

**CHARACTERIZATION OF WATER AND HYDROCARBON
ADSORPTION PROPERTIES OF SOL-GEL ALUMINA**

Mr. Sumet Lertviriyakijskul

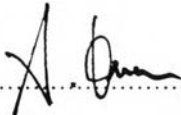
A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2000

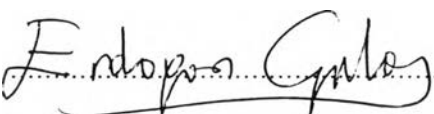
ISBN 974-334-153-6

Thesis Title : Characterization of Water and Hydrocarbon Adsorption
Properties of Sol-gel Alumina
By : Mr. Sumet Lertviriyakijskul
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Professor Erdogan Gulari
Dr. Pramoch Rangsunvigit
Dr. Vissanu Meeyoo

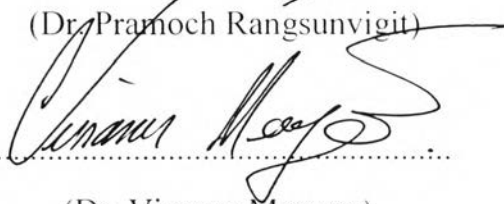
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:


.....
(Prof. Erdogan Gulari)


.....
(Dr. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Dr. Vissanu Meeyoo)


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

ABSTRACT

4171030063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD: Alumina/ Adsorption/ Water/ Sol-gel

Sumet Lertviriyakijkskul: Characterization of Water and Hydrocarbon Adsorption Properties of Sol-gel Alumina. Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari, Dr. Pramoch Rangsunvigit, and Dr. Vissanu Meeyoo, 59 pp. ISBN 974-334-153-6

Crude natural gas dehydration is one of the most important processes in petrochemical industry. In this thesis, a sol-gel alumina was used to remove water from a simulated natural gas stream. Sol-gel alumina achieves its purposes via the hydrolysis of aluminum alkoxide at 85°C. The results showed that the sol-gel alumina prepared by this technique was a microporous alumina having a high surface area. In addition, calcination of this alumina at high temperature yielded lower surface area.

Interestingly, this sol-gel alumina provided a high water adsorption capacity and low desorption temperature. It can be postulated that condensation of water, which requires less energy for desorption, must take place in the adsorption step. Desorption of water molecules was easy at 100°C, indicating that bonding between alumina surface and water molecule was not so strong. For the competitive adsorption between hydrocarbons and water, it was found that the sol-gel alumina preferentially adsorbed water to hydrocarbons. At the beginning of the adsorption process, hydrocarbons were adsorbed on the alumina surface, but were later desorbed by the replacement of water molecules, which possess higher affinity to alumina than hydrocarbons.

บทคัดย่อ

สุเมธ เลิศวิริยะกิจสกุล : การศึกษาคุณสมบัติการดูดซับน้ำและก๊าซธรรมชาติของอลูมินาซึ่งเตรียมโดยวิธีโซลเจล (Sol-gel) (Characterization of water and hydrocarbon adsorption properties of sol-gel alumina) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เออโดแกน กุลาริ (Prof. Erdogan Gulari) ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตรและ ดร. วิษณุ มีอยู่ 59 หน้า ISBN 974-334-153-6

กระบวนการกำจัดน้ำออกจากก๊าซธรรมชาติเป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ในงานวิจัยนี้ได้นำสารดูดซับอลูมินาซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีโซลเจล (Sol-gel) มาศึกษาคุณสมบัติในการดูดซับน้ำจากก๊าซธรรมชาติ ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพพบว่าสารดูดซับ อลูมินาที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนขนาดเล็กมาก และเมื่ออบให้ความร้อนสารดังกล่าวที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ค่าพื้นที่ผิวภายในรูพรุนของสารนี้ลดลง

ในการทดลองการดูดซับน้ำของอลูมินาพบว่า อลูมินามีความสามารถในการดูดซับน้ำได้สูง และใช้อุณหภูมิต่ำในการอบเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ จากผลการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าในการดูดซับน้ำของอลูมินานั้นมีการกลั่นตัวของไอน้ำเกิดขึ้นภายในรูพรุนของอลูมินา การกำจัดน้ำที่ถูกดูดซับอยู่ในรูพรุนนั้นสามารถกำจัดได้ง่ายด้วยการอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากการทดลองเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับน้ำและก๊าซธรรมชาติพบว่า อลูมินาสามารถดูดซับน้ำได้มากกว่าก๊าซธรรมชาติ ในช่วงแรกของการทดลองอลูมินาสามารถดูดซับก๊าซธรรมชาติไว้ได้ส่วนหนึ่งแต่ต่อมาโมเลกุลของน้ำได้เข้ามาแทนที่โมเลกุลของก๊าซธรรมชาติ ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถของน้ำในการดึงคู่อิเล็กตรอนที่ผิวของอลูมินามีมากกว่า

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not be completed without the participation and support of the following individuals and organization. I would like to thank all of them for making this thesis a success.

