

ผลกระทบบของสารประกอบซัลเฟอร์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรตีในโตรเจนชั้นของควโนลีน



นาย พรศักดิ์ พงศ์พลไพรวิน

ศูนย์วิทยพักร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานพณ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-526-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 16894789

EFFECTS OF SULFUR COMPOUNDS ON
HYDRODENITROGENATION OF QUINOLINE



Mr. Ponsak Pongponpriwon

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-634-526-5

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Effects of Sulfur Compounds on
Hydrodenitrogenation of Quinoline
By Mr. Ponsak Pongponpriwon
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.



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

Santi Thoongsuwan
..... Dean of Graduate School
(Assoc. Prof. Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Piy- Praserthdam
..... Chairman
(Prof. Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

Jirdsak Tscheik
..... Thesis Advisor
(Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

Suwattana Puangperksuk
..... Member
(Assoc. Prof. Suwattana Puangperksuk)

Vichitra Chongvisal
..... Member
(Assist. Prof. Vichitra Chongvisal, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว



พรศักดิ์ พงศ์พลไพรวรรณ : ผลกระทบของสารประกอบซัลเฟอร์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรเดไนโตรเจนของควิโนลีน (EFFECTS OF SULFUR COMPOUNDS ON HYDRODENITROGENATION OF QUINOLINE) อ.ที่ปรึกษา : ดร. เจ็ดศักดิ์ ไชยคุณา, 112 หน้า. ISBN 974-634-526-5

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาถึงผลกระทบของสารประกอบซัลเฟอร์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรเดไนโตรเจนของควิโนลีน การทดลองทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินา ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียสและความดัน 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว สารประกอบซัลเฟอร์ถูกเติมลงในสารตั้งต้น เพื่อให้สารละลายมีซัลเฟอร์ในปริมาณ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สารประกอบซัลเฟอร์ที่ใช้ในการทดลอง คือ เอทิลซัลไฟด์ ไทโอฟิน เมทิลซัลไฟด์ เมทิลไคซัลไฟด์ และคาร์บอนไดซัลไฟด์

จากการศึกษาพบว่า การเติมสารประกอบซัลเฟอร์ลงในสารตั้งต้นจะส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาไฮโดรเดไนโตรเจนของควิโนลีน โดยจะทำให้ปริมาณของควิโนลีน 1,2,3,4-เตตระไฮโดรควิโนลีน และเตตระไฮโดรควิโนลีนลดลง ในขณะที่ ปริมาณของ 5,6,7,8-เตตระไฮโดรควิโนลีน ออร์โท-ไพริลอะนีน ไพริลไฮโคลเฮกเซน และไพริลเบนซีนเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบผันกลับได้ ผลกระทบของสารประกอบซัลเฟอร์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรเดไนโตรเจนของควิโนลีนขึ้นอยู่กับลักษณะของสารประกอบซัลเฟอร์ ดังนี้ 1) เอทิลซัลไฟด์ (โครงสร้างเป็นสายโซ่ตรง) มีผลกระทบมากกว่าไทโอฟิน (โครงสร้างเป็นวง) 2) เมทิลไคซัลไฟด์ (ซัลเฟอร์ 2 อะตอม) มีผลกระทบมากกว่าเมทิลซัลไฟด์ (ซัลเฟอร์ 1 อะตอม) 3) เมทิลไคซัลไฟด์ (คาร์บอน 2 อะตอม) มีผลกระทบมากกว่าคาร์บอนไดซัลไฟด์ (คาร์บอน 1 อะตอม) 4) เอทิลซัลไฟด์ (คาร์บอน 4 อะตอม) มีผลกระทบน้อยกว่าเมทิลซัลไฟด์ (คาร์บอน 2 อะตอม)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2538

ลายมือชื่อนิสิต พรศักดิ์ พงศ์พลไพรวรรณ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C516917 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
KEY WORD: HYDRODENITROGENATION/ QUINOLINE/ SULFUR COMPOUNDS/
NICKEL-MOLYBDENUM CATALYSTS
PONSACK PONGPONPRIWON : EFFECTS OF SULFUR COMPOUNDS ON
HYDRODENITROGENATION OF QUINOLINE. THESIS ADVISOR :
JIRDSAK TSCHAIKUNA, Ph.D. 112 pp. ISBN 974-634-526-5



Effects of sulfur compounds on hydrodenitrogenation of quinoline was investigated in this study. The experiments were carried out in a fixed-bed reactor employing nickel-molybdenum/alumina catalyst at a temperature of 370°C and a pressure of 400 psig. Sulfur compounds were added directly to the liquid feed to make solutions containing 0.4 weight percent of sulfur as sulfur compounds. The sulfur compounds which used in experiments were ethyl sulfide, thiophene, methyl sulfide, methyl disulfide and carbon disulfide.

