

ออกซิเดชันของเบนโซโทโอพีนและไดเบนโซโทโอพีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์  
เร่งปฏิกิริยาด้วยพอลิออกซิเมทาเลต

นางสาวกาญจนพร รุจิรารุฒิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2550  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXIDATION OF BENZOTHIOPHENE AND DIBENZOTHIOPHENE WITH HYDROGEN PEROXIDE  
CATALYZED BY POLYOXOMETALATES

Miss Kanjanaporn Rujiraworawut

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 2007


Copyright of Chulalongkorn University

500477

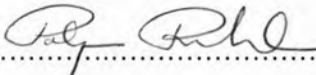
Thesis Title      OXIDATION OF BENZOTHIOPHENE AND DIBENZOTHIOPHENE WITH  
HYDROGEN PEROXIDE CATALYZED BY POLYOXOMETALATES  
By                    Miss Kanjanaporn Rujiraworawut  
Field of study    Petrochemistry and Polymer Science  
Thesis Advisor   Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.

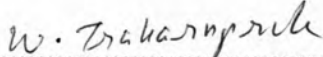
---

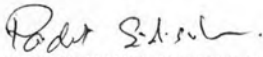
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

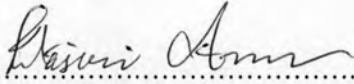
  
.....Dean of the Faculty of Science  
(Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

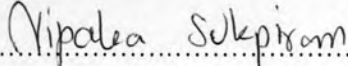
#### THESIS COMMITTEE

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

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

  
..... External Member  
(Professor Padet Sidisunthorn, Ph D.)

  
.....Member  
(Amarawan Intasiri, Ph.D.)

  
.....Member  
(Nipaka Sukpirom, Ph.D.)

กาญจนาพร รุจิราวรรณ : ออกซิเดชันของเบนโซไทโอฟีนและไดเบนโซไทโอฟีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เร่งปฏิกิริยาด้วยพอลิออกซิเมทาเลต. (OXIDATION OF BENZOTHIOPHENE AND DIBENZOTHIOPHENE WITH HYDROGEN PEROXIDE CATALYZED BY POLYOXOMETALATES) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร.วิมลรัตน์ ตระการพฤษช์ , 71 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกซิเมทาเลต  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $(\text{VO})\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $(\text{VO})\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ ,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_5[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$  และ  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_6[\text{PV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$  ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, AAS, ICP, UV-Vis และ TPR ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบซัลเฟอร์ต้นแบบ (เบนโซไทโอฟีน ไดเบนโซไทโอฟีน และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟีน) ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เร่งปฏิกิริยาด้วยพอลิออกซิเมทาเลต สารประกอบซัลเฟอร์เหล่านี้ถูกกำจัดออกได้ยากในน้ำมันดีเซล สารประกอบซัลเฟอร์ถูกออกซิไดซ์เป็นซัลโฟน จากผลการทดลองแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย W มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย Mo ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยายังขึ้นอยู่กับชนิดของกลุ่มอะตอมที่มีประจุบวก  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \sim \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > (\text{VO})\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี V ลำดับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา คือ  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_6[\text{PV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}] > (n\text{-Bu}_4\text{N})_5[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] > (n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}] > (n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  ลำดับความสามารถในการถูกออกซิไดซ์ของสารประกอบซัลเฟอร์คือ ไดเบนโซไทโอฟีน (DBT) > 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟีน (4,6-DMDBT) > เบนโซไทโอฟีน (BT) ในกรณีของ BT ซึ่งถูกกำจัดออกได้ยากที่สุด สามารถเพิ่มร้อยละผลิตภัณฑ์ซัลโฟนที่สูงขึ้นเมื่อใช้ภาวะปฏิกิริยาที่รุนแรงขึ้น การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเพสทรานเฟอร์ สามารถเพิ่มร้อยละผลิตภัณฑ์ซัลโฟน ได้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  สำหรับออกซิเดชันของน้ำมันดีเซลทางการค้า ผลิตภัณฑ์ถูกกำจัดออกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายและดูดซับด้วยอลูมินา ซัลเฟอร์ในน้ำมันดีเซลสามารถถูกกำจัดได้ถึงร้อยละ 99 (จากร้อยละ 0.575 เป็นร้อยละ 0.0056 ของน้ำหนักซัลเฟอร์) ที่ 70 องศาเซลเซียส ในเวลา 5 ชั่วโมง

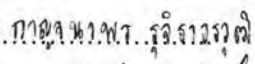
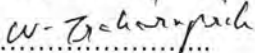
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต... ภาควิชา... 2550..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา...  
 ปีการศึกษา.....2550..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา...  
 W. Traakarnprach

# # 4972218323 : PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: POLYOXOMETALATES / BENZOTHIOPHENE / DIBENZOTHIOPHENE

KANJANAPORN RUJIRAWORAWUT: OXIDATION OF BENZOTHIOPHENE AND DIBENZOTHIOPHENE WITH HYDROGEN PEROXIDE CATALYZED BY POLYOXOMETALATES. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. WIMONRAT TRAKARNPRUK, Ph.D. 71 pp.

In this work various polyoxometalates:  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $(\text{VO})\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $(\text{VO})\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ ,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_5[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$  and  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_6[\text{PV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$  were synthesized. The synthesized catalysts were characterized by XRD, FT-IR, AAS, ICP, UV-Vis and TPR. The oxidation of sulfur model compounds (benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene) with hydrogen peroxide catalyzed by these polyoxometalates was studied. These sulfur compounds are typical refractory sulfur compounds in diesel fuels. The compounds were oxidized to sulfone. The experimental results show that the W catalysts have higher activity than the Mo catalysts. The activity also depends on the counteraction:  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \sim \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > (\text{VO})\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . For the V-containing catalysts, the relative activity order is:  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_6[\text{PV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}] > (n\text{-Bu}_4\text{N})_5[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] > (n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}] > (n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . The oxidation reactivity order of sulfur compounds is: dibenzothiophene (DBT) > 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) > benzothiophene (BT). In the case of the most refractory compound: BT, a higher %yield of sulfone can be obtained at more severe reaction conditions. Addition of phase transfer catalyst can also increase the product yield. The selected catalyst:  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , was utilized in the oxidation of a commercial diesel oil. The oxidized product was removed by solvent extraction and alumina adsorption. Sulfur in the diesel oil can be removed up to 99% (from 0.575 %wt to 0.0056 %wt sulfur) at 70 °C in 5 h.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science. Student's signature.   
Academic year.....2007..... Advisor's signature. 

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express highest appreciation to her thesis advisor, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, for her suggestions, assistance, encouragement, kindness and especially sincere forgiveness for her harsh mistakes throughout her study. She would like to thank the members of her thesis committee, Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Professor Dr. Padet Sidisunthorn, Dr. Amarawan Intasiri and Dr. Nipaka Sukpirom as chairman and committees for their valuable discussion and advice.

She would like to thank Program of Petrochemistry and Polymer Science and Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the instruments. She thanks the staffs of the Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University for sample analysis. The author wishes to express deep appreciation to Mr. Tewanant Sritawan for his help in XRF analysis. This work is financially supported by Graduate School, Chulalongkorn University.

Finally, she would like to express her deepest gratitude to her family for their kindness, encouragement and support throughout the course of her study. Moreover, she thanks her friends for their friendship and help during her graduate study.



## CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	ix
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF SCHEMES.....	xii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 The objectives of thesis.....	4
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEWS.....	5
2.1 Theory.....	5
2.1.1 Sulfur compounds in crude oil.....	5
2.2.2 Oxidizing agent.....	8
2.2 Literature reviews.....	10
2.2.1 Catalyst for oxidation of sulfur compounds.....	10
CHAPTER III EXPERIMENT.....	18
3.1 Reagents and solvents.....	18
3.2 Equipments.....	20
3.3 Characterization of catalysts.....	20
3.2.1 %Na content in catalysts.....	20
3.2.2 %V content in catalysts.....	21
3.2.3 Phase analysis of catalysts.....	21
3.2.4 Functional groups of catalysts.....	21
3.2.5 Absorption of metal in catalysts.....	22
3.2.6 Reduction temperature of metal in catalysts.....	22
3.4 Synthesis of catalysts.....	23

	<b>Page</b>
3.5 Determination of molecular weight of 4,6-dimethyldibenzothiophene..... sulfone product.....	23
3.7 Synthesis of catalysts.....	23
3.8 Oxidation of sulfur model compounds.....	25
3.9 Synthesis of authentic sulfur product.....	26
3.10 Oxidation of diesel fuel.....	26
<b>CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....</b>	<b>27</b>
4.1 Synthesis of catalysts.....	27
4.2 Characterization of catalysts.....	29
4.2.1 Phase analysis of catalysts.....	29
4.2.2 Functional groups of catalysts.....	34
4.2.3 Absorption of metal in catalysts.....	38
4.2.4 Reduction temperature of metal in catalysts.....	40
4.3 Oxidation of model sulfur compounds.....	41
4.4 Characterization of 4,6-dimethyldibenzothiophene sulfone.....	42
4.5 The process of oxidative desulfurization.....	43
4.6 The solubility of catalysts.....	44
4.7 Oxidation of dibenzothiophene (DBT).....	45
4.7.1 Oxidation of dibenzothiophene with various catalysts.....	45
4.7.2 Effect of phase transfer catalyst.....	47
4.7.3 Effect of vanadium (V) substitution.....	49
4.8 Oxidation of different sulfur compounds.....	50
4.9 Oxidation of benzothiophene (BT).....	52
4.10 Study on the oxidation of sulfur compounds in diesel fuel.....	53
4.11 Proposed mechanism for the catalytic of model sulfur compounds.....	55
<b>CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTION.....</b>	<b>56</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>57</b>
<b>APPENDICES.....</b>	<b>63</b>
<b>VITA.....</b>	<b>71</b>



