การหาค่าคงตัวอัตราการดูดซับของมีเทน โพรเพน และคาร์บอนไดออกไซด์บนโมเลกุล่าร์ซีฟคาร์บอน - 5A

นาย ธเนตร สาตราวาหะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ.2532

ISBN 974-576-435-3

เป็นลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

015818
I17519826

DETERMINATION OF ADSORPTION RATE CONSTANTS OF METHANE , PROPANE , AND CARBONDIOXIDE ON MOLECULAR SIEVE CARBON - 5A

MR. TANETR SATRAWAHA

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

GRADUATE SCHOOL

CHULALONGKORN UNIVERSITY

1989

ISBN 974-576-435-3

Thesis title DETERMINATION OF ADSORPTION RATE CONSTANTS OF METHANE , PROPANE , AND CARBONDIOXIDE ON MOLECULAR SIEVE CARBON - 5A.

By Mr. Tanetr Satrawaha

Department Chemical Engineering

Thesis advisor Associate Professor Woraphat Arthayukti , D.Ing.

Accepted by the Graduate School , Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

.....Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajarabhaya , Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Piyasan Prasertdham , D.Ing.)

.....Member

(Associate Professor Woraphat Arthayukti , D.Ing.)

.....Member

(Assistant Professor Vichitra Chongvisal , Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Solot Suwanayuen , Ph.D.)

Copyright of the Graduate School , Chulalongkorn University.

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ธเนตร สาตราวาหะ : การหาค่าคงตัวอัตราการดูดซับของมีเทน โพรเพน และคาร์บอนไดออกไซด์บนโมเลกุล่าร์ซีฟคาร์บอน - 5A (DETERMINATION OF ADSORPTION RATE CONSTANTS OF METHANE , PROPANE , AND CARBONDIOXIDE ON MOLECULAR SIEVE CARBON-5A) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. วรพัฒน์ อรรถยุกติ , 123 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการหาเส้นกราฟสมดุลการดูดซับของมีเทน โพรเพน และคาร์บอนไดออกไซด์บนโมเลกุล่าร์ซีฟคาร์บอน - 5A ในช่วงของกราฟเส้นตรง และการหากราฟสมดุลการดูดซับของก๊าซผสมระหว่างมีเทนกับคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซผสมระหว่างโพรเพนกับคาร์บอนไดออกไซด์บนโมเลกุล่าร์ซีฟคาร์บอน - 5A ตลอดจนการหาค่าคงตัวอัตราการดูดซับของก๊าซทั้งสามนี้ด้วย โดยอาศัยเทคนิคโครมาโตกราฟ จากผลการทดลองพบว่า โมเลกุล่าร์ซีฟคาร์บอน - 5A ชอบที่จะดูดซับหรือทำปฏิกิริยากับก๊าซโพรเพนมากที่สุด และก๊าซ มีเทนน้อยที่สุด และจากการศึกษาพบว่าเมื่อนำค่าคงตัวอัตราการดูดซับ และสัมประสิทธ์การแพร่ของก๊าซภายในเม็ดโมเลกุล่าร์ซีฟที่ได้ มาใช้กับสมการทำนายความเข้มข้นของก๊าซที่ออกจากหอแพค เมื่อการแพร่ของก๊าซภายในเม็ดโมเลกุล่าร์ซีฟ และการดูดซับของก๊าซบนผิวโมเลกุล่าร์ซีฟเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วการดูดซับของก๊าซ ปรากฏว่าผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ สอดคล้องกันเป็นอย่างดี

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2531 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

TANETR SATRAWAHA : DETERMINATION OF ADSORPTION RATE CONSTANTS OF METHANE , PROPANE , AND CARBONDIOXIDE ON MOLECULAR SIEVE CARBON-5A. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. WORAPHAT ARTHAYUKTI , Ph.D. 123 PP.

The present project involves the determination of the linear adsorption isotherms of methane , propane , and carbondioxide , the adsorption isotherms of mixtures of methane and carbondioxide and mixtures of carbondioxide and propane , and the adsorption rate constants of methane , propane , and carbondioxide in a bed of molecular sieve carbon - 5A using the chromatographic technique. The results show that the molecular sieve carbon - 5A adsorbent preferentially adsorbs higher molecular weight molecules. (propane being the most adsorbed and methane being the least adsorbed). The adsorption rate constants and the intraparticle diffusion coefficients obtained indicate that the rate determining steps of the adsorption of methane , propane , and carbondioxide on molecular sieve carbon - 5A are the intraparticle diffusion and the adsorption steps.

ภาควิชา CHEMICAL ENGINEERING ..... ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา CHEMICAL ENGINEERING .....

ปีการศึกษา 1988 ..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ACKNOWLEDGMENT

The author wishes to sincerely thanks and express his gratitude to his advisor , Associate Professor Dr. Woraphat Arthayukti , for his supervision , guidance and encouragement during this project. He would also like to thank to the Takeda Chemical Co. Ltd. for supplying at no cost the molecular sieve carbon - 5A adsorbent used in this study.

Furthermore , he wishes to convey his most sincere gratitude to his parents , brother , and sister for their moral support.

Finally , he wishes to thank his friends , for their spiritual support.

CONTENT

Page

THAI ABSTRACT IV

ENGLISH ABSTRACT V

ACKNOWLEDGEMENT VI

LIST OF TABLES IX

LIST OF FIGURES XI

CHAPTER

1 INTRODUCTION..... 1

1.1 Previous studies of carbondioxide , methane , and propane adsorption onto MSC-5A..... 3

1.2 The objectives of this work..... 5

1.3 The scope of this work..... 6

2 CONCEPTS OF ADSORPTION..... 7

2.1 Adsorbents..... 7

2.2 Adsorption forces..... 13

2.3 Gas - phase adsorption..... 15

2.4 Adsorption equilibrium..... 17

3 DETERMINATION OF ADSORPTION RATE CONSTANTS OF METHANE , PROPANE , AND CARBONDIOXIDE ON MOLECULAR SIEVE CARBON - 5A 26

3.1 The determination of adsorption rate constants.. 26

4 APPARATUS FOR DETERMINATION OF ADSORPTION ISOTHERMS AND ADSORPTION RATE CONSTANTS..... 43

4.1 Flow diagram of apparatus..... 43

CHAPTER		Page
	4.2 Material	47
	4.3 The experimental procedure	48
5	RESULTS AND DISCUSSIONS	51
	5.1 Adsorption isotherms	51
	5.2 The adsorption rate constants	54
	5.3 discussion	58
6	CONCLUSIONS AND RECCOMMENDATIONS	66
	6.1 Conclusions	66
	6.2 Recommendations	67
REFERENCES		68
NOTATIONS		72
APPENDICES		74
A	DATA OF THE CHROMATOGRAPHIC CURVES	75
B	THE DETERMINATION OF ADSORPTION RATE CONSTANTS	87
C	PREDICTION OF C(Z,t)	95
D	ADSORBENT COLUMN REGENERATION CONDITIONS	109
E	DETERMINATIONS OF PARTICLE SIZES	111
F	EXAMPLES OF CHROMATOGRAPHIC PEAKS	113
G	SAMPLE CALCULATION OF THE CHROMATOGRAPHIC CURVE	116

LIST OF TABLES

Table		Page
I	Adsorption isobars.....	23
II	Ammonia pressure over charcoal and over water.....	24
III	Properties of gases used in this investigation....	48
IV	Adsorption coefficients on MSC - 5A.....	54
V	Binary molecular diffusivities.....	55
VI	Measured mass transfer coefficients.....	56
VII	Measured axial dispersions.....	56
VIII	Measured adsorption rate constants.....	57
IX	Measured intraparticle diffusion coefficients.....	58
X	Adsorption coefficients on silica gel at 50 ° C...	60
XI	The adsorption rate constants (50 ° C).....	61
XII	The intraparticle diffusion coefficients (50 ° C).	62
A1	The output of ten minutes square pulses of methane passing through the packed column (average particle radius 0.1204 cm.).....	75
A2	The output of ten minutes square pulses of methane passing through the packed column (average particle radius 0.0940 cm.).....	76
A3	The output of ten minutes square pulses of methane passing through the packed column (average particle radius 0.0674 cm.).....	77
A4	The output of five minutes square pulses of carbondioxide passing through the packed column (average particle radius	

Table		Page
	Ø.12Ø4 cm.).....	78
A5	The output of five minutes square pulses of carbondioxide passing through the packed column (average particle radius Ø.Ø94Ø cm.).....	8Ø
A6	The output of five minutes square pulses of carbondioxide passing through the packed column (average particle radius Ø.Ø674 cm.).....	81
A7	The output of ten minutes square pulses of propane passing through the packed column (average particle radius Ø.12Ø4 cm.).....	82
A8	The output of ten minutes square pulses of propane passing through the packed column (average particle radius Ø.Ø94Ø cm.).....	84
A9	The output of ten minutes square pulses of propane passing through the packed column (average particle radius Ø.Ø974 cm.).....	85
G1	The output of the chromatographic peaks of propane	116
G2	First absolute and second central moment.....	117
G3	The equilibrium constants (calculation).....	118
G4	TAO & C(Z,T) (calculation).....	121
G5	D , E , & A (calculation).....	122

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	Adsorption column where gas A is preferentially adsorbed on internal surface of adsorbent.....	2
1.2	Comparison between isotherms for ethane on MSC - 5A.....	3
1.3	Adsorption isotherm of mixture of CH_4 and C_2H_6..	4
1.4	The uptake rates of CO_2 and CH_4 in MSC - 5A.....	5
2.1	Equilibrium sorption of methane at 25 $^{\circ}$ C on silica gel , zeolite 5A , and activated carbon..	9
2.2	Pore - size distribution for activated carbon , silica gel , activated alumina , molecular sieve carbon.....	11
2.3	Line representation of the zeolite structure : (a) sodalite cage ; (b) type A zeolite " unit cell " ; (c) " unit cell " for type X and Y ; (d) cation sites for type A ; (e) cation sites for type X and Y.....	14
2.4	The five types of adsorption isotherms.....	18
2.5	Langmuir isotherms.....	19
2.6	The BET model.....	20
2.7	BET isotherms.....	20
2.8	BET isotherms with adsorption limited to n layers.....	21
2.9	Hysteresis loops in adsorption.....	23

Figure		Page
2.10	calculation of mixture adsorption equilibria from pure component spreading pressures.	25
3.1	Component balance in gas phase and in particles.	27
3.2	Breakthrough curve of carbondioxide at a partial pressure of 0.0685 and at 45 ° C.....	35
3.3	The breakthrough curve of a mixture of methane and carbondioxide at 0.5 bar and 45 ° C.....	36
3.4	The equilibrium curve of a mixture of methane and carbondioxide at 0.5 bar and 45 ° C.....	37
3.5	The equilibrium curve of a mixture of propane and carbondioxide at 0.5 bar and 45 ° C.....	38
4.1	Flow diagram for the determination of adsorption rate constants and adsorption isotherms.....	44
4.2	Performance curve for the temperature control system.....	45
4.3	The construction of the regeneration system.....	47
5.1	The adsorption isotherms of methane , carbondioxide , and propane on molecular sieve carbon - 5A at 45 ° C.....	51
5.2	The adsorption isotherms of mixtures of carbondioxide and methane at 45 ° C and total pressure of 0.5 bar.....	52
5.3	The adsorption isotherms of mixtures of carbondioxide and propane at 45 ° C and total pressure of 0.5 bar.....	53
5.4	Breakthrough curves of methane at flow rate of	

Table		Page
	Ø.173 cc/sec and a concentration of Ø.Ø2 cc/cc..	63
5.5	Breakthrough curves of propane at flow rate of 6.7385 cc/sec and a concentration of Ø.Ø2 cc/cc.	64
5.6	Breakthrough curves of carbondioxide at flow rate of Ø.3226 cc/sec and a concentration of Ø.Ø35 cc/cc.....	65
B1	The output of a square pulse of carbondioxide at different flow rates of carrier gas.....	87
B2	The reduced moment of the square pulses of methane , carbondioxide , and propane at 45 $^{\circ}$ C and at a total pressure of 1 bar.....	89
B3	The dependence of reduced second central moments of methane to $1/V^2$.....	9Ø
B4	The dependence of reduced second central moments of carbondioxide to $1/V^2$.....	91
B5	The dependence of reduced second central moments of propane to $1/V^2$.....	92
B6	The curve between $_1$ and R^2 for methane.....	92
B7	The curve between $_1$ and R^2 for carbondioxide...	93
B8	The curve between $_1$ and R^2 for propane.....	93
D1	The breakthrough curve for the adsorption of methane at different conditions.....	1Ø9
E1	Ferret's diameter , must be longest dimension along line parallel to base of field of view....	111
E2	Size distribution of particle size with a size average of Ø.1348.....	112

Table		Page
F1	The chromatographic peaks of methane adsorbed on molecular sieve carbon - 5A at 45 ° C with a flow rate of 16.9358 cc/min and a concentration of 2.4 percent methane.....	113
F2	The chromatographic curve of a mixture of methane and carbondioxide at a toatl pressure of Ø.5 bar and at 45 ° C with a flow rate of 14.4620 cc/min	114
F3	The chromatographic peaks of a ten minutes aquare pulse of methane at a concentration of 2.4 percent and at a temperature of 45 ° with a flow rate of 9.7726 cc/min.....	115