The results showed that addition of sulfur compounds to liquid feed affected hydrodenitrogenation of quinoline. The quantities of quinoline, 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and decahydroquinoline were decreased while the quantities of 5,6,7,8-tetrahydroquinoline, o-propylaniline, propylcyclohexane and propylbenzene were increased. The change in catalyst activity was reversible. The effects of sulfur compounds on hydrodenitrogenation of quinoline depended on the feature of sulfur compounds as follows: i) ethyl sulfide (straight chain) had stronger effect than thiophene (cyclic), ii) methyl disulfide (2 sulfur atoms) had stronger effect than methyl sulfide (1 sulfur atom), iii) methyl disulfide (2 carbon atoms) had stronger effect than carbon disulfide (1 carbon atom), iv) ethyl sulfide (4 carbon atoms) had less effect than methyl sulfide (2 carbon atoms).

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2538

ลายมือชื่อนิสิต พงศ์กวี พงศ์พลีไพวัน

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Jirdsak Tschai

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express his gratitude and deep appreciation to his advisor, Dr. Jirdsak Tscheikuna, for his guidance, valuable help and supervision during this study. In addition, he is also grateful to Prof. Dr. Piyasan Prasertthdam, Assoc. Prof. Suwattana Puangperksuk and Assist. Prof. Dr. Vichitra Chongvisal for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively.

An indebtedness is also felt for the part of the financial support from National Science and Technology Development Agency (NSTDA).

Furthermore, many thanks go to his friends and all those who encouraged him over the years of his study.

Finally, he would like to thank his parents for their encouragement and financial support throughout this study.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



CONTENTS

| | PAGE |
|---|------|
| ABSTRACT (IN THAI)..... | IV |
| ABSTRACT (IN ENGLISH)..... | V |
| ACKNOWLEDGMENTS..... | VI |
| LIST OF TABLES..... | IX |
| LIST OF FIGURES..... | XII |
| CHAPTER | |
| I. INTRODUCTION..... | 1 |
| II. LITERATURE REVIEWS..... | 8 |
| 2.1 Hydrodenitrogenation Mechanisms..... | 8 |
| 2.2 Hydrodenitrogenation of Quinoline... .. | 8 |
| 2.3 Hydrodenitrogenation of Catalyst.... | 13 |
| 2.4 Effects of Sulfur Compounds on the Hydrodenitrogenation Reaction..... | 24 |
| III. EXPERIMENTS AND ANALYSIS TECHNIQUES..... | 31 |
| 3.1 Experimental Apparatus..... | 31 |
| 3.2 Experimental Procedures..... | 33 |
| 3.3 Analysis Techniques..... | 43 |
| IV. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS..... | 47 |
| 4.1 Preliminary Experiment..... | 52 |
| 4.2 Study the Repeatability of the Experiments and Determine Product Distributions at a Operating Condition..... | 56 |
| 4.3 Study Effects of Sulfur Compounds on Catalyst and Hydrodenitrogenation of Quinoline... .. | 61 |
| 4.3.1 Straight Chain and Cyclic.... | 63 |
| 4.3.2 Structures Which Consist of Equal Carbon Atoms but Different Sulfur Atoms..... | 69 |

CONTENTS (continue)

| | PAGE |
|--|------|
| 4.3.3 Structures Which Consist of Equal Sulfur Atoms but Different Carbon Atoms..... | 75 |
| V. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... | 86 |
| 5.1 Conclusions..... | 86 |
| 5.2 Recommendations..... | 87 |
| REFERENCES..... | 88 |
| APPENDIX..... | 95 |
| VITA..... | 112 |



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

| TABLE | PAGE |
|-------|--|
| 1.1 | Representative Heterocyclic Nitrogen Compounds..... 3 |
| 2.1 | Side Products from Quinoline Hydrodenitrogenation Reaction Identified by GC/MS (Numbers in Parentheses are Molecular Weights)..... 15 |
| 3.1 | Properties of Toluene..... 35 |
| 3.2 | Properties of Quinoline..... 36 |
| 3.3 | Properties of Ethyl Sulfide..... 37 |
| 3.4 | Properties of Thiophene..... 38 |
| 3.5 | Properties of Methyl Sulfide..... 39 |
| 3.6 | Properties of Methyl Disulfide..... 40 |
| 3.7 | Properties of Carbon Disulfide..... 41 |
| 3.8 | Properties of Benzene..... 42 |
| 3.9 | Chromatographic Operating Conditions..... 44 |
| 3.10 | Molecular Weight and Retention Time of Standard Compounds..... 45 |
| 3.11 | Acronyms for Chemical Compounds..... 46 |
| 4.1 | Experimental Operating Conditions..... 48 |
| 4.2 | Experimental Numbers and the Liquid Feed Compositions of Each Experiment..... 49 |
| 4.3 | Summary of the Maximum, Minimum and Average Deviation of Average Reference Experiment..... 57 |
| 4.4 | Effects of Ethyl Sulfide and Thiophene on Various Compounds in Samples..... 68 |
| 4.5 | Effects of Methyl Sulfide and Methyl Disulfide on Various Compounds in Samples. 74 |
| 4.6 | Effects of Methyl Disulfide and Carbon Disulfide on Various Compounds in Samples. 80 |

LIST OF TABLES (continue)

| TABLE | PAGE |
|-------|---|
| 4.7 | Effects of Methyl Sulfide and Ethyl Sulfide on Various Compounds in Samples... 85 |
| 1A | Preliminary Experiment..... 96 |
| 2A | Repeatability of Quinoline in Samples..... 97 |
| 3A | Repeatability of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline in Samples.... 98 |
| 4A | Repeatability of 5,6,7,8-Tetrahydroquinoline in Samples.... 99 |
| 5A | Repeatability of Decahydroquinoline in Samples.....100 |
| 6A | Repeatability of o-Propylaniline in Samples.....101 |
| 7A | Repeatability of Propylcyclohexane in Samples.....102 |
| 8A | Repeatability of Propylbenzene in Samples.....103 |
| 9A | Effects of Sulfur Compounds (Compared with Reference Experiments) on Weight of Quinoline in Samples with Time.....104 |
| 10A | Effects of Sulfur Compounds (Compared with Reference Experiments) on Weight of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline in Samples with Time.....105 |
| 11A | Effects of Sulfur Compounds (Compared with Reference Experiments) on Area of 5,6,7,8-Tetrahydroquinoline in Samples with Time.....106 |
| 12A | Effects of Sulfur Compounds (Compared with Reference Experiments) on Weight of Decahydroquinoline in Samples with Time...107 |
| 13A | Effects of Sulfur Compounds (Compared with Reference Experiments) on Weight of o-Propylaniline in Samples with Time.....108 |

LIST OF TABLES (continue)

| TABLE | | PAGE |
|-------|---|------|
| 14A | Effects of Sulfur Compounds (Compared with Reference Experiments) on Weight of Propylcyclohexane in Samples with Time.... | 109 |
| 15A | Effects of Sulfur Compounds (Compared with Reference Experiments) on Weight of Propylbenzene in Samples with Time..... | 110 |
| 16A | Slope and y-Intercept for Standard Curves of Various Compounds..... | 111 |



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

| FIGURE | | PAGE |
|--------|---|------|
| 2.1 | Postulated hydrodenitrogenation Mechanisms of Representative Heterocyclic Nitrogen Compounds..... | 9 |
| 2.2 | Quinoline Hydrodenitrogenation Reaction Network..... | 12 |
| 2.3 | Revised Reaction Network for Quinoline Hydrodenitrogenation..... | 14 |
| 2.4 | The Effect of Hydrogen Pressure on Reaction Network for Quinoline Hydrodenitrogenation..... | 16 |
| 2.5 | Quinoline Hydrodenitrogenation Reaction Network in Presence of Hydrogen Sulfide... | 27 |
| 2.6 | Postulated Interaction of H ₂ S with Catalyst..... | 29 |
| 3.1 | Simplified Schematic of Experimental Apparatus..... | 32 |
| 4.1 | Proposed Reaction Network for Hydrodenitrogenation of Quinoline..... | 51 |
| 4.2 | Percent Weight of Toluene in Samples with Temperature..... | 53 |
| 4.3 | Distribution of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline, 5,6,7,8-Tetrahydroquinoline and Quinoline in Samples with Temperature..... | 53 |
| 4.4 | Distribution of Decahydroquinoline, o-Propylaniline, Propylcyclohexane and Propylbenzene in Samples with Temperature. | 54 |
| 4.5 | Quinoline Conversion with Temperature..... | 55 |
| 4.6 | Weight of Quinoline in Samples with Time.. | 57 |
| 4.7 | Weight of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline in Samples with Time..... | 58 |

LIST OF FIGURES (continue)

| FIGURE | | PAGE |
|--------|---|------|
| 4.8 | Area of 5,6,7,8-Tetrahydroquinoline in Samples with Time..... | 58 |
| 4.9 | Weight of Decahydroquinoline in Samples with Time..... | 59 |
| 4.10 | Weight of o-Propylaniline in Samples with Time..... | 59 |
| 4.11 | Weight of Propylcyclohexane in Samples with Time..... | 60 |
| 4.12 | Weight of Propylbenzene in Samples with Time..... | 60 |
| 4.13 | Effects of Ethyl Sulfide and Thiophene on Weight of Quinoline in Samples with Time.. | 64 |
| 4.14 | Effects of Ethyl Sulfide and Thiophene on Weight of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline in Samples with Time..... | 65 |
| 4.15 | Effects of Ethyl Sulfide and Thiophene on Area of 5,6,7,8-Tetrahydroquinoline in Samples with Time..... | 65 |
| 4.16 | Effects of Ethyl Sulfide and Thiophene on Weight of Decahydroquinoline in Samples with Time..... | 66 |
| 4.17 | Effects of Ethyl Sulfide and Thiophene on Weight of o-Propylaniline in Samples with Time..... | 66 |
| 4.18 | Effects of Ethyl Sulfide and Thiophene on Weight of Propylcyclohexane in Samples with Time..... | 67 |
| 4.19 | Effects of Ethyl Sulfide and Thiophene on Weight of Propylbenzene in Samples with Time..... | 67 |
| 4.20 | Effects of Methyl Sulfide and Methyl Disulfide on Weight of Quinoline in Samples with Time..... | 70 |

LIST OF FIGURES (continue)

| FIGURE | | PAGE |
|--------|---|------|
| 4.21 | Effects of Methyl Sulfide and Methyl Disulfide on Weight of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline in Samples with Time..... | 70 |
| 4.22 | Effects of Methyl Sulfide and Methyl Disulfide on Area of 5,6,7,8-Tetrahydroquinoline in Samples with Time..... | 71 |
| 4.23 | Effects of Methyl Sulfide and Methyl Disulfide on Weight of Decahydroquinoline in Samples with Time..... | 71 |
| 4.24 | Effects of Methyl Sulfide and Methyl Disulfide on Weight of o-Propylaniline in Samples with Time..... | 72 |
| 4.25 | Effects of Methyl Sulfide and Methyl Disulfide on Weight of Propylcyclohexane in Samples with Time..... | 72 |
| 4.26 | Effects of Methyl Sulfide and Methyl Disulfide on Weight of Propylbenzene in Samples with Time..... | 73 |
| 4.27 | Effects of Methyl Disulfide and Carbon Disulfide on Weight of Quinoline in Samples with Time..... | 76 |
| 4.28 | Effects of Methyl Disulfide and Carbon Disulfide on Weight of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline in Samples with Time..... | 76 |
| 4.29 | Effects of Methyl Disulfide and Carbon Disulfide on Area of 5,6,7,8-Tetrahydroquinoline in Samples with Time..... | 77 |

LIST OF FIGURES (continue)

| FIGURE | | PAGE |
|--------|--|------|
| 4.30 | Effects of Methyl Disulfide and Carbon Disulfide on Weight of Decahydroquinoline in Samples with Time..... | 77 |
| 4.31 | Effects of Methyl Disulfide and Carbon Disulfide on Weight of o-Propylaniline in Samples with Time..... | 78 |
| 4.32 | Effects of Methyl Disulfide and Carbon Disulfide on Weight of Propylcyclohexane in Samples with Time..... | 78 |
| 4.33 | Effects of Methyl Disulfide and Carbon Disulfide on Weight of Propylbenzene in Samples with Time..... | 79 |
| 4.34 | Effects of Methyl Sulfide and Ethyl Sulfide on Weight of Quinoline in Samples with Time..... | 81 |
| 4.35 | Effects of Methyl Sulfide and Ethyl Sulfide on Weight of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline in Samples with Time..... | 81 |
| 4.36 | Effects of Methyl Sulfide and Ethyl Sulfide on Area of 5,6,7,8-Tetrahydroquinoline in Samples with Time..... | 82 |
| 4.37 | Effects of Methyl Sulfide and Ethyl Sulfide on Weight of Decahydroquinoline in Samples with Time..... | 82 |
| 4.38 | Effects of Methyl Sulfide and Ethyl Sulfide on Weight of o-Propylaniline in Samples with Time..... | 83 |
| 4.39 | Effects of Methyl Sulfide and Ethyl Sulfide on Weight of Propylcyclohexane in Samples with Time..... | 83 |

LIST OF FIGURES (continue)

| FIGURE | | PAGE |
|--------|--|------|
| 4.40 | Effects of Methyl Sulfide and Ethyl Sulfide on Weight of Propylbenzene in Samples with Time..... | 84 |



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย