

**EXPERIMENTAL STUDY AND MATHEMATICAL MODELING OF  
BREAKTHROUGH CURVES FOR A MULTI-LAYER GAS ADSORBER**

Ms. Prapaporn Chaikasetpaiboon

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,  
and Case Western Reserve University

2003

ISBN 974-17-2298-2

I 21095966

**Thesis Title:** Experimental Study and Mathematical Modeling of Breakthrough Curves for a Multi-Layer Gas Adsorber  
**By:** Ms. Prapaporn Chaikasetpaiboon  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Dr. Kitipat Siemanond, Dr. Nakarin Mongkolsiri  
Dr. Sirirat Jitkanka, 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:**

*Kitipat Siemanond*

.....  
(Dr. Kitipat Siemanond)

*Thirasak Rirksomboon*

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

*Sirirat Jitkanka*

.....  
(Dr. Sirirat Jitkanka)

*Pramoch R.*

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

*Nakarin Mongkolsiri*

.....  
(Dr. Nakarin Mongkolsiri)

*Bualom Jaikaew*

.....  
(Ms. Bualom Jaikaew)

## ABSTRACT

4471024063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Miss Prapaporn Chaikasetpaiboon: Experimental Study and  
Mathematical Modeling of Breakthrough Curves for a Multi-Layer  
Gas Adsorber

Thesis Advisors: Dr. Kitipat Siemanond, Dr. Sirirat Jitkanka,  
Dr. Nakarin Mongkolsiri, and Ms. Bualom Jaukaew, 69 pp.

ISBN 974-17-2298-2

Keywords : Adsorption/ Adsorbent/ Adsorber/ Zeolite Type 4A/ Silica gel/  
Breakthrough Curve/ Adsorption Model/ Water/ Natural Gas

The adsorption of water from the natural gas was investigated using a multi-layer adsorber. The adsorbents used in the adsorber consisted of the commercial silica gel and molecular sieve 4A. The experiments were conducted under different humidity levels of the natural gas feed (60%RH and 75%RH) and different contact time (17 sec and 34 sec). The experiments were aimed to obtain the experimental adsorption breakthrough curves (or time) and to determine effects of the humidity levels and the contact time on the breakthrough curves (or time). The experimental results indicated that the water breakthrough was accelerated with an increase in the humidity level of the feed inlet and/or with a decrease in the contact time. In addition, the Langmuir model and the Linear model were successfully adopted to establish the equilibrium adsorption isotherm to best fit the experimental data at the humidity of lower than 52%RH and above 52%RH, respectively. Moreover, a set of the mass transfer and theoretical adsorption equations was solved mathematically to obtain the theoretical breakthrough curves (or time). The mathematical models suggested that the overall mass transfer coefficient ( $k_c$ ) of approximate  $1.0 \times 10^{-4}$  was practically acceptable for all experimental case scenarios. Although the mathematical models were also able to predict the adsorption capacity at satisfactorily high degree of accuracy, their estimation of the breakthrough time was shorter than that from the experiments by about 27% in average. However, the theoretical breakthrough curves still illustrated the same trend and pattern

corresponding to the curves from the experiments. This indicated that the experimental equilibrium adsorption isotherm considerably played an important role in controlling the adsorption behaviors on the multi-layer adsorber. In conclusion, the mathematical models were demonstrably accurate to predict the adsorption capacity and moderately acceptable to predict the breakthrough time for the adsorption of water from the natural gas onto the multi-layer adsorber under above experimental conditions.

## บทคัดย่อ

ประภาพร ชัยเกษตร์ไพบูลย์ : การทดลองและแบบจำลองเชิงคณิตศาสตร์สำหรับการเบรคทรูของน้ำที่ดูดซับบนหอดูดซับที่บรรจุด้วยชั้นของตัวดูดซับ (Experimental Study and Mathematical Modeling of Breakthrough Curves for a Multi-Layer Gas Adsorber) อ. ที่ปรึกษา: ดร. กิติพัฒน์ สีมานนค์, ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ, ดร. นครินทร์ มงคลศิริ, และ คุณบัวลม ใจแก้ว 69 หน้า ISBN 974-17-2298-2

