

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E41087

การแยกแยะโดยการดูดซับของแก๊ส H_2 , CO_2 , CH_4 , CO และ N_2 ด้วยซีโอไลต์

นางสาวสงไสย จปโสมถิตต์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

600255588

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E41087

การแยกโดยการดูดซับของแก๊ส H_2 , CO_2 , CH_4 , CO และ N_2 ด้วยซีโอไลต์

Ugsk

นางสาวแสงโสม จงโสคติฉัตร



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



4 8 7 3 4 1 8 6 2 3

ADSORPTION SEPARATION OF H₂, CO₂, CH₄, CO AND N₂ BY ZEOLITES

Miss Sangsom Chongsotichat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

แสวงโสสม จงโสถถิฉัตร : การแยกโดยการดูดซับของแก๊ส H_2 , CO_2 , CH_4 , CO และ N_2 ด้วยซีโอไลต์ (ADSORPTION SEPARATION OF CO_2 , CH_4 , N_2 , CO AND H_2 BY ZEOLITES) อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก อ.ดร.ดวงกมล นันทศรี, 109 หน้า.

E 41087

ในงานวิจัยนี้ศึกษาตัวดูดซับและภาวะที่เหมาะสมในการทำ แก๊สไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์ โดยการดูดซับ ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ ชนิดของซีโอไลต์ที่ใช้ในการดูดซับ อุณหภูมิ ความดัน ป้อนเข้า ขนาดของซีโอไลต์ และอัตราส่วนระหว่าง ซีโอไลต์และอลูมินา และได้ทำการศึกษาอายุการใช้งานของตัวดูดซับด้วย โครงสร้างของซีโอไลต์ ได้ถูกวิเคราะห์โดย เอกซ์ อาร์ ดี ซี โอไลต์ที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ ได้แก่ ซีโอไลต์ 3 เอ 4 เอ 5 เอ 13 เอกซ์ และ บีต้า โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส 0 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิห้อง ($25^{\circ}C$) ความดันป้อนเข้าอยู่ที่ 5 10 15 และ 20 บาร์เกจ ขนาดของเม็ดซีโอไลต์ที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ 1-2 และ 2.5-5 มม. อัตราส่วนของ อลูมินา:ซีโอไลต์ได้แก่ 9:3 และ 5:7 โดยน้ำหนักและทำการศึกษายุการใช้งานของตัวดูดซับโดยทำการทดลองซ้ำเป็นจำนวน 4 ครั้ง ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 3 ชั่วโมงสำหรับซีโอไลต์ และ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงสำหรับ อลูมินา แล้วเปรียบเทียบ ความบริสุทธิ์ของ ไฮโดรเจน ที่ได้หลังจากการดูดซับในแต่ละรอบ แก๊สป้อนเข้าที่ใช้ได้แก่ แก๊สผสมมาตรฐาน ที่มีองค์ประกอบของ แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ 10.1% คาร์บอนไดออกไซด์ 9.9% มีเทน 10.1% ไนโตรเจน 10.0% และ ไฮโดรเจน 59.8% นอกจากนั้นยังใช้ ไฮโดรเจนเกรดอุตสาหกรรม เป็นแก๊สป้อนเข้าอีกด้วย จากผลการทดลองพบว่า เม็ดซีโอไลต์ สามารถดูดซับ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน คาร์บอนมอนออกไซด์ และไนโตรเจนได้ดีตามลำดับ ความดันป้อนเข้าที่เหมาะสมคือที่ 10 บาร์เกจ อุณหภูมิที่คอลัมน์เป็น -196 องศาเซลเซียส ขนาดของตัวดูดซับที่ 2.5-5 มม. และอัตราส่วนของ อลูมินา : ซีโอไลต์ที่เหมาะสมคือที่ 9:3 เมื่อนำภาวะนี้ไปประยุกต์ใช้กับแก๊สไฮโดรเจนเกรดอุตสาหกรรม เป็นสารป้อนเข้าทำให้ได้ แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.9999% ตัวดูดซับดังกล่าวถูกนำกลับมาใช้ใหม่ หลังการทดลอง 4 ครั้ง พบว่าไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความบริสุทธิ์ของแก๊สไฮโดรเจนอย่างมีนัยสำคัญ

สาขาวิชา : ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

ปีการศึกษา : 2551

ลายมือชื่อนิสิต แสวงโสสม จงโสถถิฉัตร

ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก ดวงกมล นันทศรี

4873418623 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
 KEYWORDS : HYDROGEN PURIFICATION / ADSORPTION/ ZEOLITE
 / GAS SEPARATION

SANGSOM CHONGSOTICHAT : ADSORPTION SEPARATION OF
 CO₂, CH₄, N₂, CO AND H₂ BY ZEOLITES. ADVISOR : DUANGAMOL
 NUNTASRI, Ph.D., 109 pp.

