

อิทธิพลของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยา  
ไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอพีน



นางสาว สุธิดา จันทรังษี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-582-555-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019388

117129043

INFLUENCE OF NITROGEN COMPOUNDS  
ON HYDRODESULFURIZATION  
OF THIOPHENE



Miss Sutida Chantalaka

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

1993

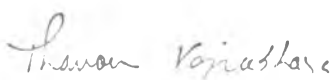
ISBN 974-582-555-7

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University


Thesis Title        Influence of Nitrogen Compounds on  
Hydrodesulfurization of Thiophene  
By                    Miss Sutida Chantalaka  
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/

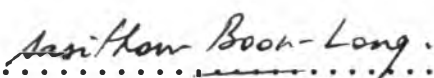
  
.....Dean of Graduate School  
(Prof. Thavorn Vajarabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

  
.....Chairman  
(Prof. Piyasan Praserttham, Dr.Ing.)



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

  
.....Member  
(Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long, Dr.3<sup>e</sup> cycle)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

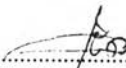
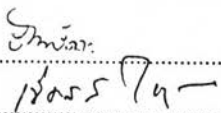
สุธิดา จันทร์คคะ: อิทธิพลของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอเฟน  
(INFLUENCE OF NITROGEN COMPOUNDS ON HYDRODESULFURIZATION OF THIOPHENE)  
อ.ที่ปรึกษา : ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุนา, 95 หน้า. ISBN 974-582-555-7

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาถึงอิทธิพลของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอเฟน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินา การทดลองทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส, ความดัน 2.73 เมกะปาสคาล สารประกอบไนโตรเจนถูกเติมลงในสารตั้งต้นและทำให้สารละลายมีไนโตรเจนในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สารที่ใช้เป็นตัวแทนสารประกอบไนโตรเจนคือ ไพรีดีน คิวโนลีน 1,2,3,4-เตตระไฮโดรคิวโนลีน 2,6-ลูทีดีน และไพโรล

จากการศึกษาพบว่า การเติมสารประกอบไนโตรเจนแม้ในปริมาณเพียงเล็กน้อยลงในสารตั้งต้น จะส่งผลต่อการยับยั้งการเปลี่ยนของไทโอเฟน การยับยั้งคาดว่าจะเกิดเนื่องจากสารประกอบไนโตรเจนไปแย่งการดูดซับบนตำแหน่งที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความสามารถในการยับยั้งจะขึ้นอยู่กับ ชนิด และโครงสร้างของสารประกอบไนโตรเจน สำหรับสารประกอบไนโตรเจนที่มีความเป็นด่าง การยับยั้งจะสูงกว่าสารประกอบไนโตรเจนที่ไม่มีความเป็นด่าง สารประกอบไนโตรเจนที่มีความอึดตัวสูง และมีโครงสร้างที่มีหมู่เกาะจะทำให้การยับยั้งลดลง การดูดซับของสารประกอบไนโตรเจนจะเกิดผ่านไนโตรเจนอะตอมมากกว่าพันธะไพจากวงแหวน สารประกอบไนโตรเจนที่มีโครงสร้างที่มีหมู่เกาะจะมีผลต่อการเพิ่มโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา



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

ลายมือชื่อนิสิต   
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา   
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

## C216171 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

KEY WORD: HYDRODESULFURIZATION/THIOPHENE/NITROGEN COMPOUNDS/DEACTIVATION/  
CATALYST

SUTIDA CHANTALAKA : INFLUENCE OF NITROGEN COMPOUNDS ON HYDRO-  
DESULFURIZATION OF THIOPHENE. THESIS ADVISOR: JIRDSAK TSCHAIKUNA,  
Ph.D. 95 pp. ISBN 974-582-555-7

Influence of nitrogen compounds on hydrodesulfurization of thiophene was investigated in this study. Catalyst used in this study was  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ . The experiments were conducted in a fixed bed reactor at a temperature of  $210^\circ\text{C}$  and a pressure of 2.73 MPa. Equimolar (equivalent to 0.5 wt% N as nitrogen compounds) concentration of each nitrogen compound was added to make the feedstock. Substances used to represent nitrogen compounds were pyridine, quinoline, 1,2,3,4-tetrahydroquinoline, 2,6-lutidine and pyrrole.

The results showed that the addition of various nitrogen compounds even at low concentration to the feedstock inhibited thiophene conversion. The inhibition effect is expected to be the competitive adsorption of nitrogen compounds on the active sites. Inhibition strength depended upon type and structure of nitrogen compounds. Basic nitrogen compounds inhibited more than non-basic nitrogen compounds. The inhibition decreased with the saturated ring of nitrogen compound. Nitrogen compound which had steric hindrance in structure decreased the inhibition and increased the coke formation. Adsorption of nitrogen compound is founded to be through nitrogen atom rather than  $\pi$ -bonding of ring.



