ไฮโดร-ไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮปเทนด้วย
ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

นาย มานะ อมรกิจบำรุง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2536

ISBN 974-582-466-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019251 i17869120

HYDRO-ISOMERIZATION OF N-HEPTANE USING VARIOUS ZEOLITIC CATALYSTS

Mr. Mana Amornkitbamrung

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-582-466-6

Thesis Title Hydro-Isomerization of n-Heptane Using Various Zeolitic Catalysts

By Mr. Mana Amornkitbamrung

Department Chemical Engineering

Thesis Advisor Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon

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

.....Thavorn Vajrabhaya..... Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Piyasan Praserthdam..... Chairman

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.....Wiwut Tanthapanichakoon..... Thesis Advisor

(Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

.....K. Sukanjnajtee..... Member

(Associate Professor Kroekchai Sukanjnajtee, Ph.D.)

.....Sasithorn Boon-Long..... Member

(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long, Dr.3ē cycle)

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

มานะ อมรกิจบำรุง : ไฮโดร-ไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮปเทนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดต่างๆ (HYDRO-ISOMERIZATION OF N-HEPTANE USING VARIOUS ZEOLITIC CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล, 105 หน้า. ISBN 974-582-466-6

งานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วนด้วยกันคือ ส่วนแรกเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 6 ตัวอย่าง โดยให้มีปริมาณโลหะแพลทินัมหรือแพลเลเดียมคงที่เท่ากับ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีแกนพยุงเป็นซีโอไลต์ 3 ชนิด คือ HM, HY และ USY จากนั้นทำการคัดเลือกหาตัวที่เหมาะสมที่สุด สำหรับปฏิกิริยาไฮโดร-ไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮปเทนในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบท่อบรรจุเบดนิ่งชนิดไหลผ่านลงที่สามารถทนความดันสูง เงื่อนไขที่ใช้คัดเลือกคือ อุณหภูมิ 200-400 ^{o}ซ ความดัน 5 และ 20 บาร์ อัตราส่วนเชิงโมลของไฮโดรเจนต่อนอร์มัลเฮปเทนเท่ากับ 10 และความเร็วเชิงสเปซเท่ากับ 5.5 ปริมาตรต่อปริมาตร ชั่วโมง $^{-1}$ (หน่วยของความเร็วเชิงสเปซในที่นี้คือ อัตราการไหลเชิงปริมาตรในรูปของเหลวที่ไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา) จากการทดสอบพบว่า ในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น 6 ตัวอย่าง ตัวที่เหมาะสมที่สุดคือ 0.5 wt% Pt/USY

ส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาผลกระทบของ อุณหภูมิ ความดัน และความเร็วเชิงสเปซ ที่มีต่อปฏิกิริยาไฮโดร-ไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮปเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่คัดเลือกไว้แล้ว คือ 0.5 wt% Pt/USY ค่าของอุณหภูมิ ความดัน และความเร็วเชิงสเปซที่แปรเปลี่ยนในการศึกษานี้จะอยู่ในช่วง 240-320^{o}ซ, ช่วง 5-30 บาร์และช่วง 2.7-30 ชั่วโมง$^{-1}$ ตามลำดับ

จากการทดลองพบว่า ความดันที่เหมาะสมในแง่รวมคือ 5 บาร์ ส่วนเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตไอโซ-เฮปเทน จะแปรเปลี่ยนไปตามเกณฑ์ที่ใช้เป็นเครื่องตัดสิน กล่าวคือ ถ้ามุ่งสนใจที่ค่าการเลือกเกิดเป็นไอโซเฮปเทนสูงสุด (การสูญเสียของสารทำปฏิกิริยาน้อยที่สุด) ควรเดินเครื่องที่อุณหภูมิ 260^{o}ซ ความดัน 5 บาร์ โดยใช้ความเร็วเชิงสเปซเท่ากับ 5.5 ชั่วโมง$^{-1}$ แต่ถ้ามุ่งสนใจที่กำลังการผลิตไอโซเฮปเทนสูงสุด ควรเดินเครื่องที่อุณหภูมิ 300^{o}ซ ความดัน 5 บาร์ โดยใช้ความเร็วเชิงสเปซเท่ากับ 30 ชั่วโมง$^{-1}$ ผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิที่พบคือ เฮปเทนโซ่กิ่งเดี่ยว ส่วนไอโซเมอร์ชนิดหลายโซ่กิ่งและผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวบางชนิดจะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาต่อเนื่อง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต มานะ อมรกิจบำรุง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

C116440: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD : HYDRO-ISOMERIZATION/N-HEPTANE/ZEOLITE CATALYSTS
MANA AMORNKITBAMRUNG: HYDRO-ISOMERIZATION OF N-HEPTANE USING VARIOUS ZEOLITIC CATALYSTS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. WIWUT TANTHAPANICHAKOON, Ph.D. 105 pp. ISBN 974-582-466-6

The present study was divided into two stages. In the first stage, six modified zeolite catalyst samples containing 0.5 wt% of either platinum or palladium were prepared (Pt/HM, Pd/HM, Pt/HY, Pd/HY, Pt/USY and Pd/USY) and then tested to screen for the most suitable one for hydroisomerization of n-heptane in a fixed bed, down-flow and high pressure tubular reactor system. The experimental conditions used to screen these catalysts were : temperature 200-400°C, pressure 5 and 20 bars, molar ratio of H_2/n-heptane = 10, and a liquid hourly space velocity of 5.5 v/v h^{-1} (the dimension of LHSV is volumetric flow rate of liquid through the reactor per unit volume of the catalyst). The experimental results revealed that the 0.5 wt% platinum impregnated ultrastable Y zeolite was the most active among the 6 catalysts prepared.

In the second stage, the effects of temperature, pressure, and space velocity on the hydroisomerization of n-heptane using the selected 0.5 wt% Pt/USY catalyst were studied. To study the effects of these variables the temperature was varied within the range of 240-320°C while the pressure and the space velocity was varied within the range of 5-30 bars and 2.7-30 h^{-1}, respectively.

The experimental results revealed that the overall optimum pressure was 5 bars but the other optimum conditions for iso-heptane production varied with the selection of the criterion used. That is, if the criterion is to be the highest iso-heptane selectivity(minimum reactant loss)the hydroconversion of n-heptane should be carried out at 260°C, P = 5 bars and LHSV = 5.5 h^{-1}, but if it is to be maximum iso-heptane production, the hydroconversion should be operated at 300°C, P=5 bars and LHSV=30 h^{-1}. The observed primary products were monobranched C_7 isomers. Some multibranched isomers and cracked products were formed by consecutive reactions.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา...วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต...มนะ: อมรศักดิ์กุล.....

สาขาวิชา...วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา...วิวัฒน์ อัมพะพันธุ์ชาติ.....

ปีการศึกษา...2535..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincere thanks to my advisor, Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon. He has given me encouragement to continue during hard times, and lent me strong support when things looked impossible to attain. Through his guidance, I have gained not only valuable knowledge from this work but also widened perspective in its practical applications.

I respectfully thank Professor Piyasan Praserthdam, Associate Professor Kroekchai Sukanjnajtee and Assistant Professor Sasithorn Boon-Long for their stimulating comments and participation in the thesis committee.

Asahi Glass Foundation has provided valuable financial support to this work. TOSOH Corp.,Japan has provided all the synthetic zeolites. The excellent facilities and financial support of the Graduate School, Chulalongkorn University, are greatly appreciated.

Last, but far from least, the love, patience and encouragement of my mother were indispensable.

พลนุเคราะห์ สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xi
CHAPTER	
1 INTRODUCTION	1
1.1 Introduction	1
1.2 Objectives	2
1.3 Scope of Work	3
2 REVIEW OF CATALYTIC ISOMERIZATION	4
2.1 Isomerization of C_4 and C_5/C_6 Paraffins	6
2.2 Equilibrium Limitations	7
2.3 Feed Composition	9
2.4 Postulated Reaction Mechanism	10
2.5 Catalysts	12
2.6 Licensed Isomerization Processes	13
3 LITERATURE SURVEY	15
4 EXPERIMENTAL EQUIPMENT AND PROCEDURE	31

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

4.1 Design and Construction of the High-Pressure Laboratory Unit..... 31
4.2 Leak Test of the Reactor Set..... 33
4.3 Reconstruction of Electric Furnace and Measurement of its Axial Temperature Distribution..... 35
4.4 Preparation of Catalysts..... 37
4.5 Catalyst Loading..... 40
4.6 Reactants..... 40
4.7 Analytical Method..... 40
4.8 Experimental Procedure..... 41
5 EXPERIMENTAL SCREENING OF MODIFIED ZEOLITE TYPE CATALYSTS..... 43
5.1 Results and Discussion..... 43
5.1.1 Effect of Reaction Temperature..... 43
5.1.2 Effect of Reaction Pressure..... 51
5.2 Conclusions..... 51
6 EXPERIMENTAL RESULTS AND DICUSSION ON THE SELECTED 0.5 wt% Pt/USY CATALYST..... 53
6.1 Effect of Reaction Temperature..... 53
6.2 Effect of Reaction Pressure..... 67
6.3 Effect of Liquid Hourly Space Velocity..... 70
6.4 The Pathway of the Reaction..... 79

Page

7 CONCLUSIONS AND FUTURE SUGGESTIONS..... 86

7.1 Conclusions..... 86

7.2 Future Suggestions..... 88

REFERENCES..... 89

APPENDICES..... 95

A. Details of Some Experimental Results..... 96

B. Example of Calculation..... 101

VITA..... 105

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table		Page
2-1	Octane Numbers of Paraffinic Hydrocarbons	5
2-2	List of Isomerization Processes Available for License	14
4-1	Composition of Zeolites Studied	39
6-1	Effect of Temperature on the Total Conversion of n-Heptane	54
6-2	Effect of Temperature on iso-Heptane Selectivity	57
6-3	Effect of Temperature on the STY of iso-Heptane	65
6-4	Effect of Space Velocity on Total Conversion of n-Heptane	71
6-5	Effect of Space Velocity on iso-Heptane Selectivity	74
6-6	Effect of Space Velocity on the STY of iso-Heptane	80

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure		Page
2-1	Paraffin Equilibrium Plot	8
2-2	C_6 Fraction Equilibrium Plot	8
2-3	Research Clear Octane Number of Equilibrium Mixtures	9
2-4	Transport Pattern of Reactants in n-Heptane Isomerization Catalyzed by A Mechanical Mixture of Particles, each Containing only One Catalytic Function	11
4-1	Flow Diagram of the High-Pressure Through-Flow Reaction Unit	32
4-2	The Observed Axial Temperature Distribution	36
5-1	n-Heptane Conversion vs. Temperature at P = 5 and 20 bars for 0.5 wt% Pt/USY and 0.5 wt% Pt/HM Catalysts	44
5-2	Product Distribution vs. Temperature at P = 5 bars for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst	45
5-3	Product Distribution vs. Temperature at P = 20 bars for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst	46
5-4	Product Distribution vs. Temperature at P = 5 bars for 0.5 wt% Pt/HM Catalyst	47
5-5	Product Distribution vs. Temperature at P = 20 bars for 0.5 wt% Pt/HM Catalyst	48

Figure Page

5-6 iso-C_7 Selectivity vs. Temperature at P = 5 and 20 bars for 0.5 wt% Pt/USY and 0.5 wt% Pt/HM Catalysts..... 50

6-1 n-Heptane Conversion vs. Temperature at P = 5, 10, 20 and 30 bars; LHSV = 5.5 h^{-1} for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 55

6-2 iso-C_7 Selectivity vs. Temperature at P = 5, 10, 20 and 30 bars; LHSV = 5.5 h^{-1} for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 58

6-3 Product Distribution vs. Temperature at P = 5 bars; LHSV = 5.5 h^{-1} for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 59

6-4 Product Distribution vs. Temperature at P = 10 bars; LHSV = 5.5 h^{-1} for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 60

6-5 Product Distribution vs. Temperature at P = 20 bars; LHSV = 5.5 h^{-1} for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 61

6-6 Product Distribution vs. Temperature at P = 30 bars; LHSV = 5.5 h^{-1} for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 62

6-7 Effect of Reaction Temperature on C_7 Isomers/Cracking Ratio for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 63

Figure Page

6-8 STY of i-C_7H_{16} vs. Temperature at P = 5, 10, 20 and 30 bars; LHSV = 5.5 h^{-1} for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 66

6-9 Effect of Reaction Pressure on C_7 Isomers/Cracking Ratio for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 68

6-10 n-Heptane Conversion vs. Temperature at LHSV = 2.7, 5.5, 15 and 30 h^{-1}; P = 5 bars for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 72

6-11 iso-C_7 Selectivity vs. Temperature at LHSV = 2.7, 5.5, 15 and 30 h^{-1}; P = 5 bars for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 75

6-12 Product Distribution vs. Temperature at P = 5 bars; LHSV = 2.7 h^{-1} for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 76

6-13 Product Distribution vs. Temperature at P = 5 bars; LHSV = 15 h^{-1} for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 77

6-14 Product Distribution vs. Temperature at P = 5 bars; LHSV = 30 h^{-1} for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 78

6-15 STY of i-C_7H_{16} vs. Temperature at LHSV = 2.7, 5.5, 15 and 30 h^{-1}; P = 5 bars for 0.5 wt% Pt/USY Catalyst..... 81