DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL BY ADSORPTION VIA Π-COMPLEXATION USING ACTIVATED CARBON AND ALUMINA MODIFIED WITH Cu(I) AND Ni(II)

Jitlada Atireklapwarodom

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
2010

Thesis Title:	Desulfurization of Diesel Fuel by Adsorption via π-Complexation Using Activated Carbon and Alumina Modified with Cu(I) and Ni(II)
By:	Jitlada Atireklapwarodom
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Pomthong Malakul
	Dr. Michel Thomas

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

..... Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

.....

(Dr. Michel Thomas)

.....

(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

.....

(Assoc. Prof. Metta Chareonpanich)

ABSTRACT

5173011063: Petroleum Technology Program
Jitlada Atireklapwarodom: Desulfurization of Diesel Fuel by Adsorption via π-Complexation Using Activated Carbon and Alumina Modified with Cu(I) and Ni(II).
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Michel Thomas 89 pp
Keywords: Adsorption/ Impregnation/ Activated carbon/ Activated alumina/ Desulfurization

The adsorptive desulfurization of simulated diesel fuel at DBT concentration of 150 ppm S was studied by using macro and mesoporous alumina (M-Al_2O_3, m-Al_2O_3) and activated carbon (AC) impregnated by Cu(II) and Ni(II), by using the incipient wetness method with an aqueous solution of $CuCl_2$ and $NiCl_2$. Cu^{2+} was then reduced to Cu^+ by H_2. The effect of amount of metal loading was investigated by varying the concentration of metal at 100%, 75% and 50% of the theoretical monolayer surface coverage. The optimum adsorption temperature was found to be 30°C while the optimum flow rate was 0.4 cm^3/min. The presence of metal seemed to reduce the breakthrough and adsorption capacity, the lower concentration of metal loading at 50% of the monolayer capacity for both Cu^+ and Ni^{2+} on alumina showed a higher adsorption capacity than 75% and 100% probably by lowering the accessible porosity in agreement with result from B.E.T. surface area and SEM. Moreover, the smaller size at diameter 300-500 μm which crushed after impregnation of the 100% monolayer of Cu^+/m-Al_2O_3 showed the higher breakthrough than normal size (extruded length 4 mm) and also higher than the same small size crushed before impregnation. For all among of the adsorbents, the breakthrough capacity decreased in order of 43 wt% of Cu^+/AC > AC > 100% monolayer of Cu^+/m-Al_2O_3 (300-500 μm crushed after impregnation) > non-impregnated m-Al_2O_3 > 50% monolayer of Ni^{2+} /m-Al_2O_3.

บทคัดย่อ

จิตรลดา อติเรกลาภวโรดม: การกำจัดสารประกอบกำมะถันจากน้ำมันดีเซลโดยกระบวนการดูดซับโดยใช้ถ่านกัมมันต์และอะลูมินาดัดแปลงโดยคอปเปอร์และนิกเกิลเป็นตัวดูดซับ (Desulfurization of Diesel Fuel by Adsorption via π-Complexation Using Activated Carbon and Alumina Modified with Cu(I) and Ni(II)) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา, ดร. มิเชล โทมัส 89 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการการกำจัดสารประกอบกำมะถันจากน้ำมันดีเซลโดยกระบวนการดูดซับ โดยศึกษาการดูดซับไดเบนโซไทโอฟีนในแบบจำลองน้ำมันดีเซลที่มีความเข้มข้นของกำมะถันที่ 150 ส่วนต่อล้านส่วน โดยใช้ตัวดูดซับคืออะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่และขนาดกลาง (Macroporous และ Mesoporous alumina; M-Al_2O_3 และ m-Al_2O_3) และถ่านกัมมันต์ (Activated carbon หรือ AC) แล้วถูกทำให้ชุ่มด้วย Cu^{2+} และ Ni^{2+} โดยใช้สารละลายเกลือคลอไรด์ของโลหะ ($CuCl_2$ และ $NiCl_2$) ซึ่งภายหลัง Cu^{2+} จะถูกรีดิวซ์เป็น Cu^{+} โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน รวมทั้งได้มีการศึกษาอิทธิพลของปริมาณโลหะบนตัวดูดซับที่ปริมาณ 100%, 75% และ 50% ของพื้นผิวตัวดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับคือ 30 องศาเซลเซียส ขณะที่อัตราการไหลที่เหมาะสมของแบบจำลองน้ำมันดีเซลคือ 0.4 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที จากผลการทดลองพบว่า การเติมโลหะบนตัวดูดซับ ทำให้ความสามารถในการดูดซับไดเบนโซไทโอฟีนลดลง โดยปริมาณ Cu^{+} และ Ni^{2+} ที่ 50% ของพื้นผิวตัวดูดซับ มีความสามารถในการดูดซับไดเบนโซไทโอฟีนสูงกว่าที่ปริมาณ 75% และ 100% ของพื้นผิวตัวดูดซับ เนื่องจากเมื่อปริมาณโลหะเพิ่มขึ้นทำให้ความเป็นรูพรุนของตัวดูดซับลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากการศึกษาพื้นที่ผิวด้วย B.E.T. และ SEM นอกจากนี้พบว่า 100% monolayer ของ Cu^{+}/m-Al_2O_3 ที่เส้นผ่านศูนย์กลางของตัวดูดซับ 300-500 ไมโครเมตร ที่ถูกบดหลังจากการทำให้ชุ่มด้วย Cu^{+} มีความสามารถในการดูดซับมากกว่าตัวดูดซับชนิดเดียวกันที่ขนาดปรกติ (ความยาว 4 มิลลิเมตร) และมากกว่าตัวดูดซับชนิดเดียวกัน ขนาดเดียวกัน ที่ถูกบดก่อนทำให้ชุ่มด้วย Cu^{+} และจากการศึกษาตัวดูดซับทั้งหมดพบว่า ความสามารถในการดูดซับของไดเบนโซไทโอฟีนลดลงตามลำดับดังนี้ 43 wt% Cu^{+}/AC > AC > 100% monolayer ของ Cu^{+}/m-Al_2O_3 (ขนาด 300-500 ไมโครเมตร ที่ถูกบดหลังจากการทำให้ชุ่มด้วย Cu^{+}) > m-Al_2O_3 > 50% monolayer ของ Ni^{2+}/m-Al_2O_3

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to sincerely express my thanks and gratitude to the following people and organization. Without their help, this thesis could not be very fruitful.

First of all, I would sincerely like to thank my advisors, Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Michel Thomas, for their help and guidance on a day to day basis during my doing research at the Petroleum and Petrochemical College and IFP-Lyon. I would really appreciate their advice, suggestions, and comments.

I would like to give special thanks to Ms. Sandra Montpeyroux, Ms. Christine Bounie, Ms. Sophie Drozdz, and Ms. Michèle Maricar-Pichon for their kind during my work at IFP.

I would really appreciate Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut and Assoc. Prof. Metta Chareonpanich, for kindly serving on my thesis committee.

I would also like to thank all my professors for their experience through their courses, giving me a chance to get knowledge about my thesis.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, and by the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand and I would also like to express my special thank to EGIDE for financial support in France.

Thanks to all of staffs in PPC, the IFP's technicians and all the graduate students at PPC, who helped me over the year.

Thanks to all friends in Thailand and France, without their help and friendship, my beautiful experience in France can not complete.

Finally, special thanks to my family who always stand beside me in every moment, I would not have today without their support and care. Without their support this project would not have been possible. I would like to dedicate all my work to them. A million thanks would not be enough.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**