

การพัฒนาแบบจำลองและการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง
ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-เรเนียม



นางสาว อุษณีย์ วกักดีเพชร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-207-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

116724902

MODELLING AND SIMULATION OF CATALYTIC REFORMING PROCESS
WITH PLATINUM-RHENIUM CATALYST

Miss Aussanee Wapakpetch

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University


1995

ISBN 974-632-207-9


Copyright of Graduate School, Chulalongkorn University


Thesis Title MODELLING AND SIMULATION OF CATALYTIC
REFORMING PROCESS WITH PLATINUM-
RHENIUM CATALYST
By Miss Aussanee Wapaketch
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Assoc. Prof.Sutham Vanichseni, Ph.D.

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


..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D)

Thesis Commitee


..... Chairman
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing)


..... Thesis Advisor
(Associate Professor Sutham Vanichseni, Ph.D)


..... Member
(Dr. Veerapot Lueprasitsakul, Ph.D)

พิมพ์ที่ศูนย์วิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีปิโตรเลียม สถาบันปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย

อุษณีย์ วรกิจัฒเพชร์ : การพัฒนาแบบจำลองและการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิ่งที่ใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-เรเนียม (MODELLING AND SIMULATION OF CATALYTIC
REFORMING PROCESS WITH PLATINUM-RHENIUM CATALYST) อ.ที่ปรึกษา
รศ.ดร.สุธรรม วาณิชเสณี, 129 หน้า. ISBN 974-632-207-9

แบบจำลองของกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง โดยใช้แพลทินัม-เรเนียมบนอลูมินาเป็นคะตาลิสต์ได้
ถูกพัฒนาขึ้นในระบบปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ภายใต้สภาวะ Isothermal โดยมีสายป้อนเข้าเป็นไฮโดร-
คาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 6 ตัวหรือคาร์บอน 7 ตัวหรือสารผสมของไฮโดรคาร์บอนทั้งสองชนิด
แบบจำลองใหม่ได้ตั้งสมมุติฐานที่ว่าปฏิกิริยาของคาร์บอน 6 ตัว และคาร์บอน 7 ตัว ไม่ขึ้นแก่กัน
และแบบจำลองใหม่ได้มาจากการพิจารณาแบบจำลองที่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน พบว่าแบบ
จำลองที่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ Marin (สำหรับคาร์บอน 6 ตัว) และ Van Trimfont (สำหรับ
คาร์บอน 7 ตัว) ซึ่งมีสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ Hougen-Watson เป็นแบบจำลองที่สอดคล้อง
กับผลการทดลองมากที่สุด แบบจำลองที่พัฒนาขึ้นจะสามารถที่จะพัฒนาไปใช้กับสภาวะปฏิบัติการอื่นได้ โดย
การหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาจากการทดลอง

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกหาร่วม

C316543 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: CATALYTIC REFORMING, KINETIC MODELLING/PLATINUM-RHENIUM CATALYST.

AUSSANEE WAPAKPETCH : MODELLING AND SIMULATION OF CATALYTIC REFORMING PROCESS WITH PLATINUM-RHENIUM CATALYST. THESIS
ADVISOR : ASSO.PROF.SUTHUM VANICHSENI, Ph.D. 129 pp. ISBN 974-632-207-9

The modelling of a catalytic reforming process was carried out for a system of a fix-bed reactor with a commercial Platinum-Rhenium on alumina catalyst under isothermal condition. The feedstock is limited to C6 or C7 hydrocarbons or their mixture. The new models are based on the assumption that the reactions of C6 and C7 are independent and are formed by the models on the different mechanisms. The results from the model that uses Marin's mechanism (for C6) and Van Trimfont (for C7) which based on Hougen-Watson rate equation are the best fit with the experimental results. The new model can be extended to other operating condition by determining the rate constants from experiments.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา..... 2537.....

ลายมือชื่อนิติ..... สุธงษ์ วัฒนศัพท์.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... สุธงษ์ วัฒนศัพท์.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... -.....

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis is completed by obtaining a grateful help from many people. First of all, I would like to express my thanks to Associate Professor Dr. Sutham Vanichseni, thesis advisor, who contributed his invaluable advises and comments on research method and problem solving throughout this study.

Special thanks are given to thesis committee, Professor Dr. Piyasarn Praserttham, Chairman, Dr. Veerapot Lueprasitsakul and to Dr. Jesada Chinrungrueng for kindly useful comments on this thesis. Thanks also go to my colleagues and friends who helped me in many works.

Finally, I would like to dedicate this thesis to my parent, for their continuous support for my education and strong encouragement.

Aussanee Wapaketch



CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTER	
1. INTRODUCTION.	1
The Objective of This Study.....	3
The Scope of This Study.....	3
2. REVIEWS OF CATALYTIC REFORMING.....	5
Catalytic Reforming for Aromatics.....	5
Feedstocks for Reforming.....	7
Products from Reforming.....	8
Theory of Reforming Reactions.....	8
1. Reforming Reactions.....	8
2. Reaction Rate.....	12
3. Rate Equations.....	14
4. Catalyst.....	15
4.1 Development of Reforming Catalyst.....	16
4.2 Multifunctional Catalyst.....	17
4.3 Catalyst Poisons.....	19
4.4 Catalyst Regeneration.....	21

	Page
3. REVIEW OF MODELLING OF REFORMING PROCESSES.....	23
MOBIL's Study.....	23
1. Assumptions.....	24
2. Reactor Model.....	26
3. Experiment and Parameter Estimation.....	29
Marin and Froment's Study.....	32
1. Assumptions.....	32
2. Experiment.....	33
3. Reactor Model.....	33
Jothimurugesan et al.'s Study.....	43
1. Assumptions.....	43
2. Experiment.....	43
3. Reactor Model.....	44
Van Trimfont et al.'s Study.....	47
1. Assumptions.....	47
2. Experiment.....	48
3. Reactor Model.....	48
Summary of Existing Modelling.....	50
4. MODELLING AND MODEL DISCRIMINATION.....	53
Assumptions.....	53
Reactor Model.....	56
Model Development.....	60
Comparison of Model Fitting.....	69

CONTENTS (Continued)

	Page
5. RESULTS AND DISCUSSION.....	71
Comparison of Simulation and Experimental Results.....	72
6. CONCLUSIONS.....	85
REFERENCES.....	86
APPENDICES.....	90
VITA.....	129

LIST OF TABLES

		Page
Table 3-1	Reforming Model-Kinetic Lumps.....	24
Table 3-2	Reaction rate equations, parameter estimates.....	42
Table 3-3	Possible Isothermal Rate Equations for the Reaction.....	45
Table 3-4	Models Remaining after Isothermal Regression for the reaction.....	46
Table 3-5	Reaction Rate Equations, Parameter Estimates for The Reforming of C ₇ Hydrocarbon on PtRe/Al ₂ O ₃	49
Table 4-1	Arrhenius Constants , Activation Energies and Adsorption Constants for C ₆ Hydrocarbons(model 1 and 2)	65
Table 4-2	Arrhenius Constants , Activation Energies and Adsorption Constants for C ₇ Hydrocarbons(model 1)	66
Table 4-3	Arrhenius Constants , Activation Energies and Adsorption Constants for C ₇ Hydrocarbons(model 2)	67
Table 4-4	Arrhenius Constants , Activation Energies and Adsorption Constants for C ₆ Hydrocarbons(model 3)	68

LIST OF TABLES (Continued)

Table 4-5	Arrhenius Constants , Activation Energies and Adsorption Constants for C ₇ Hydrocarbons(model 3)	68
Table 4-6	Comparison of Model Fitting.....	69
Table A-1	Physical properties constant (Reid et al.(1987)).....	91
Table A-2	Heat capacity, $C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ (Reid et al.(1987), J/g-mole).....	92
Table A-3	Gibbs free energy of formation of gas (Yaws and Chiang, (1988)), $\Delta G_f = A + BT + CT^2,$ kJ/g-mole), by T in kelvins.....	93
Table B-1	Groups in kinetic equation for reactions on solid catalyst(Yang and Hougen (1950))..	94
Table E-1	Input Data used in The Simulation.....	99
Table E-2	Input Data used in The Simulation of Case 20.....	100
Table E-3	Input Data used in The Simulation of Case 21.....	101

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 1-1	Petrochemical Products & Petrochemical Complex.....	4
Figure 2-1	Refinery with Motor Fuel and BTX Catalytic Reforming.....	6
Figure 2-2	Reactions of a Multifunction Reforming Catalyst (Mills et al. (1953)).....	18
Figure 3-1	Reforming Lump Reaction Network (N, cyclopentane and cyclohexane naphthenes ; P, paraffins ; A, aromatics; C ₅ - pentane and lighter hydrocarbon).....	26
Figure 3-2	Effect of feedstock type on aromatic selectivity.....	31
Figure 3-3	Effect of temperature on C ₈₊ aromatic selectivity at 20 bar.....	31
Figure 3-4	Reaction Network of C ₆ Hydrocarbon.....	33
Figure 3-5	Tubular reactor.....	36
Figure 3-6	Conversion at 460 °C, 16 bar and n-hexane feed.....	41
Figure 3-7	Lumped Reaction Network for The Reforming of C ₇ Hydrocarbon.....	47

LIST OF FIGURES (Continued)

	Page
Figure 3-8 Experimental versus calculated conversions over the range of experimental conditions.....	50
Figure 3-9 Comparison of Each Model in Its Operation Condition(A, MOBIL's; B, Marin's; C, Jothimurugesan's; D, Van Trimfont's).....	50
Figure 3-10 Comparison of Each Model which using The Different Feedstock.....	51
Figure 4-1 The Reaction Network of The Model 1 and 2..	54
Figure 4-2 The Reaction Network of The Model 3.....	55
Figure 5-1 Conversion at 500 °C, 1 bar, H ₂ /hydrocarbon ratio = 11, and n-Hexane feed. Computed:line. Experimental(Shum et al.(1985) :points.....	73
Figure 5-2 Conversion at 505 °C, 5 bar, H ₂ /hydrocarbon ratio = 4, and n-hexane feed. Computed:line. Experimental(Parera et al.(1986) :points.....	74
Figure 5-3 Conversion at 505 °C, 15 bar, H ₂ /hydrocarbon ratio = 4, and n-Hexane feed. Computed:line.	

LIST OF FIGURES (Continued)

	Page
Experimental (Parera et al. (1986)) :points.....	75
Figure 5-4 Conversion at 480 °C, 10 bar, H ₂ /hydrocarbon ratio = 10, and n-Heptane feed. Computed:line. Experimental (Bickle et al. (1986)) :points.....	76
Figure 5-5 Conversion at 490 °C, 10.5 bar, H ₂ /hydrocarbon ratio = 20, and n-Heptane feed. Computed:line. Experimental (Van Trimfont et al. (1986)):points.....	77
Figure 5-6 Conversion at 500 °C, 1 bar, H ₂ /hydrocarbon ratio = 8, and n-Heptane feed. Computed:line. Experimental (Shum et al. (1985)) :points.....	78
Figure 5-7 Dehydrogenation of methylcyclohexane at 1 bar, H ₂ /hydrocarbon ratio = 5. Effect of temperature on yield of toluene. Computed:line. Experimental (Jothimurugesan et al. (1985)):points.....	79

LIST OF FIGURES (Continued)

	Page
Figure 5-8 Dehydrogenation of methylcyclohexane at 1 bar, H_2 /hydrocarbon ratio = 5, and MCH:Toluene (0.14:0.16) feed. Effect of temperature on yield of toluene. Computed:line. Experimental (Jothimurugesan et al.(1985)):points.....	80
Figure 5-9 Dehydrogenation of methylcyclohexane at 350 °C, 1 bar, H_2 /hydrocarbon ratio = 5, Effect of feed composition on yield of toluene. Computed:line. Experimental (Jothimurugesan et al. (1985)):points.....	81
Figure 5-10 Dehydrogenation of methylcyclohexane at 400 °C. Effect of pressure and H_2 /hydrocarbon ratio on yield of toluene. Computed:line. Experimental (Van Trimfont et al.(1986)):points.....	82
Figure 5-11 Comparison of conversion of aromatics between computed(line) and experimental points) ((Jovier et al.(1988)). Feed and operating condition are case 20.....	83

LIST OF FIGURES (Continued)

	Page
Figure 5-12 Comparison of conversion of aromatics between computed (line) and experimental (points) (Shantanu et al. (1988)). Feed and operating condition are case 21.....	84
Figure F-1 Regular simplexes of two and three independent parameters.....	104