E 41087

This experiment studies hydrogen purification by cryogenic adsorption. Effect of zeolite molecular sieves, temperature, bead size, inlet pressure and ratio of zeolite/alumina were studied. Life time of adsorbents was also investigated. The characterization of each zeolite was determined by XRD. Zeolite were studied are 3A, 4A, 5A, 13X and beta at the temperature of -196°C, 0°C and ambient (25°C). The inlet pressure are 5, 10, 15, 20 bar g. Bead size are 1-2 and 2.5-5 mm. The ratio of alumina:zeolite are 9:3 and 5:7 by weight. Life time of adsorbents were studied by repeating 4 times of calcination at 300°C, 3 hours for zeolite and 180°C, 3 hours for alumina. Then compare purity of hydrogen after each adsorption cycle. Feed gases are standard mixed gas composed of 10.1% CO, 9.9% CO₂, 10.1% CH₄, 10.0% N₂, 59.8% H₂ and hydrogen industrial grade. According to the results, beta zeolite has a good adsorbtion ability for CO₂, CH₄, CO and N₂ respectively. The suitable inlet pressure is 10 barg and the temperature at purify tank -196°C. The pellet size is 2.5-5 mm. and the ratio of alumina:zeolite is 9:3. When this condition was applied to, hydrogen industrial grade as a feed gas, hydrogen purity would be increased up to 99.9999%. This adsorbent was test to reuse. After four times of adsorption cycles, this adsorbent can be reused without a significant changing in H₂ purity.

Field of Study : Petrochemistry and Polymer Science

Academic Year : 2008

Student's Signature Sangsom

Advisor's Signature D. Nuntasri

ACKNOWLEDGEMENTS

At first, she would like to express her sincerest gratitude to her advisor, Dr. Duangamol Nuntasri, for her advice, assistance and generous encouragement throughout this research. In addition, she would like to express deep appreciation to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Dr. Aticha Chaisuwan, Assistance Professor Dr. Warinthorn Chavasiri and Assistance Professor Dr. Sukkaneste Tungasmita, attending as the chairman and members of her thesis committee, for their kind guidance, helpful discussions and valuable suggestions throughout her study.

She is very grateful to Mr.Rangsan Chakkasemkij and all members on chemistry department for their kind gratitude of finding her the information, their friendship, support and helpfulness.

She also thank Mr.Pornchai Lerkanan, Mrs.Apiradee Thanyachalerm, Mr.Joseph Cassard, Mr.Pramote Kehathong, Mr.Adisorn Duangneam, Mr.Winai Phunmungmee, Ms.Nualthip Sririn and her colleagues at Thai Industrial Gases (Public) Co.,Ltd. for their kind support, Mr. Peter Hawes and other staffs at Zeochem Co.,Ltd. for zeolite supporting and their helpfulness.

Finally, she would like to express thanks to her family for their care and supports to make her study successful. Thanks are also due to everyone who has contributed suggestions and supports throughout her research.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI).....	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.1.1 Technical data of hydrogen.....	3
1.1.2 Sources of hydrogen.....	3
1.1.3 Uses of hydrogen.....	4
1.1.4 Hydrogen purities and forms.....	7
1.1.5 Hydrogen purification technology.....	8
1.2 Objective and scope of the research.....	12
1.2.1 Objectives.....	12
1.2.2 Scope of the research.....	12
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEWS.....	13
2.1 Gas separation by adsorption process.....	13
2.2 Industrial sorbent.....	16
2.2.1 Activated carbon.....	17
2.2.2 Zeolites.....	22
2.2.3 Silica gel.....	31
2.2.4 Activated alumina.....	34
2.3 Selection of sorbent.....	35

2.4 Effect of molecular sieve on adsorption	36
2.5 Literature reviews.....	42
CHARPTEr III EXPERIMENTAL.....	44
3.1 Materials and equipments.....	44
3.1.1 Chemicals.....	44
3.1.2 Equipments.....	50
3.2 Experiment.....	55
3.2.1 Hydrogen purification.....	55
3.2.2 Outlet gas analysis.....	56
3.2.3 Study factor that affect hydrogen purification process.....	57
3.2.4 Study life time of zeolite.....	57
3.2.5 Compare the best and present condition.....	57
CHARPTEr IV RESULTS AND DISCUSSIONS.....	59
4.1 Characterization of adsorbents.....	59
4.2 Effect of molecular sieve (zeolite).....	61
4.3 Effect of temperature.....	64
4.4 Effect of inlet pressure.....	67
4.5 Effect of pellet size.....	68
4.6 Effect of ration of alumina and zeolite.....	70
4.7 Life time of adsorbent.....	73
4.8 Comparison of the best and present condition.....	75
CHARPTEr V CONCLUSIONS AND DISCUSSIONS.....	78
5.1 Conclusions.....	78
5.2 Suggestions.....	78
REFERENCES.....	79
APPENDICES.....	81
APPENDIX A	82
APPENDIX B.....	100
VITA.....	109

LIST OF TABLES

Table		Page
1.1	Cost comparison.....	4
1.2	Uses and purities of hydrogen.....	7
1.3	Commercial grade hydrogen purities (maximum impurity level in v.p.m).....	8
2.1	Application and Annual Productions of Major Industrial Sorbents.....	17
2.2	Characteristic of Major Synthetic Zeolite Sorbents.....	30
2.3	Molecules Admitted to Zeolites According to Molecular Dimensions and zeolite Aperture Sizes.....	32
2.4	Table of Dimensions for Various Molecules.....	39
3.1	Composition of standard mixed gas.....	46
3.2	Properties of zeolite 3A.....	46
3.3	Properties of zeolite 4A.....	47
3.4	Properties of zeolite 5A.....	48
3.5	Properties of zeolite 13X.....	48
3.6	Properties of beta zeolite.....	49
4.1	Concentration of output gas (zeolite 3A, 4A, 5A, 13X, beta / - 196°C /10 barg).....	61
4.2	%Adsorption by zeolite 3A, 4A, 5A, 13X and beta (-196°C / 10 barg.).....	62
4.3	Table of Dimensions for H ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄	63
4.4	Concentration of output gas (beta zeolite / -196°C, 0°C, ambient / 10 barg).....	64
4.5	boiling and melting point of CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ and H ₂	66
4.6	Concentration of output gas (beta zeolite / -196°C / 5, 10, 15, 20 bar g).....	67
4.7	Concentration of output gas (2.5 mm.,1-2 mm. of ziolite 3A / -196°C / 10 barg).....	69

Table		Page
4.8	Concentration of output gas by vary ratio of alumina and zeolite	70
4.9	Concentration of output gas after each calcination (beta zeolite / -196°C / 10 barg).....	74
4.10	Compare concentration of output gas by present factory condition and best condition.....	76
4.11	Product specification of hydrogen (industrial and ultra high purity grade).....	77

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	U.S. Hydrogen Market.....	1
1.2	European Hydrogen Market.....	2
1.3	Hydrogen Recovery vs Product Purity Membrane Systems.....	10
2.1	Equilibrium sorption of methane at 25°C on silica gel, zeolite 5A, and activated carbon.....	19
2.2	Equilibrium sorption of water vapor from atmospheric air at 25°C on (A) alumina (granular); (B) alumina (spherical); (C) silica gel; (D) 5A zeolite; (E) activated carbon. The vapor pressure at 100% R.H. is 23.6 Torr.....	20
2.3	Pore-size distribution for activated carbon, silica gel, activated alumina, two molecular-sieve carbons, and zeolite 5A.....	21
2.4	Line representation of zeolite structure.....	23
2.5	Line representation of beta zeolite structure.....	23
2.6	Relationship between equilibrium diameter, γ_{min} and kinetic diameter, σ_{min} . $r_{min} = 2^{1/6} \sigma$	37
2.7	Chart showing a correlation between effective pore size of various zeolites in equilibrium adsorption over temperature of 77 to 420°K (indicated by - - -), with the kinetic diameters of various molecules as determined from the L-J potential relation.	41
3.1	Zeolite A molecular structure.....	49
3.2	Zeolite X molecular structure.....	49
3.3	Zeolite beta molecular structure.....	50
3.4	Diagram of experiment process.....	51
3.5	Tube apparatus.....	51
3.6	Gas Chromatography (Agilent 6890 N).....	53
3.7	Gas Chromatograph (Shimatsu model GC 14B).....	53
3.8	Schematic diagram of a gas chromatograph.....	53
4.1	XRD patterns of zeolite 3A, 4A, 4A (Factory), 5A and 13X.....	59

Figure		Page
4.2	XRD patterns of zeolite beta.....	60
4.3	N ₂ adsorption-desorption isotherms of 13X and beta zeolite	60
4.4	Concentration of output gas (zeolite 3A, 4A, 5A, 13X, beta / -196°C /10 bar g).....	62
4.5	%Adsorption by zeolite 3A, 4A, 5A, 13X and beta (-196°C/10 bar g.).....	62
4.6	Concentration of output gas (beta zeolite / -196°C, 0°C, ambient / 10 bar g).....	65
4.7	Molecules in the gas phase, upon contact with a cryo-cooled surface, condense on that surface. The residence time for molecules is dependent upon the specie of gas, the temperature of the cryo-surface and the heat of adsorption.....	66
4.8	Concentration of output gas (beta zeolite / -196°C / 5, 10, 15, 20 bar g).....	68
4.9	Concentration of output gas (2.5 mm.,1-2 mm. of zeolite 3A / -196°C/10 bar g).....	69
4.10	Concentration of output gas (zeolite 3A, beta, alumina (100%wt)/ -196°C/10 bar g.).....	71
4.11	Concentration of output gas (zeolite 3A, beta / alumina : zeolite : 9 : 3 , 5 : 7 / -196°C/ 10 bar g).....	72
4.12	Concentration of output gas after each calcination (beta zeolite / -196°C / 10 bar g).....	74

LIST OF ABBREVIATIONS

Å	=	Angstrom
approx	=	Approximate
barg	=	Bar guage
°C	=	Degree Celsius
CH ₄	=	Methane
CO	=	Carbon monoxide
CO ₂	=	Carbon dioxide
g.	=	Gram
GC	=	Gas chromatography
H ₂	=	Hydrogen
mm.	=	Millimetre
% (mol)	=	Percent by mole
N ₂	=	Nitrogen
ppm (mol)	=	Part per million by mole
wt	=	By weight
vpm	=	Part per million by volume