การดูดซับก๊าซนอร์มัลบิวเทนด้วยซีโอไลต์และการออกแบบอุปกรณ์ดูดซับพื้นฐาน

นายสุพจน์ คริสธานินทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2532
ISBN 974-576-620-8
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

015352
I 10304368

ADSORPTION OF N-BUTANE GAS ON ZEOLITES AND FUNDAMENTAL ADSORPTION UNIT DESIGN

Mr. Supot Kristarnin

A thesis submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1988

ISBN 974-576-620-8

Thesis Title	Adsorption of N-Butane Gas on Zeolites and Fundamental Adsorption Unit Design
By	Mr. Supot Kristarnin
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon

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)

.....Member

(Dr. Dhongchai Medhanavyn)

.....Member

(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long)

.....Member

(Assistant Professor Chirakarn Muangnapoh)

สุพจน์ คริสธานินทร์ : การดูดซับก๊าซนอร์มัลบิวเทนด้วยซีโอไลต์และการออกแบบอุปกรณ์ดูดซับพื้นฐาน (ADSORPTION OF N-BUTANE GAS ON ZEOLITES AND FUNDAMENTAL ADSORPTION UNIT DESIGN) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล, 98 หน้า.

เทคนิคทางก๊าซโครมาโตกราฟได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษาการดูดซับก๊าซนอร์มัลบิวเทนบนซีโอไลต์ 2 ชนิดคือโซเดียมวายและออฟเฟรทไทท์/อิริออนไนท์ ค่าคงที่ของสมดุลย์การดูดซับได้ถูกวัดที่อุณหภูมิ 100-200° ซ สำหรับซีโอไลต์ชนิดโซเดียมวาย และที่อุณหภูมิ 200-250° ซ สำหรับซีโอไลต์ชนิดออฟเฟรทไทท์/อิริออนไนท์ ภายใต้สภาวะที่ทำการทดลอง ขนาดของอนุภาคและอัตราเร็วของก๊าซไม่มีอิทธิพลต่อค่าคงที่ของสมดุลย์การดูดซับ ความสามารถในการดูดซับของซีโอไลต์ชนิดออฟเฟรทไทท์/อิริออนไนท์สูงกว่าซีโอไลต์ชนิดโซเดียมวาย ค่าคงที่ของสมดุลย์การดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของคอลัมน์เพิ่มขึ้น ค่าความร้อนในการดูดซับของซีโอไลต์ชนิดโซเดียมวายและออฟเฟรทไทท์/อิริออนไนทมีค่า 9.01 และ 9.98 กิโลแคลอรี/โมล. เคลวินตามลำดับ นอกจากนั้นผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่าการกระจายในแนวแกนไม่ขึ้นกับอัตราเร็วของก๊าซ และขนาดของอนุภาค ดังนั้นจึงสรุปว่าการแพร่แบบโมเลกุลเป็นองค์ประกอบหลักสำหรับปรากฏการณ์การกระจายในแนวแกนภายใต้สภาวะที่ทำการทดลอง ความสามารถในการแพร่ภายในรูพรุนใหญ่ของซีโอไลต์ทั้งสองชนิดเกิดจากการแพร่แบบนัดเซนเป็นหลัก ความสามารถในการแพร่ในผลึกของซีโอไลท์ทั้งสองชนิดมีค่าประมาณ 10^{-10} ซ.ม.^{2}/วินาที ซึ่งบอกให้ทราบว่าการแพร่ในผลึกเป็นแบบกระบวนการกระตุ้น อัตราการแพร่สุทธิได้ถูกศึกษาในเทอมของสัมประสิทธิ์อัตราสุทธิเชิงประสิทธิผล ที่อุณหภูมิคงที่ สัมประสิทธิ์อัตราสุทธิเชิงประสิทธิผลนี้เพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น อัตราเร็วของก๊าซจะเพิ่มการผสมแบบปั่นป่วนในเทอมของการกระจายแบบในแนวแกน และสิ่งนี้ทำให้สัมประสิทธิ์อัตราสุทธิเชิงประสิทธิผลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้สัมประสิทธิ์อัตราสุทธิเชิงประสิทธิผลจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งมีผลมาจากการเพิ่มขึ้นของการถ่ายเทมวลสุทธิของอนุภาคตัวดูดซับ ที่อุณหภูมิเดียวกันการถ่ายเทมวลสุทธิของซีโอไลต์ชนิดโซเดียมวายจะสูงกว่าซีโอไลต์ชนิดออฟเฟรทไทท์/อิริออนไนท์

ในการออกแบบอุปกรณ์ดูดซับเพื่อแยกก๊าซหุงต้ม ได้ทำการทดลองกับก๊าซโพรเพนและก๊าซนอร์มัลบิวเทนเพื่อหาสภาวะที่ให้การแยกที่เหมาะสมของพีคของก๊าซทั้งสองชนิด สภาวะที่ใช้ในการออกแบบอุปกรณ์แยกก๊าซหุงต้มคือ อุณหภูมิ 75° ซ และอัตราการไหลของก๊าซ 24.5 ซ.ม.^{3}/นาที และใช้คอลัมน์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3.34 ม.ม. ยาว 17.28 ซ.ม. บรรจุด้วยซีโอไลต์ชนิดโซเดียมวายที่มีขนาดอนุภาค 0.212 ม.ม. ข้อมูลจากการออกแบบนี้เป็นเสมือนค่าประมาณที่มีประโยชน์ในการเลือกพารามิเตอร์ในการปฏิบัติการที่เหมาะสมในการแยกก๊าซหุงต้ม

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2532 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SUPOT KRISTARNIN : ADSORPTION OF N-BUTANE GAS ON ZEOLITES AND FUNDAMENTAL ADSORPTION UNIT DESIGN. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. WIWUT TANTHAPANICHAKOON, Ph.D. 98 PP.

Gas chromatographic techniques were used to study the adsorption of n-butane on NaY and Offretite/Erionite zeolites. The adsorption equilibrium constants were measure at T = 100-200°C for NaY zeolite and at T = 200-250°C for Offretite/Erionite zeolite. Particle sizes used are 0.169, 0.212, and 0.279 mm. Under experimental conditions, the particle size and the flow rate have no effect on the adsorption equilibrium constant. The adsorption ability of Offretite/Erionite zeolite is better than NaY zeolite. The adsorption equilibrium constant increases with increasing column temperature. The heats of adsorption for NaY and Offretite/Erionite zeolites were found to be 9.01 and 9.98 kcal/mol.K respectively. Furthermore, the results also showed that the axial dispersion seemed to be independent of the flow rate and particle size. Therefore, it is concluded that molecular diffusion is the major factor for axial dispersion phenomena under measurements. The external tortuosity factors were calculated of 3.17 and 3.95 for NaY and Offretite/Erionite zeolites respectively. The main macropore diffusivity for both zeolites is due to the Knudsen diffusion. The approximate order of the crystal diffusivity for both zeolites were found to be 10^{-10} cm^2/s which characterises the crystal diffusion as the activated process. The overall rate of adsorption was studied in terms of the overall effective rate coefficient. At constant temperature, the overall effective rate coefficient increases with increasing particle size. The flow rate increases the turbulent mixing in axial dispersion term and this results to an increase of the overall effective rate coefficient. In addition, the overall rate coefficient also increases with temperature which is caused by the increase of the overall mass transfer of the adsorbent particle. At the same temperature,the overall mass transfer of NaY zeolte is higher than Offretite/Erionite zeolite.

In designing the fundamental adsorption unit for LPG separation, the experiments were carried out for propane and n-butane gases by NaY zeolite to find the condition which gave the satisfied resolution between two peaks. The satisfied condition was found to be T = 75°C and flow rate = 24.5 cm^3/min which gave the value of $R_{AB} > 1$. The column length for LPG separation was approximated to be 17.28 cm, i.d. = 3.34 mm, and packed with NaY zeolite of particle size = 0.212 mm. The design data provide useful approximate guidance concerning the optimal choice of operating parameters for LPG separation.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2532 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express his sincere appreciation to Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon for his valuable advice and unceasing assistance towards the thesis and also to Dr. Dhongchai Medhanavyn for his special attention and useful advices.

The author also wants to thank the thesis committees, Associate Professor Piyasarn Prasertdham, Assistant Professor Sasithorn Boon-Long and Assistant Professor Chirakarn Muangnapoh and has relied heavily on friends, for their assistance and encouragement.

The research was financially supported throughout by the Asahi Glass Foundation for Industrial Technology in Tokyo. Toyo Soda Manufacturing Co.,Ltd. kindly supplied various samples of the zeolite adsorbents, and the Graduate School, Chulalongkorn University, provided supplementary financial assistance to the thesis work. Their contributions are gratefully acknowledged.

Most of all the author greatly appreciates his father and mother, younger brother and sisters for their inspiration ,and encouragement.

Content

		Page
THAI ABSTRACT		
ENGLISH ABSTRACT		
ACKNOWLEDGEMENT		vi
LIST OF TABLES		viii
LIST OF FIGURES		ix
NOMENCLATURES		xi
CHAPTER		
1	INTRODUCTION	1
2	LITERATURE SURVEY	3
3	GAS ADSORPTION	11
4	ADSORPTION MODEL	30
5	CONSTRUCTION OF EXPERIMENTAL APPARATUS	36
6	RESULTS AND DISCUSSION	45
7	FUNDAMENTAL DESIGN OF ADSORPTION UNIT	66
8	CONCLUSION	78
BIBLIOGRAPHY		81
APPENDIX A		84
APPENDIX B		86
VITA		89

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table		Page
3.1	Distinction between physical adsorption and chemisorption.	12
3.2	Applications and annual productions of major industrial sorbents.	23
3.3	Representative commercial gas-adsorption separations.	23
5.1	Chemical composition of NaY and Offretite/Erionite zeolites.	37
5.2	Properties of crushed pellets.	38
5.3	Characteristics of packed columns.	39
6.1	Equilibrium adsorption constant for NaY zeolite.	49
6.2	Equilibrium adsorption constant for Offretite/Erionite zeolite.	49
6.3	Axial dispersion coefficient for NaY zeolite.	55
6.4	Axial dispersion coefficient for Offretite/Erionite zeolite.	55
6.5	Macropore diffusivity for NaY zeolite.	57
6.6	Macropore diffusivity for Offretite/Erionite zeolite.	57
6.7	Crystal diffusivity for NaY zeolite.	58
6.8	Crystal diffusivity for Offretite/Erionite zeolite.	58
6.9	Overall effective rate coefficient for NaY zeolite.	60
6.10	Overall effective rate coefficient for Offretite/Erionite zeolite.	61
6.11	Effect of particle size on k'	63
6.12	Effect of temperature on k'	64

LIST OF FIGURES

Figure		Page
3.1	The five type of adsorption isotherms, according to the BDDT classification.	14
3.2	Micropore size distribution of (a) Zeolite type 3A, (b) 4A,(c) 5A, (d) 10X, (e) 13X, (f) molecular-sieve carbon, and (g) activated carbon.	25
3.3	Monomers (a) polymerize to low-molecular-weight rings and and chains (b); in turn combine to form polyhedral units (c) or sheet structures. These (d) attach to growing crystal surfaces or first form clusters which subsequently agglomerate a larger crystal entities.	25
3.4	Schematic representation showing framework structures of (a) Zeolite A, (b) Zeolite X and Y, (c) Erionite, and (d) Chabazite.	27
4.1	Schematic diagram of composite adsorbent pellet showing the three principal resistances to mass transfer.	31
4.2	Chromatographic experiment.	31
5.1	Flow diagram of n-butane adsorption apparatus.	42
5.2	Diagram showing charge and discharge positions of the six-way sampling valve.	43
5.3	Photograph of the n-Butane adsorption apparatus.	44
5.4	Photograph of the gas chromatograph and the integrator.	44
6.1	Chromatographic response.	45

