

อะโรมาไทเซชันของของเหลวแก่ธรรมชาติโดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลทินัมได้ไปด้วยฟลูออไรด์

นางสาว พรสวรรค์ พรหมมาตย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-332-071-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

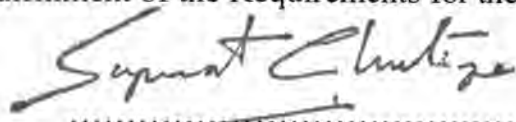
**AROMATIZATION OF NATURAL GAS LIQUID
USING FLUORIDE DOPED PLATINUM CATALYST**

Miss Pornsawan Prommart

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in
Department of Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1998
ISBN 974-332-071-7**

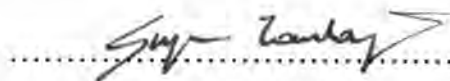
Thesis Title AROMATIZATION OF NATURAL GAS LIQUID
 USING FLUORIDE DOPED PLATINUM CATALYST
By Miss Pornsawan Prommart
Department Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.
Thesis Co-advisor Mrs. Ratanavalee In-ochanon

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



..... Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

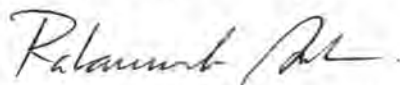
Thesis Committee



..... Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)



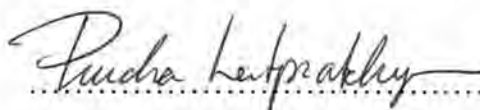
..... Thesis Advisor
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)



..... Thesis Co-advisor
(Mrs. Ratanavalee In-ochanon)



..... Member
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)



..... Member
(Assistant Professor Preecha Lertprachya, Ph.D.)

บรรณาธิการ : อ. โรมาไทเซชันของของเหลวแก๊สธรรมชาติโดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลทินัมได้ปด้วยฟลูออไรด์ (AROMATIZATION OF NATURAL GAS LIQUID USING FLUORIDE DOPED PLATINUM CATALYST) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. โสภณ เรืองสำราญ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : นางรัตนาวลี อินโชนานนท์ ; 109 หน้า. ISBN 974-332-071-7.

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการทำปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของของเหลวแก๊สธรรมชาติ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลทินัมได้ปด้วยฟลูออไรด์ การศึกษาทำที่อุณหภูมิช่วง 350-430 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนในช่วง 20-60 ปอนด์ต่อลูกบาศก์นิ้ว และทำการศึกษาดังผลของการแปรค่าความเข้มข้นขององค์ประกอบในตัวเร่งของปฏิกิริยา คือแพลทินัม และ ฟลูออไรด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาดังผลของตัวรองรับอะลูมินา เปรียบเทียบกับ โมเลกุลลาซีฟ

อะโรมาไทเซชันของของเหลวแก๊สธรรมชาติ เกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส และที่ความดันไฮโดรเจน 40 ปอนด์ต่อลูกบาศก์นิ้ว ความเข้มข้นที่เหมาะสมของแพลทินัม และฟลูออไรด์ คือร้อยละ 0.6 และ 0.5 โดยน้ำหนักตามลำดับ ตัวรองรับที่เหมาะสมสำหรับอะโรมาไทเซชันของของเหลวแก๊สธรรมชาติ คืออะลูมินาเมื่อเทียบกับโมเลกุลลาซีฟ กระบวนการที่ใช้สามารถผลิตอะโรมาติกได้มากกว่าสารตั้งต้นที่เป็นสารผสม และได้สารประกอบอะโรมาติกต่อการเปลี่ยนแปลงทั้งหมดเท่ากับ ร้อยละ 95

ภาควิชา
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

3971160023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: NATURAL GAS LIQUID / AROMATIZATION / CATALYTIC REFORMING / BIFUNCTION CATALYST
PORNSAWAN PROMMART : AROMATIZATION OF NATURAL GAS LIQUID USING FLUORIDE DOPED
PLATINUM CATALYST. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D. THESIS CO-
ADVISOR : MRS.RATANAVALLEE IN-OCHANON. 109pp. ISBN 974-332-071-7.

This research studied the aromatization of Natural Gas Liquid (NGL) by using fluoride doped platinum catalysts. Investigations were performed by varying the temperatures between 350-430°C, under hydrogen pressures of 20-60 psi. Furthermore, the catalyst concentration effects were observed by varying the platinum and fluoride contents. The effects of solid supports were also studied by comparing alumina support with 4A molecular sieve support.

Aromatization of NGL occurred well at 430°C and 40 psi of hydrogen. The appropriate concentration of platinum and fluoride were 0.6 % and 0.5 % by weight respectively. The suitable solid support for aromatization of NGL was alumina when compared with 4A molecular sieve. The present process has the advantage of maximizing the yield of aromatics from a mixed feedstock and percent yield of aromatics related to total conversion was 95 %.

ภาควิชา..... ไลยมือชื่อนิสิต..... พรสวรรค์ นรมมาตร์
สาขาวิชา..... ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ไลยมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา..... 2541..... ไลยมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to express her deepest gratitude to her advisor, Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran for his precious advice, valuable criticism and generous encouragement throughout the course of this research. She is sincerely grateful to her co-advisor, Mrs. Rattanawalee In-ochanon for her useful guidance and understanding, and Assistant Professor Dr. Amorn Petsom for his unfailing guidance and helpfulness.

She would like to thank the thesis committee for their valuable suggestions and comments.

The special thanks are given to the Petroleum Authority of Thailand for their help in determining all of the gas chromatography in this research. And thanks are also given to everyone who has contributed suggestion and support during this research.

Finally, the author would like to express her greatest appreciation to her parents and her elder sister for their heartening and supporting on her entire education.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF SCHEMES.....	x
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xiv
ABBREVIATIONS.....	xix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	
Objectives and Scope of the Research.....	3
II THEORETICAL CONSIDERATION	
2.1 Important Intermediates and Chemicals from Aromatics.....	4
2.2 Catalysts.....	7
(1) The Catalyst Supports.....	8
The Alumina Support.....	9
The Molecular Sieve.....	11
(2) The Metal.....	12
(3) Preparation Technique.....	13
2.3 Catalytic Reforming of Naphthas.....	14
2.4 Bifunctional Catalysis of Reforming Reactions.....	15

	Page
2.5 Thermodynamic.....	17
(1) Aromatization Reactions.....	18
(2) Kinetics.....	21
2.6 Literature Review.....	21
III EXPERIMENT	
3.1 Materials.....	24
3.2 Apparatus and Instruments.....	24
3.3 Procedure.....	26
3.3.1 Preparation, Activation, Regeneration and Characterization of Catalysts.....	26
(1) Preparation of Catalysts.....	26
(2) Activation of Catalysts.....	27
(3) Regeneration of Catalysts.....	28
(4) Characterization of Catalysts.....	28
3.3.2 Aromatization Reaction Procedure.....	28
(1) Reaction Unit.....	28
(2) Reaction Procedure.....	29
3.3.3 The Various Effects on Aromatization Reaction.....	29
(1) Effect of Hydrogen Pressure.....	29
(2) Effect of Temperature.....	30
(3) Effect of Catalyst Concentration.....	30
(4) Effect of Solid Support.....	30
(5) Reproducibility and Activities of Used Catalyst.....	31
3.3.4 Analysis of Reactant and Products.....	31

	Page
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Characterization of Catalysts.....	32
4.2 Characterization of NGL and Products.....	32
4.3 Studies of Various Effects in Aromatization Reactions.....	35
(1) Effect of Hydrogen Pressure.....	35
(2) Effect of Temperature.....	39
(3) Effect of Catalyst Concentration.....	41
(4) Effect of Solid Support... ..	45
(5) Reproducibility and Activity of Used Catalyst.....	48
V CONCLUSIONS	
Suggestions for Future Works.....	54
REFERENCES.....	55
APPENDIXES.....	59
Appendix A.....	60
Appendix B.....	75
Appendix C.....	83
Appendix D.....	92
Appendix E.....	101
VITA.....	109

LIST OF SCHEMES

	Page
SCHEME	
2.1 Mechanism for reforming reaction of n-Hexane.....	16
4.1 Bifunction reaction scheme.....	45

LIST OF TABLES

TABLE	Page
2.1	Dehydrogenation of ethylcyclohexane with suspended noble metal catalyst..... 12
2.2	Thermodynamic data for typical reforming reactions..... 18
2.3	Rate behavior and heat effects of important reforming reactions..... 21
4.1	The percentage of platinum in catalysts.....32
4.2	Compositions of NGL..... 34
4.3	Demonstrating of shape-selective cracking of paraffins by zeolite.....48
4.4	Comparison this research with the other researches..... 52
B1	% Composition of products from using 0.3% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃75
B2	% Composition of products from using 0.3% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃76
B3	% Composition of products from using 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ 77
B4	% Composition of products from using 0.6% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃79
B5	% Composition of products from using 0.3% Pt & 0.5% F/4Amolecular sieve..... 80
B6	% Composition of products from using 0.3% Pt & 1% F/4Amolecular sieve..... 81
B7	% Composition of products from using 0.6% Pt & 0.5% F/4Amolecular sieve..... 82

	Page
B8 % Composition of products from using 0.6% Pt & 1% F/4A molecular sieve.....	82
C1 % Total C ₅ conversion on 0.3% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃	83
C2 % Total C ₅ conversion on 0.3% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃	84
C3 % Conversion of significant compositions on 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃	85
C4 % Conversion of significant compositions on 0.6% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃	86
C5 % Conversion of significant compositions on 0.3% Pt & 0.5% F/4A molecular sieve.....	87
C6 % Conversion of significant compositions on 0.3% Pt & 1% F/4A molecular sieve.....	88
C7 % Conversion of significant compositions on 0.6% Pt & 0.5% F/4A molecular sieve.....	89
C8 % Conversion of significant compositions on 0.6% Pt & 1% F/4A molecular sieve.....	89
D1 % Yield of significant aromatics from reaction on 0.3% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃	92
D2 % Yield of significant aromatics from reaction on 0.3% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃	93
D3 % Yield of significant aromatics from reaction on 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃	94
D4 % Yield of significant aromatics from reaction on 0.6% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃	95
D5 % Yield of significant aromatics from reaction on 0.3% Pt & 0.5% F/4A molecular sieve.....	96

	Page
D6 % Yield of significant aromatics from reaction on 0.3% Pt & 1% F/4A molecular sieve.....	97
D7 % Yield of significant aromatics from reaction on 0.6% Pt & 0.5% F/4A molecular sieve.....	98
D8 % Yield of significant aromatics from reaction on 0.6% Pt & 1% F/4A molecular sieve.....	98

LIST OF FIGURES

FIGURE	Page
2.1	Important intermediates and chemicals from benzene.....5
2.2	Important intermediates and chemicals from toluene.....6
2.3	Important chemical from xylenes.....7
2.4	Acidity Enhancement in alumina..... 10
2.5	Structure of A zeolite.....11
3.1	Condensor.....25
4.1	The comparison of the percent conversion at different hydrogen pressures on 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃36
4.2	The comparison of the percent conversion at different hydrogen pressures on 0.6% Pt & 1%F/Al ₂ O ₃36
4.3	The comparison of the percent yield of aromatics related to total conversion at different temperatures on 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃37
4.4	The comparison of the percent yield of aromatics related to total conversion at different temperatures on 0.6% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃37
4.5	The comparison of the percent conversion at different temperatures on on 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ and 0.6% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃ under under 40 psi H ₂ 39
4.6	The comparison of the percent conversion at different temperatures on on 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ and 0.6% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃ under under 40 psi H ₂40

	Page
4.7 The comparison of the percent conversion at different concentrations of Pt-site in 1 % F/Al ₂ O ₃ under 40 psi H ₂	41
4.8 The comparison of the percent yield of aromatics related to total conversion at different concentrations of Pt-site in 1 % F/Al ₂ O ₃ under 40 psi H ₂	42
4.9 The comparison of total conversion at different concentrations of acid site under 40 psi H ₂ on 0.6 % Pt/Al ₂ O ₃	43
4.10 The comparison of percent yield of total aromatics at different concentrations of acid site under 40 psi H ₂ on 0.6 % Pt/Al ₂ O ₃	44
4.11 The comparison of total conversion at different concentrations of metal site at 40 psi H ₂ by using 4A molecular sieve support instead of alumina.....	46
4.12 The comparison of total conversion at different concentrations of acid site on 0.6% Pt at 40 psi H ₂ by using 4A molecular sieve as a solid support.....	46
4.13 The comparison of total conversion of different supports on 0.6% Pt & 0.5 % F at 40psi H ₂	47
4.14 The comparison of the percent yield of total aromatics of different supports on 0.6% Pt & 0.5 % F at 40psi H ₂	47
4.15 The reproducibility of the total conversion on 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ at 40 psi H ₂	49
4.16 The reproducibility of the percent yield of total aromatics on 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ at 40 psi H ₂	49
4.17 The total conversion on 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ compare with used catalysts under 40 psi H ₂	50

	Page
4.18 The percent yield of total aromatics on 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ compare with used catalyst under 40 psi H ₂	51
A1 GC Chromatogram of NGL.....	60
A2 GC Chromatograms of products from using 0.3% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ under 40 psi H ₂	61
A3 GC Chromatograms of products from using 0.3% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ under 40 psi H ₂	62
A4 GC Chromatograms of products from using 0.3% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃ under 40 psi H ₂	63
A5 GC Chromatograms of products from using 0.3% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃ under 40 psi H ₂	64
A6 GC Chromatograms of products from using 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ at 350°C.....	65
A7 GC Chromatograms of products from using 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ at 370°C.....	66
A8 GC Chromatograms of products from using 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ at 400°C.....	67
A9 GC Chromatograms of products from using 0.6% Pt & 0.5% F/Al ₂ O ₃ at 430°C.....	68
A10 GC Chromatograms of products from using 0.6% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃ at 350°C.....	69
A11 GC Chromatograms of products from using 0.6% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃ at 370°C.....	70
A12 GC Chromatograms of products from using 0.6% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃ at 400°C.....	71

	Page
A13 GC Chromatograms of products from using 0.6% Pt & 1% F/Al ₂ O ₃ at 430°C.....	72
A14 GC Chromatograms of products at 430°C under 40 psi H ₂ on 0.3% Pt & 0.5% F/4A molecular sieve and 0.3% Pt & 1% F/4A molecular sieve.....	73
A15 GC Chromatograms of products at 430°C under 40 psi H ₂ on 0.6% Pt & 0.5% F/4A molecular sieve and 0.6% Pt & 1% F/4A molecular sieve.....	74
E1 XRF spectrum of 0.3% Pt/Al ₂ O ₃ catalyst.....	101
E2 XRF spectrum of 0.6% Pt/Al ₂ O ₃ catalyst.....	103
E3 XRF spectrum of 0.3% Pt/4A molecular sieve.....	105
E4 XRF spectrum of 0.6% Pt/4A molecular sieve.....	107

ABBREVIATIONS

NGL	=	Natural gas liquid
BTX	=	benzene, toluene and xylenes
O.D.	=	outer diameter
GC	=	gas chromatography
Pt	=	platinum
F	=	fluoride
Al ₂ O ₃	=	alumina
°C	=	degree of Celsius
psi	=	pound per square inch
g.	=	gramme
H ₂	=	hydrogen