การผลิตเอทานอลบริสุทธิ์จากสารละลายคงจุดเดือด โดยการดูดซับแบบความดันสลับ

นาย พิชญ์ พฤกษาทร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PRODUCTION OF PURE ETHANOL FROM AZEOTROPIC SOLUTION BY PRESSURE SWING ADSORPTION

Mr. Pit Pruksathorn

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2008
Copyright of Chulalongkorn University

510799

Thesis Title	PRODUCTION OF PURE ETHANOL FROM AZEOTROPIC SOLUTION BY PRESSURE SWING ADSORPTION
By	Mr. Pit Pruksathorn
Field of Study	Chemical Technology
Advisor	Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

.... Dean of the Faculty of Science

(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

.... Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.... Advisor

(Associate Professor Tharapong Vitidsant, Dr. Ing.)

.... Examiner

(Associate Professor Lursuang Mekasut, Dr. Ing.)

.... Examiner

(Assistant Professor Chawalit Ngamcharussrivichai, Ph.D.)

.... External Examiner

(Associate Professor Wittaya Teppaitoon, Ph.D.)

พิชญ์ พฤกษาทร : การผลิตเอทานอลบริสุทธิ์จากสารละลายคงจุดเดือดโดยการดูดซับแบบความดันสลับ. (PRODUCTION OF PURE ETHANOL FROM AZEOTROPIC SOLUTION BY PRESSURE SWING ADSORPTION) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร. ธราพงษ์ วิทิตศานต์, 131 หน้า.

กระบวนการดูดซับแบบความดันสลับเป็นหนึ่งในวิธีการที่ได้รับการสนใจอย่างมากในกระบวนการแยกน้ำโดยเฉพาะในอุตสาหกรรมการผลิตเอทานอลเพื่อนำไปเป็นเชื้อเพลิง ถึงแม้จะมีงานศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์หรือการทดลองการดูดซับน้ำบนตัวดูดซับซีโอไลต์ 3เอที่บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ยังไม่มีงานวิจัยใดที่ศึกษาการดูดซับด้วยกระบวนการดูดซับแบบความดันสลับอย่างแท้จริง จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ทำขึ้นเพื่อศึกษากระบวนการดูดซับแบบความดันสลับโดยใช้หอดูดซับคู่และศึกษาผลของปัจจัยสำคัญต่างๆที่มีต่อประสิทธิภาพของการผลิตเอทานอลบริสุทธิ์จากสารละลายคงจุดเดือดของดูดซับแบบความดันสลับ งานวิจัยนี้ยังได้ทำการศึกษารวมไปถึงกลไกและแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการดูดซับน้ำบนซีโอไลต์ 3เอ การทดลองในหอดูดซับแบบเบดนิ่งดำเนินไปด้วยวิธีแฟกทอเรียลเพื่อหาตัวแปรที่มีนัยสำคัญต่อเวลาเบรคทรูและความสามารถในการดูดซับของหอดูดซับ ทั้งนี้ตัวแปรที่ทำการศึกษานั้นได้แก่อุณหภูมิเริ่มต้นของหอดูดซับ ความเข้มข้นของสารป้อนและอัตราการป้อนของสารตั้งต้นเข้าสู่หอดูดซับ จากการทดลองพบว่าไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์มีความเหมาะสมที่สุดในการอธิบายกลไกการดูดซับน้ำโดยซีโอไลต์ 3เอในการแยกน้ำออกจากสารละลายเอทานอลโดยอธิบายได้ด้วยสมการ q = (8.18C)/ (1+42.83C). นอกจากนี้การทดลองในส่วนของกระบวนการดูดซับแบบบความดันสลับ ได้มีการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมเอทานอลบริสุทธิ์จากสารละลายคงจุดเดือดในลักษณะที่จะใช้ได้จริงในระบบอุตสาหกรรม ตัวแปรที่ทำการศึกษารวมไปถึงความเข้มข้นของสารป้อน อัตราเร็วของสารป้อน อุณหภูมิขณะดูดซับ ระยะเวลา ความดันขณะดูดซับและคายซับโดยอาศัยการจัดการทดลองแบบแฟกทอเรียลและการวิเคราะห์ผลเชิงสถิติ จากนั้นเสนอแบบจำลองเพื่อทำนายประสิทธิภาพการดูดซับโดยทำดุลมวลในหอดูดซับแบบความดันสลับ ผลของการวิจัยในหอดูดซับแบบนิ่งจะช่วยในการออกแบบระบบดูดซับแบบความดันสลับ นอกจากนี้การทดลองได้รับความสำเร็จเนื่องจากสามารถผลิตเอทานอลความเข้มข้นสูงได้อย่างต่อเนื่องในปริมาณที่น่าพอใจและสามารถขยายผลไปสู่ภาคอุตสาหกรรมได้

ภาควิชา........เคมีเทคนิค......ลายมือชื่อนิสิต..

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค......ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก..

ปีการศึกษา.......2551.........

4873832723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOTY
KEYWORDS : PRESSURE SWING ADSORPTION / PSA / ADSORPTION / SEPARATION / 3A ZEOLITES

PIT PRUKSATHORN : PRODUCTION OF PURE ETHANOL FROM AZEOTROPIC SOLUTION BY PRESSURE SWING ADSORPTION. ADVISOR : ASSOC. PROF. THARAPONG VITIDSANT, Dr. Ing., 131 pp.

Pressure swing adsorption (PSA) is attractive for final separation in the process of water removal especially for fuel ethanol production. Despite many researches on simulation and experimental works on adsorption of water on 3A zeolite in a fixed bed, none have studied a process with the actual PSA system. The purpose of this research was to study the PSA process with two adsorbers and effects of several parameters. The research also included analysis of kinetic and thermodynamic data of ethanol-water adsorption on commercial 3A zeolites in a single fixed bed. Two-level factorial design experiment was used in this research work to preliminary screen the influence and interaction among each factor. Effects of important parameters such as initial temperature, feed concentration and feed rate were investigated. It was proven that Langmuir isotherm could best predict the experimental results with the corresponding equation of $q = (8.18C)/ (1+42.83C)$. In the PSA pilot test, the principal factors, which had effects on the performance, were feed rate, feed concentration, adsorption pressure and the cycle time. Prediction of the process efficiency in terms of ethanol recovery and enrichment was proposed in the form of regression models. The results of the study in a fixed bed adsorber could help designing a pilot scale PSA unit. The experiments proved to be successful in terms of continuously producing high concentration ethanol with high percentage of ethanol recovery. With further simulation works the process could be scaled up for an industrial use.

Department:......Chemical Technology......Student's Signature:..............................
Field of Study:....Chemical Technology......Advisor's Signature:..............................
Academic Year:..2008............................

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude and utmost appreciation to the following individuals who have contributed substantially to the completion of the thesis. Firstly, I would like to thank Associate Professor Dr. Tharapong Vitidsant, my academic advisor, for his valuable guidance and support during the past few years of my work on this project. He was always willing to help me with my problems. His continued interest and unwavering support is gratefully appreciated.

Next, this thank is extended to Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D, Associate Professor Wittaya Teppaitoon, Ph.D, Associate Professor Lursuang Mekasut, Ph.D, and Assistant Professor Chawalit Ngamcharussrivichai, Ph.D for giving their valuable time and being members of the thesis committee. My gratitude is extended to all the faculty, teachers, supporting staffs, technicians, researchers, colleagues, fellow students, and friends at the Department of Chemical Technology for their helps, supports, encouragement, and friendships. Beyond that I have to acknowledge the gratefulness to Sutech Engineering, Co., Ltd. for their valuable financial and technical support.

Lastly, but no means least I would like to thank my father, my mother, my brothers, my girlfriend, and my family. They are the greatest people in my life who are always beside me and are my inspiration. Their love and support give me strength.

CONTENTS

Page

List of Tables

Page

List of Figures

Page

Page

NOMENCLATURES

ε_p = Particle porosity

ε_e = External porosity

ϕ_{cs} = Diameter of the bed (cm)

ρ_B = Density of the bed (g/cm^3)

ρ_p = Particle density (g/cm^3)

ρ_f = Fluid density (g/cm^3)

ρ_b = Bulk density (g/cm^3)

μ = Fluid viscosity (Pa.s)

υ_s = Fluid superficial velocity (cm/s)

τ = Tortuousity (correction factor > 1 to account for the tortuous nature of pore structure).

A_{cs} = Cross sectional area of the bed (cm^2)

c_F = Concentration of the solute in the feed (%vol)

C_{pf} = Fluid heat capacities (kJ/kg.K)

C_{ps} = Adsorbent heat capacities (kJ/kg.K)

d_p = Pore diameter (Å)

D_{AB} = Diffusion coefficient of adsorbate in fluid

E = Enrichment of the product (% in ethanol volume)

H_{cs} = Height of the bed (cm)

k = Mass transfer coefficient

k_1 = Rate constant

L_B = Total bed length (cm)

LUB = Length of unused bed (cm)

LES = Length of equilibrium section (cm)

M_0 = Amount of feeding fluid (mL)

M_f = Product amount in the recipient, for operation cycle (mL)

MTZ = Mass transfer zone (cm)

P_L = Desorption pressure (bar)

P_H = Adsorption pressure (bar)

q_0 = Maximum solid-phase concentration of the adsorbed solute ($g_{water}/g_{adsorbent}$)

q_{ref} = Loading per unit mass of adsorbent that is in equilibrium with the feed concentration ($g_{water}/g_{adsorbent}$)

Q_F = Volumetric flow rate of feed (mL/min)

R = Crossover ratio

R = Percentage of ethanol recovery (%)

Re = Reynolds number

S = Total mass of adsorbent in the bed (g)

S_g = Specific surface area (m^2/g)

Sc = Schmidt number

t_{br} = Breakthrough time (seconds)

T = Initial bed temperature (°C)

v_{super} = Superficial velocity (cm/s)

v_{inter} = Interstitial velocity (cm/s)

V_B = V_{cs} = Volume of the bed (cm^3)

X_{res} = Residual loading in the bed prior to the adsorption step

X_f = Concentration of the product in the recipient at steady state (% in ethanol volume)

X_0 = Concentration of the feeding fluid (% in ethanol volume)

Y = Molar ratio of adsorbate to the carrier fluid (i denotes inlet, o denotes outlet)