ภาควิชา.....CHEMICAL ENGINEERING.....

สาขาวิชา.....CHEMICAL ENGINEERING.....

ปีการศึกษา..... 2535.....

ลายมือชื่อนิติ..... *Sutida Chantak*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Jirdsak Tschai*.....

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. Dr. Piyasan Praserttham and Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long for serving as thesis committee.

Furthermore the author wishes to express her application to Bangchark Company Limited for donating the Co-Mo catalyst. She is also thankful to Mrs. Onanong Kingthong and her staffs in the analytical laboratory of the chemical Engineering Department who assisted in analyzing the properties of liquid and catalyst samples.

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



## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	IV
ABSTRACT (IN THAI).....	V
ACKNOWLEDGEMENTS.....	VI
LIST OF TABLES.....	IX
LIST OF FIGURES.....	XI
CHAPTER	
I. INTRODUCTION.....	1
II. LITERATURE REVIEWS.....	4
2.1 Hydrodesulfurization Reaction.....	4
2.2 Hydrodesulfurization of Thiophene.....	5
2.3 Hydrodesulfurization Catalyst.....	16
2.4 Deactivation of Catalyst.....	18
2.4.1 Deactivation by Sintering.....	18
2.4.2 Deactivation by Fouling or Coking.....	19
2.4.3 Deactivation by Poisoning.....	19
2.5 Effects of Nitrogen Compounds on Hydrode- sulfurization Reaction.....	21
III. Experimental Apparatus and Analysis Techniques.....	36
3.1 Experimental Apparatus.....	36
3.2 Analysis Techniques.....	40
3.2.1 Product Characterization.....	40
3.2.2 Catalyst Characterization.....	41
IV. RESULTS AND DISCUSSIONS.....	46
4.1 Procedures.....	46

CONTENTS (continue)

	PAGE
4.2 Results and discussions.....	51
4.2.1 Suitable Operating Condition...	51
4.2.2 Repeatability.....	55
4.3.2 Effect of Nitrogen Compounds...	56
V. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	79
5.1 Conclusions.....	79
5.2 Recommendations.....	80
REFERENCES.....	81
APPENDIX.....	86
VITA.....	95



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1	Effect of Pressure and Temperature on The Yield of tetrahydrothiophene in Thiophene Hydrodesulfurization on Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalyst..... 10
2.2	Effect of Pressure and Temperature on The Yield of Butenes in Thiophene Hydrodesulfurization on Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalysts..... 11
2.3	Kinetic Equation for Thiophene Hydrodesulfurization..... 15
2.4	Calculated Adsorption Constants, pKa Values and Proton Affinities for Nitro- gen Compounds Studies..... 26
3.1	Column Conditions..... 42
3.2	Retention Times..... 42
4.1	Procedure of Preliminary Experiment.... 48
4.2	Procedure of Reference Experiments..... 49
4.3	Procedure of Deactivated Experiments... 50
4.4	Thiophene Concentration with Time of Preliminary Experiment..... 52
4.5	Thiophene Conversion with Time of Reference Experiments..... 53
4.6	Thiophene Conversion with Time of Deactivated Experiments..... 54
4.7	Coke Content of Spent Catalysts in Each Experiment..... 68

LIST OF TABLES (continue)

TABLE		PAGE
4.8	Pore Volume of Fresh and Spent Catalysts in Each Experiment.....	71
4.9	Total Surface Area of Fresh and Spent Catalysts in Each Experiment.....	74

## LIST OF FIGURES

FLIGURE	PAGE
2.1 Pathways for Thiophene Hydrodesulfurization.....	8
2.2 Equilibrium Constants (K) of Reactions Involved During Thiophene Hydrodesulfurization.....	9
3.1 A Schematic Diagram of The System.....	37
4.1 Conversion of Thiophene with Time of Average Reference Experiment and Deactivated Experiment.....	58
4.2 Conversion of Thiophene with Time Basicity Effect.....	61
4.3 Conversion of Thiophene with Time Number of Ring Effect.....	63
4.4 Conversion of Thiophene with Time Saturated of Ring Effect.....	65
4.5 Conversion of Thiophene with Time Stearic Hindrance Effect.....	66
4.6 Coke Content of Spent Catalysts in Each Experiment.....	69
4.7 Pore Volume of Fresh and Spent Catalysts Before Burning.....	72
4.8 Pore Volume of Fresh and Spent Catalysts After Burning.....	73
4.9 Total Surface Area of Fresh and Spent Catalysts Before Burning.....	75

LIST OF FIGURES (Continue)

FIGURE	PAGE
4.10 Total Surface Area of Fresh and Spent Catalysts After Burning.....	76