

ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันของแก๊สออยล์เร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบโมลิบดีนัมอินซิทู



นายบุญชัย ศीलตระกูล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-3375-1

ลิขสิทธิ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**HYDRODESULFURIZATION OF GAS OIL
CATALYZED BY *IN SITU* MOLYBDENUM COMPOUNDS**

Mr. Boonchai Seentrakoon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

ISBN 974-14-3375-1

490207

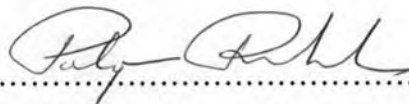
Thesis Title HYDRODESULFURIZATION OF GAS OIL CATALYZED BY
IN SITU MOLYBDENUM COMPOUNDS
By Mr. Boonchai Seentrakoon
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree




.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

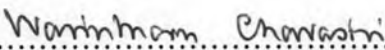
Thesis Committee



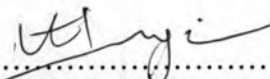
.....Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)




..... Thesis Advisor
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)



.....Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)



.....Member
(Assistant Professor Apichat Imyim, Ph.D.)



.....Member
(Assistant Professor Soamwadee Chaianansutcharit, Ph.D.)

บุญชัย ศิลตระกูล : ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของแก๊สออยล์เร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบ
 โมลิบดีนัมอินซิตู (HYDRODESULFURIZATION OF GAS OIL CATALYZED BY
 IN SITU MOLYBDENUM COMPOUNDS) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร.วิมลรัตน์
 ตระการพุกษ์; 112 หน้า. ISBN 974-14-3375-1

ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับ จากการสลายตัวของ
 แอมโมเนียมและเทพระบิวทิลแอมโมเนียม ไทโอโมลิบดีเตท (เอทีเอ็มและทีบีเอทีเอ็ม) ด้วยวิธีการ
 อินซิตู ซึ่งเป็นการสลายตัวของไทโอโมลิบดีเตทพรีเคอร์เซอร์ในสารละลายไฮโดรคาร์บอน ภายใต้
 ความดันแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์
 ไรเซชันของสารประกอบซัลเฟอร์ คือ โดเบนโซไทโอฟิน หรือ 4,6-ไดเมทิลโดเบนโซไทโอฟิน และ
 ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD BET
 EDX และ SEM จากนั้นศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ได้แก่ ความ
 ดันแก๊สไฮโดรเจน เวลา ปริมาณของพรีเคอร์เซอร์ ชนิดของพรีเคอร์เซอร์ ผลของโลหะร่วมโคบอลต์
 และนิกเกิล และผลของการเติมน้ำ รวมทั้งศึกษาผลของการยับยั้งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบ
 ไพริดีน ผลการทดลองพบว่าการใช้โลหะโคบอลต์และนิกเกิลร่วมกับเอทีเอ็มและทีบีเอทีเอ็มพรีเคอร์
 เซอร์เพิ่มประสิทธิภาพในการลดหรือเปลี่ยนรูปของสารประกอบซัลเฟอร์ได้ดี ตัวเร่งปฏิกิริยา
 โมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการอินซิตู จากการสลายตัวของเอทีเอ็มร่วมกับน้ำ ภายใต้
 ความดันแก๊สไฮโดรเจน 30 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การ
 เปลี่ยนรูปของสารประกอบ 4,6-ไดเมทิลโดเบนโซไทโอฟินสูงถึง 100% ผลการทดลองใน
 สารประกอบซัลเฟอร์พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีเยี่ยม เป็นผลเนื่องจากตัวเร่ง
 ปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่เตรียมได้ มีพื้นที่ผิวสูงเท่ากับ 559 เมตร²/กรัม ที่อัตราส่วนโดย
 โมลของน้ำต่อเอทีเอ็มเท่ากับ 1200 ผลการศึกษาที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทีเอ็มที่อัตรา
 ส่วนเดียวกัน พบว่าสามารถลดปริมาณซัลเฟอร์ในแก๊สออยล์กลิ่นตรงจาก 6100 พีพีเอ็มเป็น
 4250 พีพีเอ็ม และจาก 310 พีพีเอ็มเหลือเพียง 100 พีพีเอ็มในน้ำมันส่วนกลั่นเบา

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อนิสิต.....บุญชัย ศิลตระกูล

ปีการศึกษา2549.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....W-Trahanypoule

