DESULFURIZATION OF HYDROCARBON FEEDS BY Π-COMPLEXATION ADSORPTION: CHARACTERIZATION OF COPPER HALIDES IMPREGNATED ON MESOPOROUS AND MACROPOROUS ALUMINAS

Thanawat Aryusanil

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
2011

Thesis Title:	Desulfurization of Hydrocarbon Feeds by Π-Complexation Adsorption: Characterization of Copper Halides Impregnated on Mesoporous and Macroporous Aluminas
By:	Thanawat Aryusanil
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.

..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

.....

(Dr. Michel Thomas)

.....

(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

.....

(Assoc. Prof. Metta Chareonpanich)

ABSTRACT

5273025063: Petroleum Technology Program
Thanawat Aryusanil: Desulfurization of Hydrocarbon Feeds by Π-Complexation Adsorption: Characterization of Copper Halides Impregnated on Mesoporous and Macroporous Aluminas. Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Michel Thomas 158 pp.

Keywords: Activated alumina/ Adsorptive desulfurization/ Dispersing agent/ Impregnation/ Inverse gas chromatography (IGC)/ Π-complexation

Π-complexation sorbents have been developed for adsorptive desulfurization during the last decade. They were used to selectively remove organosulfur molecules from hydrocarbon feeds like diesel and gasoline. The Cu^{+} impregnated on mesoporous and macroporous aluminas adsorbents were studied. This research aimed to characterize these adsorbents with various methods, such as BET surface area analysis, particle density, structural density and pore volume analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Temperature-Programmed Reduction (TPR), Temperature-Programmed Desorption (TPD). To determine if there is a good adsorptive desulfurization, Inverse Gas Chromatography (IGC) was used to investigate. For IGC theory, there are stationary phase (non-impregnated alumina, Al_2O_3, and impregnated alumina, Cu/Al_2O_3) and mobile phase (He). Normal alkanes (C_6–C_{10}) were used as probe molecules (as a reference), toluene and thiophene were used as polar probe molecules. The results expressed the distinction of surface properties between Al_2O_3 and Cu/Al_2O_3 by the specific interaction (I^{sp}). The I^{sp} of toluene on m-Al_2O_3 at 200, 225 and 250 °C were 34.3, 32.9 and 31.8 mJ/m^2, respectively, and on 30% Cu/m-Al_2O_3 they were 29.2, 27.1 and 26.8 mJ/m^2, respectively; and the I^{sp} of thiophene on m-Al_2O_3 were 61.8, 58.8 and 56.3 mJ/m^2, respectively and on 30% Cu/m-Al_2O_3 were 57.1, 56.1 and 56.0 mJ/m^2, respectively. Cu/m-Al_2O_3 has shown to be better in selective removal of organosulfur molecules than Al_2O_3.

บทคัดย่อ

ธนวรรษ อายุศะนิล : การกำจัดสารประกอบกำมะถันจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยกระบวนการดูดซับด้วยพันธะไพ: การวิเคราะห์ตัวดูดซับที่ถูกทำให้ชุ่มด้วยสารละลายเกลือคลอไรด์ของคอปเปอร์บนอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ (Desulfurization of Hydrocarbon Feeds by Π-Complexation Adsorption: Characterization of Copper Halides Impregnated on Mesoporous and Macroporous Aluminas) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา ดร. มิเชล โทมัส 158 หน้า

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา ได้มีการพัฒนาตัวดูดซับสำหรับการกำจัดสารประกอบกำมะถันโดยกระบวนการดูดซับด้วยพันธะไพ ซึ่งตัวดูดซับเหล่านี้ถูกนำมาใช้ในการกำจัดสารประกอบกำมะถันอย่างเฉพาะเจาะจงจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกน้ำมันดีเซลและแก๊สโซลีน การวิจัยนี้ทำการศึกษาตัวดูดซับที่ถูกทำให้ชุ่มด้วยสารละลายเกลือคลอไรด์ของคอปเปอร์บนอะลูมินาที่มีรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ ซึ่งถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยหลายวิธีการ ได้แก่ การวิเคราะห์พื้นที่ผิวแบบ B.E.T. การวิเคราะห์ความหนาแน่นและปริมาตรรูพรุน การวิเคราะห์ด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Temperature-Programmed Reduction (TPR) และ Temperature-Programmed Desorption (TPD) นอกจากนี้ ยังทำการวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันด้วยวิธี Inverse Gas Chromatography (IGC) ซึ่งประกอบด้วยสถานะที่อยู่นิ่ง คือ ตัวดูดซับที่ถูกทดสอบ (ตัวดูดซับอะลูมินาก่อนและหลังทำให้ชุ่มด้วยสารละลายเกลือคลอไรด์ของคอปเปอร์) และสถานะที่เคลื่อนที่ (แก๊สฮีเลียม) ในการวิเคราะห์หาค่ามาตรฐานจะใช้แอลเคน (C_6–C_{10}) เป็นโมเลกุลตรวจสอบแบบไม่มีขั้ว และใช้โทลูอีนและไทโอฟีนเป็นโมเลกุลตรวจสอบแบบมีขั้ว งานวิจัยนี้ใช้ค่าอันตรกริยาจำเพาะในการแยกแยะคุณสมบัติของพื้นผิวตัวดูดซับเพื่ออธิบายความสามารถในการกำจัดสารประกอบกำมะถันที่แตกต่างกัน ค่าอันตรกริยาจำเพาะระหว่างโทลูอีนกับอะลูมินาที่อุณหภูมิ 200, 225 และ 250 °C คือ 34.3, 32.9 และ 31.8 mJ/m^2 ตามลำดับ และระหว่างโทลูอีนกับอะลูมินาที่ถูกทำให้ชุ่ม (30% monolayer) มีค่าเท่ากับ 29.2, 27.1 และ 26.8 mJ/m^2 ตามลำดับ ส่วนระหว่างไทโอฟีนกับอะลูมินา มีค่าเท่ากับ 61.8, 58.8 และ 56.3 mJ/m^2 ตามลำดับ และระหว่างไทโอฟีนกับอะลูมินาที่ถูกทำให้ชุ่ม (30% monolayer) คือ 57.1, 56.1 และ 56.0 mJ/m^2 ตามลำดับ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า ตัวดูดซับอะลูมินาที่ถูกทำให้ชุ่มมีความสามารถในการกำจัดสารประกอบกำมะถันได้ดีกว่าตัวดูดซับอะลูมินาที่ไม่ถูกทำให้ชุ่ม

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 Energies nouvelles. I would really appreciate their advice, suggestions, and comments.

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

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.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and 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 during conducting my research in France.

Thanks to all of staffs in PPC, the IFP Energies nouvelles'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. Without their support this thesis would not have been possible.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**