

GAS-CARBON REACTIONS

Ms. Thanyarat Tatiyakiatisakun

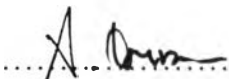
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1998

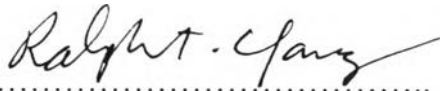
ISBN 974-638-445-7

Thesis Title : Gas-Carbon Reactions
By : Ms. Thanyarat Tatiyakiatisakun
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. Ralph T. Yang
Dr. Thirasak Rirksomboon


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


..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


.....
(Prof. Ralph T. Yang)


.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Dr. Pornpote Piumsomboon)

ABSTRACT

##961026 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Nitric oxide/Graphite/Gasification/TOF/TGA

Thanyarat Tatiyakiatisakun : Gas-Carbon Reactions. Thesis Advisors : Prof. Ralph T. Yang and Dr. Thirasak Rirksomboon, 55 pp. ISBN 974-638-445-7

The kinetics of the C+NO reaction using pure graphites (micro-450 and SP-1) was studied in the temperature range of 500-800 °C using a thermogravimetric analyzer (TGA) system. Both of graphites had well defined crystal dimensions. Since the edge sites of graphite were confirmed to be the active sites, therefore, the rates of reaction based on per active site (turnover frequency rate, TOF) for each graphite were determined in this study.

The results showed that TOF rates increased with increasing in either the NO concentrations or the reaction temperatures. The reduction of NO by graphite is the first order reaction with respect to NO partial pressure. For dependency of the activation energy on temperature, the results of 6% NO concentration showed that there was a significant increase in the activation energy when the temperature was increased. The temperature break in Arrhenius plot was around 600 °C for micro 450 and 650 °C for SP-1 graphite. However, the temperature break cannot be observed on the plot at higher NO concentrations.

บทคัดย่อ

รัชนีรัตน์ ตติยเกียรติสกุล : ปฏิกริยาระหว่างก๊าซและคาร์บอน (Gas-Carbon Reactions) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. ราฟ ที หยาง และ ดร. ชีร์ศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 55 หน้า ISBN 974-638-445-7

การทดลองนี้เป็นการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาระหว่างกราฟไฟต์บริสุทธิ์ (Graphite) สองชนิดที่มีโครงสร้างที่แน่นอน (ไมโคร 450 และ เอส พี 1) กับก๊าซไนตริกออกไซด์ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 6% ถึง 40% ในช่วงอุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียสโดยใช้เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analyzer, TGA) เป็นเครื่องปฏิกรณ์

จากการทดลองพบว่า อัตราการเกิดปฏิกริยาที่ขบต่อพื้นที่ที่ทำปฏิกริยา (Turnover Frequency) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและความเข้มข้นของก๊าซไนตริกออกไซด์ และพบว่าปฏิกริยาดังกล่าวเป็นปฏิกริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 500-650 องศาเซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 650 องศาเซลเซียส พบว่า อันดับของปฏิกริยามีค่าระหว่าง 0.75-0.9 การลดลงของอันดับของปฏิกริยาเกิดขึ้นเพราะก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์จากปฏิกริยาไปมีส่วนร่วมในการทำปฏิกริยากับก๊าซไนตริกออกไซด์ที่เป็นสารตั้งต้นด้วย

จากการศึกษาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกริยา (Activation Energy) ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 500-800 องศาเซลเซียสที่ความเข้มข้นไนตริกออกไซด์ 6% พบว่ามีการเปลี่ยนความชันในกราฟอาร์เรเนียส (Arrhenius Plot) โดยค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกริยาจะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 600 และ 650 องศาเซลเซียส สำหรับกราฟไฟต์ ไมโคร 450 และ เอสพี 1 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามไม่พบการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานกระตุ้นในการทดลองที่ความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ 20% และ 40%

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to sincerely thank Prof. Ralph T. Yang who gave me a chance for selecting this thesis topic and serving on my advisor. I would like to express my deepest gratitude to Dr. Thirasak Rirksomboon who took much care in guiding, suggesting and assisting me devotedly and enthusiastically. I greatly appreciate Dr. Vissanu Meeyoo who gave invaluable criticism and suggestions to my research.

