REMOVAL OF THIOPHENIC SULFUR COMPOUNDS FROM TRANSPORTATION FUELS BY ADSORPTION USING NaX AND NaY ZEOLITES

Anusorn Siriyut

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,
Caes Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2005

ISBN 974-9651-81-2

Thesis Title:	Removal of Thiophenic Sulfur Compounds from Transportation Fuels by Adsorption using NaX and NaY Zeolites
By:	Mr. Anusorn Siriyut
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.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

..... (Asst. Prof. Pomthong Malakul)

..... (Prof. Pramote Chaiyavech)

..... (Dr. Sophie Jullian)

..... (Dr. Apanee Luengnaruemitchai)

Kitipat Siemanond ..... (Asst. Prof. Kitipat Siemanond)

บทคัดย่อ

อนุสรณ์ ศิริยุทธ์ : การกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์โดยวิธีการดูดโดยใช้โซเดียมเอ็กซ์และโซเดียมวาย (Removal of Thiophenic Sulfur Compounds from Transportation Fuels by Adsorption using NaX and NaY Zeolites) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา ดร. โซเฟีย จูเลียน และ ศ. ดร. ปราโมทย์ ไชยเวช 77 หน้า ISBN 974-9651-81-2

ในปัจจุบันน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันในปริมาณต่ำเป็นพิเศษเป็นที่ต้องการมากขึ้น จึงเป็นเหตุให้โรงกลั่นน้ำมันทั่วโลกหันมาสนใจกระบวนการดูดซับสำหรับกำจัดสารประกอบกำมะถันประเภทที่กำจัดได้ยากโดยวิธีไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชั่น (Hydrodesulfurization) งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการดูดซับสารประกอบกำมะถันประเภทไทโอฟีน 3 ชนิด คือ 3-เมทิลไทโอฟีน (3-mthylthiophene) เบนโซไทโอฟีน (benzothiophene) และ ไดเบนโซไทโอฟีน (dibenzothiophene) ตัวดูดซับที่ใช้ในการศึกษา คือ โซเดียมเอ็กส์ซีโอไลท์ (NaX zeolite) และโซเดียมวายซีโอไลท์ (NaY zeolite) และใช้ดีเคน (decane) และไอโซออกเทน (isooctane) เป็นแบบจำลองของน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลและแก๊สโซลีนตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลกระทบของปริมาณสารอโรมาติกในน้ำมันเชื้อเพลิงและปริมาณน้ำในซีโอไลท์ที่มีผลต่อการดูดซับของสารประกอบกำมะถัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโซเดียมเอ็กส์ซีโอไลท์มีความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันประเภทไทโอฟีนได้ดีกว่าโซเดียมวายซีโอไลท์ และเมื่อเปรียบเทียบการดูดซับของสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิดพบว่า เบนโซไทโอฟีนและไดเบนโซไทโอฟีนถูกดูดซับบนตัวดูดซับทั้งสองชนิดได้ดีกว่า 3-เมทิลไทโอฟีนทั้งในระบบสารละลายเดี่ยวและระบบสารละลายผสม การศึกษาผลกระทบของปริมาณสารอโรมาติก (ออโทไซลีน) ในน้ำมันเชื้อเพลิง พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณสารอโรมาติก จะทำให้การดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิดลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำในซีโอไลท์ นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการคายออกของสารประกอบกำมะถัน ซึ่งพบว่า การคายออกของ 3-เมทิลไทโอฟีนมีปริมาณมากที่สุดเมื่อเทียบกับเบนโซไทโอฟีนและไดเบนโซไทโอฟีน ซึ่งเป็นผลมาจากที่ 3-เมทิลไทโอฟีนมีแรงยึดเหนี่ยวกับพื้นผิวของซีโอไลท์น้อยที่สุด

ABSTRACT

4673001063: Petroleum Technology Program
Anusorn Siriyut: Removal of Thiophenic Sulfur Compounds from Transportation Fuels by Adsorption using NaX and NaY Zeolites. Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, Dr. Sophie Jullian and Prof. Pramote Chaiyavech 77 pp. ISBN 974-9651-81-2
Keywords: Sulfur compounds/ Adsorption/ NaX zeolite/ NaY zeolite/ Isotherms

An increasing demand in the production of ultra low sulfur fuels has driven refineries around the world to pay more attention to adsorption process for the removal of refractory sulfur compounds, which are known to be difficult to remove by the conventional hydrodesulfurization process (HDS). In this research, the adsorption of three thiophenic sulfur compounds, 3-methylthiophene (3-MT), benzothiophene (BT), and dibenzothiophene (DBT), on NaX and NaY zeolites were studied using batch liquid experiments. Decane and isooctane were used as model transportation fuels, representing diesel and gasoline, respectively. The effects of aromatic content and water content in zeolite on sulfur adsorption were examined. NaX had better adsorption ability for thiophenic sulfur compounds than NaY. BT and DBT were preferentially adsorbed on both zeolites compared with 3-MT in both single- and mixed-solute systems. In the presence of an aromatic compound, *o*-xylene, the adsorption of all three sulfur compounds decreased significantly. A similar trend was observed when the water content of the zeolite was increased. By increasing temperature, desorption of adsorbed sulfur compounds was successfully achieved. It was found that 3-MT, having weak interaction with zeolite surface, desorbed by the highest amount compared with BT and DBT.

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, enthusisasm, and patience throughout the course of this research are very crucial to this thesis. The others that could not be forgotten in this work is Prof. Pramote Chaiyavech and Dr. Sophie Jullian. I would like give speacial thanks to them for valuable suggestions and comments on this research.

I would like to thank Dr. Apanee Luengnaruemitchai and Asst. Prof. Kitipat Siemanond who kindly served as the thesis commitee.

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 won't 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 his 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
Acknowledgement		v
Table of Contents		vi
List of Tables		viii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Sulfur Compounds in Petroleum Refining	3
	2.2 Hydrodesulfurization (HDS)	
	2.3 Removal of Sulfur Compounds by Adsorption	9
	2.3.1 Zeolite	9
	2.3.2 Adsorbents and Selectivity for Sulfur Compounds	11
	2.3.3 Desorption of Sulfur Compounds and Regeneration of Adsorbent	13
III	**EXPERIMENTAL**	16
	3.1 Materials and Equipment	16
	3.1.1 Materials	16
	3.1.2 Equipment	16
	3.2 Experiment	16

CHAPTER PAGE

3.2.1 Preparation of The Adsobents and Simulated Transportation Fuels 16
3.2.2 Adsorption of Sulfur Compounds 17
3.2.3 Desorption of Sulfur Compounds 19

IV **RESULTS AND DISCUSSION** 20
4.1 Adsorption of Sulfur Compounds from Simulated Transportation Fuels 20
4.1.1 Single-solute System 20
4.1.2 Mixed-solute System 24
4.2 Effect of Aromatic Content in Transportation Fuels on Sulfur Compounds Adsorption 28
4.3 Effect of Water Content in Zeolite on Sulfur Compounds Adsorption 31
4.4 Effect of Temperature on Sulfur Compounds desorption 33

V **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** 36
5.1 Conclusions 36
5.2 Recommendations 37

REFERENCES 38

APPENDICES 40
Appendix A Calculation and Sample of Calculation 40
Appendix B Experimental Data 44

CURRICULUM VITAE 77

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Some relevant characteristics of crude oils	3
2.2	Distillation of total sulfur in the different cuts of crude Arabian Light	5
2.3	Typical sulfur compounds and their hydrotreating pathway	8
3.1	GC conditions for the analysis	18
4.1	The maximum adsorption capacity and the adsorption equilibrium constant of 3MT and BT in mixed-solute system on both NaX and NaY zeolites	24
4.2	The physical properties of faujasite zeolites	31

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	General relationship of sulfur content to API gravity	4
2.2	Nomenclature and types of organic sulfur	4
2.3	GC-FID chromatograms of gasoline, jet fuel and diesel fuel for identification of sulfur compounds	6
2.4	(a) Unit cell of types X and Y,or faujasite; (b) cation sites in types X and Y	10
4.1	Adsorption isotherms of 3-methylthiophene in isooctane on NaX and NaY zeolites at 25 °C	21
4.2	Adsorption isotherms of benzothiophene in isooctane on NaX and NaY zeolites at 25 °C	22
4.3	Adsorption isotherms of dibenzothiophene in decane on NaX and NaY zeolites at 25 °C	23
4.4	Adsorption isotherms of 3-methylthiophene and benzothiophene on NaX zeolite in mixed-solute system at 25 °C	25
4.5	Adsorption isotherms of 3-methylthiophene and benzothiophene on NaY zeolite in mixed-solute system at 25 °C	25
4.6	Adsorption isotherms of 3-methylthiophene on NaX zeolites in single and mixed-solue systems at 25°C	26
4.7	Adsorption isotherms of 3-methylthiophene on NaY zeolites in single and mixed-solute systems at 25°C	27
4.8	Adsorption isotherms of benzothiophene on NaX zeolites in single and mixed-solute systems at 25°C	27
4.9	Adsorption isotherms of benzothiophene on NaY zeolites in single and mixed-solute systems at 25°C	28

FIGURE **PAGE**

4.10	Effect of aromatic content on 3-metylthiophene adsorption on NaX and NaY zeolites	29
4.11	Effect of aromatic content on benzothiophene adsorption on NaX and NaY zeolites	30
4.12	Effect of aromatic content on dibenzothiophene adsorption on NaX and NaY zeolites	30
4.13	Effect of water content in zeolite on 3-metylthiophene adsorption on NaX and NaY zeolites	32
4.14	Effect of water content in zeolite on benzothiophene adsorption on NaX and NaY zeolites	32
4.15	Effect of water content in zeolite on dibenzothiophene adsorption on NaX and NaY zeolites	33
4.16	Effect of temperature on 3-metylthiophene desorption on NaX and NaY zeolites	34
4.17	Effect of temperature on benzothiophene desorption on NaX and NaY zeolites	35
4.18	Effect of temperature on dibenzothiophene desorption on NaX and NaY zeolites	35