

ผลของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยาไฮโดรเจนชันของเบนซีน
เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแรนีนิกเกิล



นางสาว นริศรา อินทรจันทร์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-582-554-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019294 ๒๕๓๖

EFFECTS OF NITROGEN COMPOUNDS ON HYDROGENATION
OF BENZENE USING RANEY NICKEL CATALYST



Miss Narisara Intrachandra

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 974-582-554-9

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Effects of Nitrogen Compounds on
Hydrogenation of Benzene using Raney
Nickel Catalyst.

By Miss Narisara Intrachandra

Department Chemical Engineering

Thesis Advisor Jirdsak Tscheikuna , Ph.D



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn
University in Partial Fulfilment of the Requirement for
the Master Degree/

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

Thesis Committee

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

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

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

นริศรา อินทรจันทร์ : ผลของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยาไฮโดรเจนชันของเบนซีน เมื่อใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยาแรนีนิกเกิล (EFFECTS OF NITROGEN COMPOUNDS ON HYDROGENATION OF
BENZENE USING RANEY NICKEL CATALYST) อ.ที่ปรึกษา : ดร.เจตศักดิ์ ไชยคุนา, 88 หน้า.
ISBN 974-582-554-9

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาถึงผลกระทบของสารประกอบไนโตรเจนต่อปฏิกิริยาไฮโดรเจนชันของเบนซีน
เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแรนีนิกเกิล ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส, ความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว การทดลองทำใน
เครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ สารประกอบไนโตรเจนถูกเติมลงในสารตั้งต้น และทำให้สารละลายมีไนโตรเจนในปริมาณ
0.0015 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สารที่ใช้เป็นตัวแทนสารประกอบไนโตรเจนคือ ไพริดีน ควิโนลีน บิวทิวเอมีน ไพโรล
อินโดล คาร์บาโซล ไพโรไลดีน และไพราซีน

จากการศึกษาพบว่า การเติมสารประกอบไนโตรเจนแม้ในปริมาณเพียงเล็กน้อยลงในสารตั้งต้น จะส่ง
ผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนชันของสารตั้งต้น โดยจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ซึ่งสังเกตได้จากค่าคงที่
ของการเกิดปฏิกิริยา (k constant) ที่ลดลง โดยผลกระทบเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบไนโตรเจน การเกิด
ปฏิกิริยาไฮโดรเจนชันของเบนซีนลดลง เมื่อความเป็นเบสของสารประกอบไนโตรเจนเพิ่มขึ้น และสารประกอบไนโตรเจน
ที่มีโครงสร้างเป็นวงแหวนหรือเป็นสารที่ไม่อิ่มตัวจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนชันมากกว่า สารประกอบ
ไนโตรเจนที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรงหรือเป็นสารที่อิ่มตัว

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2535

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C216114 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

KEY WORD: HYDROGENATION/BENZENE/NITROGEN COMPOUNDS/RANEY NICKEL CATALYST/
POISONING

NARISARA INTRACHANDRA : EFFECTS OF NITROGEN COMPOUNDS ON HYDRO-
GENATION OF BENZENE USING RANEY NICKEL CATALYST. THESIS ADVISOR:
JIRDSAK TSCHAIKUNA, Ph.D. 88 pp. ISBN 974-582-554-9

Effects of nitrogen compounds on hydrogenation of benzene using raney nickel was investigated at temperature 150 °C and pressure 200 psig. The hydrogenation was performed in a batch reactor. Nitrogen compounds were added directly to the feedstock to make solutions containing 0.0015 weight percent of nitrogen as nitrogen compounds. Chemicals used to represent nitrogen compounds were pyridine, quinoline, butylamine, pyrrole, indole, carbazole, pyrrolidine, and pyrazine.

The results showed that the addition of various nitrogen compounds even at low concentration to the feedstock affected the hydrogenation reaction. The rate of reaction was reduced which could be observed from the decreasing of reaction rate constant (k values). The extent of the effects depends upon the type of nitrogen compounds. The rate of hydrogenation reaction decreased when the basicity of nitrogen compounds increased. The ring structure and/or unsaturated nitrogen compounds affected the reaction rate more than the chain structure and/or saturated nitrogen compounds.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....CHEMICAL ENGINEERING
สาขาวิชา.....CHEMICAL ENGINEERING
ปีการศึกษา.....2535

ลายมือชื่อนิสิต.....N. Intrachandra
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. Piyasarn Prasertthdam, and Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively.

The author wishes to express her appreciation to Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long for her help and suggestions concerning the English Grammar in this thesis; Mrs. Onanong Kingthong and her staffs in analytical laboratory of the Chemical Engineering Department who assisted in analyzing the properties of the liquid samples.

An indebtedness is also felt for the part of the financial support from the Graduate School.

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

Finally, she wishes to convey her most sincere gratitude to her parents for their love, understanding, encouragement and financial support throughout her study.