I would like to extend my sincere thanks to all professors who guided me through their courses establishing the useful knowledge for this work. I would like to thank Dr. Pornpote Piumsomboon for serving on the thesis committee. I am also greatly indebted to teachers and all staff of the College who contributed in various degrees to the success of my thesis.

I am most obliged to the TOA group of companies for providing me the scholarship to attend the College.

Finally, my greatest appreciation is reserved for my parents whose love, concern, encouragement and understanding played the greatest role in my success.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
II	
LITERATURE SURVEY	
2.1 Source of Nitric Oxide	3
2.2 The Formation and Reduction of NO in FBC	5
2.3 NO Emission Control	7
2.4 Carbon Gasification	8
2.4.1 C-O ₂ Reaction	9
2.4.2 C-H ₂ O Reaction	10
2.4.3 C-NO Reaction	10
2.5 Graphite	11
2.6 The Carbon-Nitric Oxide Reaction	13
2.7 Turnover Frequency	14

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL SECTION	
	3.1 Materials	15
	3.2 Experimental Apparatus	16
	3.2.1 Gas Blending Systems	16
	3.2.2 TGA Reactor	18
	3.2.2.1 Gas Lines to TGA Reactor	18
	3.2.2.2 Thermocouple	18
	3.2.2.3 Sample Pan	18
	3.2.3 Analytical Instrumentation	20
	3.3 Procedures	20
	3.4 Kinetic Studies	21
	3.4.1 TOF as a Function of NO Concentrations	21
	3.4.2 TOF as a Function of Reaction Temperature	21
IV	RESULTS AND DISCUSSION	
	4.1 TOF as a Function of NO Concentrations and Temperatures	23
	4.2 The Order of Reaction	34
	4.3 The Activation Energy	38
V	CONCLUSIONS	51
	REFERENCES	53
	CURRICULUM VITAE	55

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	National emissions estimates for 1991	4
3.1	Properties of two graphite samples used	15
3.2	Experimental conditions for this study	22
4.1	The activation energy for the NO-graphite reaction in the temperature range of 500-800 °C	46
4.2	Comparison of the activation energy of the NO-carbon reaction (using micro 450 graphite and SP-1 graphite) with other studies	50

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	A simplified scheme for the conversion of fuel-nitrogen in fluidized-bed combustion (FBC)	6
2.2	The arrangement of carbon atoms in the graphite and diamond lattice	9
2.3	The hexagonal structure of graphite	12
3.1	The schematic diagram of the experimental apparatus used	17
3.2	The parts of the TGA 2950 module	19
3.3	The furnace purge	19
4.1	TGA result of SP-1 graphite at 6% NO concentration and temperature 550 °C	24
4.2	TOF of micro 450 graphite vs. temperature	25
4.3	TOF of SP-1 graphite vs. temperature	27
4.4	Plot of NO reduction rate vs. edge surface area at NO concentration of 6% and various temperatures for different graphites used	28
4.5	Plot of NO reduction rate vs. edge surface area at NO concentration of 20% and various temperatures for different graphites used	29
4.6	Plot of NO reduction rate vs. edge surface area at NO concentration of 40% and various temperatures for different graphites used	30
4.7	TOF as a function of temperature for different graphite samples at 6% NO concentration	31

FIGURE	PAGE
4.8 TOF as a function of temperature for different graphite samples at 20% NO concentration	32
4.9 TOF as a function of temperature for different graphite samples at 40% NO concentration	33
4.10 Relation between the initial pressure of NO and TOF of NO reduction with micro 450 graphite at temperature between 500-800 °C	36
4.11 Relation between the initial pressure of NO and TOF of NO reduction with SP-1 graphite at temperature between 500-800 °C	37
4.12 Arrhenius plot of micro 450 graphite at 6% NO concentration	40
4.13 Arrhenius plot of SP-1 graphite at 6% NO concentration	41
4.14 Arrhenius plot of micro 450 graphite at 20% NO concentration	42
4.15 Arrhenius plot of SP-1 graphite at 20% NO concentration	43
4.16 Arrhenius plot of micro 450 graphite at 40% NO concentration	44
4.17 Arrhenius plot of SP-1 graphite at 40% NO concentration	45
4.18 Comparison of the rate constant k of the NO carbon reaction (using micro 450 graphite and SP-1 graphite) with other studies	49