ผลของสารประกอบซัลเฟอร์ต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิง
แบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของนอร์มัลเฮกเซน

นาย กฤษฎา เพ็งแก้ว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-527-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ฯ 171 ก๊ก 355

EFFECTS OF SULFUR COMPOUNDS ON CATALYTIC REFORMING OF n-HEXANE

Mr. Kritsada Pengkaew

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
1996

ISBN 974-634-527-3

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Effects of Sulfur Compounds on Catalytic Reformimg of n-Hexane
By	Mr. Kritsada Pengkaew
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Jirdsak Tscheikuna, 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
(Assoc. Prof. Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

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

Jirdsak Tscheik
..... Thesis Advisor
(Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

Suwattana Puangperksuk
..... Member
(Assoc. Prof. Suwattana Puangperksuk)

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

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

กฤษฎา เพ็งแก้ว : ผลของสารประกอบซัลเฟอร์ต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของนอร์มัลเฮกเซน (EFFECTS OF SULFUR COMPOUNDS ON CATALYTIC REFORMING OF n-HEXANE) อ.ที่ปรึกษา : ดร. เจิดศักดิ์ ไชยคุนา, 141 หน้า. ISBN 974-634-527-3

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาถึงผลของสารประกอบซัลเฟอร์ต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของนอร์มัลเฮกเซน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-รีเนียมบนตัวรองรับอลูมินา การทดลองทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส, ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอน เท่ากับ 6 สารประกอบซัลเฟอร์ถูกเติมลงในสารตั้งต้น และทำให้สารละลายมีซัลเฟอร์ในปริมาณ 10 ส่วนในล้านส่วน สารที่ใช้เป็นตัวแทนของสารประกอบซัลเฟอร์ คือ คาร์บอนไดซัลไฟด์ เมทธิลไดซัลไฟด์ เมทธิลซัลไฟด์ เอทธิลซัลไฟด์ และ ไทโอฟีน

จากการศึกษาพบว่า การเติมสารประกอบซัลเฟอร์ลงในสารตั้งต้นจะส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของนอร์มัลเฮกเซน โดยจะทำให้นอร์มัลเฮกเซนและเมทธิลไซโคลเพนเทนเกิดปฏิกิริยาได้น้อยลง ทำให้เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์และเบนซีนลดลง ในทางตรงกันข้าม ทำให้เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไฮโดรแครกกิงและสารประกอบอะโรมาติกที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เพิ่มขึ้น สารประกอบซัลเฟอร์ในการศึกษาครั้งนี้มีความเป็นพิษแบบผันกลับได้ ผลของความเป็นพิษของสารประกอบซัลเฟอร์ต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของนอร์มัลเฮกเซน ขึ้นกับลักษณะและชนิดของสารประกอบซัลเฟอร์ดังนี้ 1) เอทธิลซัลไฟด์ (โครงสร้างเป็นเส้นตรง) มีผลมากกว่าไทโอฟีน (โครงสร้างเป็นวง) 2) ไม่พบความแตกต่างที่มีต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของนอร์มัลเฮกเซนระหว่าง เมทธิลซัลไฟด์ (ซัลเฟอร์ 1 อะตอม) และ เมทธิลไดซัลไฟด์ (ซัลเฟอร์ 2 อะตอม) 3) เอทธิลซัลไฟด์ (คาร์บอน 4 อะตอม) มีผลมากกว่า เมทธิลซัลไฟด์ (คาร์บอน 2 อะตอม) 4) คาร์บอนไดซัลไฟด์ (คาร์บอน 1 อะตอม) มีผลมากกว่า เมทธิลไดซัลไฟด์ (คาร์บอน 2 อะตอม)

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

C516872 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
KEY WORD: CATALYTIC REFORMING/ PLATINUM-RHENIUM CATALYST/ SULFUR COMPOUNDS
KRITSADA PENGKAEW : EFFECTS OF SULFUR COMPOUNDS ON CATALYTIC REFORMING OF n-HEXANE. THESIS ADVISOR : JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D. 141 PP. ISBN 974-634-527-3

Effects of sulfur compounds on catalytic reforming of n-hexane using commercial platinum-rhenium/alumina catalyst was investigated in this study. The experiments were conducted 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. Sulfur compounds were added directly to the feedstock to make solutions containing 10 part per million of sulfur as sulfur compounds. Chemicals used to represent sulfur compounds were carbon disulfide, methyl disulfide, methyl sulfide, ethyl sulfide and thiophene.

