

ไฮโดรคาร์บอนเพอร์โรเซชันของโพลีเอทิลีนที่มีโซโอฟีน



นางสาว นริศรา ทองบุญชู

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-583-037-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019386

๒๕๓๖

HYDRODESULFURIZATION OF TOLUENE CONTAINING THIOPHENE



Miss Narisara Thongboonchoo

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-583-037-2

Thesis Title      Hydrodesulfurization of toluene containing thiophene  
By                      Miss Narisara Thongboonchoo  
Department        Chemical Engineering  
Thesis Advisor    Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in  
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

*Thavorn Vajrabhaya*  
..... Dean of Graduate School  
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

*Piyasan Prasertdam*  
..... Chairman  
(Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Eng.)

*Wiwut Tanthapanichakoon*  
..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

*Sasithorn Boon-Long*  
..... Member  
(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long, Dr.3 $\bar{e}$  cycle)

*Dr. Medhanavyn*  
..... Member  
(Dhongchai Medhanavyn, Dr. Eng.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

นริศรา ทองบุญชูไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของโทลูอีนที่มีไทโอฟีน (HYDRODESULFURIZATION OF TOLUENE CONTAINING THIOPHENE) อ.ที่ปรึกษา : ร.ศ.ดร. วิวัฒน์ ตันตะพานิชกุล, 95 หน้า. ISBN 974-583-037-2

วัตถุประสงค์หลักของงานนี้คือ ทำการศึกษาเปรียบเทียบความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโคบอลต์-โมลิบดีนัม ที่เตรียมขึ้นเอง 2 ตัวอย่าง (SELF-1 ซึ่งประกอบด้วย โคบอลต์และโมลิบดีนัม เท่ากับ 10.28 และ 12.35 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และ SELF-2 ซึ่งประกอบด้วย โคบอลต์และโมลิบดีนัม เท่ากับ 5.30 และ 12.71 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ) กับตัวเร่งปฏิกิริยาจากอุตสาหกรรมคือ บริษัท ไทยออยล์ จำกัด 1 ตัวอย่าง ซึ่งประกอบด้วย โคบอลต์และโมลิบดีนัม เท่ากับ 2.4 และ 9.9 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ) เพื่อคัดเลือกตัวเร่งที่เหมาะสม แล้วทำการศึกษาอิทธิพลที่เงื่อนไขการทำปฏิกิริยาต่อการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรซ์ ไธโอฟีนในโทลูอีน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ขึ้นเอง และหาแนวทางที่เหมาะสม สำหรับพรีซิลไฟด์ตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ได้ออกแบบและสร้างขึ้นใช้ในการศึกษาเป็นแบบทอรรจวบเจดนิ่งชนิดไหลผ่านลงที่ทนความดันสูง

จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองตัวที่สอง(SELF-2) มีความว่องไวสูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองตัวที่หนึ่ง(SELF-1) และ ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาจากบริษัท ไทยออยล์ จำกัด (TOC-CAT) ดังนั้นจึงเลือก SELF-2 เพื่อใช้ศึกษาต่อ ถึงผลของเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาโดยใช้ โทลูอีนที่มีความเข้มข้นไทโอฟีน ประมาณ 500-600 ppm.เป็นสารตั้งต้น ให้ความดันรวมแปรเปลี่ยนไประหว่าง 10, 20 และ 30 bars ให้อัตราส่วนโมลระหว่าง ไฮโดรเจนกับสารตั้งต้นเท่ากับ 10:1 ให้ความเร็วเชิงสเปซแปรเปลี่ยนไประหว่าง 2.6, 4 และ 6 hr<sup>-1</sup> ส่วนอุณหภูมิของแต่ละการทดลองจะแปรเปลี่ยนไปตามความเหมาะสมในช่วง 200-400 °C เพื่อที่จะหาอุณหภูมิต่ำสุดที่ปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรซ์จะเกิดอย่างสมบูรณ์ จากการทดลองพบว่า ความดันที่สูงกว่า จะสามารถกำจัดกำมะถันได้มากขึ้น พบว่าความดันการทดลองที่เหมาะสมที่สุดคือ ความดันสูงสุด 30 bars ความเร็วเชิงสเปซของการทดลองที่เหมาะสมที่สุด คือ 4 hr<sup>-1</sup> อนึ่งที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะสามารถกำจัดกำมะถันได้มากขึ้น ส่วนแนวทางที่เหมาะสมที่เลือกใช้สำหรับ พรีซิลไฟด์ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ใช้โทลูอีนที่มี ไธโอฟีนในการพรีซิลไฟด์ตัวเร่งโดยทำการไล่ความชื้นที่มีอยู่ในตัวเร่งออกก่อนที่อุณหภูมิประมาณ 150°C หลังจากนั้นป้อนโทลูอีนที่มีไธโอฟีนเข้มข้นประมาณ 1 % โดยน้ำหนักไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 150 °C ไปจนกระทั่ง 300 °C ด้วยอัตราคงที่เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาควิชา วิศวกรรมเคมี  
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี  
ปีการศึกษา 2535

ลายมือชื่อนิสิต นริศรา ทองบุญชู  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร. วิวัฒน์ ตันตะพานิชกุล  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -



## C116457: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: HYDRODESULFURIZATION/THIOPHENE/COBALT-MOLYBDENUM CATALYST

NARISARA THONGBOONCHOO : HYDRODESULFURIZATION OF TOLUENE CONTAINING THIOPHENE. THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF. WIWUT TANTHAPANICHAKOON, Ph.d., 95 PP., ISBN 974-583-037-2

The main objectives of this work are to compare the hydrodesulfurization activity of the cobalt-molybdate type catalysts among two self-prepared samples ( SELF-1 containing cobalt and molybdenum 10.28 and 12.35 wt%, respectively, and SELF-2 containing cobalt and molybdenum 5.30 and 12.71 wt%, respectively) and one industrial sample from Thai oil Co.,Ltd. ( containing cobalt and molybdenum 2.4 and 9.9 wt%, respectively), to study the effects of reaction conditions on hydrodesulfurization of thiophene in toluene as the synthetic feed, and find a suitable method to presulfided (activate) the catalyst. A fixed-bed, down-flow, high-pressure tubular reactor set was designed and constructed to carry out the experiments.

From the preliminary work, it was found that self-prepared catalyst no.2 (SELF-2) was the most active compared to self-prepared catalyst no.1 (SELF-1) and the catalyst sample from Thai Oil Co.,Ltd.(TOC-CAT). So SELF-2 was chosen to further investigate the effects of reaction conditions. The experimental conditions were: toluene containing about 500-600 ppm thiophene as feed; total pressure = 10, 20, and 30 bars; molar ratio of hydrogen to feed = 10:1, Liquid hourly space velocity = 2.6, 4 and 6 hr<sup>-1</sup>, the temperature of each experiment was varied within the range 200 to 400 °C to find the minimum temperature at which complete hydrodesulfurization occurred. It was found that the higher the pressure, the higher the amount of thiophene removed, and that the observed optimum pressure was 30 bars, the highest studied. The observed liquid hourly space velocity most suitable for severe hydrodesulfurization was about 4 hr<sup>-1</sup>. The higher the temperature, the higher the amount of thiophene removed. A suitable method for presulfidation involved the use of toluene containing thiophene to presulfide the catalyst, heating the catalyst at 150°C in order to remove humidity from the catalyst, feeding toluene containing about 1 wt% thiophene to the catalyst and increasing the temperature from 150°C to 300°C at a constant rate about 4 hours.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2535

ลายมือชื่อนิสิต *ณัฐพร งามประยูร*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *Assoc. Prof. Dr. Witwit Tanthapanichakoon*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

**ACKNOWLEDGEMENT**

The author wishes to sincerely express her gratitude to her her advisor, Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon for his supervision, encouraging guidance, advice, discussion and helpful suggestions throughout the course of this work. Special thanks are due to Professor Piyasan Prasertdam, Assistant Professor Sasithorn Boon-Long and Dr. Dhongchai Medhanavyn for their stimulating comments and participation in the thesis committee.

The author wishes to express her gratitude to Dr. Jerdsak Tscheikuna for his advice and helpful suggestions. The Asahi Glass Foundation has provided valuable financial support to this work and Thai Oil Co.,Ltd., has provided the catalyst sample.

Furthermore, the author wishes to convey her most sincere gratitude to her parents for their moral support.

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

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## CONTENTS



	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	xii
 CHAPTER	
1. INTRODUCTION.....	1
2. THEORY .....	7
2.1 REACTION.....	10
2.2 CATALYST.....	13
2.3 PROCESS CONSIDERATION.....	14
2.4 LITERATURE SURVEY ABOUT HYDRODESULFURIZATION OF LIGHT OILS.....	18
2.5 CATALYTIC CHEMISTRY.....	26
2.5.1 Sulfiding Techniques.....	35
2.5.1.1 Presulfiding with nonspiked feedstock...	37
2.5.1.2 Presulfiding with H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S.....	37
2.5.1.1 Presulfiding with spiked feedstock.....	38
3. EXPERIMENTAL PROCEDURE AND RESULTS.....	41
3.1 DESIGN AND CONSTRUCTION OF THE REACTOR SET.....	41
3.2 CONSTRUCTION OF ELECTRIC FURNACE AND MEASUREMENT OF ITS AXIAL TEMPERATURE DISTRIBUTION.....	45

	Page
3.3 CATALYST PREPARATION.....	47
3.4 REACTANT.....	50
3.5 ANALYTICAL METHOD.....	51
3.5 EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	51
4. RESULTS AND DISSCUSSION.....	54
4.1 COMPARISON OF HYDRODESULFURIZATION ACTIVITY BETWEEN SELF-PREPARED AND INDUSTRIAL CATALYSTS.....	54
4.1.1 Catalyst sample from Thai Oil Co.,Ltd. (TOC-CAT).....	56
4.1.2 Self-prepared catalyst no.1(SELF-1).....	59
4.1.3 Self-prepared catalyst no.2(SELF-2).....	62
4.1.4 Conclusion.....	65
4.2 EFFECT OF REACTION CONDITIONS ON HYDRODESULFURIZATION OF THE SYNTHETIC FEED.....	66
4.2.1 Effect of reaction pressure.....	66
4.2.2 Effect of space velocity.....	74
4.2.3 Effect of reaction temperature.....	77
4.2.4 Application of observed optimum conditions.....	84
4.3 THE PRESULFIDING(ACTIVATION) PROCESS.....	87
5. CONCLUSIONS AND FURTHER STUDY.....	90
REFERENCES.....	92
VITA.....	95



## LIST OF TABLES

	Page
Table 1.1 Variation of sulfur content of a Kuwait crude oil with boiling point.....	2
Table 1.2 Example of sulfur compounds in petroleum.....	3
Table 2.1 Typical yield and product specifications for naphtha hydrotreating.....	9
Table 2.2 Ranges of conditions used for various types of light oil hydrotreating.....	12
Table 2.3 Typical ranges of hydrotreating catalyst properties.....	14
Table 2.4 Catalyst activities in thiophene hydrodesulfurization.....	28
Table 2.5 Production distribution in thiophene hydrodesulfurization.....	29
Table 2.6 Production distribution in reactions catalyzed by chromia.....	30
Table 2.7 Parameter values of thiophene hydrodesulfurization kinetics.....	33
Table 2.8 Spiking agents used in presulfiding.....	39
Table 4.1 Composition of the catalyst.....	55
Table 4.2 Thiophene conversion as function of reaction time at various temperatures for TOC catalyst at P= 30 bars LHSV= 2.6 hr <sup>-1</sup> .....	57

Table 4.3	Thiophene conversion as function of reaction time at various temperatures for SELF-1 catalyst at P= 30 bars LHSV= 2.6 hr <sup>-1</sup> .....	60
Table 4.4	Thiophene conversion as function of reaction time at various temperatures for SELF-2 catalyst at P= 30 bars LHSV= 2.6 hr <sup>-1</sup> .....	63
Table 4.5	Thiophene conversion as function of reaction time at various pressures for SELF-2 catalyst at LHSV= 2.6 hr <sup>-1</sup> .....	68
Table 4.6	Thiophene conversion as function of reaction time at various pressures for SELF-2 catalyst at LHSV= 4 hr <sup>-1</sup> .....	69
Table 4.7	Thiophene conversion as function of reaction time at various pressures for SELF-2 catalyst at LHSV= 6 hr <sup>-1</sup> .....	70
Table 4.8	Thiophene conversion as function of space velocity.....	75
Table 4.9	Thiophene conversion after 10 hrs as function of reaction temperature for SELF-2 catalyst at LHSV=2.6 hr <sup>-1</sup> .....	78
Table 4.10	Thiophene conversion as function of reaction temperature for SELF-2 catalyst at LHSV=2.6 hr <sup>-1</sup> .....	79
Table 4.11	Thiophene conversion as function of reaction temperature for SELF-2 catalyst at LHSV=2.6 hr <sup>-1</sup> .....	80

	Page
Table 4.12 Thiophene conversion as function of reaction times at various pressures for SELF-2 catalyst at LHSV= 6 hr <sup>-1</sup> .....	85
Table 4.13 Thiophene concentration as function of presulfiding time.....	88



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF FIGURES

	Page
Fig.2.1 Typical naphtha hydrotreater.....	7
Fig.2.2 Thiophene hydrodesulfurization reaction work.....	31
Fig.3.1 Flow diagram of the high-pressure through-flow reaction unit.....	42
Fig.3.2 The reactor set for hydrodesulfurization.....	44
Fig.3.3 Axial temperature profile of the furnace.....	46
Fig.3.4 Catalyst pellet after compression.....	48
Fig.3.5 The reacted catalyst.....	49
Fig.4.1 Thiophene conversion vs reaction time for TOC-CAT(P= 30 bars, LHSV= 2.6 hr <sup>-1</sup> ).....	58
Fig.4.2 Thiophene conversion vs reaction time for SELF-1 catalyst(P= 30 bars, LHSV= 2.6 hr <sup>-1</sup> ).....	61
Fig.4.3 Thiophene conversion vs reaction time for SELF-2 catalyst(P= 30 bars, LHSV= 2.6 hr <sup>-1</sup> ).....	64
Fig.4.4 Thiophene conversion vs reaction time for SELF-2 catalyst(P= 10 bars, LHSV= 4 hr <sup>-1</sup> ).....	71
Fig.4.5 Thiophene conversion vs reaction time for SELF-2 catalyst(P= 20 bars, LHSV= 4 hr <sup>-1</sup> ).....	72
Fig.4.6 Thiophene conversion vs reaction time for SELF-2 catalyst(P= 30 bars, LHSV= 2.6 hr <sup>-1</sup> ).....	73
Fig.4.7 Thiophene conversion vs liquid hourly space velocity.....	76

	Page
Fig.4.8 Thiophene conversion vs reaction temperature at LHSV= 2.6 hr <sup>-1</sup> .....	81
Fig.4.9 Thiophene conversion vs reaction temperature at LHSV= 4 hr <sup>-1</sup> .....	82
Fig.4.10 Thiophene conversion vs reaction temperature at LHSV= 6 hr <sup>-1</sup> .....	83
Fig.4.11 Thiophene conversion vs reaction time with 1 wt% thiophene in toluene as feed.....	86
Fig.4.12 Thiophene concentration as function of presulfiding time.....	89



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย