# REMOVAL OF SULFUR COMPOUNDS FROM TRANSPORTATION FUELS BY ADSORPTON

Mr. Jittapong Chansa

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-07-3

| | |
|---|---|
| **Thesis Title:** | Removal of Sulfur Compounds from Transportation Fuels by Adsorption |
| **By:** | Mr. Jittapong Chansa |
| **Program:** | Petroleum Technology |
| **Thesis Advisors:** | Asst. Prof. Pomthong Malakul |
| | Prof. Pramote Chaiyavech |
| | 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.

K. Bunyakiat
College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:**

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

(Prof. Pramote Chaiyavech)

(Dr. Sophie Jullian)

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

(Dr. Kitipat Siemanond)

# ABSTRACT

4573004063: PETROLEUM TECHNOLOGY PROGRAM
Jittapong Chansa: Removal of Sulfur Compounds from Transportation by Adsorption.
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, Prof. Pramote Chaiyavech, and Dr. Sophie Jullian, 46 pp. ISBN 974-9651-07-3
Keywords: Sulfur/ Adsorption/ Zeolite/ Isotherm/ Temperature

As the conventional hydrodesulfurization process (HDS) is considered no longer practical or economical for the production of ultra low sulfur fuels, adsorption on solid adsorbent has gained increasing interest from researchers and refinery operators throughout the world. In this regard, the batch liquid adsorption of three thiophenic sulfur compounds, 3-methylthiophene (3MT), benzothiophene (BT) and dibenzothiophene (DBT), on NaX and NaY zeolites was the main focus of this study. Decane and isooctane were used as model transportation fuels, representing diesel and gasoline, respectively. The effects of temperature and fuel to adsorbent weight ratio on sulfur adsorption were also examined. In a comparison between the two zeolite adsorbents studied, NaX exhibited slightly better ability to adsorb 3MT and BT than did NaY. For DBT, the adsorption of this sulfur compound on both zeolites was shown to be quite similar. It was also observed that BT and DBT, having a benzo functional group in their structure, were better adsorbed on both zeolites than 3MT, especially at low concentration. The results also revealed that the adsorption of all thiophenic compounds on both adsorbents decreased with increasing temperature. Moreover, increasing fuel to adsorbent weight ratio in the reactor resulted in an increase in the adsorption of thiophenic compounds.

# บทคัดย่อ

จิตตพงษ์ ชันษา : การกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์โดยวิธีการดูดซับ (Removal of Sulfur Compounds from Transportation Fuels by Adsorption) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา ศ. ดร. ปราโมทย์ ไชยเวช และ ดร. โซเฟีย จูเลียน 46 หน้า ISBN 974-9651-07-3

ในปัจจุบันกระบวนการกำจัดกำมะถันโดยวิธีไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชั่นที่ใช้ในโรงกลั่นน้ำมันต่างๆนั้นอาจไม่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณกำมะถันต่ำเป็นพิเศษ เนื่องจากเหตุผลเชิงเทคนิคและเชิงเศรษฐศาตร์ ดังนั้นวิธีการดูดซับสารประกอบกำมะถันบนตัวดูดซับจึงได้รับความสนใจจากนักวิจัยและบุคคลที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันเพิ่มมากขึ้น ด้วยเหตุดังกล่าววัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือ การศึกษาการดูดซับสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยตัวดูดซับในระบบแบบกะ สารประกอบกำมะถันที่ใช้ในงานวิจัยนี้มี 3 ชนิด คือ 3- เมทิลไทโอฟีน เบนโซไทโอฟีน และไดเบนโซไทโอฟีน ส่วนตัวดูดซับที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ คือ โซเดียมเอ็กส์ซีโอไลท์ และโซเดียมวายซีโอไลท์ งานวิจัยนี้ได้ใช้เด็คเคน และไอโซออกเทน เป็นแบบจำลองของน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลและแก๊สโซลีนตามลำดับ นอกจากนี้งานวิจัยยังได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับที่มีผลต่อการดูดซับของสารประกอบกำมะถันด้วย จากผลการทดลองพบว่าโซเดียมเอ็กส์ซีโอไลท์มีความสามารถในการดูดซับ 3-เมทิลไทโอฟีน และ เบนโซไทโอฟีนได้ดีกว่าโซเดียมวายซีโอไลท์เล็กน้อย อย่างไรก็ตามตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีความสามารถในการดูดซับไดเบนโซไทโอฟีนได้ดีพอๆกัน เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบการดูดซับของสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิดนี้พบว่าเบนโซไทโอฟีนและไดเบนโซไทโอฟีนถูกดูดซับบนตัวดูดซับทั้งสองชนิดได้ดีกว่า3-เมทิลไทโอฟีนโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความเข้มข้นต่ำๆ จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการดูดซับสารประกอบกำมะถันพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การดูดซับของตัวดูดซับต่อสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิด จะลดลง นอกจากนั้นผลการทดลองยังบ่งชี้ว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับจะทำให้การดูดซับสารประกอบมะถันทั้ง 3 ชนิดดีขึ้น

# ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible, if the following people were not present. First of all, I would like to express my deepest gratitude to Asst. Prof. Pomthong Malakul. Without him, this thesis might not be occurred. His suggestion, comments, guidance, encouragement, enthusiasm, and patience throughout the course of this research are very crucial to this thesis. The others that could not be forgotten in this work are Prof. Pramote Chaiyavech and Dr. Sophie Jullian. I would like give special thanks to them for valuable suggestions and comments on this research.

I would like to extent special thanks to Dr. Germain Martino of Institut Institut Français du Pétrole, France, for helping in this thesis.

I would like to thank Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Kitipat Siemanon who kindly served as the thesis committee.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Two years in The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University will be meaningless to me, if there will not be my friends and PPC staffs who support, encourage and welcome me all the time. Thank you very much to have all of you in this college.

Finally, I would like to express my whole-hearted gratitude to my parents and family for their forever love, endless encouragement, and measureless support.

## TABLE OF CONTENTS


| | | PAGE |
|---|---|---|
| | Title Page | i |
| | Abstract (in English) | iii |
| | Abstract (in Thai) | iv |
| | Acknowledgements | v |
| | Table of Contents | vi |
| | List of Table | ix |
| | List of Figures | x |
| CHAPTER | | |
| I | **INTRODUCTION** | 1 |
| II | **BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY** | 2 |
| | 2.1 Sulfur Compounds in Petroleum Refining | 2 |
| | 2.2 Treatment Technologies for Sulfur Compounds | 4 |
| | 2.3 Removal of Sulfur Compounds by Adsorption | 7 |
| III | **EXPERIMENTAL** | 10 |
| | 3.1 Materials | 10 |
| | 3.2 Experimental | 10 |
| | 3.2.1 Adsorbent Characterization | 10 |
| | 3.2.1.1 Surface Area Analysis | 10 |
| | 3.2.1.2 Thermo Gravimetric Analysis | 10 |
| | 3.2.2 Adsorption of Sulfur Compounds from Simulated Transportation Fuels | 11 |
| | 3.2.2.1 Preparation of Simulated Transportation Fuels | 11 |
| | 3.2.2.2 Equilibrium Adsorption | 11 |
| | 3.2.2.3 Sulfur Compounds Analysis | 12 |
| | 3.2.2.4 Adsorption Isotherm of Sulfur Compounds | 12 |

**CHAPTER** **PAGE**


3.2.2.5 Model of Adsorption Isotherm on both Zeolites 13
3.2.2.6 Effect of Temperature on Sulfur Compounds Adsorption 13
3.2.2.7 Effect of Fuel to Adsorbent Weight Ratio on Sulfur Compounds Adsorption 13

**IV RESULTS AND DISCUSSION** 14
4.1 Adsorbents Characterization 14
4.1.1 BET Surface Areas 14
4.1.2 Thermo Gravimetric Analysis 14
4.2 Adsorption of Sulfur Compounds from Simulated Transportation Fuels 15
4.2.1 Adsorption of 3-Methylthiophene in Isooctane on NaX and NaY Zeolites 15
4.2.2 Adsorption of Benzothiophene in Isooctane on NaX and NaY Zeolites 16
4.2.3 Adsorption of Dibenzothiophene in Decane on NaX and NaY Zeolites 18
4.2.4 Comparison between the Adsorption of 3- Methylthiophene, Benzothiophene and Dibenzothiophene on NaX and NaY Zeolites 19
4.3 Effect of Temperature on Sulfur Compounds Adsorption 22
4.4 Effect of Fuel to Adsorbent Weight Ratio on Sulfur Compounds Adsorption 24

**V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** 27
5.1 Conclusions 27
5.2 Recommendations 28

| CHAPTER | | PAGE |
|---|---|---|
| **REFERENCES** | | 29 |
| **APPENDICES** | | 31 |
| **Appendix A** | Calibration of sulfur compounds and sample of calculation | 31 |
| **Appendix B** | Experimental data | 33 |
| **CURRICULUM VITAE** | | 46 |

# LIST OF TABLE


| TABLE | | PAGE |
|---|---|---|
| 2.1 | Some characteristics of crude oils | 2 |

# LIST OF FIGURES


| FIGURE | | PAGE |
|---|---|---|
| 2.1 | General relationship of sulfur content to API gravity | 3 |
| 2.2 | Nomenclature and types of organic sulfur | 3 |
| 3.1 | The experimental set-up for equilibrium adsorption experiments | 12 |
| 4.1 | TGA results of NaX and NaY zeolites | 14 |
| 4.2 | Adsorption isotherms of 3-methylthiophene in isooctane on NaX and NaY zeolites at 25 degree centigrade and fuel to adsorbent weight ratio of 85 | 16 |
| 4.3 | Adsorption isotherms of benzothiophene in isooctane on NaX and NaY zeolites at 25 degree centigrade and fuel to adsorbent weight ratio of 85 | 18 |
| 4.4 | Adsorption isotherms of dibenzothiophene in decane on NaX and NaY zeolites at 25 degree centigrade and fuel to adsorbent weight ratio of 85 | 19 |
| 4.5 | Adsorption isotherms of 3-methylthiophene and benzothiophene in isooctane and dibenzothiophene in decane on NaX zeolite at 25 degree centigrade and fuel to adsorbent weight ratio of 85 | 21 |
| 4.6 | Adsorption isotherms of 3-methylthiophene and benzothiophene in isooctane and dibenzothiophene in decane on NaY zeolite at 25 degree centigrade and fuel to adsorbent weight ratio of 85 | 21 |
| 4.7 | Effect of temperature on 3-methylthiophene adsorption over NaX and NaY zeolites at fuel to adsorbent weight ratio 85 with initial concentration at 3000 ppm | 23 |
| 4.8 | Effect of temperature on benzothiophene adsorption over NaX and NaY zeolites at fuel to adsorbent weight ratio 85 with initial concentration at 3000 ppm | 23 |

**FIGURE** **PAGE**

4.9 Effect of temperature on dibenzothiophene adsorption over NaX and NaY zeolites at fuel to adsorbent weight ratio 85 with initial concentration at 3000 ppm 24

4.10 Effect of fuel to adsorbent weight ratio on 3-methylthiophene adsorption over NaX and NaY zeolites at 25 degree centigrade with initial concentration at 3000 ppm 25

4.11 Effect of fuel to adsorbent weight ratio on benzothiophene adsorption over NaX and NaY zeolites at 25 degree centigrade with initial concentration at 3000 ppm 26

4.12 Effect of fuel to adsorbent weight ratio on dibenzothiophene adsorption over NaX and NaY zeolites at 25 degree centigrade with initial concentration 3000 ppm 26