#4772349723 : PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
 KEYWORD: MoS₂, *IN SITU* ACTIVATION, HYDRODESULFURIZATION
 BOONCHAI SEENTRAKOON: HYDRODESULFURIZATION OF GAS
 OIL CATALYZED BY *IN SITU* MOLYBDENUM COMPOUNDS. THESIS
 ADVISOR: ASSOC. PROF. WIMONRAT TRAKARNPRUK, Ph.D. 112 pp.
 ISBN 974-14-3375-1

In situ decomposition of ammonium and tetrabutylammonium thiomolybdate (ATM and TBATM) were used to synthesize unsupported MoS₂ catalysts, the *in situ* activation consisted of decomposing the thiomolybdate precursors in the presence of hydrocarbon solvent under H₂ pressure at 350 °C during the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) or 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) as sulfur model compounds. *In situ* generated MoS₂ catalysts were characterized by XRD, BET, EDX and SEM. Parameters affecting the HDS reaction were investigated: hydrogen pressure, reaction time, amount of precursor, types of precursor, cobalt and nickel promoters, and water addition. Inhibition of pyridine was also examined. The results showed that, cobalt and nickel addition enhanced HDS activity of both *in situ* generated MoS₂ catalysts from ATM and TBATM precursors. The use of ATM precursor with added water for *in situ* generation of MoS₂ catalyst can lead to 100 %conversion of HDS of 4,6-DMDBT under 30 atm H₂ pressure at 350 °C. Model reaction suggested that water addition led to a high surface area, highly active MoS₂ catalyst. The optimal mole ratio of H₂O/ATM = 1200 performed the highest surface area (559 m²/g). In addition, the catalysts could reduce the sulfur contents of straight run gas oil (SRGO) from 6100 ppm to 3250 ppm and from 310 ppm to 100 ppm in light cycle oil (LCO).

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature..... Boonchai S.

Academic year.....2006..... Advisor's signature..... W. Trakarnpruk

ACKNOWLEDGEMENTS

First, I would like to express my greatest gratitude and sincere to my advisor, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk for her continuous attention and guidance through the years of my study. In addition, I also wish to express deep appreciation to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri, Assistant Professor Dr. Apichat Imyim and Assistant Professor Dr. Soamwadee Chaianansutcharit for serving as the chairman and members of my thesis committee, respectively, for their valuable suggestions and comments. Moreover, I greatly appreciated the Program of Petrochemistry and Polymer Science and Graduate School, Chulalongkorn University for research grant.

Appreciation is also extended to Thai Oil Plc. and PTT Plc. for Straight Run Gas Oil (SRGO) and Light Cycle Oil (LCO), respectively. I would like to express deep appreciation to Mr. Suriya Porntangjitlikit, PTT Plc. for his assistance with XRF analysis.

Special thanks to all members of the Organometallics Group, the Materials Chemistry and Catalysis Research Unit and Supramolecular Research Unit for their worthy comments, valuable suggestions and encouragement.

Finally, I would like to affectionately give all my gratitude to my parents for their love, understanding, encouragement and support throughout my entire study. Without them, I would never be able to achieve this goal.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF ABBREVIATIONS	xv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Statement of problem.....	1
1.2 The objectives of research.....	2
1.3 The scope of research.....	3
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEWS	4
2.1 Sulfur compounds in crude oil.....	4
2.2 Sulfur compounds in transportation fuels.....	6
2.3 Hydrotreating.....	10
2.4 Hydrodesulfurization.....	13
2.5 Catalyst for hydrodesulfurization.....	14
2.5.1 Homogeneous catalyst.....	18
2.5.2 Heterogeneous catalyst.....	18
CHAPTER III EXPERIMENTAL	22
3.1 Reagents and solvents.....	22
3.2 Equipments and apparatus.....	23
3.2.1 Schlenk line.....	24
3.2.2 Schlenk flask.....	24
3.2.3 Vacuum pump.....	25
3.2.4 Inert gas supply... ..	25

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
3.2.5 Syring and needle.....	25
3.2.6 Hydrogen gas supply.....	25
3.2.7 High pressure reactor.....	25
3.2.7.1 Reactor.....	25
3.2.7.2 Reactor fitting.....	27
3.3 Characterization instruments.....	28
3.3.1 Fourier transform infrared spectrometry (FTIR).....	28
3.3.2 Nuclear magnetic resonance (NMR).....	28
3.3.3 Thermogravimetric analyzer (TGA).....	28
3.3.4 X-ray diffraction (XRD).....	28
3.3.5 Nitrogen adsorption (Brunauer-Emmett-Teller method (BET)).....	29
3.3.6 Scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive x-ray (EDX).....	29
3.3.7 X-ray fluorescence spectrometry (XRF).....	29
3.3.8 Gas chromatography (GC).....	29
3.3.8.1 Gas chromatography for sulfur model compounds.....	29
3.3.8.2 Gas chromatography for real oil feedstocks.....	30
3.4 Synthesis of tetrabutylammonium thiomolybdate (TBATM).....	31
3.5 Thermal analysis (TGA) of thiomolybdate precursors.....	31
3.6 Characterization of <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts.....	32
3.7 Hydrodesulfurization of sulfur model compounds.....	32
3.7.1 Hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT).....	32
A. Effect of reaction time.....	33
B. Effect of hydrogen pressure.....	33
C. Effect of catalyst precursor amount.....	33
D. Effect of types of catalyst precursor.....	33
E. Effect of nitrogen compound.....	33

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
F. Effect of water addition.....	34
G. Effect of cobalt or nickel promoter.....	34
3.7.2 Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT.....	34
3.8 Hydrodesulfurization of real oil feedstocks.....	35
3.8.1 Hydrodesulfurization procedure of real oil feedstocks.....	35
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	36
4.1 Synthesis of tetrabutylammonium thiomolybdate (TBATM).....	36
4.2 Thermal analysis of thiomolybdate precursor.....	38
4.2.1 TGA of ATM precursor.....	38
4.2.2 TGA of TBATM precursor.....	40
4.3 Characterization of <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts.....	42
4.3.1 X-ray diffraction (XRD).....	42
4.3.2 Surface area and total pore volume.....	47
4.3.3 Elemental analysis (EDX).....	49
4.3.4 N ₂ Adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution.....	51
4.3.3 Scanning electron microscope (SEM).....	60
4.4 Hydrodesulfurization of sulfur model compound.....	66
4.4.1 Hydrodesulfurization of dibenzothiophene.....	66
A. Effect of reaction time	67
B. Effect of hydrogen pressure	68
C. Effect of catalyst precursor amount.....	69
D. Effect of types of catalyst precursor.....	69
E. Effect of pyridine.....	71
F. Effect of water addition.....	72
G. Effect of cobalt or nickel promoter.....	75
4.4.2 Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene...	79

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
4.5 Hydrodesulfurization of real oil feedstocks.....	82
4.5.1 Hydrodesulfurization of straight run gas oil (SRGO).....	82
4.5.2 Hydrodesulfurization of light cycle oil (LCO).....	87
CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTION.....	90
REFERENCES.....	93
APPENDICES	101
VITAE.....	112

LIST OF TABLES

	Page
Table 2.1 Elementary composition of crude oil.....	4
Table 2.2 Examples of the sulfur compounds found in crude oil.....	5
Table 2.3 The common types of sulfur compound in transportation fuels...	7
Table 2.4 Comparison of homogeneous and heterogeneous catalysts.....	17
Table 3.1 Chemical reagents and suppliers.....	23
Table 3.2 The GC conditions for sulfur model compounds.....	30
Table 4.1 Specific surface area and total pore volume of the <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts obtained <i>in situ</i> activation without substrate and after HDS reaction	47
Table 4.2 Effect of reaction time on HDS of DBT.....	67
Table 4.3 Effect of hydrogen pressure on HDS of DBT.....	68
Table 4.4 Effect of catalyst precursor amount on HDS of DBT.....	69
Table 4.5 Effect of types of catalyst precursor on HDS of DBT.....	70
Table 4.6 Effect of pyridine on HDS of DBT.....	71
Table 4.7 Effect of water addition on HDS of DBT.....	72
Table 4.8 Effect of TBATM precursor with cobalt or nickel promoter addition on HDS of DBT.....	76
Table 4.9 Effect of ATM precursor with cobalt promoters addition on HDS of DBT.....	78
Table 4.10 Effect of water addition and specific surface area of <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalyst on HDS of 4,6-DMDBT.....	80
Table 4.11 Straight run gas oil (SRGO) properties.....	85

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 2.1 GC-AED chromatogram of sulfur compounds in crude oil.....	6
Figure 2.2 Reactivity of various organic sulfur compounds in HDS of transportation fuels.....	8
Figure 2.3 Sulfur compounds in commercial gasoline, jet fuel and diesel fuel identified by GC-FPD analysis coupled with GC-MS.....	9
Figure 2.4 Hydrotreating unit.....	11
Figure 2.5 Reaction pathways for benzothiophene hydrodesulfurization....	13
Figure 2.6 Layer structure of MoS ₂ catalyst.....	15
Figure 2.7 Structure model of a sulfided CoMo/Al ₂ O ₃ catalyst.....	16
Figure 3.1 Schlenk line.....	24
Figure 3.2 Rounded-bottom Schlenk flask	24
Figure 3.3 Parr 4842 high pressure reactor.....	26
Figure 3.4 Reactor fitting.....	27
Figure 4.1 ¹ H-NMR spectrum of TBATM precursor.....	37
Figure 4.2 ¹³ C-NMR spectrum of TBATM precursor.....	38
Figure 4.3 TGA curve of the decomposition of ATM precursor under N ₂	39
Figure 4.4 TGA curve of the decomposition of TBATM precursor under N ₂	40
Figure 4.5 XRD patterns of <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalysts (obtained <i>in situ</i> activation without substrate).....	42
Figure 4.6 XRD patterns of <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalysts (after HDS reaction).....	44
Figure 4.7 XRD patterns of <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts (obtained <i>in situ</i> activation without substrate).....	45
Figure 4.8 XRD patterns of <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts (after HDS reaction).....	46
Figure 4.9 Adsorption-desorption isotherms for <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalysts from ATM and ATM+H ₂ O.....	51

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

	Page
Figure 4.10 BJH pore size distributions of <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalysts from ATM and ATM+H ₂ O.....	52
Figure 4.11 Adsorption-desorption isotherms for <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalysts from TBATM and TBATM+H ₂ O.....	53
Figure 4.12 BJH pore size distributions of <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalysts from TBATM and TBATM+H ₂ O.....	54
Figure 4.13 Adsorption-desorption isotherms for <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts from ATM.....	55
Figure 4.14 BJH pore size distributions of <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts from ATM.....	56
Figure 4.15 Adsorption-desorption isotherms for <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts from ATM+H ₂ O.....	57
Figure 4.16 Adsorption-desorption isotherms for <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts from TBATM	58
Figure 4.17 BJH pore size distributions of <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts from TBATM	59
Figure 4.18 SEM micrographs of <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalysts (obtained <i>in situ</i> activation without substrate).....	60
Figure 4.19 SEM micrographs of <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalysts (after HDS reaction).....	62
Figure 4.20 SEM micrographs of <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts (obtained <i>in situ</i> activation without substrate).....	63
Figure 4.21 SEM micrographs of <i>in situ</i> generated MoS ₂ and Co/MoS ₂ catalysts (after HDS reaction).....	64
Figure 4.22 Specific surface area of <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalysts from ATM+H ₂ O and %conversion of 4,6-DMDBT.....	81
Figure 4.23 Total HDS conversion of straight run gas oil (SRGO) catalyzed by <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalyst from ATM with added water.....	83

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

	Page
Figure 4.24 %Conversion of individual sulfur compounds in SRGO catalyzed by <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalyst from ATM with added water.....	84
Figure 4.25 %Conversion of thiophene (T), benzothiophene (BT), dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) in decalin.....	86
Figure 4.26 Total HDS conversion of light cycle oil (LCO) catalyzed by <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalyst from ATM with added water.....	87
Figure 4.27 %Conversion of individual sulfur compounds in LCO catalyzed by <i>in situ</i> generated MoS ₂ catalyst from ATM with added water.....	88

LIST OF ABBREVIATIONS

°C	degree Celsius
cm ⁻¹	unit of wavenumber
g	gram(s)
h	hour(s)
mL	milliliter
mmol	millimole
ppm	part per million
ATM	ammonium tetrathiomolybdate
ASTM	The American Society for Testing and Material
BET	Brunauer-Emmett-Teller method
BT	benzothiophene
¹³ C-NMR	carbon nuclear magnetic resonance
D ₂ O	deuterium oxide
DBT	dibenzothiophene
DDS	direct desulfurization
4,6-DMDBT	4,6-dimethyldibenzothiophene
EDX	energy dispersive x-ray
FID	flame ionization detector
GC	gas chromatography
¹ H-NMR	proton nuclear magnetic resonance
HYD	hydrogenation
LCO	light cycle oil
SEM	scanning electron microscope
SRGO	straight run gas oil
T	thiophene
TBATM	tetrabutylammonium thiomolybdate
XRD	x-ray diffraction
XRF	x-ray fluorescence