

จดหมายเหตุของการดูชันการบ่อนิดซัดไฟค้บนจีเอกเซอร์บซีไอเอต

นาย พัฒนพงษ์ อ่าพันธ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-599-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**KINETICS OF ADSORPTION OF CARBONYL SULFIDE
ON SELEXSORB COS**



Mr. PATTANAPONG AMPHAN

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science**

Graduate School

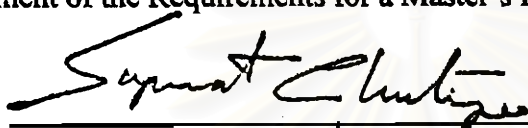
Chulalongkorn University

Academic Year 1997

ISBN 974-638-599-2

Thesis Title Kinetics of Adsorption of Carbonyl Sulfide on Selexsorb COS
By Mr. Pattanapong Amphan
Department Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.
Thesis Co-Advisor Jaturong Boonthanjai, Ph.D

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for a Master's Degree.



Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chufivongse, M.D.)

Thesis Committee



Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)



Thesis Advisor

(Assistant Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.)



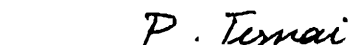
Thesis Co-advisor

(Jaturong Boonthanjai, Ph.D)



Member

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)



Member

(Assistant Professor Prapaipit Chamsuksai Ternai, Ph.D.)

พัฒนาพงษ์ อ่ำพันธ์ : จลนพลศาสตร์ของการดูดซับคาร์บอนิลซัลไฟด์บนซีเลกซอร์บซีไอเอส
(Kinetics of Adsorption of Carbonyl sulfide on Selexsorb COS) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ชราพงษ์
วิจิตสานต์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. จาตุรงค์ บุญทันใจ, 79 หน้า. ISBN 974-638-599-2.

ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับคาร์บอนิลซัลไฟด์บนซีเลกซอร์บซีไอเอส ซึ่งเป็นสารดูดซับอคูมินาที่ถูกระตุ้น และถูกเติมด้วยสารประกอบโลหะหรือของผสม ได้ทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดท่อไหลต่อเนื่อง ปริมาตร 15 ลบ.ซม. ภายใต้ความดันบรรยากาศ ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ ได้จากการทดลองแปรเปลี่ยนค่าเศษส่วนน้ำหนักของสารดูดซับ ต่ออัตราการไหลของสารป้อน การแปรเปลี่ยนความเข้มข้นของคาร์บอนิลซัลไฟด์ และการแปรเปลี่ยนอุณหภูมิ โดยการหาปริมาณคาร์บอนิลซัลไฟด์ที่หายไปจากการดูดซับด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ ประกอบด้วยตัวตรวจวัดชนิดฟลัดส์เฟลมโฟโตเมตริก

อัตราการดูดซับ ขึ้นกับความเข้มข้นของคาร์บอนิลซัลไฟด์ยกกำลัง 1.04 แสดงในความสัมพันธ์ $-r_{\text{COS}} = k [\text{COS}]^{1.04}$ ค่าพลังงานกระตุ้น มีค่าเท่ากับ 22.4 กิโลจูลต่อโมล และค่าแฟกเตอร์ความถี่ มีค่าเท่ากับ 496.7 ต่อวินาทีต่อกรัมของตัวดูดซับ อันตบของการดูดซับเป็นอันดับหนึ่ง เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนิลซัลไฟด์ ซึ่งสอดคล้องกับสมการแลงมัวร์ สำหรับช่วงความดันของสารดูดซับต่ำหรือความเข้มข้นของสารดูดซับน้อย และทราบถึงกลไกการควบคุมการดูดซับว่าเป็นการควบคุมโดยปฏิกิริยาทางเคมีและการแพร่จากภายนอก แต่ไม่มีอิทธิพลโดยการแพร่จากภายใน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2540

ลายมือชื่อนิติกร
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา T. Viladant
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Chrajan

C684823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: ADSORPTION / CARBONYL SULFIDE / SELEXSORB

MR. PATTANAPHONG AMPHAN : KINETICS OF ADSORPTION OF
CARBONYL SULFIDE ON SELEXSORB COS. THESIS ADVISOR : ASSIST.
PROF. THARAPONG VITIDSANT, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : JATURONG
BOONTHANJAI, Ph.D. 79 pp. ISBN 974-638-599-2.

The kinetics of adsorption of carbonyl sulfide on Selexsorb COS was studied. Selexsorb COS, an activated alumina adsorbent has been preferably impregnated with the metal compounds and a mixture. The reaction was carried out using a 15 cc. continuous-flow tube reactor under atmospheric pressure. The conversion of carbonyl sulfide at steady-state was analyzed by means of gas chromatography equipped with pulse flame photometric detector. The kinetic parameters were obtained by varying the ratio of adsorbent weight to the flow rate of feed for different carbonyl sulfide concentrations and temperature gradients.

The initial rate of adsorption was found to be dependent on the carbonyl sulfide concentration to the power of 1.04. The rate of adsorption at 40°C, could be represented by the following expression : $-r_{\text{COS}} = k [\text{COS}]^{1.04}$. The apparent activation energy was 22.4 kJ.mol⁻¹ and the frequency factor was 468.7 kg⁻¹.s⁻¹. The adsorption was first order with respect to the COS concentration and followed the Langmuir model in the case of low pressure or/and low concentration of the reactant. The rate limiting step was found to be both external diffusion and chemical reaction control, but there was no internal diffusion limitation.

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา.....
ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to thank faithfully and expresses his deepest gratitude and appreciation to his advisor, Associate Professor Tharapong Vitidsant and to his co-advisor, Dr. Jaturong Boonthanjai, for their valuable guidance, generous suggestions and encouragement throughout the course of this research.