CONTENTS



	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	iv
ABSTRACT (IN THAI).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER	
I. INTRODUCTION.....	1
II. LITERATURE REVIEWS.....	4
2.1 Hydrogenation.....	4
2.2 Hydrogenation catalyst.....	5
2.3 Hydrogenation of benzene.....	6
2.4 Deactivation of catalyst.....	13
2.4.1 Deactivation by sintering....	14
2.4.2 Deactivation by fouling.....	15
2.4.3 Deactivation by poisoning....	16
2.4.4 Deactivation by the loss of catalyt metal.....	18
2.4.5 The theory of catalytic poisoning.....	19
2.5 Deactivation of catalyst in Hydrogenation Benzene.....	20
2.6 Nitrogen compounds.....	27
2.7 Literature Summerary.....	27
III. EXPERIMENTS AND ANALYSIS TECHNIQUES....	29
3.1 Experimental Apparatus.....	29
3.2 Experimental Procedures.....	31

CONTENTS (continue)

	PAGE
3.3 Analysis Techniques.....	42
IV. RESULTS AND DISCUSSION.....	45
4.1 Effects of Temperature and Pressure.....	52
4.2 Effects of Amount of Catalyst.....	62
4.3 An Experiment Error.....	62
4.4 Effects of Nitrogen Compound.....	68
4.4.1 Effects of basicity of Nitrogen compounds.....	68
4.4.2 Effects of the Structure of Nitrogen Compounds.....	74
4.4.3 Effects of Ring Saturation of Nitrogen Compounds.....	74
4.4.4 Effects of Number of Nitrogen Compounds.....	77
V. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	80
5.1 Conclusions.....	80
5.2 Recommendations.....	81
REFERENCES.....	82
VITA.....	88

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The Ability of Benzene Hydrogenation Catalysts.....	13
2.2	Catalytic Metals Most Susceptible to Poisoning.....	19
3.1	Properties of Benzene.....	32
3.2	Properties of n-Hexane.....	33
3.3	Properties of Pyridine.....	34
3.4	Properties of Quinoline.....	35
3.5	Properties of Butylamine.....	36
3.6	Properties of Pyrrole.....	37
3.7	Properties of Indole.....	38
3.8	Properties of Carbazole.....	39
3.9	Properties of Pyrrolidine.....	40
3.10	Properties of Pyrazine.....	41
3.11	Column Conditions.....	44
3.12	Retention Times.....	44
4.1	Operating Conditions in each Experiment.....	46
4.2	Concentration of Benzene & Time Effect of Temperature and Pressure	48
4.3	Concentration of Benzene & Time Effect of Amount of Catalyst.....	49
4.4	Concentration of Benzene & Time Experimental Error.....	50

TABLES (continue)

TABLE	PAGE
4.5 Concentration of Benzene & Time Effect of Nitrogen Compounds	51
4.6 k Values of the Reaction at Various Temperature and Pressure.....	60
4.7 k Values of the Reaction at Various Amount of Catalyst.....	65
4.8 k Values of the Reaction at 150 °C and 200 psig.....	65
4.9 k Values of the Reaction at Various Nitrogen Compounds.....	69
4.10 pKa Values of Nitrogen Compounds.....	73



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES



FIGURE	PAGE
2.1 Effect of Pt Particle Size on the NH_3 Poisoning of Benzene Hydrogenation.....	26
3.1 Schematic Diagram of the System.....	30
4.1 Concentration of Benzene at Temperature 120°C and Various Pressures.....	54
4.2 Concentration of Benzene at Temperature 150°C and Various Pressures.....	55
4.3 Concentration of Benzene at Temperature 180°C and Various Pressures.....	56
4.4 Concentration of Benzene at Pressure 150 psig. and Various Temperatures.....	57
4.5 Concentration of Benzene at Pressure 200 psig. and Various Temperatures.....	58
4.6 Concentration of Benzene at Pressure 250 psig. and Various Temperatures.....	59
4.7 Comparison of Reaction Rate Constants (k values) at Various Temperatures and Pressures.....	61
4.8 Effect of Amount of Catalyst on Concentration of Benzene.....	63
4.9 Concentration of Benzene at 150°C and 200 psig.....	64
4.10 Comparison of Reaction Rate Constants (k values) at various amounts of Catalyst.....	66

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.11 Comparison of Reaction Rate Constants (k values) at 150°C and 200 psig.....	67
4.12 Comparison of Reaction Rate Constants (k values) at Various Nitrogen Compounds.....	70
4.13 Effect of Basicity of Nitrogen Compounds on Concentration of Benzene.....	72
4.14 Effect of Structure of Nitrogen Compounds on Concentration of Benzene.....	75
4.15 Effect of Ring Saturation of Nitrogen Compound on Concentration of Benzene.....	76
4.16 Effect of Number of Nitrogen atom in Nitrogen Compounds on Concentration of Benzene.....	78

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย