ผลของสารประกอบโลหะอินทรีย์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซิลฟูไรเซชันของไธโอฟีน

นายวีรพล ตันปิชาติ

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2535

ISBN 974-581-261-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 18098198

EFFECTS OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS ON HYDRODESULFURIZATION OF THIOPHENE

Mr. Weeraphon Tanpichart

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Petrochemical Technology Program
Graduate School
Chulalongkorn University
1992

ISBN 974-581-261-7

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Effects of Organometallic Compounds on Hydrodesulfurization of Thiophene
By	Mr. Weeraphon Tanpichart
Program	Petrochemical Technology
Thesis Advisor	Prof. Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.
Thesis Co-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 Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

K. Sukanjanatee
..... Chairman
(Assoc. Prof. Kroekchai Sukanjanatee, Ph.D.)

Piyasan Praserthdam
..... Thesis Advisor
(Prof. Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

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

Pattarapan Prasassarakich
..... Member
(Assoc. Prof. Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

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

ผลของสารประกอบโลหะอินทรีย์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไธโอฟีน

นายวีรพล ตันปิชาติ

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2535

ISBN 974-581-261-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 18098198

EFFECTS OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS ON HYDRODESULFURIZATION OF THIOPHENE

Mr. Weeraphon Tanpichart

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Petrochemical Technology Program
Graduate School
Chulalongkorn University
1992

ISBN 974-581-261-7

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Effects of Organometallic Compounds on Hydrodesulfurization of Thiophene
By	Mr. Weeraphon Tanpichart
Program	Petrochemical Technology
Thesis Advisor	Prof. Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.
Thesis Co-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 Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

K. Sukanjanajtee
..... Chairman
(Assoc. Prof. Kroekchai Sukanjanatee, Ph.D.)

Piyasan Praserthdam
..... Thesis Advisor
(Prof. Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

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

Pattarapan Prasassarakich
..... Member
(Assoc. Prof. Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

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

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C005129 : MAJOR PETROCHEMICAL TECHNOLOGY
KEY WORD : ORGANOMETALLIC COMPOUNDS/HYDRODESULFURIZATION/THIOPHENE/CATALYST
WEERAPHON TANPICHART : EFFECTS OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS ON HYDRODESULFURIZATION OF THIOPHENE. THESIS ADVISOR : PROF.PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing. THESIS CO-ADVISOR : JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D. 173 pp. ISBN 974-581-261-7

Effects of organometallic compounds on hydrodesulfurization of thiophene and coke formation on the catalyst were investigated in this study. The catalyst used in this reaction was a commercial Ni-Mo/alumina catalyst. Ferrocene, titanocene dichloride and vanadyl acetylacetonate were used to represent organometallic compounds containing iron, titanium and vanadium, respectively.

The experiments were conducted in a trickle bed reactor at a temperature of 220 °C and a pressure of 3.45 MPa. Hydrogen gas and liquid feedstock flowrates were maintained at 400 ml/min and 30 ml/hr. The organometallic compounds were added directly to the feedstock to make solutions containing 100 ppm of metal.

The results showed that addition of organometallic compounds to the feedstock affected both the catalyst activity and coke formation. The effects depended on the type of organometallic compounds. Both coke formation and hydrodesulfurization activity were reduced by the addition of titanocene dichloride. Ferrocene and vanadyl acetylacetonate decreased coke formation while hydrodesulfurization activity did not change.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา PETROCHEM-POLYMER PROGRAM ลายมือชื่อนิสิต Weeraphon Tanpichart

สาขาวิชา PETROCHEMICAL TECHNOLOGY ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Piya Prasertdam

ปีการศึกษา 1991 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Jirdsak Tscheikuna

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

วีรพล ตันปิชาติ : ผลของสารประกอบโลหะอินทรีย์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไธโอฟีน (EFFECTS OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS ON HYDRODESULFURIZATION OF THIOPHENE) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.เจิดศักดิ์ ไชยคุนา, 173 หน้า. ISBN 974-581-261-7

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาผลกระทบของสารประกอบโลหะอินทรีย์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไธโอฟีน และต่อการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบของนิกเกิล-โมลิบดีนัม เคลือบฝังอยู่บนตัวรองรับอลูมินา สารที่ใช้เป็นตัวแทนสารประกอบโลหะอินทรีย์ของเหล็ก ไทเทเนียม และวาเนเดียม คือ สารเฟอร์โรซีน ไทเทโนซีนไดคลอไรด์ และวาเนดิลอะเซทิลอะเซโทเนต

การทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดทริกเกิลเบด สภาวะที่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ความดัน 3.45 เมกะปาสคาล อัตราการไหลของ แกสไฮโดรเจน และสารตั้งต้นที่เป็นของเหลว มีค่า 400 มิลลิลิตรต่อนาที และ 300 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง สารประกอบโลหะอินทรีย์ถูกเติมลงในสารตั้งต้น และทำให้สารละลายมีโลหะ 100 ส่วนในล้านส่วนโดยน้ำหนัก

ผลการศึกษาพบว่า การเติมสารประกอบโลหะอินทรีย์ ลงในสารตั้งต้น และนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน จะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา และปริมาณโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ผลกระทบเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบโลหะอินทรีย์ ไทเทโนซีนไดคลอไรด์ช่วยลดการเกิดโค้ก และทำให้การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไธโอฟีนลดลง ในขณะที่เฟอร์โรซีน และวาเนดิลอะเซทิลอะเซโทเนตช่วยลดการเกิดโค้ก แต่การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไธโอฟีนยังคงเท่าเดิม

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เทคโนโลยีปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2534 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his gratitude and deep appreciation to his advisor, Prof. Dr. Piyasan Praserthdam, and his co-advisor, Dr. Jirdsak Tscheikuna, for their guidance, valuable help and supervision during this study. In addition, he is also grateful to Assoc. Prof. Dr. Kroekchai Sukunjanatee, Assoc. Prof. Pattarapan Prasaaarakich and Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long for serving as chirman and member of the thesis comitee, respectively.

Furthermore the author wishes to express his apprication to Thai Oil Company Limited for donating the Ni-Mo catalyst; Miss Aranya Tantitanporn, the authority of Scientific and Technological Reseach Equipment Centre Chulalongkorn University, who assisted in analyzing the metal distribution; Mrs. Onanong Kingthong and her staffs in analytical laboratory of Chemical Engineering Department who assisted in analyzing the properties of liquid samples.

Finally, he would like to thank his parents for their encouragement and financial support thoughout this study.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN ENGLISH) i

ABSTRACT (IN THAI) ii

ACKNOWLEGEMENTS iii

LIST OF TABLES vii

LIST OF FIGURES ix

CHAPTER

I INTRODUCTION 1

II LITERATURE REVIEWS 4

2.1 Hydrodesulfurization Reaction 4

2.2 Typical Organic Sulfer Containing Compound in Feed 7

2.3 Hydrodesulfurization Catalyst 9

2.4 Effects of Other Elements on Catalyst Activity 31

2.5 Deactivation of Catalysts 34

2.5.1 Deactivation by Sintering 35

2.5.2 Deactivation by Poisoning 35

2.5.3 Deactivation by Fouling or Coking 43

2.6 Deactivation of Hydrodesulfurization Catalyst 49

2.7 Hydrodesulfurization of Thiophene 59

2.7.1 Thermodynamics of Hydrodesulfurization 60

CONTENTS (continue)

PAGE

CHAPTER

2.7.2 Reaction Conditions and Processes 65

2.7.3 Kinetic and Mechanism of Hydrodesulfurization 66

2.8 The Effect of Other Compounds in Hydrodesulfurization of Thiophene 94

2.9 Hydrogenation of Toluene 97

2.10 Organometallic Compounds 101

2.11 Literature Summary 104

III EXPERIMENTAL APPARATUS AND ANALYSIS TECHNIQUES 107

3.1 Experimemtal Apparatus 107

3.2 Analysis Techniques 110

3.2.1 Catalyst Characterization 110

3.2.2 Product Charaterization 111

IV EXPERIMENTS AND EXPERIMENTAL RESULTS 116

4.1 Experiments 116

4.2 Experimental Results 124

V DISCUSSION 135

5.1 Preliminary Experiment 135

5.2 Deactivation Experiments 136

5.2.1 Hydrodesulfurization of Thiophene 136

5.2.2 Effect of Ferrocene 138

CONTENTS (continue)

PAGE

CHAPTER

5.2.3 Effect of Titanocene Dichloride 144

5.2.4 Effect of Vanadyl Acetylacetonate 148

VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 153

6.1 Conclusions 153

6.2 Recommendations 153

REFERENCES 155

VITA 173

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Examples of Sulfer-Containing Hydrocarbons in Petroleum Crude Oil	6
2.2	Thermodynamics of Reactions Involved during Hydrodesulfurization	63
2.3	Equilibrium Constans for the Hydrodesulfurization of Selected Organosulfur Compounds	63
2.4	Kinetic Equations for Thiophene Hydrodesulfurization	70
2.5	Catalyst Activities in Thiophene Hydrodesulfurization	78
2.6	Product Distribution in Thiophene Hydrodesulfurization	79
2.7	Product Distribution in Reactions Catalyzed by Chromia Conversions in a Pulse Microreactor	80
2.8	Reaction Conditions for Hydrodesulfurization of Thiophene	89
2.9	Rate Equations for Thiophene Hydrogenolysis and Butene Hydrogenation	90
2.10	Trace Elements Present in Crude Oils	103
3.1	Column Conditions	114
3.2	Retention Times	114
4.1	Properties of Thiophene	118
4.2	Properties of Toluene	119

LIST OF TABLES (continue)

PAGE

TABLE

4.3 Properties of Ferrocene 120

4.4 Properties of Titanocene Dichloride 121

4.5 Properties of Vanadyl Acetylacetonate 122

4.6 Experimental Conditions 123

4.7 Feed Compositions 125

4.8 Conversion of Thiophene in the Preliminary Experiment 126

4.9 Conversion of Thiophene in Experiment 1 126

4.10 Conversion of Thiophene in Experiment 2 127

4.11 Conversion of Thiophene in Experiment 3 127

4.12 Conversion of Thiophene in Experiment 4 128

4.13 Conversion of Thiophene in Experiment 5 128

4.14 Coke Content on Catalyst in Experiment 1 130

4.15 Coke Content on Catalyst in Experiment 2 130

4.16 Coke Content on Catalyst in Experiment 3 130

4.17 Coke Content on Catalyst in Experiment 4 131

4.18 Coke Content on Catalyst in Experiment 5 131

4.19 Iron Distribution on Catalyst in Experiment 2 132

4.20 Titanium Distribution on Catalyst in Experiment 4 133

4.21 Vanadium Distribution on Catalyst in Experiment 5 134

LIST OF FIGURES

PAGE

FIGURES

2.1 Equilibrium Constant (k) of Reaction Involved during Thiophene Hydrodesulfurization 61

2.2 Variation of Equilibrium Constants for the Hydrogenolysis 64

2.3 Thiophene Reaction Pathways Suggested by Early Low-Pressure 68

2.4 Thiophene Hydrodesulfurization Network 76

3.1 Schematic Diagram of the System 108

3.2 Cross-Section of Catalyst Pellet 112

5.1 Conversion of Thiophene for Experiments 1 and 3 137

5.2 Coke Content of Experiments 1 and 3 139

5.3 Conversion of Thiophene for Experiments 1, 3 and 2 141

5.4 Coke Content of Experiments 1 and 2 142

5.5 Distribution of Iron in Catalyst Pellet 143

5.6 Conversion of Thiophene for Experiments 1, 3 and 4 145

5.7 Coke Content of Experiments 1 and 4 146

5.8 Distribution of Titanium in Catalyst Pellet .. 147

5.9 Conversion of Thiophene for Experiments 1, 3 and 5 149

5.10 Coke Content of Experiments 1 and 5 150

5.11 Distribution of Vanadium in Catalyst Pellet .. 151