ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน แบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่มีควิโนลีน

นางสาว บุญสม โชติไพบูลย์พันธุ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-060-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 17978533

EFFECTS OF TEMPERATURE ON CATALYTIC HYDRODESULFURIZATION IN THE PRESENCE OF QUINOLINE

Miss Boonsom Chotpaiboonpun

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 974-634-060-3

Thesis Title	Effects of Temperature on Catalytic Hydrodesulfurization in the Presence of Quinoline
By	Miss Boonsom Chotpaiboonpun
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

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

Jirdsak Tscheikuna .....Thesis Advisor

(Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

Sasithorn Boon-Long .....Member

(Assistance Professor Sasithorn Boon-Long, Dr.3^{e} cycle)

Vichitra Chongvisal .....Member

(Assistance Professor Vichitra Chongvisal, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บุญสม โชติไพบูลย์พันธุ์ : ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่มีควิโนลีน (EFFECTS OF TEMPERATURE ON CATALYTIC HYDRODESULFURIZATION IN THE PRESENCE OF QUINOLINE) อ.ที่ปรึกษา : ดร.เจิดศักดิ์ ไชยคุนา, 122 หน้า. ISBN 974-634-060-3

การวิจัยนี้ เป็นการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอฟีนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่มีควิโนลีน การทดลองทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 240 250 และ 260 องศาเซลเซียส และความดัน 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินา และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินา ไทโอฟีนและควิโนลีนใช้เป็นตัวแทนของสารประกอบซัลเฟอร์และสารประกอบไนโตรเจน ที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาต่ำ สารละลายที่ใช้เป็นสารตั้งต้นมีสารประกอบซัลเฟอร์ในปริมาณ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และสารประกอบไนโตรเจนในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาพบว่า ความว่องไวของปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอฟีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดขึ้นกับอุณหภูมิอย่างเห็นได้ชัด เมื่อทำการวิจัยที่อุณหภูมิต่ำ (240-250 องศาเซลเซียส) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินาให้ความว่องไวของปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอฟีนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินาอย่างเด่นชัด ในขณะที่ทำการวิจัยที่อุณหภูมิสูง (260 องศาเซลเซียส) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีความว่องไวของปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอฟีนใกล้เคียงกัน ในแต่ละการทดลองได้มีการเติมควิโนลีนในสารตั้งต้นสองครั้ง ซึ่งการเติมควิโนลีนแม้ในปริมาณเพียงเล็กน้อยในสารตั้งต้น ได้ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอฟีน โดยที่ควิโนลีนไปยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอฟีนที่ทุกอุณหภูมิของการวิจัย เนื่องจากควิโนลีนไปแย่งการดูดซับบนตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณควิโนลีนที่ถูกดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ โดยการเติมควิโนลีนในช่วงแรก (48-72 ชั่วโมง) พบว่ามีปริมาณควิโนลีนที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าการเติมควิโนลีนในช่วงที่สอง (96-120 ชั่วโมง) เนื่องจากก่อนการเติมควิโนลีนในช่วงที่สองพบว่ามีควิโนลีนบางส่วนที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ก่อนแล้ว อัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดเมื่อมีควิโนลีนอยู่ในสารตั้งต้นที่ทุกอุณหภูมิของการวิจัยมีค่าเท่ากัน ในขณะที่อัตราการกลับคืนของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดเมื่อไม่มีควิโนลีนในสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าที่แต่ละอุณหภูมิของการวิจัย อัตราการกลับคืนของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีค่าเท่ากัน

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต บุญสม โชติไพบูลย์พันธุ์

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C516808 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
KEY WORD: HYDRODESULFURIZATION/COBALT-MOLYBDENUM/NICKEL-MOLYBDENUM/
QUINOLINE/THIOPHENE
BOONSOM CHOTPAIBOONPUN : EFFECTS OF TEMPERATURE ON CATALYTIC HYDRODESULFURIZATION IN THE PRESENCE OF QUINOLINE. THESIS ADVISOR : JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D. 122 pp. ISBN 974-634-060-3

Effects of temperature on catalytic hydrodesulfurization(HDS) of thiophene in the presence of quinoline were investigated in this study. The experiments were carried out in a fixed-bed reactor at temperatures of 240, 250 and 260°C and a pressure of 400 psig, on two commercial catalysts consisting of $CoMo/Al_2O_3$ and $NiMo/Al_2O_3$. Thiophene and quinoline were chosen as model compounds which represent some of the less reactive sulfur and nitrogen compounds, respectively. Feedstock was a solution containing 3 wt% sulfur as thiophene and 0.5 wt% nitrogen as quinoline in liquid carrier.

