KINETIC STUDY OF GAS-PHASE TETRALIN HYDROGENATION ON Ni/Al_2O_3 CATALYST

Thatree Saributr

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2005

ISBN 974-993-705-8

I23242673

Thesis Title:	Kinetic Study of Gas-Phase Tetralin Hydrogenation on Ni/Al_2O_3 Catalyst
By:	Thatree Saributr
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Prof. Somchai Osuwan
	Prof. Daniel E. Resasco
	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Dr. Siriporn Jongpatiwut

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

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

..... (Prof. Somchai Osuwan)

..... (Prof. Daniel E. Resasco)

..... (Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

..... (Assoc. Prof. Boonyarach Kittiyanan)

..... (Dr. Siriporn Jongpatiwut)

ABSTRACT

4671023063: Petrochemical Technology Program
Thatree Saributr: Kinetic Study of Gas-Phase Tetralin Hydrogenation on Ni/Al_2O_3 Catalyst
Thesis Advisors: Prof. Somchai Osuwan, Prof. Daniel E. Resasco, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Siriporn Jongpatiwut
47 pp. ISBN 974-993-705-8
Keywords: Hydrogenaion/ Kinetic/ Aromatics/ Tetralin/ Nickel

Hydrogenation of aromatics compounds present in diesel fuel is gaining more interest due to the more stringent environmental legislations at present and future. The reduction of such compounds could result in increasing the Cetane number, thus improving the fuel quality. There have been a number of research works dealing with the liquid-phase kinetic studies of aromatics such as naphthalene, tetralin, and toluene. However, little has been reported on the gas-phase kinetics, which are needed for the design and optimization of conventional hydrogenation reactors operating under gas-phase conditions. In this work tetralin, used as a representative monoaromatic compound, was reacted with hydrogen in the temperature range of 255-300 °C at a pressure of 300 psi over Ni/Al_2O_3 catalyst prepared by the impregnation method in a packed bed reactor to investigate its kinetic behavior. Based on a Langmuir-Hinshelwood mechanism, the experimental results were empirically scrutinized in which three simultaneous reactions were considered: (i) hydrogenation of tetralin to *cis*-decalin, (ii) hydrogenation of tetralin to *trans*-decalin, and (iii) reversible isomerization of *cis*- to *trans*-decalin. The tetralin conversion decreased with increasing temperature. Typical kinetic parameters, such as reaction order, activation energy, were determined to obtain rate expressions.

บทคัดย่อ

ธาตรี สารีบุตร : การศึกษาจลนศาสตร์ของการไฮโดรจิเนชันของเททราลินในสภาวะก๊าซโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลบนอลูมินา (Kinetic Study of Gas-Phase Tetralin Hydrogenation on Ni/Al_2O_3 Catalyst) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร.สมชาย โอสุวรรณ Prof. Daniel E. Resasco ร.ศ.ดร.ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ดร.ศิริพร จงผาติวุฒิ 47 หน้า ISBN 974-993-705-8

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสารประกอบอะโรมาติกในเชื้อเพลิงดีเซลเป็นที่ได้รับความสนใจอย่างมากขึ้นเนื่องจากความเข้มงวดที่เพิ่มขึ้นด้านกฎหมายสิ่งแวดล้อมทั้งปัจจุบันและในอนาคต การลดสารประกอบอะโรมาติกในดีเซลช่วยให้ค่าซีเทนซึ่งแสดงถึงคุณภาพของดีเซลเพิ่มขึ้น ได้มีการศึกษาจลนศาสตร์ในสภาวะของเหลวของสารประกอบอะโรมาติก เช่น แนพทาลีน เททราลิน และโทลูอีนค่อนข้างมาก แต่การศึกษาจลนศาสตร์ในสภาวะก๊าซซึ่งนำไปใช้สำหรับการออกแบบและการหาสภาวะที่เหมาะสมของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการไฮโดรจิเนชันในสภาวะก๊าซมีน้อยมากเมื่อเทียบกับสภาวะของเหลว ในงานนี้ได้ทำการศึกษาจลนศาสตร์ในสภาวะก๊าซซึ่งใช้เททราลินเป็นตัวแทนของสารประกอบโมโนอะโรมาติกทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 255-300 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอลูมินาที่เตรียมโดยวิธีการการฝังตัวแบบเปียกในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเททราลินจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพร้อมกันสามปฏิกิริยา คือ 1) การไฮโดรจิเนชันของเททราลินเป็นซิสเดคคาลิน 2) การไฮโดรจิเนชันของเททราลินเป็นทรานเดคคาลิน และ 3) การไอโซเมอร์ไรซ์เซชันแบบผันกลับได้ของซิสเดคคาลินเป็นทรานเดคคาลิน จากการทดลองพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของการไฮโดรจิเนชัน เช่นลำดับของปฏิกิริยา พลังงานกระตุ้น ถูกกำหนดรวมในแบบจำลองทางจลนศาสตร์นี้

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my sincere appreciation to Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon for his support, patience, kindness and infinite supervisions.

I would like to thank Prof. Somchai Osuwan, who makes me have a good attitude in thesis work.

I would like to express special thank to Dr.Siriporn Jongpatiwut and Prof. Daniel E. Resasco for their valuable comments and suggestions.

I would like to thank Ms.Siraprapa Dokjumpa for her friendly helps, suggestions, and encouragement.

I would like to extend special thanks to all my friends and all PPC staff for creative suggestions and encouragement.

Finally, I am deeply indebted to my family for their forever love, understanding, encouragement and support me all the time.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		viii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERARURE REVIEW**	3
	2.1 Overview of Diesel Fuel	3
	2.2 Hydrogenation of Aromatics Compounds	4
	2.3 Steps in a Catalytic Reaction	5
	2.4 Adsorption	6
	2.5 Kinetic Models	7
	2.5.1 Langmuir-Hinshelwood Model	7
	2.5.2 Rideal Model	8
III	**EXPERIMENTAL**	11
	3.1 Materials	11
	3.2 Experimental	11
	3.2.1 Catalyst Preparation	11
	3.2.2 Catalyst Characterization	11
	3.2.3 Hydrogenation Procedure	12
	3.2.4 Fitting of the Model	12

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	13
	4.1 Determination of Conditions for Measurement of Intrinsic Rate Constants	13
	4.1.1 Study of a Limitation in External Transfer	13
	4.1.2 Study of a Limitation in Internal Transfer	13
	4.2 Hydrogenation Result	15
	4.2.1 *Trans*- to *Cis*- Decalin Ratio	15
	4.2.2 Effect of Temperature	16
	4.3 Kinetic Models	17
	4.3.1 Parameter Estimation	18
	4.3.2 Kinetic Parameters	19
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	31
	REFERENCES	32
	APPENDICES	35
	Appendix A Predicted Mole Fraction	35
	Appendix B Experimental Mole Fraction	43
	Appendix C Calculation of Product Distribution	45
	CURRICULUM VITAE	47

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Kinetic parameters	20
4.2	Rate constants	22
4.3	Heat and entropy change of adsorption	23

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	The sequential reactions of naphthalene hydrogenation	1
2.1	Steps in a heterogeneous catalyst reaction	6
4.1	Test for the external transfer resistance at 300 psig and 300°C by varying liquid flowrate	14
4.2	Test for the internal transfer resistance at 300 psig and 300°C by varying particle sizes	14
4.3	*Trans-/cis*-decalin ratios in the product of tetralin hydrogenation as a function of tetralin conversion at different temperatures	16
4.4	The tetralin conversion as the function of temperatures at different W/F ratios	17
4.5	Product distributions for hydrogenation of tetralin at 255 °C	20
4.6	Product distributions for hydrogenation of tetralin at 270 °C	21
4.7	Product distributions for hydrogenation of tetralin at 285 °C	21
4.8	Product distributions for hydrogenation of tetralin at 300 °C	22
4.9	Arrhenius plot for the rate constants	23
4.10	Variation with temperature of equilibrium adsorption constants	24
4.11	Predicted coverage for tetralin (TL), *cis*-decalin (CD) and *trans*-decalin (TD) as a function of space time at 300 °C	25
4.12	Predicted coverage for tetralin (TL), *cis*-decalin (CD) and *trans*-decalin (TD) as a function of space time at 285 °C	25
4.13	Predicted coverage for tetralin (TL), *cis*-decalin (CD) and *trans*-decalin (TD) as a function of space time at 270 °C	26
4.14	Predicted coverage for tetralin (TL), *cis*-decalin (CD) and *trans*-decalin (TD) as a function of space time at 255 °C	26

FIGURE **PAGE**

4.15	Rates of the individual reactions as a function of space times at 300 °C	27
4.16	Rates of the individual reactions as a function of space times at 285 °C	27
4.17	Rates of the individual reactions as a function of space times at 270 °C	28
4.18	Rates of the individual reactions as a function of space times at 255 °C	28
4.19	Rates of tetralin hydrogenation to *cis*-decalin at different temperatures	30
4.20	Rates of tetralin hydrogenation to *trans*-decalin at different temperatures	30