

WATER REMOVAL FROM NATURAL GAS VIA CLINOPTILOLITE



Ms. Wantida Bamrungket

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,
and Case Western Reserve University

2001

ISBN 974-13-0705-5

/ I 19689546

Thesis Title : Water Removal from Natural Gas via Clinoptilolite
By : Wantida Bamrunget
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. Erdogan Gulari
Dr. Pramoch Rangsunvigit
Asst. Prof. Vissanu Meeyoo

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:

Erdogan Gulari
.....
(Prof. Erdogan Gulari)

Pramoch
.....
(Dr. Pramoch Rangsunvigit)

Vissanu Meeyoo
.....
(Asst. Prof. Vissanu Meeyoo)

Sumaeth Chavadej
.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

บทคัดย่อ

นางสาววรรณธิดา บำรุงเขต : การกำจัดน้ำออกจากก๊าซธรรมชาติโดยใช้คลินนีอบทิลโอไลต์ (Clinoptilolite) (Water Removal from Natural Gas via Clinoptilolite) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เออโดแกน กุลารี่ (Prof. Erdogan Gulari) ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ วิษณุ มีอยู่ 62 หน้า ISBN 974-13-0705-5

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกำจัดน้ำออกจากก๊าซธรรมชาติโดยใช้คลินนีอบทิลโอไลต์ (clinoptilolite) คลินนีอบทิลโอไลต์ ที่นำมาใช้แบ่งออกเป็นสองประเภท คือ พวกที่ผ่านกระบวนการการปรับเปลี่ยนคุณสมบัติและไม่ผ่านกระบวนการดังกล่าว วิธีที่ใช้ปรับเปลี่ยนคุณสมบัติของคลินนีอบทิลโอไลต์มีสี่วิธี ได้แก่ การอบด้วยความร้อน การใช้กรด การแลกเปลี่ยนประจุ และการผสมระหว่างการใช้กรดกับการแลกเปลี่ยนประจุ จากการทดลองพบว่า การอบด้วยความร้อนและการแลกเปลี่ยนประจุไม่สามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของคลินนีอบทิลโอไลต์ ขณะที่การใช้กรดและการผสมระหว่างการใช้กรดกับการแลกเปลี่ยนประจุสามารถทำให้พื้นที่ผิวของคลินนีอบทิลโอไลต์มีความพรุน แต่คุณสมบัติในการดูดซับน้ำลดลง การตรวจสอบด้วยเอ็กซ์เรย์ (XRD) และเอฟทีไออาร์ (FTIR) พิสูจน์ได้ว่า โครงสร้างของคลินนีอบทิลโอไลต์ยังคงเหมือนเดิม ไม่ว่าจะผ่านการปรับเปลี่ยนคุณสมบัติด้วยวิธีใดก็ตาม พบว่าการใช้กรดและการผสมระหว่างการใช้กรดกับการแลกเปลี่ยนประจุก่อให้เกิดการสูญเสียอะลูมิเนียมของโครงสร้าง นอกจากนี้การใช้กรดในอัตราที่ความเข้มข้นเกินกว่า 0.1 โมลาร์ และการอบด้วยความร้อนที่สูงกว่า 300 องศาเซลเซียสส่งผลให้ความเป็นผลึกของของคลินนีอบทิลโอไลต์ลดลง ค่าความจุในการดูดซับน้ำของคลินนีอบทิลโอไลต์แปรเปลี่ยนไปตามค่าอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา ขณะที่การเพิ่มพื้นที่ผิวกลับมีผลต่อค่าดังกล่าว น้อยมาก คลินนีอบทิลโอไลต์ที่ปรับปรุงด้วยกรดและการผสมระหว่างการใช้กรดกับการแลกเปลี่ยนประจุมีค่าความจุในการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นจาก 0.0828 เป็น 0.1019 และ 0.0873 กรัมของน้ำที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งกรัมของคลินนีอบทิลโอไลต์ ตามลำดับ จากการศึกษาการแข่งขันการดูดซับระหว่างน้ำกับไฮโดรคาร์บอนของคลินนีอบทิลโอไลต์ พบว่าคลินนีอบทิลโอไลต์ที่ใช้กรดและการผสมระหว่างการใช้กรดกับการแลกเปลี่ยนประจุมีค่าความจุในการดูดซับเพนเทนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าคลินนีอบทิลโอไลต์ทั้งหมดสามารถดูดซับน้ำได้ดีกว่าไฮโดรคาร์บอนโดยพฤติกรรมในการดูดซับของคลินนีอบทิลโอไลต์จะเริ่มจากดูดซับไฮโดรคาร์บอนก่อนจากนั้นไฮโดรคาร์บอนถูกแทนที่ด้วยโมเลกุลของน้ำซึ่งมีคุณสมบัติของความเป็นโพลาร์ที่สูง

ABSTRACT

4271028063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Wantida Bamrunget: Water Removal from Natural Gas via Clinoptilolite.

Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari,

Dr. Pramoch Rangsunvigit, and Asst. Prof. Vissanu Meeyoo

62 pp ISBN 974-13-0705-5

Keywords : Water/ Adsorption/ Clinoptilolite/ Natural gas/ Zeolite

Water removal from natural gas was carried out over modified and unmodified clinoptilolite. Four different techniques were used to modify origin clinoptilolite: thermal treatment, acid treatment, ion exchange, and combined acid treatment with ion exchange. The results showed that the surface area of clinoptilolite modified by the thermal treatment and ion exchange was rather constant while the porosity and hydrophobicity of the surface of clinoptilolite modified by the acid treatment and acid treatment prior to ion exchange was improved. The XRD and FTIR results suggested that the structures of all modified clinoptilolites were similar to natural clinoptilolite. Dealumination was found in the case of acid treatment and acid treatment prior to ion exchange. A decrease in the crystallinity of clinoptilolite was observed when the calcination temperature was above 300 C or the concentration of the acid was higher than 0.1 M. The results suggested that water adsorption capacity was a function of the Si/Al ratio. On the other hand, the improvement in the surface area hardly enhanced the water adsorption capacity. In this work, the water adsorption capacity of clinoptilolite modified by the acid treatment and acid treatment prior to ion exchange increased from 0.0828 to 0.1019 and 0.0873 g adsorbed water/g clinoptilolite. In the simulated natural gas system, the results from the competitive adsorption between water and hydrocarbons

the results from the competitive adsorption between water and hydrocarbons showed that the pentane adsorption of clinoptilolite modified by the acid treatment and acid treatment prior to ion exchange increased. The modified and unmodified clinoptilolites preferentially adsorbed water to hydrocarbons. The hydrocarbons were adsorbed on the clinoptilolite surface but they were desorbed later by the replacement of water molecules, which possess higher polarity.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my advisors, Professor Erdogan Gulari and Dr. Pramoch Rangsunvigit for being my mentor and for their support, patience and kindness. I am also deeply indebted to my co-advisor, Assistant Professor Vissanu Meeyoo for his extensive suggestions throughout this research work, to Associate Professor Sumaeth Chavadej for being in my committee, and to Mr. Sumet Lertviriyakijskul for giving me essential recommendations. Without them this research would not be as good as it is.

I wish to express my thankfulness to all faculties, Mr. Siriphong Roatluechai, and Ms. Apanee Luengnaruemitchai at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and Assistant Professor Tawan Sooknoi at the chemistry department, King Mongkut's Institute of Technology Ladrsabang who have tendered invaluable knowledge to me. I extend my sincere thanks to Ms. Arissara Suthasut at the Petroleum Authority of Thailand (PTT) for providing me useful information on my literature survey.

A special thanks to my friends, a group of wonderful people who gave me a warm encouragement, and to the college staff for their assistance.

Finally my deepest thanks to my parents and my brothers for their love, trust, support, encouragement, and for being a constant source of inspiration.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE	
Title Page	i	
Abstract (in English)	iii	
Abstract (in Thai)	v	
Acknowledgements	vi	
Table of Contents	vii	
List of Tables	x	
List of Figures	xi	
 CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
II	BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	3
2.1	Natural Gas Dehydration	3
2.2	Solid Desiccants	4
2.3	Zeolite	6
2.4	Clinoptilolite	7
2.4.1	Clinoptilolite Structure	7
2.4.2	Properties and Applications of Clinoptilolite	9
2.4.2.1	Ion Exchange Properties	9
2.4.2.2	Adsorption Properties	11
III	EXPERIMENTAL SECTION	15
3.1	Materials	15
3.2	Adsorbent Modification	15

CHAPTER	PAGE
3.2.1 Thermal Treatment	15
3.2.2 Acid Treatment	16
3.2.3 Ion Exchange	16
3.2.4 Acid Treatment prior to Ion Exchange	16
3.3 Adsorbent Characterization	17
3.3.1 BET Surface Area Measurement	17
3.3.2 X-ray Diffraction (XRD) Analysis	17
3.3.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	17
3.3.4 Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS)	18
3.3.5 Thermogravimetric Analysis (TGA)	18
3.4 Adsorption Experiments	18
 IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Adsorbent Characteristics	22
4.1.1 BET Surface Areas Measurement of Clinoptilolites	23
4.1.2 X-Ray Diffraction Results of Clinoptilolites	25
4.1.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	28
4.1.4 Compositions of Clinoptilolites	33
4.1.5 Water Adsorption Capacity of Clinoptilolite	35

CHAPTER		PAGE
	4.1.6 Desorption Temperature of Clinoptilolite	37
	4.2 Competitive Adsorption of Water and Hydrocarbons in the Simulated Natural Gas System	39
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	50
	REFERENCES	52
	APPENDICES	55
	CURRICULUM VITAE	62

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 Notations of clinoptilolite used in this work	22
4.2 BET surface area and pore volume of the pretreated clinoptilolite and modified clinoptilolite	24
4.3 Composition of the pretreated clinoptilolite and modified clinoptilolite	34
4.4 Water adsorption capacity of the pretreated clinoptilolite and modified clinoptilolite	36
4.5 The breakthrough time comparison between hydrocarbons and water on one gram of the pretreated clinoptilolite and modified clinoptilolite	48
4.6 The selective adsorption capacity of hydrocarbons and water of the simulated natural gas on the pretreated clinoptilolite and modified clinoptilolite	49
A.1 Composition of adsorbents at two different conditions used in the ion-exchange method	55
B.1 The comparison of the pore size of the pretreated clinoptilolite and modified clinoptilolite	56
C.1 The comparison of the four most intense d-spacing from literature, the pretreated clinoptilolite, and modified clinoptilolite	57
D.1 Zeolite infrared assignments	59

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Zeolite topology	7
2.2 Clinoptilolite structure	8
2.3 Clinoptilolite structure showing channel <i>A</i> , <i>B</i> , and <i>C</i> and intersection I_1 and I_2	9
3.1 Schematic flow diagram of the equipment setup	21
4.1 XRD diffractograms of clinoptilolite modified by the thermal treatment with different calcination temperatures	26
4.2 XRD diffractograms of clinoptilolite modified by the acid treatment with different nitric acid concentrations	26
4.3 XRD diffractograms of clinoptilolite modified by the ion exchange with different cations	27
4.4 XRD diffractograms of clinoptilolite modified by the acid treatment prior to ion exchange with different cations	27
4.5 Infrared spectra of clinoptilolite modified by the thermal treatment with different calcination temperatures	29
4.6 Infrared spectra of clinoptilolite modified by the acid treatment with different nitric acid concentrations	30
4.7 Infrared spectra of clinoptilolite modified by the ion exchange with different cations	31
4.8 Infrared spectra of clinoptilolite modified by the acid treatment prior to ion exchange with different cations	32

FIGURE	PAGE
4.9 Water adsorption capacity of clinoptilolite with different Si/Al ratios	37
4.10 The thermogram of the water-saturated pretreated clinoptilolite, showing the desorption temperature	38
4.11 Breakthrough curves from the adsorption of humidified natural gas with a mixture of 6.44%vol methane, 1.26%vol ethane, 1.16%vol propane, 0.29%vol n-butane, 0.42%vol iso-butane, 1.35%vol n-pentane, and 1.12%vol water vapor in N ₂ at the total flow rate of 25 ml/min on the pretreated clinoptilolite	40
4.12 Breakthrough curves from the adsorption of humidified natural gas with a mixture of 6.44%vol methane, 1.26%vol ethane, 1.16%vol propane, 0.29%vol n-butane, 0.42%vol iso-butane, 1.35%vol n-pentane, and 1.12%vol water vapor in N ₂ at the total flow rate of 25 ml/min on the H-clino (0.1)	41
4.13 Breakthrough curves from the adsorption of humidified natural gas with a mixture of 6.44%vol methane, 1.26%vol ethane, 1.16%vol propane, 0.29%vol n-butane, 0.42%vol iso-butane, 1.35%vol n-pentane, and 1.12%vol water vapor in N ₂ at the total flow rate of 25 ml/min on the Na-clino	42

FIGURE	PAGE
4.14 Breakthrough curves from the adsorption of humidified natural gas with a mixture of 6.44%vol methane, 1.26%vol ethane, 1.16%vol propane, 0.29%vol n-butane, 0.42%vol iso-butane, 1.35%vol n-pentane, and 1.12%vol water vapor in N ₂ at the total flow rate of 25 ml/min on the Acid-Na-clino	43
4.15 Breakthrough curves of hydrocarbons in the presence of 1.20%vol water on the pretreated clinoptilolite	44
4.16 Breakthrough curves of hydrocarbons in the presence of 1.20%vol water on the H-clino (0.1)	45
4.17 Breakthrough curves of hydrocarbons in the presence of 1.20%vol water on the Na-clino	46
4.18 Breakthrough curves of hydrocarbons in the presence of 1.20%vol water on the Acid-Na-clino	47
B.1 Scanning electron micrograph of the pretreated clinoptilolite at 200 X Magnification	60
B.2 Scanning electron micrograph of the pretreated clinoptilolite at 1500 X Magnification	60