The results showed that thiophene HDS activities on both catalysts were strongly dependent on operating temperature. $CoMo/Al_2O_3$ catalyst exhibited definitely higher catalytic activity than $NiMo/Al_2O_3$ catalyst for HDS of thiophene at lower temperature range(240-250°C), whereas at higher temperature(260°C) thiophene HDS activities of both catalysts were identical. Quinoline was doctored into the feedstock twice in each experiment. Addition of quinoline even at low concentration to the feedstock affected the HDS of thiophene. Thiophene HDS was inhibited by quinoline at all temperatures due to competitive adsorption of quinoline on active sites of catalyst. The quantity of quinoline which was adsorbed on both catalysts surface was independent of temperature. During the first quinoline doctoring period(48-72 hours) the quantity of quinoline which was adsorbed on catalyst surface was higher than during the second quinoline doctoring period(96-120 hours) because there was some quantity of quinoline adsorbed on catalyst surface before the second quinoline doctoring. The rates of catalyst deactivation of both catalysts by quinoline at all temperatures were comparable, while after quinoline was removed from the feedstock, the rates of the catalysts to recover their activity increased sharply with increasing temperature for both catalysts. In addition, at each temperature, the rates of the catalysts to recover their activity of both catalysts were comparable.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต Boonsom Chotpaiboonpun

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Jirdsak Tscheikuna

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude and deep appreciation to her advisor, Dr. Jirdsak Tscheikuna, for his guidance, valuable help and supervision during this study. In addition, she is also grateful to Prof. Piyasan Praserthdam, Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long, and Assist. Prof. Vichitra Chongvisal for serving as thesis committee.

The author is grateful to National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for financial support of this work. Furthermore, she would like to thank her laboratory partners for their guidance and encouragement. Finally, she is particularly grateful to her parents for their understanding, encouragement and financial support throughout this study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) IV

ABSTRACT (IN ENGLISH) V

ACKNOWLEDGEMENTS VI

LIST OF TABLES IX

LIST OF FIGURES XI

CHAPTER

I. INTRODUCTION 1

II. LITERATURE REVIEWS 6

Hydrodesulfurization Reaction 6

Hydrodesulfurization of Thiophene 8

Hydrodesulfurization Catalysts 16

Effects of Temperature on Hydrodesulfurization .. 18

Deactivation of Catalysts 25

Effects of Nitrogen Compounds on Hydrodesulfurization 30

Literature Summary 43

Notation 44

III. EXPERIMENT AND ANALYSIS TECHNIQUES 45

Experimental Apparatus 45

Experimental Procedures 45

Analysis Techniques 52

IV. RESULTS AND DISCUSSION 54

Procedures 54

CONTENTS (continue)

CHAPTER		PAGE
	Results and Discussion	59
	Experimental Errors	59
	Effects of Temperature on HDS of Thiophene (Reference Experiments)	64
	Effects of Temperature on Deactivation Experiments	71
V.	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	97
	Conclusions	97
	Recommendations	98
REFERENCES		99
APPENDIX		105
VITA		109

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

2.1 Kinetic Equations for Thiophene Hydrodesulfurization..... 15

2.2 Calculated Adsorption Constants, pKa Values, and Proton Affinities (PA) for Nitrogen Compounds Studied..... 38

2.3 Thiophene Conversion in the Presence of Nitrogen Compounds..... 42

3.1 The Experimental Operating Conditions..... 47

3.2 Properties of Thiophene..... 48

3.3 Properties of Toluene..... 49

3.4 Properties of Hexanes..... 50

3.5 Properties of Quinoline..... 51

3.6 Column Conditions..... 53

3.7 Retention Times..... 53

4.1 Operating Conditions in Each Experiment..... 56

4.2 Procedure of Reference Experiments..... 57

4.3 Procedure of Deactivation Experiments..... 58

4.4 Conversion of Thiophene with Time of Reference Experiments on CoMo Catalyst at 240°C (Experimental Error)..... 61

4.5 Conversion of Thiophene with Time of Reference Experiments on NiMo Catalyst at 240°C (Experimental Error)..... 62

LIST OF TABLES (continue)

TABLE PAGE

4.6 Conversion of Thiophene with Time of Reference Experiments on CoMo and NiMo Catalysts at Various Temperatures..... 65

4.7 Conversion of Thiophene with Time of Deactivation Experiments on CoMo and NiMo Catalysts at Various Temperatures..... 72

4.8 Weight of Quinoline in Feed and Product Streams with Time of Deactivation Experiments on CoMo and NiMo Catalysts at Various Temperatures..... 75

4.9 Quantity of Quinoline Adsorbed and Desorbed on CoMo and NiMo Catalysts of Deactivation Experiments at Various Temperatures..... 78

4.10 Rate of Catalyst Deactivation and Rate of Catalytic Activity Recovery of Deactivation Experiments on CoMo and NiMo Catalysts at Various Temperatures..... 92

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Pathways for Thiophene Hydrodesulfurization.... 9

2.2 Equilibrium Constants (K) of Reactions Involved During Thiophene HDS..... 11

3.1 Simplified Diagram of Hydrodesulfurization System..... 46

4.1 Conversion of Thiophene with Time in Study the Experimental Error of Reference Experiments on CoMo Catalyst..... 63

4.2 Conversion of Thiophene with Time in Study the Experimental Error of Reference Experiments on NiMo Catalyst..... 63

4.3 Conversion of Thiophene in Study the Effects of Temperature of Reference Experiments on CoMo Catalyst..... 66

4.4 Conversion of Thiophene in Study the Effects of Temperature of Reference Experiments on NiMo Catalyst..... 66

4.5 Comparison of Catalyst Activity on Thiophene Conversion of Reference Experiments at Various Temperatures..... 69

4.6 Weight of Quinoline in Feed and Product Streams of Deactivation Experiment on CoMo Catalyst at 240°C..... 76

LIST OF FIGURES(continue)

FIGURE PAGE

4.7 Weight of Quinoline in Feed and Product Streams of Deactivation Experiment on CoMo Catalyst at 250°C..... 76

4.8 Weight of Quinoline in Feed and Product Streams of Deactivation Experiment on CoMo Catalyst at 260°C..... 77

4.9 Weight of Quinoline in Feed and Product Streams of Deactivation Experiment on NiMo Catalyst at 240°C..... 80

4.10 Weight of Quinoline in Feed and Product Streams of Deactivation Experiment on NiMo Catalyst at 250°C..... 80

4.11 Weight of Quinoline in Feed and Product Streams of Deactivation Experiment on NiMo Catalyst at 260°C..... 81

4.12 Thiophene Conversion of Reference and Deactivation Experiments and Weight of Quinoline in Product on CoMo Catalyst at 240°C..... 83

4.13 Thiophene Conversion of Reference and Deactivation Experiments and Weight of Quinoline in Product on CoMo Catalyst at 250°C..... 83

4.14 Thiophene Conversion of Reference and Deactivation Experiments and Weight of Quinoline in Product on CoMo Catalyst at 260°C..... 84

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.15 Thiophene Conversion of Reference and Deactivation Experiments and Weight of Quinoline in Product on NiMo Catalyst at 240°C..... 89

4.16 Thiophene Conversion of Reference and Deactivation Experiments and Weight of Quinoline in Product on NiMo Catalyst at 250°C..... 89

4.17 Thiophene Conversion of Reference and Deactivation Experiments and Weight of Quinoline in Product on NiMo Catalyst at 260°C..... 90

4.18 Conversion of Thiophene in Study the Effects of Temperature of Deactivation Experiments on CoMo Catalyst.....92

4.19 Conversion of Thiophene in Study the Effects of Temperature of Deactivation Experiments on NiMo Catalyst.....95