## LIST OF FIGURES

FIGURE	Page
1 Primary structure of the polyoxometalate (Keggin structure).....	4
4.1 XRD pattern of $H_3PW_{12}O_{40}$ .....	29
4.2 XRD pattern of $H_3PMo_{12}O_{40}$ .....	30
4.3 XRD patterns of $Na_2H[PW_{12}O_{40}]$ and $H_3PW_{12}O_{40}$ .....	31
4.4 XRD patterns of $Na_2H[PMo_{12}O_{40}]$ and $H_3PMo_{12}O_{40}$ .....	31
4.5 XRD patterns of vanadyl acidic salts: $(VO)H[PM_{12}O_{40}]$ , (M = W or Mo).....	32
4.6 XRD patterns of tetrabutylammonium salts of tungsto vanadophosphate: $(n-Bu_4N)_{3+x}[PW_{12-x}V_xO_{40}]$ (x = 0, 1, 2 and 3) .....	33
4.7 The structure of the Keggin polyoxometalate.....	35
4.8 FT-IR spectra of $H_3PM_{12}O_{40}$ , $Na_2H[PM_{12}O_{40}]$ , $(VO)H[PM_{12}O_{40}]$ (M = W or Mo)....	36
4.9 FT-IR spectra of $(n-Bu_4N)_{3+x}[PW_{12-x}V_xO_{40}]$ (x = 0, 1, 2 and 3).....	37
4.10 TPR profiles of $(n-Bu_4N)_{3+x}[PW_{12-x}V_xO_{40}]$ (x = 0, 1, 2 and 3).....	40
4.11 The mass spectrum of 4,6-dimethyldibenzothiophene sulfone.....	43
4.12 Electron density of sulfur compounds.....	52
4.13 A gas chromatogram of benzothiophene sulfone for correction factor..... calculation.....	65
4.14 A gas chromatogram of dibenzothiophene sulfone for correction factor..... calculation.....	67
4.15 A gas chromatogram of 4,6-dimethyldibenzothiophene sulfone for correction..... factor calculation.....	69

## LIST OF TABLES

TABLE	Page
2.1 Elementary composition of crude oil.....	5
2.2 The common types of sulfur compounds in crude oil.....	6
3.1 Chemical reagents and suppliers.....	18
3.2 The GC condition.....	20
4.1 %Na in the sodium acidic salts.....	32
4.2 %V in the vanadyl acidic salts.....	33
4.3 %V in the tetrabutyl ammonium salts of tungsto vanadophosphate: ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>3+x</sub> [PW <sub>12-x</sub> V <sub>x</sub> O <sub>40</sub> ] ( <i>x</i> = 1, 2 and 3).....	34
4.4 The vibration frequencies (cm <sup>-1</sup> ) of H <sub>3</sub> PM <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , Na <sub>2</sub> H[PM <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] and (VO)H[PM <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ], (M = W or Mo).....	36
4.5 The vibration frequencies (cm <sup>-1</sup> ) of ( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N) <sub>3+x</sub> [PW <sub>12-x</sub> V <sub>x</sub> O <sub>40</sub> ]..... ( <i>x</i> = 0, 1, 2 and 3).....	38
4.6 The absorption of metal in catalysts.....	39
4.7 The solubility of catalysts.....	44
4.8 Oxidation of dibenzothiophene with various catalysts.....	46
4.9 The effect of phase transfer catalyst.....	49
4.10 Oxidation of DBT using tetrabutylammonium cation containing vanadium (V).....	50
4.11 Oxidation of different model sulfur compounds.....	51
4.12 The effect of oxidant amount on benzothiophene oxidation.....	53
4.13 %Sulfur removal in diesel.....	54
4.14 Properties of the model sulfur compounds.....	64
4.15 Properties of oxidized product .....	64

**LIST OF SCHEMES**

<b>SCHEME</b>	<b>Page</b>
1 Oxidation of model sulfur compound.....	44
2. Oxidation of model sulfur compounds when PTC was added.....	48
3 Mechanism for the M-CH <sub>3</sub> COOH catalyzed oxidation of sulfur compounds.....	56

**LIST OF ABBREVIATIONS**

AAS	Atomic absorption spectrophotometry
BT	Benzothiophene
cm <sup>-1</sup>	Unit of wave number
°C	Degree Celsius
deg	Degree
DBT	Dibenzothiophene
4,6-DMDBT	4,6-dimethyldibenzothiophene
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
g	Gram (s)
GC	Gas chromatography
h	Hour (s)
ICP	Inductively coupled plasma emission
ml	Milliliter (s)
mmol	Millimole
min	Minute (s)
PTC	Phase transfer catalyst
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence spectrometry
UV-Vis	UV-Visible spectroscopy