อิทธิพลของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอฟีน

นางสาว สุธิดา จันทรัคคะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2536

ISBN 974-582-555-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019388

INFLUENCE OF NITROGEN COMPOUNDS ON HYDRODESULFRUIZATION 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 Praserthdam, Dr.Ing.)

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

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

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

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

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาถึงอิทธิพลของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไทโอฟีน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดินัมบนตัวรองรับอลูมินา การทดลองทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส, ความดัน 2.73 เมกะปาสคาล สารประกอบไนโตรเจนถูกเติมลงในสารตั้งต้นและทำให้สารละลายมีไนโตรเจนในปริมาณ 0.5 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก สารที่ใช้เป็นตัวแทนสารประกอบไนโตรเจนคือ ไพริดีน ควิโนลีน 1,2,3,4-เตตระไฮโดรควิโนลีน 2,6-ลูทิดีน และไพโรล

จากการศึกษาพบว่า การเติมสารประกอบไนโตรเจนแม้ในปริมาณเพียงเล็กน้อยลงในสารตั้งต้น จะส่งผลต่อการยับยั้งการเปลี่ยนของไทโอฟีน การยับยั้งคาดว่าเกิดเนื่องจากสารประกอบไนโตรเจนไปแย่งการดูดซับบนตำแน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความสามารถในการยับยั้งจะขึ้นอยู่กับ ชนิด และโครงสร้างของสารประกอบไนโตรเจน สำหรับสารประกอบไนโตรเจนที่มีความเป็นด่าง การยับยั้งจะสูงกว่าสารประกอบไนโตรเจนที่ไม่มีความเป็นด่าง สารประกอบไนโตรเจนที่มีความอิ่มตัวสูง และมีโครงสร้างที่มีหมู่เกะกะจะทำให้การยับยั้งลดลง การดูดซับของสารประกอบไนโตรเจนจะเกิดผ่านไนโตรเจนอะตอมมากกว่าพันธะไพจากวงแหวน สารประกอบไนโตรเจนที่มีโครงสร้างที่มีหมู่เกะกะมีผลต่อการเพิ่มโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา .....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา .....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา ....2535..... 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 TSCHEIKUNA,
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 $CoMo/Al_2O_3$. The experiments were conducted in a fixed bed reactor at a temperature of 210°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 stearic hindrance in structure decreased the inhibition and increased the coke formation. Adsorption of nitrogen compound is founded to be through nitrogen atom rather than π-bonding of ring.

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา CHEMICAL ENGINEERING ลายมือชื่อนิสิต Sutida Ch.

สาขาวิชา CHEMICAL ENGINEERING ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Jirdsak Tscheik

ปีการศึกษา 2535 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 Praserthdam and Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long for serving as thesis comittee.

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 Hydrodesulfurization 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 Repeatibility..... 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_2O_3 Catalyst	10
2.2	Effect of Pressure and Temperature on The Yield of Butenes in Thiophene Hydrodesulfurization on Co-Mo/Al_2O_3 Catalysts	11
2.3	Kinetic Equation for Thiophene Hydrodesulfurization	15
2.4	Calculated Adsorption Constants, pKa Values and Proton Affinities for Nitrogen 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 wih 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