ผลกระทบของสารประกอบโลหะอินทรีย์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรเจเนชันของควิโนลีน

นายศิริศักดิ์ ไพศาลรัตนานุกูล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2536

ISBN 974-582-568-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019295

EFFECTS OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS ON HYDRODENITROGENATION OF QUINOLINE

Mr. Sirisak Phaisalrattananukul

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 974-582-568-9

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title : Effects of Organometallic Compounds on Hydrodenitrogenation of Quinoline

By : Mr. Sirisak Phaisalrattananukul

Department : Chemical Engineering

Thesis Advisor : Dr. Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.

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

Thavorn Vajrabhaya

.....Dean of Graduate School

(Prof. Thavorn Vajarabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Piyasan Praserthdam

.....Chairman

(Prof. Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

Jirdsak Tscheikuna

.....Thesis Advisor

(Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

Sasithorn Boon-Long

.....Member

(Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long, Dr.3e cycle)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวเพียงแผ่นเดียว

C216163 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
KEY WORD: DEACTIVATION/CATALYST/HYDRODENITROGENATION/ORGANOMETALLIC/QUINOLINE

SIRISAK PHAISALRATTANANUKUL : EFFECTS OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS ON HYDRODENITROGENATION OF QUINOLINE. THESIS ADVISOR : JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D. 120 pp. ISBN 974-582-568-9

Effects of organometallic compounds on hydrodenitrogenation of quinoline was investigated in this study. The reaction was studied in a trickle bed reactor on a commercial NiMo/alumina catalyst at a temperature of 300 °C and a pressure of 450 psig. Ferrocene, titanocene dichloride, and diphenylmercury were used to represent organometallic compounds containing iron, titanium, and mercury, respectively. The organometallic compounds were added directly to the feedstock to make solutions containing 200 ppm of metal.

The results showed that the addition of organometallic compounds to the feedstock affected both the hydrodenitrogenation activity and coke formation. The effects depended on the type of organometallic compounds. Coke formation on the catalyst was decreased by the addition of organometallic compounds. Hydrodenitrogenation activity was decreased when the feedstock contained ferrocene. Titanocene dichloride slightly affected hydrodenitrogenation activity while the addition of diphenylmercury did not change the activity.

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา CHEMICAL ENGINEERING ลายมือชื่อนิสิต Sirisak Phaisalrattan

สาขาวิชา CHEMICAL ENGINEERING ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Jirdsak Tscheikuna

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ศิริศักดิ์ ไพศาลรัตนานุกูล : ผลกระทบของสารประกอบโลหะอินทรีย์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรเจเนชันของควิโนลีน (EFFECTS OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS ON HYDRODENITROGENATION OF QUINOLINE) อ.ที่ปรึกษา : ดร.เจิดศักดิ์ ไชยคุนา, 120 หน้า. ISBN 974-582-568-9

การวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาถึงผลกระทบของสารประกอบโลหะอินทรีย์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรเจเนชันของควิโนลีน ปฏิกิริยาจะถูกศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์แบบทริกเกิลเบดบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและความดัน 450 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเกจ เฟอร์โรซีน, ไทเทโนซีนไดคลอไรด์ และไดฟีนิลเมอคิวริ ถูกใช้เป็นตัวแทนของสารประกอบโลหะอินทรีย์ของเหล็ก, ไทเทเนียม และเมอคิวริ ตามลำดับ สารประกอบโลหะอินทรีย์ถูกเติมลงในสารตั้งต้น และทำให้สารละลายมีโลหะ 200 ส่วนในล้านส่วนโดยน้ำหนักเจือปน

ผลการศึกษาพบว่า การเติมสารประกอบโลหะอินทรีย์ลงในสารตั้งต้นจะส่งผลกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยาและการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา ผลกระทบเหล่านี้จะขึ้นกับชนิดของสารประกอบโลหะอินทรีย์ การเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อมีการเติมสารประกอบโลหะอินทรีย์ในสารตั้งต้น ปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรเจเนชันจะลดลงเมื่อสารตั้งต้นมีเฟอร์โรซีนเจือปน ไทเทโนซีนไดคลอไรด์มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรเจเนชันของควิโนลีนเพียงเล็กน้อย แต่ไดฟีนิลเมอคิวริไม่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรเจเนชันของควิโนลีน

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา .....วิศวกรรมเคมี.....
สาขาวิชา .....วิศวกรรมเคมี.....
ปีการศึกษา ..2535.....

ลายมือชื่อนิสิต .....
ลายมือชื่ออาจารย์ทปรกษา .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express his deepest sincere gratitude and appreciation to his advisor, Dr. Jirdsak Tscheikuna, for his advice, continuous guidance, criticisms and encouragement throughout the couse of his study. Furthermore, he is also grateful to Prof. Dr. Piyasan Praserthdam and Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively.

In addition, the author would particularly like to express his grateful appreciation to Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long for her help and suggestions concerning the English Grammar in this thesis. He is also thankful to Mrs. Onanong Kingthong and her staffs in the chemical laboratory of the Chemical Engineering Department who assited in analyzing the properties of the product samples.

Most of all, the author owes deep gratitude to his parents for their love, understanding, encouragement, and financial support throughout his study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN ENGLISH)..... iv

ABSTRACT (IN THAI)..... v

ACKNOWLEDGEMENT..... vi

LIST OF TABLES..... ix

LIST OF FIGURES..... xii

CHAPTER

I INTRODUCTION 1

II LITERATURE REVIEWS 5

2.1 Hydrodenitrogenation Reaction 5

2.2 Hydrodenitrogenation Catalyst 6

2.3 Hydrodenitrogenation of Quinoline 11

2.3.1 Thermodynamics 11

2.3.2 Reactivities 14

2.3.3 Reaction Network and Kinetics 14

2.4 Effects of Additives on the HDN of Quinoline 26

2.4.1 Aromatic Hydrocarbon 26

2.4.2 Surfur Compounds 28

2.4.3 Oxygen Compounds 29

2.4.4 Nitrogen Compounds 34

2.4.5 Mixtures of Surfur, Oxygen, and Nitrogen Compounds 38

2.5 Deactivation of Catalysts 38

2.5.1 Sintering 42

2.5.2 Fouling 42

CONTENTS (continue)

	PAGE
2.5.3 Poisoning	43
2.6 Effect of Other Elements on Catalyst Activity	46
2.7 Literature Summary	48
III EXPERIMENTS AND ANALYSIS TECHNIQUES ...	51
3.1 Experimental Apparatus	51
3.2 Experimental Procedures	53
3.3 Analysis Techniques	57
3.3.1 Catalyst Characterization ...	57
3.3.2 Liquid Product Characterization	63
IV EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS ..	69
4.1 Experimental Results	69
4.2 Discussions	81
4.2.1 Experiment 1	81
4.2.2 Reference Experiment	83
4.2.3 Effects of Ferrocene	95
4.2.4 Effects of Titanocene Dichloride	102
4.2.5 Effects of Diphenylmercury ..	106
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	109
5.1 Conclusions	109
5.2 Recommendations	110
REFERENCES	111
VITA	120

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

2.1 Hydrogenolysis Reactions of Petroleum Nitrogen Compounds 7

2.2 Equilibrium Constants for Nitrogen-Removal Reactions in the Quinoline Reaction Networks 13

2.3 Reactivities for the HDN of Quinoline 15

2.4 Reaction Conditions in HDN Network Investigation 16

2.5 Rate Equation Proposed in Quinoline Reaction Network Investigations 21

2.6 Effects of Hydrogen Sulfide and Water on Quinoline HDN 31

2.7 Effects of Water and Hydrogen Sulfide on Reaction Rate Constants 33

2.8 Reaction Conditions for Investigation of Inhibition of Quinoline HDN 35

2.9 Variation of Selected Pseudo-First-Order Rate Constants for the Quinoline HDN Network for Various Feed Quinoline Concentrations 39

2.10 Effects of H_2S, H_2O, and NH_3 on Reaction Rate Constants 41

3.1 Experimental Operating Conditions 55

3.2 The Composition of Feedstock 56

3.3 Properties of Toluene 58

LIST OF TABLES (continue)

TABLE PAGE

3.4 Properties of Quinoline 59
3.5 Properties of Titanocene Dichloride 60
3.6 Properties of Ferrocene 61
3.7 Properties of Diphenylmercury 62
3.8 Operating Condition of a Physisorption Instrument 65
3.9 Operating Condition of a Gas Chromatograph 67
3.10 Retention Times of Standard Compounds.. 68
4.1 Experiment 1 Results 71
4.2 Reaction Products in Experiment 2 72
4.3 Reaction Products in Experiment 3 73
4.4 Reaction Products in Experiment 4 75
4.5 Reaction Products in Experiment 5 76
4.6 Reaction Products in Experiment 6 77
4.7 Reaction Products in Experiment 7 78
4.8 Coke Content on Catalyst in Experimens 2 to 7 79
4.9 Surface Area and Pore Volume Results ... 80
4.10 Distribution of Metal in Catalyst 82
4.11 Experiment Condition in the Reference Experiment 84
4.12 Results between Experiments 2 and 3 ... 85
4.13 Deviation of Reaction Products between Experiments 2 and 3 88
4.14 Comparison of Results of Surface Area.. 89
4.15 Comparison of Pore Volume Results 90

LIST OF TABLES (continue)

FIGURE PAGE

4.16 Results between Experiments 4 and 5 ... 97

4.17 Deviation of Reaction Products between Experiments 4 and 5 98

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Reaction Network of Quinoline HDN Proposed by Satterfield et al. 17

2.2 Reaction Network of Quinoline HDN Proposed by Gioia and Lee 19

2.3 Interaction of H_2S with Catalyst 27

2.4 Simplified Scheme Used for Kinetic Analysis 32

2.5 Indole Network 37

2.6 Reaction Network of Quinoline HDN Proposed by Gultekin et al. 40

3.1 Schematic Diagram of the System 52

3.2 Cross-Section of Catalyst Pellet 64

4.1 Distribution of Reaction Product in the Reference Experiment 86

4.2 The Comparison of Surface Area of the Catalyst before Burning 91

4.3 The Comparison of Pore Volume of the Catalyst before Burning 92

4.4 The Comparison of Surface Area of the Catalyst after Burning 93

4.5 The Comparison of Pore Volume of the Catalyst after Burning 94

4.6 Distribution of Reaction Product in Experiments 4 and 5 96

4.7 The Comparison of Coke Content on the Catalyst 100

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.8 Distribution of Iron in the Catalyst Pellet 101
4.9 Distribution of Reaction Products in Experiment 6 103
4.10 Distribution of Titanium in the Catalyst Pellet 105
4.11 Distribution of Reaction Products in Experiment 7 107