Figure		Page
6.2	Plot to calculate K_p from the first moment for the adsorption of n-Butane on NaY zeolite.	46
6.3	Plot to calculate K_p from the first moment for the adsorption of n-Butane on Offretite/Erionite zeolite.	47
6.4	Plot to calculate the heat of adsorption for the adsorption of n-Butane on NaY and Offretite/Erionite zeolite.	50
6.5	Plot to calculate D_L from the second moment for the adsorption of n-Butane on NaY zeolite.	52
6.6	Plot to calculate D_L from the second moment for the adsorption of n-Butane on Offretite/Erionite zeolite.	53
6.7	Plot to calculate D_C for the adsorption of n-Butane on NaY and Offretite/Erionite zeolite.	56
7.1	Schematic diagram of Asahi process for separation of C_8 aromatic isomers.	67
7.2	Schematic diagram of production scale chromatographic process.	68
7.3	Idealized chromatographic response to (a) a perfect pulse injection and (b) a rectangular pulse injection.	74
7.4	Optimal pulse sequence for production chromatography.	74

NOMENCLATURES

A	:	surface area of adsorbent
b	:	Langmuir equilibrium constant
b_o	:	pre-exponential factor in $b = b_o \exp(-\Delta H/RT)$
c	:	sorbate concentration in fluid phase(3), sorbate concentration in macropores(4)
C	:	sorbate concentration in bulk phase
D	:	diffusivity
D_o	:	pre-exponential factor in $D = D_o \exp(-E/RT)$
D_c	:	intracrystalline diffusivity
D_e	:	effective diffusivity
D_K	:	Knudsen diffusivity
D_L	:	axial dispersion coefficient
D_m	:	molecular diffusivity
D_p	:	pore diffusivity; macropore diffusivity (based on free pore area)
D_s	:	surface diffusivity
E	:	diffusional activation energy
G	:	molar Gibbs free energy of adsorbed phases
H	:	HETP for a chromatographic column
ΔH	:	heat of adsorption
ΔH_o	:	limiting heat of adsorption at low coverage
ΔH_s	:	isosteric heat of adsorption
k	:	Boltzmann constant(3), overall effective mass transfer coefficient(6)

k_a, k_d : adsorption and desorption rate constants

k_f : external fluid film mass transfer coefficient

k' : overall effective rate coefficient

K : dimensionless Henry's adsorption equilibrium constant

K_c : $K_o \exp(-\Delta H_o/RT)$, sorption equilibrium constant based on sorbate concentration in a zeolite crystal (dimensionless)

K_p : equilibrium constant based on sorbate concentration in a pellet of sieve (dimensionless)

L : length of chromatographic column

M, M_1, M_2 : molecular weight of diffusing species

n : number of moles adsorbed

N : number of theoretical plates in chromatographic system

P : total pressure

p : sorbate partial pressure

p_o : saturated vapor pressure

p_s : saturated vapor pressure of liquid sorbate

q : sorbate concentration(3), local sorbate concentration in a zeolite crystal(4)

$\bar{q}$: average sorbate concentration for a crystal

q_s, q_m : saturated limit, monolayer coverage

$\bar{Q}$: sorbate concentration averaged over a pellet

$\bar{r}$: average macropore radius

r : radial coordinate for zeolite crystal

r_c : radius of zeolite crystal

R : gas constant, radial coordinate for pellet

R_p : adsorbent pellet radius

S : molar entropy

t : time

$\bar{t}_A, \bar{t}_B$: mean retention times of component A and B

T : absolute temperature

U : molar internal energy

v : amount adsorbed in volume(3), interstitial fluid velocity(4)

V : volume

V_m : molar volume of sorbate

w : volume fraction of zeolite crystals to total solid material in a pellet

W : adsorbate volume above the surface

X : coordinate

z : distance measured from bed inlet

GREEK LETTERS

γ_1, γ_2 : constants in equation (7.2)

$\delta(t)$: pulse function

ε : adsorption potential energy field over surface

ϵ : voidage of adsorbent bed, Lennard-Jones force constant

ϵ_p : porosity of adsorbent particle

Θ : fractional coverage

θ : void fraction of pellet

μ : viscosity, chemical potential, first moment of response peak

π : spreading pressure

ρ : density of adsorbent

σ^2 : second moment of response peak

σ_1, σ_2 : collision diameter from the Lennard-Jones potentials

σ_i : standard deviation of injection peak

σ_A, σ_B : standard deviation of response peaks for component A and B

τ : tortuosity

Ω : function of ϵ/kT