

**LIQUID PHASE ADSORPTION OF N-PARAFFIN AND N-OLEFIN ON
SILICALITE**

Danupon Dama-U

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
2005
ISBN 974-9651-89-8

122242818

Thesis Title: Liquid Phase Adsorption of n-Paraffin and n-Olefin on Silicalite
By: Danupon Dama-U
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Dr. Santi Kulprathipanja

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:

Pramoch R.
.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Santi kulprathip
.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)

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

B. Kitiyanan
.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

บทคัดย่อ

คุณพล ดามาอู : กระบวนการดูดซับของนอร์มอลพาราฟินและนอร์มอลโอเลฟินในสถานะของเหลวบนซิลิกาไลต์ (Liquid Phase Adsorption of n-Paraffin and n-Olefin on Silicalite) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 57 หน้า ISBN 974-9651-89-8

นอร์มอลพาราฟินและนอร์มอลโอเลฟินเป็นสารเคมีที่มีความสำคัญมากในกระบวนการอุตสาหกรรมปิโตรเคมี กระบวนการแยกสารทั้งสองออกจากกันจึงมีความจำเป็นเพื่อให้เกิดการใช้ประโยชน์สูงสุดของสารทั้งสองนี้ กระบวนการดูดซับเป็นหนึ่งในกระบวนการที่เหมาะสมในการแยกอันเนื่องมาจากการใช้พลังงานที่น้อยและค่าการปฏิบัติงานที่ต่ำ งานวิจัยนี้ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับของสารองค์ประกอบเดี่ยวของนอร์มอลพาราฟินและนอร์มอลโอเลฟินบนซิลิกาไลต์โดยวิธีการดูดซับแบบกะที่อุณหภูมิ 25 °ซ ผลการทดลองแสดงถึงปริมาณการดูดซับที่จุดอิ่มตัวของทั้งนอร์มอลพาราฟินและนอร์มอลโอเลฟินบนซิลิกาไลต์ขึ้นอยู่กับความยาวของโมเลกุลและมีปริมาณที่ใกล้เคียงกันสำหรับนอร์มอลพาราฟินและนอร์มอลโอเลฟินที่จำนวนคาร์บอนเดียวกัน จำนวนปริมาณการดูดซับที่จุดอิ่มตัวในหน่วยโมเลกุลดูดซับต่อหนึ่งหน่วยของซิลิกาไลต์ลดลงเมื่อจำนวนคาร์บอนของโมเลกุลมากขึ้น และลดลงอย่างรวดเร็วระหว่างจำนวนคาร์บอน 6 ถึง 8 ของทั้งนอร์มอลพาราฟินและนอร์มอลโอเลฟิน ค่าการเลือกที่สภาวะสมดุลสามารถคำนวณได้จากไอโซเทอมการดูดซับของสารสององค์ประกอบระหว่างนอร์มอลพาราฟินและนอร์มอลโอเลฟินที่จำนวนคาร์บอนเดียวกันที่อุณหภูมิ 25 °ซ ผลการทดลองแสดงว่าซิลิกาไลต์ไม่สามารถแยกนอร์มอลพาราฟินออกจากนอร์มอลโอเลฟินที่มีจำนวนคาร์บอนเดียวกันได้ วิธีการเพาส์เทสถูกใช้เพื่อศึกษาค่าการเลือกที่สภาวะพลวัตที่ 120 °ซ และผลที่ได้สอดคล้องกับค่าการเลือกที่สภาวะสมดุล

ABSTRACT

4671001063: Petrochemical Technology Program
Danupon Dama-U: Liquid Phase Adsorption of n-Paraffin and n-Olefin on Silicalite.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, and Dr. Santi Kulprathipanja 57 pp. ISBN 974-9651-89-8
Keywords: Adsorption/ n-Olefin/ n-Paraffin/ Silicalite

n-Paraffins and n-olefins are important raw materials in the petrochemical industry. Consequently, separation processes are needed to fully utilize both classes of chemical. Adsorption is considered to be the most viable process due to its low energy and operating costs. Single component adsorption isotherms of n-paraffin and n-olefin including carbon numbers ranging from 6 to 20 in liquid phase were studied using a batch adsorption technique on silicalite at 25 °C. The results show that saturation capacities of both n-paraffin and n-olefin on silicalite depended strongly on the molecular chain length. There was no significant difference in the capacities between n-paraffin and n-olefin at the same carbon number. The number of molecules adsorbed per unit cell also decreased with increasing carbon number. A significant drop in capacity was observed for the C₆ to C₈ paraffins and olefins. The equilibrium selectivities were also investigated by adsorption of binary mixtures between n-paraffin and n-olefin with silicalite at 25 °C. The results show that there was no separation between n-paraffin and n-olefin for the same carbon number. The dynamic selectivities from the plus test method at 120°C agreed with the equilibrium selectivities.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very invaluable experience. This work would not have been succeeded without assistance of many persons and organization.

First of all, I would like to express the deepest gratitude to Dr. Santi Kulprathipanja, my US advisor from UOP LLC, for his precious advice, invaluable knowledge, encouragement, and well-being while I carried out part of this work at UOP LLC for two months. I would like to forward my appreciation to Ms. Apinya Kulprathipanja for abundant kindness throughout my stay work there.

Moreover, I greatly appreciate Assoc. Prof. Pramoch Rungsunvigit, my Thai advisor, not only for his excellent guidance and assistance, but also for his patience in listening and proofreading my thesis. He also made this thesis fascinating.

I would like to extend special thanks to UOP LLC for a great support and it staff for the help and warm welcome throughout the period at the company.

Unforgettable, appreciation is forwarded to all staff of The Petroleum and Petrochemical College and my friends for warm support, help and suggestion throughout this research work.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, the sincerest appreciation goes to my parents and family for their love, 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 Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Background	3
2.1.1 Adsorption	3
2.1.2 Selectivity	3
2.1.3 Liquid Phase Adsorption Mechanisms	4
2.1.3.1 Equilibrium-Selective Adsorption	4
2.1.3.2 Rate-Selective Adsorption	5
2.1.3.3 Shape-Selective Adsorption	5
2.1.3.4 Ion Exchange	5
2.1.3.5 Reactive Adsorption	6
2.1.4 Zeolites	6
2.2 Literature Review	9
III EXPERIMENTAL	15
3.1 Materials	15
3.1.1 Chemicals	15

CHAPTER	PAGE
3.1.2 Adsorbents	16
3.2 Experiment	16
3.2.1 Single Adsorption Experiment	16
3.2.2 Binary Component Competitive Adsorption Experiment	16
3.2.3 Dynamic Adsorption: Multi-component Pulse Test	17
IV RESULTS AND DISCUSSION	19
4.1 Single Component Adsorption	19
4.2 Binary Component Competitive Adsorption	29
4.3 Multi-Component Pulse Test Experiments	40
4.4 Energy Simulation	46
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	49
REFERENCES	51
APPENDIX	53
A.1 Selectivity Calculation	53
A.1.1 Binary Competitive Equilibrium Adsorption Isotherm	53
A.1.2 Dynamic Adsorption: Multi-Component Pulse Test	53
A.2 Sample Preparation	54
A.2.1 Single Component Adsorption Isotherm	54
A.2.2 Binary Competitive Adsorption Isotherm	55
A.3 Double Site Langmuir Parameters	55
A.3.2 Single Component Adsorption Isotherm	55
A.3.2 Binary Competitive Adsorption Isotherm	56
CURRICULUM VITAE	57

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Chemicals used in this work	15
4.1	Average equilibrium selectivity for n-paraffin/n-olefin in binary competitive adsorption on silicalite at 25 °C	39
4.2	Dynamic selectivities for n-paraffin/n-olefin by pulse test method on silicalite at 120 °C	43
4.3	Dynamic selectivities for n-olefin/n-paraffin by pulse test method on silicalite and NaX at 120 °C	46

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Secondary building units and commonly occurring polyhedral units in zeolites framework structure (http://chemmac1.usc.edu/bruno/zeodat/Intro.html)	7
2.2 Characteristic layer of silicalite (Olson <i>et al.</i> , 1981)	8
2.3 3-Dimension of the pore structure of silicalite	9
3.1 Experimental set-up of the pulse test unit	18
4.1 Adsorption isotherm for n-hexane at 25 °C	20
4.2 Adsorption isotherm for 1-hexene at 25 °C	20
4.3 Adsorption isotherm for n-octane at 25 °C	21
4.4 Adsorption isotherm for 1-octene at 25 °C	21
4.5 Adsorption isotherm for n-decane at 25 °C	22
4.6 Adsorption isotherm for 1-decene at 25 °C	22
4.7 Adsorption isotherm for n-dodecane at 25 °C	23
4.8 Adsorption isotherm for 1-dodecene at 25 °C	23
4.9 Adsorption isotherm for n-tetradecane at 25 °C	24
4.10 Adsorption isotherm for 1-tetradecene at 25 °C	24
4.11 Adsorption isotherm for n-hexadecane at 25 °C	25
4.12 Adsorption isotherm for 1-hexadecene at 25 °C	25
4.13 Adsorption isotherm for n-octadecane at 25 °C	26
4.14 Adsorption isotherm for 1-octadecene at 25 °C	26
4.15 Adsorption isotherm for n-eicosane at 25 °C	27
4.16 Adsorption isotherm for 1-eicosene at 25 °C	27
4.17 Saturation capacities of n-paraffin and n-olefin on silicalite with the carbon numbers ranging from 6 to 20 on silicalite at 25 °C	28
4.18 Binary adsorption isotherms for n-hexane/1-hexene at 25 °C	30

FIGURE	PAGE
4.19 Binary adsorption isotherms for n-octane/1-octene at 25 °C	31
4.20 Binary adsorption isotherms for n-decane/1-decene at 25 °C	31
4.21 Binary adsorption isotherms for n-dodecane/1-dodecene at 25 °C	32
4.22 Binary adsorption isotherms for n-tetradecane/1-tetradecene at 25 °C	32
4.23 Binary adsorption isotherms for n-hexadecane/1-hexadecene at 25 °C	33
4.24 Binary adsorption isotherms for n-octadecane/1-octadecene at 25 °C	33
4.25 Binary adsorption isotherms for n-eicosane/1-eicosene at 25 °C	34
4.26 Comparison between saturation capacities for single and binary component adsorption for n-paraffin and n-olefin on silicalite at 25 °C	34
4.27 Selectivity for n-hexene/1-hexene at 25 °C	35
4.28 Selectivity for n-octane/1-octene at 25 °C	36
4.29 Selectivity for n-decane/1-decene at 25 °C	36
4.30 Selectivity for n-dodecane/1-dodecene at 25 °C	37
4.31 Selectivity for n-tetradecane/1-tetradecene at 25 °C	37
4.32 Selectivity for n-hexadecane/1-hexadecene at 25 °C	38
4.33 Selectivity for n-octadecane/1-octadecene at 25 °C	38
4.34 Selectivity for n-eicosane/1-eicosene at 25 °C	39
4.35 Pulse test results for C ₆ , 1-C ₆ , 1-C ₈ , C ₉ , 1-C ₉ on silicalite at 120 °C	41
4.36 Pulse test results for C ₁₀ , 1-C ₁₀ , C ₁₂ , 1-C ₁₂ , C ₁₄ , 1-C ₁₄ on silicalite at 120 °C	41

FIGURE	PAGE
4.37 Pulse test results for C ₁₆ , 1-C ₁₆ , C ₁₈ , 1-C ₁₈ , C ₂₀ , 1-C ₂₀ on silicalite at 120 °C	42
4.38 Net retention volumes on silicalite for n-paraffin and n-olefin carbon numbers ranging from 6 to 20 at 120 °C	42
4.39 Pulse test results for C ₆ , 1-C ₆ , 1-C ₈ , C ₉ , 1-C ₉ on NaX at 120 °C	44
4.40 Pulse test results for C ₁₀ , 1-C ₁₀ , C ₁₂ , 1-C ₁₂ , C ₁₄ , 1-C ₁₄ on NaX at 120 °C	44
4.41 Pulse test results for C ₁₆ , 1-C ₁₆ , C ₁₈ , 1-C ₁₈ , C ₂₀ , 1-C ₂₀ on NaX at 120 °C	45
4.42 Net retention volumes on NaX for n-paraffin and n-olefin carbon numbers ranging from 6 to 20 versus carbon number at 120 °C	45
4.43 Molecule and silicalite pore structure set up for energy simulation	47
4.44 Energy simulation for n-paraffin and n-olefin carbon number ranging from 6 to 10	48