Out of the sense of gratefulness, I would like to express my deepest gratitude to Prof. Erdogan Gulari, Dr. Pramoch Rangsunvigit, and Dr. Vissanu Meeyoo who took much care in guiding and assisting me devotedly and enthusiastically through my thesis work.

I am most obliged to the Petroleum Authority of Thailand (PTT) for supporting of natural gas during my experimental work.

I would like to extend my sincere thanks to Dr. Vivan Thammongkol and Ms. Bualom Jaikaew on providing me useful information on my experimental work.

I would be remised if I did not express my acknowledge to all my friends in the collage who played invaluable roles in my learning experience and all the Petroleum and Petrochemical Collage staffs for their unforgettable assistance.

Finally, I would like to extend my whole-hearted gratitude to my family for their 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	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 Introduction	1
1.2 Research Objectives	3
II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	4
2.1 Background	4
2.1.1 Dehydration in Natural Gas Process	4
2.1.2 Solid Adsorbents for Dehydration Process	6
2.1.3 Activated Alumina	8
2.1.4 Alumina Applications in Adsorption	11
2.2 Adsorbent Preparation	12
2.2.1 Sol-gel	12
III EXPERIMENTAL SECTION	16
3.1 Experimental Setup	16
3.2 Experimental Procedure	18

CHAPTER	PAGE
3.2.1 Adsorbent Preparation	18
3.2.2 Adsorbent Characterization	19
3.2.3 Adsorption Experiment	20
IV RESULTS AND DISCUSSION	23
4.1 Adsorbent Characterization	23
4.1.1 Effects of Calcination Temperature on the Adsorbent Properties	24
4.1.2 Effects of Calcination Time on the Adsorbent Properties	31
4.2 Competitive Adsorption of Water and Hydrocarbons in the Simulated Natural Gas System	32
4.2.1 Adsorption Behaviors of Hydrocarbons	36
4.2.2 Adsorption Behaviors of Water	41
4.2.3 Effects of Water Composition on the Overall Adsorption Process	42
4.2.4 Effects of Hydrocarbons Composition on the Overall Adsorption Process	43
4.3 Adsorbent Regeneration	43
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION	53
REFERENCES	54
APPENDIX	56

CHAPTER

PAGE

CURRICULUM VITAE

59

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Effects of calcination temperature and calcination time on BET surface area and pore size distribution of the sol-gel alumina.	25
4.2	Water adsorption capacity of the sol-gel alumina prepared at various calcination temperatures and calcination times.	27
4.3	Adsorption capacity of hydrocarbons on the sol-gel alumina surface.	38
A-1	Composition of dried natural gas obtained from the Petroleum Authority of Thailand (PTT).	56

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Schematic flow diagram.	17
4.1 XRD patterns of the sol-gel alumina calcined for 5 hours at various calcination temperatures.	29
4.2 XRD patterns of the sol-gel alumina calcined at 400°C with different calcination time.	30
4.3 Breakthrough curves of water and hydrocarbons adsorbed on the sol-gel alumina at 30°C.	33
4.4 Breakthrough curves of hydrocarbons adsorbed on the sol-gel alumina at 30°C without water.	34
4.5 Concentration of all gases in the outlet flow after introduction of water stream.	35
4.6 Adsorption isotherms of hydrocarbons on the sol-gel alumina at 30°C.	39
4.7 Adsorption isotherm of water on the sol-gel alumina at 30°C.	40
4.8 Breakthrough curves of methane with different water concentration.	44
4.9 Breakthrough curves of pentane with different water concentration.	45
4.10 Breakthrough curves of water with different natural gas concentration.	46
4.11 Breakthrough curves of pentane with different natural gas concentration.	47
4.12 Breakthrough curves of water with different pentane concentration.	48

FIGURE	PAGE
4.13 Breakthrough curves of methane with different pentane concentration.	49
4.14 Thermogram of the water-saturated sol-gel alumina during the vacuum drying.	51
4.15 Water adsorption capacity of the sol-gel alumina during 10 adsorption cycles.	52