# DEACTIVATION MODELING FOR THE ADSORPTION ISOTHERM OF DEACTIVATED ADSORBENTS USED IN NATURAL GAS DEHYDRATION PROCESS

Ms. Wanaporn Khaikham

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
2007

| | |
|---|---|
| **Thesis Title:** | Deactivation Modeling for the Adsorption Isotherm of Deactivated Adsorbents used in Natural Gas Dehydration Process |
| **By:** | Ms. Wanaporn Khaikham |
| **Program:** | Petrochemical Technology |
| **Thesis Advisors:** | Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka<br>Asst. Prof. Kitipat Siemanond<br>Dr. Thana Sornchamni<br>Mr. Sudhibhumi Pumhiran |

---

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

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

**Thesis Committee:**

| | |
|---|---|
| .......................................... | .......................................... |
| (Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka) | (Assoc. Prof. Pramoch Rungsanvigit) |
| .......................................... | .......................................... |
| (Asst. Prof. Kitipat Siemanond) | (Dr. Thammanoon Sreethawong) |
| .......................................... | .......................................... |
| (Dr. Thana Sornchamni) | (Mr. Sudhibhumi Pumhiran) |

# ABSTRACT

4871028063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Wanaporn Khaikham: Deactivation Modeling for the Adsorption Isotherm of Deactivated Adsorbents used in Natural Gas Dehydration Process.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka, Asst. Prof. Kitipat Siemanond, Dr. Thana Sornchamni and Mr. Sudhibhumi Pumhiran 94 pp.

Keywords: Adsorption/ Activated alumina/ Molecular sieve zeolite 4A/ Hydrothermal steaming/ Deactivation/ Adsorption isotherm/ Breakthrough Curve/ Natural gas dehydration

Two types of adsorbents, activated alumina and molecular sieve zeolite 4A, used in the natural gas dehydration process were studied for their adsorption behaviour, both static and dynamic along the adsorption process. Deactivation by hydrothermal steaming was employed for deactivating the adsorbents. The effect of the deactivated adsorbents on the adsorption capacity was then studied. The results showed a decrease in the specific surface area of activated alumina, when hydrothermally steamed at 300 to 550°C, from 200.2 to 124.0 $m^2/g$. The adsorption capacity of the activated alumina decreased linearly with surface area. The adsorption capacity of the molecular sieve zeolite was also decreased by steaming, but not in a linear fashion. SEM analysis indicated a decrease in average crystal size from about 2 to 1 microns with the increase of steaming time. The adsorption isotherms of fresh and deactivated adsorbents were examined at 25°C, 1atm, and it was found that Freundlich model gave good agreement for alumina, and Aranovich and Donohue (A-D) for Toth model fitted the data of molecular sieve zeolite. Also, the adsorption isotherms are used in a previously developed mathematical model to predict the breakthrough time of the multi-layered adsorber. From the dynamic adsorption of a packed column with the fresh and deactivated adsorbents, it was found the breakthrough time of the deactivated bed was shorter than the fresh one. The predicted breakthrough time agrees well with the experimental one.

# บทคัดย่อ


วรรณพร ค่ายคำ : การศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวดูดซับและการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับไอโซเทอร์มของตัวดูดซับที่เกิดการเสื่อมสภาพในกระบวนการกำจัดน้ำจากก๊าซธรรมชาติโดยใช้ตัวดูดซับ ( Deactivation Modeling for the Adsorption Isotherm of Deactivated Adsorbents used in Natural Gas Dehydration Process) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า, ผศ. ดร. กิติพัฒน์ สีมานนด์, ดร. ธนา ศรชำนิ และนายสุทธิภูมิ พุ่มหิรัญ 94 หน้า

การศึกษาการดูดซับน้ำออกจากก๊าซธรรมชาติโดยใช้ตัวดูดซับสองชนิด คือ อลูมินา และ 4A ซีโอไลท์ ในขณะที่ตัวดูดซับเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องมาจากกระบวนการผ่านความร้อนและไอน้ำ (Hydrothermal Steaming) โดยได้ศึกษาเชิงกายภาพถึงผลของการเสื่อมสภาพของตัวดูดซับที่มีต่อค่าการดูดซับน้ำ จากการศึกษาพบว่าตัวดูดซับอลูมินาเมื่อผ่านความร้อนและไอน้ำในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 550 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลงจาก 200.2 เหลือเพียง 124.0 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ และค่าการดูดซับน้ำก็ลดลงเป็นความสัมพันธ์แบบเส้นตรงตามจำนวนพื้นที่ผิวที่ลดลงนี้ด้วย สำหรับตัวดูดซับ 4A ซีโอไลท์ จากการศึกษาพบว่าตัวดูดซับชนิดนี้เกิดการเสื่อมสภาพจากกระบวนการผ่านความร้อนและไอน้ำเช่นเดียวกัน แต่ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเสื่อมสภาพต่อค่าการดูดซับของตัวดูดซับชนิดนี้ไม่เป็นแบบเส้นตรง ทั้งนี้ผลการวิเคราะห์โดยเครื่องสแกนนิ่งอิเล็คตรอนไมโครสโคป (SEM) ชี้ให้เห็นว่าขนาดของผลึกซีโอไลท์ 4A ที่เสื่อมสภาพมีขนาดลดลงจากประมาณ 2 เป็น 1 ไมครอน นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาหาไอโซเทอร์มของการดูดซับน้ำที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ของตัวดูดซับแต่ละชนิดทั้งยังไม่ได้เสื่อมสภาพและเมื่อเสื่อมสภาพแล้ว พบว่าสมการ Freundlich สามารถอธิบายไอโซเทอร์มของอลูมินาได้อย่างแม่นยำ และในส่วนของซีโอไลท์สมการของ Aranovich-Donohue ที่ปรับปรุงใช้กับสมการของ Toth นั้นสามารถอธิบายไอโซเทอร์มได้เป็นอย่างดีด้วย ซึ่งค่าคงที่ของไอโซเทอร์มที่ได้จะถูกนำมาใช้ในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับหอดูดซับน้ำที่บรรจุตัวดูดซับหลายชนิดอยู่ภายใน (หอดูดซับแบบมัลติเลเยอร์) ที่ถูกสร้างและพัฒนามาแล้วในงานก่อนหน้านี้ เพื่อนำมาใช้ในการทำนายเวลาเบรคทรูในเชิงทฤษฎีได้ และจากการทดลองพบว่าคุณลักษณะและแนวโน้มของกราฟเบรคทรูในทางทฤษฎีที่ได้จากการทำนายโดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สามารถทำนายความสามารถในการดูดซับน้ำได้อย่างแม่นยำ

## ACKNOWLEDGEMENTS

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

Firstly, I would like to express my deepest gratitude to Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka, Asst. Prof. Kitipat Siemanond, and Dr. Thana Sornchamni for all of their special guidance and assistance through my work.

Also, it is a pleasure to acknowledge the PTT Public Co., Ltd. for providing the natural gas for my experimental study.

Thanks are also expressed to the faculty members and staffs of the Petroleum and Petrochemical College for their precious assistance. And I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advance Materials, Thailand.

Finally, I would like to give my thankfulness to Assoc. Prof. Pramoch Ruangsanvigit and Dr. Thammanoon Sreethawong for being my thesis committee. And also, I would like to extend my whole hearted gratitude to my family and my friends for their encouragement and measureless support.

# TABLE OF CONTENTS

**CHAPTER** **PAGE**

# LIST OF TABLES

# LIST OF FIGURES

# LIST OF SYMBOLS

## SYMBOL

| | |
|---|---|
| a, b, t, d | adsorption constant |
| c | adsorbate concentration in fluid phase, (mol/l) |
| C | total concentration, (mol/l) |
| $D_L$ | axial dispersion coefficient, ($cm^2$/s) |
| K | overall mass transfer coefficient, (l/s) |
| P | water vapor pressure, (kP) |
| q* | equilibrium value of q |
| t | time, (s) |
| T | temperature, (K) |
| v | interstitial velocity of fluid, (cm/s) |
| z | distance measure from column inlet, (cm) |

## GREEK LETTERS

| | |
|---|---|
| $\varepsilon$ | bed void fraction |
| $\rho$ | density of mixing gas, (g/cm.s) |
| $\sigma_{AB}$ | collision diameter from Lennard-Jones potential |
| $\Omega_{AB}$ | collision integral |