SENSITIVITY ANALYSIS AND DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODEL FOR WATER BREAKTHROUGH CURVES OF A MULTI-LAYER ADSORBER

Mr. Tanawat Uttamaroop

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-18-9

Thesis Title:	Sensitivity Analysis and Development of Mathematical Model for Water Breakthrough Curves of A Multi-layer Adsorber
By:	Mr. Tanawat Uttamaroop
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Dr. Sirirat Jitkarnka, Dr. Kitipat Siemanond Dr. Nakarin Mongkolsiri, Ms. Bualom Jaikaew

---

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

K. Bunyakiat.
.....College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

.....
(Dr. Sirirat Jitkarnka)

.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Kitipat Siemanond
.....
(Dr. Kitipat Siemanond)

Pramoch R.
.....
(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.....
(Dr. Nakarin Mongkolsiri)

Bualom Jaikaew
.....
(Ms. Bualom Jaikaew)

ABSTRACT

4573015063: PETROLEUM TECHNOLOGY PROGRAM
Tanawat Uttamaroop: Sensitivity Analysis and Development of Mathematical Model for Water Breakthrough Curves of A Multi-Layer Adsorber
Thesis Advisors: Dr. Sirirat Jitkarnka, Dr. Kitipat Siemanond, Dr. Nakarin Mongkolsiri, and Ms. Bualom Jaikaew, 63 pp.
ISBN 974-9651-18-9
Keywords: Adsorption/ Fixed-bed Column/ Adsorbent/ Silica gel/ 4A Molecular Sieve Zeolite/ Breakthrough Curve/ Natural Gas Dehydration

The adsorptive separation system of water vapor from the natural gas using a multi-layer adsorber was studied. The commercial silica gel and two sizes of 4A molecular sieve were packed in layers in the adsorber. The mathematical model used for predicting the water breakthrough profile was investigated and developed. The experiments were carried out under different humidity levels of the natural gas feed: 7%RH, 30%RH and 50%RH, and different contact times: 17 seconds and 34 seconds, aiming to compare with the theoretical breakthrough curves obtained from the mathematical model. From the sensitivity analysis of parametrical effects on the theoretical breakthrough curves in order to investigate the existing mathematical model, the interstitial velocity (v) and the effective bed voidage (ε) were more sensitive to the theoretical breakthrough curves than the effective axial dispersion coefficient ($D_{L,eff}$). To develop the existing mathematical model, the parameters and the equilibrium adsorption isotherm constructed for each adsorbent were employed specifically in the model. Upon the curve fitting technique for the adsorption isotherm, linear models gave a good correspondence with the experimental data points for the adsorption on the silica gel adsorbent (LCA-94). The Langmuir and exponential models demonstrated a good agreement with the experimental adsorption isotherm of 4ADG 1/8" at the humidity levels of lower than 22%RH and above 22%RH, respectively. The equilibrium adsorption isotherm of 4ADG 1/16" was divided into three regions. The Langmuir and the Freundlich models were

successfully accepted to best fit the experimental data at the humidity of lower than 32%RH and above 62%RH, respectively, whereas exponential model revealed a good correspondence with the experimental data at the humidity region between 32%RH and 62%RH. Since the water concentration in the natural gas feed is very low, the decrease in the interstitial velocity due to the water adsorption can be neglected. Therefore, the assumption of constant fluid velocity was applied in the mathematical model. From the sensitivity analysis, in order to achieve the best agreement between the experimental and theoretical breakthrough patterns, the overall mass transfer coefficient of approximate 8.5×10^{-5} s^{-1} was suggested in the model for all experimental cases. The modified mathematical model for predicting the breakthrough profiles of water adsorption provided an excellent correspondence with the experimentally obtained breakthrough curves under various experimental conditions. The differences of the experimental and theoretical breakthrough times were only about 3% to 5%.

บทคัดย่อ

ธนวัฒน์ อุตตมะรูป : การวิเคราะห์ความรวดเร็วในการสนองตอบต่อการเปลี่ยนแปลงและการพัฒนาแบบจำลองเชิงคณิตศาสตร์สำหรับการเบรคทรูของน้ำในหอดูดซับที่บรรจุด้วยชั้นของตัวดูดซับ (Sensitivity Analysis and Development of Mathematical Model for Water Breakthrough Curves of A Multi-layer Adsorber) อ. ที่ปรึกษา : ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า ดร. กิติพัฒน์ สีมานนท์ ดร. นครินทร์ มงคลศิริ และ คุณบัวลม ใจแก้ว 63 หน้า ISBN 974-9651-18-9

การศึกษาการดูดซับน้ำออกจากก๊าซธรรมชาติโดยใช้หอดูดซับซึ่งบรรจุด้วยชั้นของตัวดูดซับต่างชนิดกัน ซิลิกาเจลและโมเลคูลาซีฟชนิด 4A ทางการค้าถูกนำมาบรรจุเป็นชั้นๆในหอดูดซับ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ในการทำนายการเบรคทรูของน้ำ (water breakthrough) ได้รับการตรวจสอบและการพัฒนา ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ในก๊าซธรรมชาติที่ 7, 30, และ 50 เปอร์เซ็นต์ และที่เวลาสัมผัส 17 และ 34 วินาที เพื่อนำไปเปรียบเทียบกับกราฟการเบรคทรูทางทฤษฎีที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ จากการศึกษาผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงค่าของตัวแปรต่อกราฟการเบรคทรูพบว่า กราฟการเบรคทรูมีความไวในการสนองตอบต่อการเปลี่ยนแปลงของความเร็วผ่านช่องว่าง (interstitial velocity) และค่าที่ว่างภายในหอดูดซับ (bed voidage) มากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ในแนวแกน ในการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่มีอยู่ ค่าตัวแปรและไอโซเธอมของตัวดูดซับแต่ละชนิดได้ถูกนำมาใช้ในแบบจำลอง จากเทคนิคการหาความสัมพันธ์ของข้อมูลในรูปสมการไอโซเธอมของการดูดซับพบว่าแบบจำลองเชิงเส้นได้ถูกนำมาใช้และให้ผลเหมาะสมในการเปรียบเทียบกับข้อมูลไอโซเธอมของซิลิกาเจลที่ได้จากการทดลอง แบบจำลองแลงเมียร์และเอกซ์โปเนนเชียลให้ผลที่ดีในการทำให้เข้ากับข้อมูลไอโซเทอมของโมเลคูลาซีฟชนิด 4A ขนาด 1/8" ที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ต่ำกว่า 22 เปอร์เซนต์และที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์สูงกว่า 22 เปอร์เซนต์ สำหรับข้อมูลไอโซเธอมของโมเลคูลาซีฟชนิด 4A ขนาด 1/16" ได้ถูกแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ซึ่งแบบจำลองแลงเมียร์และฟรอนดลิชให้ผลเป็นที่ยอมรับได้ดีในการทำให้สอดคล้องกับข้อมูลการทดลองที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ต่ำกว่า 32 เปอร์เซนต์ และที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์สูงกว่า 62 เปอร์เซนต์ตามลำดับ ในขณะที่แบบจำลองเอกซ์โปเนนเชียลให้ผลความเหมือนกันกับข้อมูลการทดลองที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ระหว่าง 32 และ 62 เปอร์เซนต์ เนื่องจากความเข้มข้นของน้ำในก๊าซธรรมชาติมีปริมาณน้อยมาก ทำให้สามารถตัดผลของการลดลงของความเร็วผ่านช่องอัน

เนื่องมาจากการดูดซับน้ำออกจากการพิจารณาได้ ดังนั้นในการออกแบบแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ความเร็วของของไหลจึงถูกกำหนดให้คงที่ นอกจากนี้ เพื่อทำให้เกิดความสอดคล้องกันอย่างดีของข้อมูลจากการทดลองและกราฟของการเบรคทรูจากแบบจำลอง ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลประมาณ 8.5×10^{-5} เป็นค่าที่แนะนำให้ใช้ในแบบจำลองสำหรับการทดลองในทุกสภาวะ ผลที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ปรับปรุงแล้วในการทำนายกราฟการเบรคทรูของการดูดซับน้ำ ให้ความสอดคล้องที่ดีเยี่ยมกับข้อมูลการเบรคทรูที่ได้จากการทดลองภายใต้สภาวะการทดลองต่างๆ โดยที่ค่าความแตกต่างระหว่างเวลาที่ใช้ในการเบรคทรูที่ได้จากการทดลองและจากทางทฤษฎีมีค่าประมาณ 3 ถึง 5 เปอร์เซนต์ เท่านั้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis cannot be successful without the participation and support from the following individuals and organizations.

I would like to express my deepest appreciation to my thesis advisors, Dr. Sirirat Jitkarnka, Dr. Kitipat Siemanond, Dr. Nakarin Mongkolsiri, and Ms. Bualom Jaikaew for all of their special guidance and assistance while I was conducting my research.

Moreover, It is a pleasure to acknowledge the PTT Public Co.,Ltd. for providing the natural gas during my experimental study.

I would also like to give special thanks to Dr. Santi Kulprathipanja for his valuable suggestion and comments about the adsorbent information. Thanks are also expressed to the faculty members and staffs of the Petroleum and Petrochemical College for their precious assistance. And also, this thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, I would like to give my thankfulness to Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit for being my thesis committee. And also, unforgettable thanks are forwarded to my family and my friends at PPC. Their encouragement helped me accomplish my thesis without any stress.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	v
	Acknowledgements	vii
	Table of Contents	viii
	List of Tables	xi
	List of Figures	xii
	List of Symbols	xiv
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Background	3
	2.1.1 Natural Gas Dehydration	3
	2.1.2 Adsorbents	3
	2.1.3 Design of Dynamic Adsorption Drying Systems	5
	2.1.4 Adsorption Isotherm	6
	2.1.5 Deactivation	7
	2.1.6 Mathematical Model	8
	2.2 Literature Survey	10
III	**EXPERIMENTAL**	14
	3.1 Materials	14
	3.2 Experimental Setup	14
	3.3 Experimental Procedures	16
	3.3.1 Adsorbent Isotherm	16
	3.3.2 Experimental Breakthrough Curve	17

CHAPTER		PAGE
IV	**MATHEMATICAL SOLVING METHOD**	20
	4.1 Mass Balance in Packed Bed	20
	4.2 Numerical Method	23
	4.2.1 Method of Lines	23
	4.2.2 Fourth-order Runge-Kutta Method	24
V	**RESULTS AND DISCUSSION**	26
	5.1 Sensitivity Analysis of the Existing Model	26
	5.2 Adsorption Isotherm Data	28
	5.1.1 Silica Gel	28
	5.1.2 4A Molecular Sieve with the Pellet Size of 1/8" and 1/16"	29
	5.3 Experimental Breakthrough Curves	31
	5.4 Mathematical Models for the Adsorption on a Multi-layer Adsorber	35
	5.4.1 Equilibrium Adsorption Isotherm Model	35
	5.4.2 Theoretical Breakthrough Curves	39
VI	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION**	44
	6.1 Conclusions	44
	6.2 Recommendations	45
	REFERENCES	46

CHAPTER **PAGE**

APPENDICES 48

Appendix A Bed voidage 48

Appendix B Calculations 50

Appendix C Comparison of humidity analyzers 53

Appendix D Simulation program 55

Appendix E Experimental picture 61

Appendix F Adsorber layout 62

CURRICULUM VITAE 63

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Adsorber layout of the multi-layer adsorber employed in the adsorption study	18
3.2	The experimental conditions	19
4.1	Parameters applied in mathematical model	21
5.1	Constants in adsorption isotherm models for silica gel	36
5.2	Constants in adsorption isotherm equations for 4A Molecular sieve 1/8"	37
5.3	Constants in adsorption isotherm equations for 4A Molecular sieve 1/16"	38
5.4	Comparison between the experimental and theoretical breakthrough time	42

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Equilibrium isotherms for adsorption of water vapor at 25°C on 4A molecular sieves, activated alumina, and silica gel.	4
2.2	Vapor-phase adsorption system.	6
2.3	Adsorption isotherm classification.	7
2.4	Results of accelerated aging tests carried out with six different commercial molecular sieve adsorbents.	8
3.1	The schematic flow diagram for experimental setup.	15
5.1	Influence of effective axial dispersion coefficient ($D_{L,eff}$) on the theoretical breakthrough curve.	27
5.2	Influence of interstitial velocity (v) on the theoretical breakthrough curve.	27
5.3	Influence of effective bed voidage (ε_{eff}) on the theoretical breakthrough curve.	28
5.4	Experimental data for modeling equilibrium adsorption isotherm of water on silica gel at 25°C, and 1 atm.	29
5.5	Experimental data for modeling equilibrium adsorption isotherm of water on 4A molecular sieve 1/8" at 25°C, and 1 atm.	30
5.6	Experimental data for modeling equilibrium adsorption isotherm of water on 4A molecular sieve 1/16" at 25°C, and 1 atm.	30
5.7	Effects of water contents in natural gas feed on breakthrough curves at the constant contact time of 17 sec.	31
5.8	Effects of water contents in natural gas feed on breakthrough curves at the constant contact time of 34 sec.	32

FIGURE **PAGE**

5.9 Experimental breakthrough data with the inlet water concentration of 7%RH at the constant contact time of 34 sec. 33

5.10 Effects of contact times (or feed flow rates) on breakthrough curves with the inlet humidity level of 50%RH. 33

5.11 Effects of contact times (or feed flow rates) on breakthrough curves with the inlet humidity level of 30%RH. 34

5.12 The experimental breakthrough data of various operating conditions. 34

5.13 Equilibrium adsorption models for silica gel. 35

5.14 Equilibrium adsorption models for 4A molecular sieve 1/8". 36

5.15 Equilibrium adsorption models for 4A molecular sieve 1/16". 38

5.16 Influence of mass transfer coefficient (k) on theoretical breakthrough curves at the contact time of 17 sec and the feed humidity of 30%RH. 40

5.17 Comparison between experimental and mathematical breakthrough curves. 41

5.18 Comparison between experimental and mathematical breakthrough curves at the contact time of 34 sec and the feed humidity of 7%RH. 41

5.19 Variation of interstitial velocity with operating time at the contact time of 17 sec, and the feed humidity of 30%RH 43

5.20 Comparison of the theoretical breakthrough curve between the assumptions of inconstant fluid velocity and constant fluid velocity. 43

LIST OF SYMBOLS

SYMBOL	
a, b, n	adsorption constant
c	adsorbate concentration in fluid phase, (mol/l)
C	total concentration, (mol/l)
D_e	effective diffusivity, (cm^2/sec)
D_k	Knudsen diffusivity, (cm^2/sec)
D_L	axial dispersion coefficient, (cm^2/sec)
D_m	molecular diffusivity or bulk diffusity, (cm^2/sec)
D_p	adsorbent pellet diameter, (cm)
G	superfacial mass flux, (g/cm^2.sec)
k	overall mass transfer coefficient, (1/sec)
K	equilibrium constant or Henry 's constant
k_f	external fluid film mass transfer coefficient, (cm/sec)
M	molecular weight of diffusing species
$M_{w,A}$	average molecular weight of bulk species
$M_{w,B}$	molecular weight of adsorbate species
P	total pressure in atmospheres, (atm)
Pe	Peclet number
$(Pe)_m$	Peclet number for molecular diffusion
$(Pe)_t$	Peclet number for turbulent diffusion
Q	adsorbated phase concentration average over a particle, (g adsorbate/100 g adsorbent)
q*	equilibrium value of q
Re	Reynolds number
R_p	adsorbent pellet radius, (cm)
r_p	pore radius, (cm)
Sc	Schmidt number
t	time, (sec)

SYMBOL

T	temperature, (K)
v	interstitial velocity of fluid, (cm/sec)
z	distance measure from column inlet, (cm)

GREEK
LETTERS

ε	bed void fraction
ε_π	intrapellet void fraction or adsorbent porosity
μ	viscosity of mixing gas, (g/cm.sec)
ρ	density of mixing gas, (g/cm^3)
ρ_p	adsorbent pellet density, (g/cm^3)
ρ_b	adsorbent bulk density, (g/cm^3)
τ	tortuosity factor
σ_{AB}	collision diameter from Lennard-Jones potential
Ω_{AB}	collision integral