLEDGMENTS .....	VI
LIST OF TABLE .....	IX
LIST OF FIGURE .....	XIII
CHAPTER	
I. INTRODUCTION .....	1
II. LITERATURE REVIEWS .....	5
2.1 Purpose of Reforming .....	5
2.2 Reforming Catalyst .....	5
2.2.1 Metal functions .....	5
2.2.2 Acidic functions .....	7
2.3 Reactions in Reforming .....	10
2.3.1 Metal-Catalyzed Reactions ...	13
2.3.2 Alumina-Catalyzed Reactions.	19
2.3.3 Bifunctional Catalysis of Reforming Reactions .....	21
2.4 Thermodynamic and Kinetic Datas ...	24
2.4.1 Thermodynamic Consideration.	24
2.4.2 Kinetic Analysis .....	26
2.5 Deactivation of Catalyst .....	28
2.5.1 Type of Deactivation .....	28
2.5.2 Sensitivity to Impurities ...	30
2.5.3 Nitrogen Compounds .....	32
2.6 Literature Summary .....	39
III. EXPERIMENT AND ANALYSIS TECHNIQUES .....	41
3.1 Experimental Apparatus .....	41
3.2 Experimental Procedure .....	43
3.3 Analysis Techniques .....	51



CONTENTS (continue)

	PAGE
IV. RESULTS AND DISCUSSIONS.....	56
4.1 Suitable Operating Condition.....	61
4.2 Repeatability and Stability.....	69
4.3 Effects of Nitrogen Compounds.....	71
4.3.1 The Effect of Number of Ring.	78
4.3.2 The Effect of Stearic Hindrance.....	83
4.3.3 The Effect of Ring Saturation.....	88
4.3.4 The Effect of Basicity.....	94
V. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	99
5.1 Conclusions.....	99
5.2 Recommendations.....	100
REFERENCES.....	101
APPENDIX.....	105
VITA.....	121

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Representative Catalytic Reforming Reactions.....	11
2.2	Thermodynamic Data for Typical Reforming Reactions.....	25
2.3	Rate Behavior and Heat Effects of Important Reforming Reactions.....	27
2.4	Representative Heterocyclic Nitrogen Compounds.....	33
2.5	The pKa Values and Proton Affinities for Nitrogen Compounds.....	34
3.1	Properties of n-Hexanes.....	45
3.2	Properties of Pyridine.....	46
3.3	Properties of Quinoline.....	47
3.4	Properties of 2,6-Dimethylpyridine....	48
3.5	Properties of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline.....	49
3.6	Properties of Pyrrole.....	50
3.7	Operating Condition of the Gas Chromatography.....	52
3.8	Retention Time of Compounds in Liquid Samples.....	53
4.1	Procedure of Preliminary Experiments..	55
4.2	Procedure of Reference Experiments....	55
4.3	Procedure of Deactivated Experiments..	56
4.4	The Weight (%) of Feed and Products in the First 48 Hours of Reference Experiment.....	60
4.5	The average maximum and minimum deviation (%) of reference experiments	70

LIST OF TABLES (continue)

TABLE	PAGE
4.6 The Deviation (%) of Conversion in Deactivate Experiments from Average Reference Experiment.....	76
4.7 The Deviation (%) of Weight (%) of Product Groups in Deactivate Experiments from Average Reference Experiment.....	76
1A Conversion (%) of n-Hexane of Preliminary Experiments with Time.....	106
2A Conversion (%) of Methylcyclopentane of Preliminary Experiments with Time..	106
3A Weight (%) Loss of Preliminary Experiments with Time.....	107
4A Weight (%) Isomer Products of Preliminary Experiments with Time.....	107
5A Weight (%) Of Benzene Product of Preliminary Experiments with Time.....	108
6A Weight (%) of Higher Aromatic Products of Preliminary Experiments with Time..	108
7A Conversion (%) of n-Hexane of Repeatability Experiments with Time and Deviation (%).....	109
8A Conversion (%) Of Methylcyclopentane of Repeatability Experiments with Time and Deviation (%).....	110
9A Weight (%) of Cracking Products of Repeatability Experiments with Time and Diviation (%).....	111
10A Weight (%) of Isomer Products of Repeatability Experiments with Time and Diviation (%).....	112

LIST OF TABLES (continue)

TABLE		PAGE
11A	Weight (%) of Benzene Product of Repeatability Experiments with Time and Diviation (%) .....	113
12A	Weight (%) of Higher Aromatic Products of Repeatability Experiments with time and diviation (%) .....	114
13A	Conversion (%) of n-Hexane of Deactivated Experiments with Time and Deviation (%) from Average Reference Experiment.....	115
14A	Conversion (%) of Methylcyclopentane of Deactivated Experiments with Time and Deviation (%) from Average Reference Experiment.....	116
15A	Weight (%) of Cracking Products of Deactivated Experiments with Time and Deviation (%) from Average Reference Experiment.....	117
16A	Weight (%) of Isomer products of Deactivated Experiments with Time and Deviation (%) from Average Reference Experiment.....	118
17A	Weight (%) of Benzene Product of Deactivated Experiments with Time and Deviation (%) from Average Reference Experiment.....	119
18A	Weight (%) of Higher Aromatic Products of Deactivated Experiments with Time and Deviation (%) from Average Reference Experiment.....	120



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Exchange Reactions that Occur During the Platinum-Impregnation of Alumina..	8
2.2	Stepwise Mechanism in Which All Intermediate Steps of Aromatization Reaction.....	15
2.3	Reaction Network for Reforming of C <sub>6</sub> -Hydrocarbons.....	22
2.4	Main Reaction of Catalytic Reforming..	23
2.5	Reaction Pattern of Isomerization and Cracking of the Five Hexane Isomers.....	24
2.6	Reaction Mechanism for the Chlorination of Alumina with CCl <sub>4</sub> .....	29
2.7	Reaction Mechanism for Reforming Catalyst Inhibition by Ammonia and Water.....	31
2.8	Postulated HDN Mechanisms of Representative Hetrocyclic Nitrogen Compounds.....	35
3.1	A Schematic Diagram of Reforming System.....	42
4.1	Reaction Network of Catalytic Reforming of Hexanes on Commercial Pt-Re/Alumina.....	58
4.2	Conversion (%) of n-Hexane with Time, The Effects of Temperature and Pressure.....	62
4.3	Conversion (%) of Methylcyclopentane with Time (The Effects of Temperature and Pressure).....	62



LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.4 Weight (%) of Cracking Products with Time (The Effects of Temperature and Pressure).....	63
4.5 Weight (%) of Isomer Products with Time (The Effects of Temperature and Pressure).....	63
4.6 Weight (%) of Benzene Product with Time (The Effects of Temperature and Pressure).....	64
4.7 Weight (%) of Higher Aromatic Products with Time (The Effects of Temperature and Pressure).....	64
4.8 Conversion (%) of n-Hexane with Time (The Effects of Mole Ratio of Hydrogen:H/C).....	66
4.9 Conversion (%) of Methylcyclopentane with Time (The Effects of Mole Ratio of Hydrogen:H/C).....	66
4.10 Weight (%) of Cracking Products with Time (The Effects of Mole Ratio of Hydrogen:H/C).....	67
4.11 Weight (%) of Isomer Products with Time (The Effects of Mole Ratio of Hydrogen:H/C).....	67
4.12 Weight (%) of Benzene Product with Time (The Effects of Mole Ratio of Hydrogen:H/C).....	68
4.13 Weight (%) of Higher Aromatic Products with Time (The Effects of Mole Ratio of Hydrogen:H/C).....	68

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE		PAGE
4.14	Conversion (%) of n-Hexane with Time (All of Deactivated Experiments Compare with Average Reference Experiment).....	73
4.15	Conversion (%) of Methylcyclopentane with Time (All of Deactivated Experiments Compare with Average Reference Experiment).....	73
4.16	Weight (%) of Cracking Products with Time (All of Deactivated Experiments Compare with Average Reference Experiment).....	74
4.17	Weight (%) of Isomer Products with Time (All of Deactivated Experiments Compare with Average Reference Experiment).....	74
4.18	Weight (%) of Benzene Product with Time (All of Deactivated Experiments Compare with Average Reference Experiment).....	75
4.19	Weight (%) of Higher Aromatic Products with Time (All of Deactivated Experiments Compare with Average Reference Experiment).....	75
4.20	Conversion (%) of n-Hexane with Time (The Effects of Number of Ring).....	79
4.21	Conversion (%) of Methylcyclopentane with Time (The Effects of Number of Ring).....	79

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.22 Weight (%) of Cracking Products with Time (The Effects of Number of Ring)..	80
4.23 Weight (%) of Isomer Products with Time (The Effects of Number of Ring)..	80
4.24 Weight (%) of Benzene Product with Time (The Effects of Number of Ring)..	81
4.25 Weight (%) of Higher Aromatic Products With Time (The Effects of Number of Ring).....	81
4.26 Conversion (%) of n-Hexane with Time (The Effects of Stearic Hindrance)....	84
4.27 Conversion (%) of Methylcyclopentane with Time (The Effects of Stearic Hindrance).....	84
4.28 Weight (%) of Cracking Products with Time (The Effects of Stearic Hindrance).....	85
4.29 Weight (%) of Isomer Products with Time (The Effects of Stearic Hindrance).....	85
4.30 Weight (%) of Benzene Product with Time (The Effects of Stearic Hindrance).....	86
4.31 Weight (%) of Higher Aromatic Products with Time (The Effects of Stearic Hindrance).....	86
4.32 Conversion (%) of n-Hexane with Time (The Effects of Ring Saturation).....	89
4.33 Conversion (%) of Methylcyclopentane with Time (The Effects of Ring Saturation Ring).....	89



LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.34 Weight (%) of Cracking Products with Time (The Effects of Ring Saturation).	90
4.35 Weight (%) of Isomer Products with Time (The Effects of Ring Saturation).	90
4.36 Weight (%) of Benzene Product with Time (The Effects of Ring Saturation).	91
4.37 Weight (%) of Higher Aromatic Products with Time (The Effects of Ring Saturation).....	91
4.38 Conversion (%) of n-Hexane with Time (The Effects of Basicity).....	95
4.39 Conversion (%) of Methylcyclopentane with Time (The Effects of Basicity)...	95
4.40 Weight (%) of Cracking Products with Time (The Effects of Basicity).....	96
4.41 Weight (%) of Isomer Products with Time (The Effects of Basicity).....	96
4.42 Weight (%) of Benzene Product with Time (The Effects of Basicity).....	97
4.43 Weight (%) of Higher Aromatic Products with Time (The Effects of Basicity)...	97

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย