MATHEMATICAL MODELING AND EXPERIMENT OF BREAKTHROUGH CURVE FOR DEACTIVATED ADSORBENTS PACKED IN A MULTI-LAYER GAS ADSORBER: CASE OF HIGH DEACTIVATION

Satjatham Polsaen

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
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2008

Thesis Title:	Mathematical Modeling and Experiment of Breakthrough Curve for Deactivated Adsorbents Packed in a Multi-Layer Gas Adsorber: Case of High Deactivation
By:	Mr. Satjatham Polsaen
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka
	Asst. Prof. Kitipat Siemanond

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

Nantaya Yanumet ..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

....
(Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka) (Assoc. Prof. Pramoch Rungsunvigit)

Kitipat Siemanond .....
(Asst. Prof. Kitipat Siemanond) (Dr. Thana Sornchamni)

ABSTRACT

4971017063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Satjatham Polsaen: Mathematical Modeling and Experiment of Breakthrough Curve for Deactivated Adsorbents Packed in a Multi-Layer Gas Adsorber: Case of High Deactivation
Thesis Advisors: Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka. and Asst. Prof. Kitipat Siemanond, 90 pp.
Keywords: Natural gas dehydration / Activated alumina/4A Molecular sieve / Deactivation/ Mass transfer coefficients/ Pressure Drop/ Adsorption isotherm/ Breakthrough Curve

A multi-layer adsorber consisting of commercial activated alumina and two sizes of 4A molecular sieve is one system that is used to remove water from natural gas. The removal of vapour water from natural gas passing through the adsorber can be described by using the modeling of breakthrough time based on mass balance. To predict the breakthrough time, which changes along the time of service, the adsorbents were acceleratingly aged, especially the molecular sieve, which was studied only at the low degrees of deactivation in previous works. Therefore, in this work, the two sizes of molecular sieve were boiled at 600°C, and the number of batch cycles was varied to increase the aging. The SEM results showed that the average crystal size decreased when the number of batches increased. Also, the parameters in the mass balance equation and the water adsorption isotherms of adsorbents changing with the percentage of deactivation were determined to be used in the breakthrough time model in accordance with deactivation. It was found that the curve of the adsorption isotherm becomes more flat with higher degrees of deactivation, and Aranovich-Donohue for Toth was employed to explain the adsorption isotherm at various degrees of deactivation. Then, the breakthrough time from the experiments and theorem was compared which it was found that the modified mathematical model gave good agreement with the experiments. Additionally, the breakthrough time prediction for any degree of deactivation can be

accomplished by using the predicted adsorption isotherm that was written as a function of degree of deactivation.

บทคัดย่อ

สัจธรรม พลแสน : แบบจำลองทางคณิตศาสตร์และการทดลองสำหรับการเบรคทรูของน้ำในหอดูดซับที่บรรจุด้วยชั้นของตัวดูดซับหลายชนิด: กรณีที่ตัวดูดซับมีระดับการสื่อมสภาพสูง (Mathematical Modeling and Experiment of Breakthrough Curve for Deactivated Adsorbents Packed in a Multi-Layer Gas Adsorber: Case of High Deactivation) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า, ผศ. ดร. กิติพัฒน์ สีมานนท์, 90 หน้า

หอดูดซับที่บรรจุด้วยตัวดูดซับหลายชนิดที่ประกอบด้วยตัวดูดซับทางการค้า อะลูมินา และโมเลคูลาซีฟชนิด 4A สองขนาด (1/16 และ1/8 นิ้ว) นั้น เป็นระบบหนึ่งที่ใช้ในการดูดซับน้ำออกจากก๊าซธรรมชาติ ปริมาณน้ำที่ถูกกำจัดน้ำออกจากก๊าซธรรมชาติด้วยหอดูดซับนี้ สามารถหาได้จากแบบจำลองเวลาของการเบรคทรูโดยใช้หลักการสมดุลมวล ที่ใช้ในการที่จะทำนายหาเวลาของการเบรคทรูที่ซึ่งเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาของการใช้งาน ตัวดูดซับได้ถูกเร่งให้มีการเสื่อมสภาพ โดยเฉพาะโมเลคูลาซีฟ เนื่องจากได้ถูกศึกษาไปแล้วในระดับที่มีการเสื่อมสภาพต่ำ ดังนั้นในงานนี้โมเลคูลาซีฟทั้งสองขนาดได้ถูกต้มที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยที่เปลี่ยนแปลงจำนวนครั้งของการต้มเพื่อเพิ่มระดับการเสื่อมสภาพ หลังจากตัวดูดซับได้ถูกเตรียมให้มีระดับการเสื่อมสภาพที่ต่างๆกันแล้ว ค่าขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ถูกวิเคราะห์โดยใช้เครื่องสแกนนิ่งอิเล็คตรอนไมโครสโคป (SEM) ซึ่งพบว่าขนาดผลึกลดลงเมื่อระดับการเสื่อมสภาพเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ได้ทำการทดลองหาค่าตัวแปรต่างๆในสมการสมดุลมวลและไอโซเทอร์มของการดูดซับที่เปลี่ยนแปลงตามการเสื่อมสภาพเพื่อนำไปใช้ในแบบจำลองเวลาของการเบรคทรูในกรณีตัวดูดซับเสื่อมสภาพ จากการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับพบว่า กราฟของไอโซเทอร์มแบนราบมากขึ้นเมื่อระดับการเสื่อมสภาพเพิ่มสูงขึ้น และแบบจำลองของ Aranovich-Donohue ที่ปรับปรุงใช้กับสมการของ Toth สามารถอธิบายไอโซเทอร์มของการดูดซับได้ครอบคลุมทั้งระดับการเสื่อมสภาพที่ต่ำและสูง หลังจากนั้น เมื่อนำเอาไอโซเทอร์มที่ได้ไปใช้ในแบบจำลองเพื่อทำนายเวลาของการเบรคทรู พบว่าเวลาของการเบรคทรูที่ได้นั้น สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้ไอโซเทอร์มของการดูดซับยังสามารถทำนายได้โดยเขียนเป็นฟังก์ชันกับระดับการเสื่อมสภาพ ทำให้สามารถทำนายเวลาของการเบรคทรูที่ค่าการเสื่อมสภาพใดๆได้

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to acknowledge Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka and Asst. Prof. Kitipat Siemanond for providing me the knowledge. Thanks to Mr. Sudhibhumi Pumhiran for providing the data from the PTT Public Co., Ltd., and this work could have not been succeeded by without their assistance.

Many thanks also go to the PTT Public Co., Ltd. for providing the natural gas during my experimental study.

Special thanks also go to the funding of the thesis work provided by the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University.

Finally, I am so grateful to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Thana Sornchamni for being my thesis committee. And also, I really appreciate all cheering from my family and my friends.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

LIST OF SYMBOLS

SYMBOL

a(t)	activity of catalyst
t	time, (sec)
r_d	rate of catalyst decay
F_A	molar fluxes of a species A
W_A	molar flux of a species A
v	interstitial velocity of fluid, (cm/s)
$\overline{q}$	adsorbate concentration averaged over crystal and pellet
z	distance measured from column inlet, (cm)
c_A	adsorbate concentration in fluid phase, (mol/l)
q^*	equilibrium adsorbed phase concentration
D_e	effective diffusivity, (cm^2/s)
D_L	axial dispersion coefficient, (cm^2/s)
D	diameter of particle in the bed, (cm)
G	superficial mass velocity, (kg/m^2s)
A	cross section area of bed, (cm^2)
k	overall mass transfer coefficient, (1/sec)
K	equilibrium constant
k_f	external fluid film mass transfer coefficient, (cm/s)
R_p	radius of adsorbent pellet, (cm)
r_p	pore radius, (cm)
D_k	Knudsen diffusivity, (cm^2/s)
Dm	molecular diffusivity or bulk diffusity, (cm^2/s)
M	molecular weight of diffusing species
T	temperature, (K)
M_A	average molecular weight of bulk species
M_B	molecular weight of adsorbate species
M_B	molecular weight of adsorbate species
P	total pressure, (atm)

GREEK LETTERS

ε	bed void fraction
ε_π	porosity of particle
μ	viscosity of mixing gas, (g/cms)
ρ	density of mixing gas, (g/cm^3)
ρ_β	bulk density, (g/cm^3)
τ	tortuosity factor
σ_{AB}	collision diameter from Lennard-Jones potential
Ω_{AB}	collision integral