SELECTIVITY OF RING-CONTRACTION PRODUCTS IN THE HYDROISOMERIZATION OF METHYLCYCLOHEXANE

Mr. Teerawit Prasomsri

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
2007

Thesis Title:	Selectivity of Ring-Contraction Products in the Hydroisomerization of Methylcyclohexane
By:	Mr. Teerawit Prasomsri
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Prof. Daniel E. Resasco
	Dr. Siriporn Jongpatiwut
	Prof. Somchai Osuwan

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:

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

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

.....
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

.....
(Prof. Somchai Osuwan)

.....
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

.....
(Dr. Thammanoon Sreethawong)

ABSTRACT

4873018063: Petroleum Technology Program
Teerawit Prasomsri: Selectivity of Ring-Contraction Products in the Hydroisomerization of Methylcyclohexane.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Daniel E. Resasco, Dr. Siriporn Jongpatiwut, and Prof. Somchai Osuwan.
69 pp.
Keywords: Methylcyclohexane/ Hydroisomerization/ Ring-contraction isomers/ Acid strength/ Shape selectivity/ Pt/ FAU/ MFI/ BEA/ Tungstated zirconia

The hydroisomerization of methylcyclohexane (MCH) was conducted at the temperature 533 K in the presence of hydrogen at a total pressure of 2 MPa, and H_2/MCH molar ratio of 40. Zeolitic (FAU, MFI, and BEA) and non-zeolitic (tungstated zirconia) solid acids were used as the catalysts and the supports. Bare and Pt-supported (1 wt%) catalysts were used to study the effect of the hydride transfer rate to the product selectivity. Observed products under these conditions are mainly the MCH ring-contraction (RC) isomers consisting of 1,1-dimethylcyclopentane, *cis*-1,3-dimethylcyclopentane, *trans*-1,3-dimethylcyclopentanes, *trans*-1,2-dimethyl-cyclopentane, and ethylcyclopentane. Acid strength played an essential role to the different carbenium ion intermediate formations resulting in different RC isomers. Besides the acid strength, the shape selectivity of the catalysts was important to the RC product distribution. Interestingly, effect of hydride transfer rate influenced to the selectivity of RC isomers over all kinds of zeolites, but tungstated zirconia. Moreover, two different Si/Al ratios (2.5 and 30) of FAU zeolites with and without loaded platinum revealed the insignificant difference in selectivity.

บทคัดย่อ

ธีรวิทย์ ประสมศรี : การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีวงแหวนขนาดเล็กลงในปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอร์ไรเซชันของเมททิลไซโคลเฮกเซน (Selectivity of Ring-Contraction Products in the Hydroisomerization of Methylcyclohexane) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ ศ.ดร. แดเนียล อี รีซัสโก ดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ และ ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ 69 หน้า

ปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอร์ไรเซชันของเมททิลไซโคลเฮกเซนถูกศึกษาภายใต้สภาวะการทดลองที่อุณหภูมิ 533 เคลวิน ในบรรยากาศไฮโดรเจน 2 เมกกะปาสคาล และอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อเมททิลไซโคลเฮกเซนเท่ากับ 40 ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ (FAU MFI และ BEA) และเซอโครเนียที่เติมทังสะเตน (tungstated zirconia) สำหรับผลของอัตราการส่งถ่ายไฮดรายที่มีต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์นั้น ได้ถูกศึกษาบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมและไม่เติมแพลททินัม โดยผลิตภัณฑ์ที่พบได้แก่ 1,1-ไดเมททิลไซโคลเพนเทน ซิส-1,3-ไดเมททิลไซโคลเพนเทน ทราน-1,3-ไดเมททิลไซโคลเพนเทน ทราน-1,2-ไดเมททิลไซโคลเพนเทน และ เอททิลไซโคลเพนเทน ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ตัวกลางซึ่งจะมีผลต่อผลิตภัณฑ์สุดท้ายแต่ละตัว นอกจากความเป็นกรด ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสำคัญอย่างมากต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ส่วนผลของอัตราการส่งถ่ายไฮดรายนั้นมีต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นซีโอไลท์ แต่ยกเว้นเซอโครเนียที่เติมทังสะเตน นอกจากนี้ สองอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา (2.5 และ 30) ของซีโอไลท์ FAU ทั้งที่มีและไม่มีแพลททินัมแสดงความแตกต่างต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์น้อยมาก

ACKNOWLEDGEMENTS

While my name appears on the cover of this thesis, it was by no means an individual effort. During the past one year, I hold a deep gratitude to many people who have contributed to this research work and my success.

I would like to offer my sincere gratitude and appreciation to Prof. Daniel E. Resasco, George Lynn Cross Professor at the School of Chemical, Biological and Materials Engineering, The University of Oklahoma; and Dr. Walter E. Alvarez, a research engineer at ConocoPhillips Company for giving me the opportunity to do research work in fuel technology. I am grateful for their endless support, guidance and patience during my work. I am also deeply indebted to my advisors: Dr. Siriporn Jongpatiwut, who gave me a great opportunity to carry out the research work at OU and was always available to discuss the experimental results and problems; Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Prof. Somchai Osuwan for their time and suggestions. I have been very fortunate to have them as my advisors. In addition, I would like to acknowledge Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo and Dr. Thammanoon Sreethawong for serving on my thesis committee.

I would like to express my thanks to all friends in both fuel and carbon nanotube groups at the University of Oklahoma (Steven, Phuong, Malee, Sergio, Giulio, Federico, etc.), and at PPC (Surapas, Siraprapha, Tanate, and Supak) for their friendship, valuable suggestions and made me feel like "I have never walked alone".

Of course, many other faculty and staff at the University of Oklahoma have greatly assisted in the development of this work. I want to thank Alan Miles for his expertise in equipment building. I want to thank Terri, Sherry and Donna for their helps during my stay at OU as well as other staff whose names are not shown here.

I wish to thank everyone in family: my parents, Phaitoon and Wimonrat; my brother, Nuttawut; and my grandparents for their much-needed love, support, friendship and kept me going through the tough time. I would like to dedicate this accomplishment to all of them, without whom I would not had made it this far.

Finally, I am grateful for scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**