ACTIVITY AND SELECTIVITY ENHANCEMENT OF HDS CATALYSTS

Mr. Anawat Sopapong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University
1997

ISBN 974-636-047-7

I 17684341

Thesis Title	:	Activity and Selectivity Enhancement of HDS Catalysts
By	:	Mr. Anawat Sopapong
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Prof. Erdogan Gulari
		Prof. Somchai Osuwan

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Master's Degree of Science.

.....Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee

.....
(Prof. Erdogan Gulari)

.....
(Prof. Somchai Osuwan)

.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

##951001 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
KEY WORD : HYDRODESULFURIZATION/ MOLYBDENUM/ CATALYST.
ANAWAT SOPAPONG: ACTIVITY AND SELECTIVITY ENHANCEMENT OF HDS CATALYSTS. THESIS ADVISORS : PROF. ERDOGAN GULARI AND PROF. SOMCHAI OSUWAN.
38pp. ISBN 974-636-047-7

The hydrodesulfurization (HDS) reaction of thiophene over molybdenum on titania support was carried out using different catalyst preparations and different amounts of thiophene feeding. Activity, selectivity and surface species of the catalyst were studied. Catalysts prepared by the equilibrium adsorption technique gave higher activity and selectivity compared to the catalyst prepared by the impregnation technique, even though it had a lower molybdenum content and a lower sulfidation level. The equilibrium adsorption technique resulted in a molybdenum coverage of less than a monolayer. The molybdenum on the surface was in the form of polymeric and bulk-like molybdate which was more active for HDS reaction compared to only bulk-like molybdate detected on the impregnation catalyst. Increasing the thiophene concentration in the feed decreased the HDS activity but increased the selectivities. However, there was no significant change in sulfidation level. Pretreatment conditions showed some effects on the catalyst activities, the reducted catalyst gave highest activities but the selectivities were the same.

บทคัดย่อ

อนวัช โสภาพงศ์ : การเพิ่มความว่องไวในปฏิกิริยาและการคัดเลือกปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน (Activity and Selectivity Enhancement of HDS Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. เออโดแกน กูลารี (Prof. Dr. Erdogan Gulari) และ ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ
38 หน้า ISBN 974-636-047-7

ปฏิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของไธโอฟีนโดยใช้โลหะโมลิบดีนัมบนตัวรองรับไททาเนียที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ กัน ได้ถูกนำมาทดสอบโดยเปลี่ยนปริมาณไธโอฟีนที่เข้าทำปฏิกิริยา เพื่อศึกษาความว่องไวในปฏิกิริยา การคัดเลือกของปฏิกิริยา และรูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้วิธีการดูดซับที่สมดุลย์จะมีความว่องไวและมีการคัดเลือกปฏิกิริยาไปเป็นบิวเทนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้วิธีหยดสารละลาย (Impregnation Technique) ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้วิธีการดูดซับที่สมดุลย์จะมีปริมาณโลหะโมลิบดีนัมและปริมาณซัลเฟอร์บนพื้นผิวของตัวรองรับน้อยกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีดูดซับที่สมดุลย์จะมีโลหะโมลิบดีนัมกระจายอยู่บนพื้นผิวในปริมาณน้อยกว่าพื้นที่ผิวทั้งหมดโดยโมลิบดีนัมจะอยู่ในรูปแบบของโพลีเมอร์และแบบกลุ่มก้อนซึ่งจะมีความว่องไวในปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีหยดสารละลาย การเพิ่มปริมาณไธโอฟีนในการทำปฏิกิริยาจะลดความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่จะเพิ่มการคัดเลือกปฏิกิริยาไปเป็นบิวเทนโดยไม่มีผลกระทบต่อปริมาณซัลเฟอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลถึงความว่องไวของปฏิกิริยาแต่ไม่มีผลต่อการคัดเลือกของปฏิกิริยา โดยตัวเร่งที่ปรับสภาพโดยใช้ไฮโดรเจนก่อนการทำปฏิกิริยาจะให้ความว่องไวของปฏิกิริยาสูงที่สุด

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my gratitude to Professor Erdogan Gulari and Professor Somchai Osuwan who took much of the effort guiding me throughout this work.

Gratitude is also expressed to the National Science and Technology Development Agency of Thailand for sponsoring my Master's Degree tuition for two academic years. I am also grateful for the financial support of the Petroleum Authority of Thailand and the National Research Council of Thailand.

I would like to thank all the professors for their enthusiastic encouragement, the teachers and staff of the college who contributed in various degrees to my success.

I am also indebted to friends and classmates who gave valuable criticism and suggestions to my research.

Special thanks are forwarded to Erol Seker and Onnop Srivannavit for their help during my stay at the University of Michigan (Ann Arbor).

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my father, mother, brother and sister for their support, encouragement and endless love.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgments	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
I	**INTRODUCTION**	1
II	**HISTORICAL REVIEW**	
	2.1 Background	5
	2.2 Research Objective	12
III	**EXPERIMENTAL SECTION**	
	3.1 Materials	13
	3.2 Catalyst Preparation	14
	3.2.1 Impregnation Technique	14
	3.2.2 Equilibrium Adsorption Technique	14
	3.3 Catalysts Characterization	15
	3.3.1 Elemental Analyzer (CHNS)	15
	3.3.2 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)	15
	3.3.3 Raman Spectroscopy	16

CHAPTER PAGE

3.4 Apparatus 16
3.4.1 Gas Controlling System 16
3.4.2 Thiophene Bubbling Bottle 18
3.4.3 Differential Flow Reactor 18
3.4.4 Analytical Instrument 19
3.5 Activity and Selectivity Studies 19

IV RESULTS AND DISCUSSION
4.1 Activity and Selectivity Studies 21
4.2 Surface Study 23
4.3 Effect of Pre-Reduction 29

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS
5.1 Conclusions 33
5.2 Recommendations 34

REFERENCES 35

CURRICULUM VITAE 38

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Hydrogenolysis of some simple molecules representative of the families of sulfur compounds present in petroleum fractions	2

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Schematic diagram of apparatus for experiment	17
4.1	Activities of catalysts at various thiophene feedings	22
4.2	Selectivities of catalysts at various thiophene feedings	22
4.3	The FT-IR spectra of the Mo/TiO_2 catalysts	24
4.4	The Raman spectra of the Mo/TiO_2 catalysts	26
4.5	Sulfidation level of catalysts at various thiophene compositions	28
4.6	Activities of equilibrium adsorption catalysts sulfided with different conditions while keeping thiophene content at 4.8% mole	30
4.7	Selectivities of equilibrium adsorption catalysts sulfided with different conditions while keeping thiophene content at 4.8% mole	30
4.8	Activities of impregnation catalysts sulfided with different conditions while keeping thiophene content at 4.8% mole	31
4.9	Selectivities of impregnation catalysts sulfided with different conditions while keeping thiophene content at 4.8% mole	31