ADSORPTIVE REMOVAL OF SULFUR COMPOUNDS FROM TRANSPORTATION FUELS BY USING ZEOLITIC ADSORBENTS

5

Songpol Pringprayong

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2007

Thesis Title: Adsorption Removal of Sulfur Compounds from Transportation Fuels by Using Zeolitic Adsorbents

By: Songpol Pringprayong

Program: Petroleum Technology

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul

Dr. Sophie Jullian

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

.... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

....

(Dr. Sophie Jullian)

....

(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

....

(Asst. Prof. Kitipat Siemanond)

ABSTRACT

4873013063: Petroleum Technology Program

Songpol Pringprayong: Adsorptive Removal of Sulfur Compounds from Transportation Fuels by Using Zeolitic Adsorbents

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Sophie Jullian 82 pp.

Keywords: Adsorption/ Sulfur Removal/ Diesel/ Gasoline/ Ion Exchange/ Zeolite

This research work was conducted to study the modification of NaY zeolite by ion-exchanging with selected transition metal ions (Cu^{2+}, Ni^{2+}) in order to enhance the capacities of adsorbents for adsorptive removal of refractory sulfur compounds which are difficult to remove by using conventional methods. The efficiencies of the Cu(II)Y and NiY zeolites in removing model sulfur compounds (3-methylthiophene, benzothiophene and dibenzothiophene) from simulated transportation fuels such as isooctane and decane were examined and systematically related to type and amount of metal loading by batch method at ambient conditions. The amount of metal loading on both CuY and NiY zeolites was varied by using different amount of metal solution to NaY zeolite ratio. The results showed that the adsorption isotherms were well fitted with Langmuir isotherm. From the results, CuY zeolite showed markedly high adsorptive capacities in adsorbing 3-MT, BT and DBT than NiY and NaY zeolites. The adsorption capacity of CuY zeolite was directly proportional to the amount of Cu^{2+} loading instead of NiY zeolite which had low Ni^{2+} dependency. The difference in adsorption capacities was probably due to the effect of pore size of zeolite after exchanged with transition metals.

บทคัดย่อ

ทรงพล พริ้งประยงค์ : การกำจัดสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงโดยการดูดซับบนใช้ซีโอไลท์เป็นตัวดูดซับ (Adsorptive Removal of Sulfur Compounds from Transportation Fuels by Using Zeolitic Adsorbents) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา และดร. โซฟี จูเลียน 82 หน้า

งานวิจัยนี้จัดทำขึ้นเพื่อมุ่งเน้นในการศึกษาการปรับปรุงโซเดียมวายซีโอไลท์โดยใช้การแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะทรานซิชัน เช่น โลหะนิคเกิล และโลหะคอปเปอร์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวดูดซับในการกำจัดสารประกอบกำมะถัน ที่กำจัดได้ยากโดยใช้กระบวนการที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน โดยประสิทธิภาพของคอปเปอร์วายซีโอไลท์ (CuY zeolite) และ นิคเกิลวายซีโอไลท์ (NiY zeolite) ในการกำจัดแบบจำลองสารประกอบกำมะถัน เช่น 3-เมทิลไทโอฟีน เบนโซไทโอฟีน และไดเบนโซไทโอฟีน ออกจากแบบจำลองน้ำมันเชื้อเพลิงแก๊ซโซลีน และดีเซล เช่น ไอโซออกเทน และเดคเคน ตามลำดับ จะทำการศึกษาจากผลของชนิดของโลหะทรานซิชัน และปริมาณของโลหะทรานซิชันที่แลกเปลี่ยนกับโซเดียมวายซีโอไลท์โดยใช้การทดลองแบบกะ (batch method) ที่สภาวะบรรยากาศ ผลของปริมาณสารละลายโลหะทรานซิชันต่อปริมาณตัวดูดซับปริมาณที่ส่งผลต่อปริมาณของโลหะทรานซิชันที่ทำการแลกเปลี่ยนกับโซเดียมไอออนของโซเดียมวายซีโอไลท์จะทำการศึกษา โดยกราฟแสดงผลของปริมาณกำมะถันที่ถูกดูดซับที่อุณหภูมิคงที่สามารถทำนายได้โดยใช้สมการของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) โดยคอปเปอร์วายซีโอไลท์สามารถดูดซับ 3-เมทิลไทโอฟีน เบนโซไทโอฟีน และไดเบนโซไทโอฟีนได้สูงกว่านิกเกิลวายซีโอไลท์และโซเดียมวายซีโอไลท์ และความสามารถในการดูดซับของคอปเปอร์วายซีโอไลท์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณคอปเปอร์บนตัวดูดซับ ซึ่งแตกต่างกับนิกเกิลวายซีโอไลท์ที่ไม่ได้ขึ้นอยู่กับปริมาณนิกเกิลบนตัวดูดซับ ความสามารถในการดูดซับที่แตกต่างกันอาจจะมีผลมาจากขนาดของรูพรุนของซีโอไลท์หลังจากทำการแลกเปลี่ยนไอออน

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis can not be successful without the participation and support from the following individuals and organization.

First of all, I am grateful to my thesis advisors – Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Sophie Jullian for several useful suggestions, discussion, and encouragement throughout this work. The another person that could not be forgotten in this work is Mr. Raphael Huyghe. I would like to give special thanks to him for valuable suggestions and comment during doing research at Institut Français du Pėtrole (IFP).

My thanks will also go to Dr. Damian Leinekugel for helping me in the programming part during working at IFP.

I would also thank Asst.Prof. Kitipat Siemanond and Dr. Siriporn Jongpatiwut for kindly serving on my thesis committee.

I would like to extend my sincere thank to all my professors who guided me through their courses, establishing the knowledge needed for this thesis.

It is pleasure to acknowledge the Petroleum and Petrochemical College for their support in laboratory facilities and all of the staffs of the college for their helpful assistance.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemical and Advanced Materials, Thailand and France Embassy (Thailand) for accepting as a research trainee and monthly stipend during doing research at IFP.

I would like to express my special thank to the Ratchadapisek Research Funding of Chulalongkorn University for financial support.

Finally, I would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D students and all my PPC friends. I had the most enjoyable time working with all of them. My greatest appreciation goes to my family who always supports me at every step life and their confidence on what I planned to do.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

LIST OF SYMBOLS

SYMBOL

a, b	parameter in the equation of state
B	Langmuir constant
C_e	equilibrium concentration (mol/l)
E_A	equivalent fraction of metal ion in zeolite
$E_{A(S)}$	equivalent fraction of metal ion in solution phase
f	fugacity
h_2^{IG}	molar enthalpy of ideal gas
$\hbar_2^m$	infinite-dilution partial molar enthalpy of solute in the mobile phase
$\hbar_2^s$	infinite-dilution partial molar enthalpy of solute in the stationary phase
K_2	adsorption equilibrium constant of solute (m^3/mol)
k_{ij}	binary interaction parameter
l_{ij}	binary interaction parameters in the Peng-Robinson equation of state
N_0	avogadro's number
ND	number of data points
n	total number of moles
n_i	number of moles of i*th* species
OBJ	objective function
p	pressure (bar)
p_c	critical pressure (bar)
q	equilibrium adsorption capacity (mol/l)
q_2^*	solid-phase concentration of species adsorbed in the stationary phase (mol/l)
q_{max}	saturation capacity (mol/l)
R	universal gas constant

RMSD	root-mean-squared relative deviation
S_g	specific surface area (m^2/kg)
T	temperature (K)
T_c	critical temperature (K)
V	molar volume (m^3/mol)
x_i, x_j	partial molar of component *i* and *j*

GREEK LETTERS

ρ_B	bulk density of the solid phase as packed (g/cm^3)
ρ_m	molar density of the mobile phase as packed (g/cm^3)
ε	bed porosity
α^m	volume expansivity
κ^m	isothermal compressibility
$\bar{\upsilon}_2^m$	infinite-dilution partial molar volume of solute in the mobile phase