The results showed that addition of sulfur compounds to the feedstock affected catalytic reforming of n-hexane. Conversions of n-hexane and methylcyclopentane were decreased. Weight percents of isomer products and benzene were also decreased. In contrast, weight percents of cracking products and higher aromatics were increased. Sulfur compounds in this study were reversible poisons. The poisoning effects of sulfur compounds on n-hexane reforming depended upon the nature and type of sulfur compounds as follows: i) ethyl sulfide (straight chain) had stronger effect than thiophene (cyclic), ii) no difference on n-hexane reforming was observed between methyl sulfide (1 sulfur atom) and methyl disulfide (2 sulfur atoms), iii) ethyl sulfide (4 carbon atoms) had stronger effect than methyl sulfide (2 carbon atoms), iv) carbon disulfide (1 carbon atom) had stronger effect than methyl disulfide (2 carbon atoms).

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENTS

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

Furthermore, many thanks go 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 love, understanding, encouragement and financial support throughout this study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) IV

ABSTRACT (IN ENGLISH) V

ACKNOWLEDGMENTS VI

LIST OF TABLES IX

LIST OF FIGURES XI

CHAPTER

I. INTRODUCTION 1

II. LITERATURE REVIEWS 7

2.1 Catalytic Reforming Reaction 7

2.2 Reforming Catalyst 14

2.3 Deactivation of catalyst 24

2.4 Deactivation of Reforming Catalyst 26

2.5 Catalytic Reforming of n-Hexane 28

2.6 Effects of Process Variables 31

2.7 Thermodynamic Considerations 36

2.8 Effects of Sulfur Compounds on Catalytic Reforming 39

2.9 Literature Summary 50

III. EXPERIMENTS AND ANALYSIS TECHNIQUES 53

3.1 Experimental Apparatus 53

3.2 Experimental Procedures 57

3.3 Analysis Techniques 68

IV. RESULTS AND DISCUSSIONS 71

4.1 Reaction Network of Catalytic Reforming of n-Hexane 76

4.2 Preliminary Experiments 83

4.3 Experimental Error 92

4.4 Effects of Sulfur Compounds 94

CONTENTS (continue)

PAGE

4.4.1 Effects of structure of sulfur compounds..... 96
4.4.2 Effects of Number of Sulfur Atom.....103
4.4.3 Effects of Number of Carbon Atom (Similar Bond).....108
4.4.4 Effects of Number of Carbon Atom (Different Bond).....113
V. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....119
5.1 Conclusions.....119
5.2 Recommendations.....120
REFERENCES.....121
APPENDIX.....125
VITA.....141

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Thermodynamic Data for Typical Reforming Reactions	36
2.2	Thermodynamic Data for Formation of Benzene and Toluene	37
2.3	Some Basic Relationships in Catalytic Reforming	39
3.1	Composition of Feedstock	59
3.2	Experimental Operating Conditions	60
3.3	Properties of Hexanes	61
3.4	Properties of Dichloromethane	62
3.5	Properties of Carbon Disulfide	63
3.6	Properties of Methyl Disulfide	64
3.7	Properties of Methyl Sulfide	65
3.8	Properties of Ethyl Sulfide	66
3.9	Properties of Thiophene	67
3.10	Operating Conditions for Gas Chromatographic Technique	69
3.11	Retention Times of Standard Compounds	70
4.1	Procedure of Preliminary Experiment (Experiment 1)	72
4.2	Procedure of Reference Experiment (Experiment 2, 3 and 4)	73
4.3	Procedure of Deactivated Experiments (Experiment 5, 6, 7, 8 and 9)	74
4.4	Weight Percent of Feed and Products in the First 48 Hours of Reference Experiments	81
4.5	Conversion of n-Hexane with Time of Reference Experiments	93

LIST OF TABLES (continue)

TABLE PAGE

4.6 Effects of Sulfur Compounds on Catalytic Reforming of n-Hexane..... 95

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Reaction Patterns for Kinetic Model Reforming n-Heptane..... 13

2.2 Kinetic Model for Catalytic Reforming.... 14

2.3 Reaction Network for Methylcyclopentane Conversion by a Mixture of Large, Monofunctional Catalyst Particles..... 18

2.4 Reforming C_6 Hydrocarbons with Dual Function Catalyst..... 20

2.5 Schematic Representation of Deactivation Processes Involving Coke Formation on Reforming Catalyst..... 27

2.6 Reaction Pattern of Isomerization and Cracking of the Five Hexane Isomers..... 28

2.7 Reaction Pattern of Isomerization of the Five Hexane Isomers..... 29

2.8 Reaction Network of C_6 at 450°C, 10 bar and Molar H_2/Hydrocarbon Inlet Ratio of 10..... 29

2.9 Main Reaction of Catalytic Reforming..... 30

2.10 Adsorption, at a Catalyst Surface, of a Hydrocarbon Chain Containing (I) a Single Terminal Sulfur Atom and (II) Two Terminal Sulfur Atoms..... 47

3.1 A Schematic Diagram of Reforming System..... 54

4.1 Reaction Network of Catalytic Reforming of n-Hexane on Commercial Pt-Re/Alumina..... 78

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.2 Deactivation of Reforming Catalyst on Conversion of n-Hexane of Average Reference Experiment..... 82

4.3 Deactivation of Reforming Catalyst on Weight of Benzene of Average Reference Experiment..... 82

4.4 Effect of Temperature and Pressure on Conversion of n-Hexane..... 84

4.5 Effect of Temperature and Pressure on Conversion of Methylcyclopentane..... 84

4.6 Effect of Temperature and Pressure on Weight Loss (%) 85

4.7 Effect of Temperature and Pressure on Weight (%) of Isomer Products..... 85

4.8 Effect of Temperature and Pressure on Weight (%) of Benzene..... 86

4.9 Effect of Temperature and Pressure on Weight (%) of Higher Aromatics..... 86

4.10 Effect of Hydrogen to Hydrocarbon Mole Ratio on Conversion of n-Hexane..... 88

4.11 Effect of Hydrogen to Hydrocarbon Mole Ratio on Conversion of Methylcyclopentane..... 88

4.12 Effect of Hydrogen to Hydrocarbon Mole Ratio on Weight Loss (%)..... 89

4.13 Effect of Hydrogen to Hydrocarbon Mole Ratio on Weight (%) of Isomer Products..... 89

4.14 Effect of Hydrogen to Hydrocarbon Mole Ratio on Weight (%) of Benzene..... 90

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.15 Effect of Hydrogen to Hydrocarbon Mole Ratio on Weight (%) of Higher Aromatics..... 90

4.16 Effect of Structure of Sulfur Compounds on Conversion of n-Hexane..... 97

4.17 Effect of Structure of Sulfur Compounds on Conversion of Methylcyclopentane..... 97

4.18 Effect of Structure of Sulfur Compounds on Weight (%) of Cracking Products..... 98

4.19 Effect of Structure of Sulfur Compounds on Weight (%) of Isomer Products..... 98

4.20 Effect of Structure of Sulfur Compounds on Weight (%) of Benzene..... 99

4.21 Effect of Structure of Sulfur Compounds on Weight (%) of Higher Aromatics..... 99

4.22 Effect of Number of Sulfur Atom of Sulfur Compounds on Conversion of n-Hexane..... 104

4.23 Effect of Number of Sulfur Atom of Sulfur Compounds on Conversion of Methylcyclopentane..... 104

4.24 Effect of Number of Sulfur Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Cracking Products..... 105

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.25 Effect of Number of Sulfur Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Isomer Products..... 105

4.26 Effect of Number of Sulfur Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Benzene..... 106

4.27 Effect of Number of Sulfur Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Higher Aromatics..... 106

4.28 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Conversion of n-Hexane..... 109

4.29 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Conversion of Methylcyclopentane..... 109

4.30 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Cracking Products... 110

4.31 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Isomer Products..... 110

4.32 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Benzene..... 111

4.33 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Higher Aromatics..... 111

4.34 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Conversion of n-Hexane..... 114

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.35 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Conversion of Methylcyclopentane..... 114

4.36 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Cracking Products..... 115

4.37 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Isomer Products..... 115

4.38 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Benzene..... 116

4.39 Effect of Number of Carbon Atom of Sulfur Compounds on Weight (%) of Higher Aromatics..... 116