In addition, he is also wishes to thank Associate Professor Supawan Tantayanon, Professor Pattarapan Prasassarakich, and Assistant Professor Prapaipid Jamsooksai Ternai for acting as chairperson and members of the Thesis Committee, respectively, whose comments have been especially valuable.

Furthermore, he would like to acknowledge the Quality Control 4 Section (QC4) of Ethylene Plant, and the Research and Development Department, Thai Petrochemical Industry (Public) Co., Ltd. (TPI) in giving accesses to the equipment and instruments during his studies.

He has special thanks to all the chemists of QC4, TPI for their mental assistance as well as to Ms. Pranee Tedkatuk, Scientific and Technology Research Equipment Centre, Chulalongkorn University for her enthusiastic assistance.

Eventually, he is grateful to his family for their encouragement and moral support. He would also like to extend his sincere appreciation to all his friends and everyone who had made suggestions and given supports during the course of this research.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	IV
ABSTRACT (IN ENGLISH)	V
ACKNOWLEDGEMENTS	VI
CONTENTS	VII
LIST OF TABLES	IX
LIST OF FIGURES	X
 CHAPTER I : INTRODUCTION	
1.1 Background.....	1
1.2 Aim and Research Strategies.....	3
 CHAPTER II : THEORY AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Adsorption of Reaction on Absorbent or Catalyst.....	5
2.2 Kinetics of Adsorption of Reactant on Adsorbent or Catalyst.....	7
2.3 Kinetics in Continuous-Flow Tube Reactor.....	10
2.4 Determination of Kinetic Parameter.....	12
2.5 Mechanisms of Heterogenous Catalyst.....	15
2.6 Diffusional Limitations.....	15
2.7 Literature Review.....	22
 CHAPTER III : EXPERIMENTAL	
3.1 Materials.....	29
3.2 Experimental Equipment.....	31
3.3 Analytical Instrument.....	32

CONTENTS (continued)

	PAGE
3.4 Experimental Procedure.....	33
3.5 Methods for Determination of Kinetic Parameters.....	34
CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Determination of Order of Reaction and Rate Constant.....	41
4.2 Determination of Activation Energy.....	49
4.3 Limitation to External Transfer.....	55
4.4 limitation to Internal Transfer.....	56
4.5 Influence of Space Time on COS Conversion.....	58
4.6 Influence of COS Concentration on Reaction Rate.....	59
4.7 Influence of Temperature on Reaction Rate.....	61
CHAPTER V : CONCLUSIONS	
5.1 Conclusions.....	63
5.2 Suggestions.....	64
REFERENCES.....	65
APPENDIX	
APPENDIX A.....	67
APPENDIX B.....	68
APPENDIX C.....	69
APPENDIX D.....	72
APPENDIX E.....	74
APPENDIX F.....	77
VITA.....	79

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Feed compositions.....	30
3.2 Typical physical properties Alcoa Selexsorb COS	30
3.3 Typical chemical properties Alcoa Selexsorb COS.....	31
3.4 Details of the experiments.....	34
4.1 COS concentration and the flow rate of COS a reactant for the experiment A to E	41
4.2 COS conversion by varying of both COS concentration and flow of reactant for the experiment A to E	42
4.3 Rate of reaction for the determination of order of reaction and rate constant	43
4.4 Temperature and flow rate of COS at 1.02 wt . ppm of COS feed concentration	49
4.5 Effect of adsorbent weight: feed rate ratio on the COS conversion.....	50
4.6 Experimental rate of reaction and rate constant (k) obtained at differernt temperature.....	53
4.7 Test of internal diffusion limitation to reaction.....	57

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Symbol for continuous flow tube reactor	11
2.2 Arrhenius plot for a catalysed reaction	14
2.3 Two test to indicate if a reaction is limited by external diffusion	19
2.4 Variation of the catalytic effectiveness factor	21
2.5 Experiment to find out of whether reaction kinetics or internal diffusion limit a conversion	21
3.1 Experimental procedure	36
3.2 Sketch of experimental equipment and instrument	37
3.3 Experimental plan	38
4.1 Relationship between space time and COS conversion for the experiment A	43
4.2 Relationship between space time and COS conversion for the experiment B	43
4.3 Relationship between space time and COS conversion for the experiment C	44
4.4 Relationship between space time and COS conversion for the experiment D	44
4.5 Relationship between space time and COS conversion for the experiment E.....	45
4.6 Relationship between $\ln[\text{COS}]$ and $\ln[-r_{\text{COS}}]$ in order to determine order of reaction with respect to COS	46
4.7 Relation ship between space time and COS conversion in order to determine r_{COS} at 303 for the experiment F.....	49
4.8 Relation ship between space time and COS conversion in order to determine r_{COS} at 313 for the experiment G.....	49
4.9 Relation ship between space time and COS conversion in order to determine r_{COS} at 318 for the experiment H.....	50

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.9 Relation ship between space time and COS conversion in order to determine r_{COS} at 318 for the experiment H.....	52
4.10 Relation ship between space time and COS conversion in order to determine r_{COS} at 323 for the experiment I.....	52
4.11 Relation ship between space time and COS conversion in order to determine r_{COS} at 333 for the experiment J.....	53
4.12 Arrhenius plot for the COS adsorption on Selexsorb COS in order to determine E_a and k_0	54
4.13 Test of external diffusion limitation to reaction.....	56
4.14 Influence of space time on conversion.....	59
4.15 Influence of temperature on reaction rate at the different space time.....	60
4.16 Influence of temperature on reaction rate at the different space time.....	60
4.17 Influence of temperature on reaction rate at the different space time.....	61
4.18 Influence of temperature on COS conversion at the constant space time.....	62