การศึกษาการดูดซับน้ำออกจากก๊าซธรรมชาติโดยใช้หอดูดซับซึ่งบรรจุด้วยชั้นของตัวดูดซับต่างชนิดกัน (Multi-layer adsorber: หอดูดซับแบบมัลติเลเยอร์) ตัวดูดซับที่ใช้ในหอดูดซับประกอบด้วยตัวดูดซับทางการค้าได้แก่ ซิลิกาเจล และ 4A ซีโอไลต์ ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาที่ระดับความชื้นในก๊าซธรรมชาติ 60 และ 75 เปอร์เซ็นต์ความชื้นสัมพัทธ์ และที่เวลาสัมผัส (contact time) 17 และ 34 วินาที ตามลำดับ จุดมุ่งหมายของการทดลองก็เพื่อศึกษาอิทธิพลของระดับความชื้นและเวลาสัมผัสต่อกราฟเบรคทรู (breakthrough curve) หรือเวลาในการกราฟเบรคทรู (breakthrough time) จากผลการทดลองพบว่าที่ระดับความชื้นสูงขึ้น การเบรคทรูได้ถูกเร่งให้เกิดเร็วขึ้น ในทำนองเดียวกัน การลดเวลาสัมผัสจะทำให้การเบรคทรูเกิดเร็วขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้แบบจำลองซึ่งคล้ายคลึงกับแลงเมียร์ และแบบจำลองเชิงเส้นตรงสามารถใช้เป็นตัวแทนไอโซเทอมของการดูดซับที่สภาวะสมดุลได้อย่างเหมาะสมเมื่อเทียบกับการทดลองที่ระดับความชื้น 0-52 เปอร์เซ็นต์และมากกว่า 52 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ หนึ่งแบบจำลองเชิงคณิตศาสตร์ซึ่งประกอบขึ้นด้วยสมการ การถ่ายเทมวลและทฤษฎีการดูดซับ ได้ถูกนำมาใช้เพื่อหากราฟเบรคทรู หรือ เวลาในการเบรคทรูในเชิงทฤษฎี จากแบบจำลองเชิงคณิตศาสตร์พบว่าที่ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลประมาณ  $1.0 \times 10^{-4}$  เป็นค่าที่เหมาะสมกับการทดลองในทุกสภาวะ ถึงแม้ว่าแบบจำลองเชิงคณิตศาสตร์ในการศึกษานี้จะสามารถทำนายความสามารถในการดูดซับน้ำได้อย่างแม่นยำ แต่การทำนายเวลาในการเบรคทรูที่ได้ยังต่ำกว่าการทดลองเฉลี่ยอยู่ 27 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตาม คุณลักษณะและแนวโน้มของกราฟเบรคทรูในทางทฤษฎีที่ได้จากการทำนายโดยแบบจำลองเชิงคณิตศาสตร์มีความสัมพันธ์ไปในทางเดียวกันกับการทดลอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไอโซเทอมของการดูดซับที่ได้จากการทดลองมีผลต่อการควบคุมการดูดซับบนหอดูดซับแบบมัลติเลเยอร์ กล่าวโดยสรุปก็คือ แบบจำลองเชิงคณิตศาสตร์สามารถทำนายความสามารถในการดูดซับของหอดูดซับแบบมัลติเลเยอร์ได้อย่างแม่นยำ ในขณะที่สามารถทำนายเวลาในการเบรคทรูภายใต้สภาวะที่ใช้ในศึกษานี้ได้ในระดับหนึ่งเท่านั้น

## ACKNOWLEDGEMENT

This thesis could not be completed without the participation and support from several individuals and organization. I would like to thank all of them for making this thesis a success.

Firstly, out of the sense of gratefulness, I would like to express my deepest gratitude to Dr. Kitipat Siemanond, Dr. Sirirat Jitkanka, and Dr. Nakarin Mongkolsiri who took much care in guiding and assisting me devotedly and enthusiastically through my thesis work.

Also, I would like to give my special thank to the National Petrochemical Public Co.,Ltd. for supporting the scholarship during studying at PPC.

Moreover, I am most obliged to the PTT Public Co.,Ltd. for providing the natural gas during my experimental work and Ms. Bualom Jaikaew for providing me useful information on my thesis work.

Furthermore, I would like to extend my sincere thank to my direct supervisor, Mr. Viboon Chuchepchunkamol, for giving me the greatest opportunity to pursue my Master's degree.

I would be remised if I did not express my acknowledgement to all of my friends in the college who play invaluable roles in my learning experience and all the Petroleum and Petrochemical College staff for their unforgettable 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 extend my whole hearted gratitude to my family for their encouragement, and measureless support.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgement	vi
Table of Contents	vii
List of Tables	x
List of Figures	xi
List of Symbols	xiii
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY</b>	<b>3</b>
2.1 Background	3
2.1.1 Natural Gas Dehydration	3
2.1.2 Adsorption Equipments	3
2.1.3 Adsorbents	6
2.1.4 Mechanism of Separation	8
2.1.5 Mathematical Models	9
2.1.6 Deactivation	10
2.2 Literature Survey	11
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>14</b>
3.1 Materials	14
3.2 Experimental Setup	14
3.3 Experimental Procedures	17
3.3.1 Adsorbent Characterization	17
3.3.2 Adsorption Isotherm of Water on a Multi-layer of Adsorbent	18

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.3.3 Adsorption Experiment Procedure	19
<b>IV MATHEMATICAL SOLVING METHOD</b>	<b>21</b>
4.1 Method of Lines (MOL)	21
4.2 Boundary and Initial Conditions	23
4.3 Numerical Solution for ODE	23
4.4 Other Correlation Relating to the Model	24
<b>V RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>27</b>
5.1 Adsorbent Characterization	27
5.1.1 Static Adsorption Capacity	27
5.1.2 X-ray Diffraction Pattern	32
5.2 Adsorption Isotherm	34
5.3 Adsorption Breakthrough Curves	36
5.3.1 Effects of Humidity Level in Natural Gas Feed on Breakthrough Curves	36
5.3.2 Effects of Contact Time on Breakthrough Curves	37
5.4 Mathematical Models for the Adsorption on a Multi-layer Adsorber	39
5.4.1 Equilibrium Adsorption Isotherm Model	39
5.4.2 Theoretical Breakthrough Curves	41
<b>VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION</b>	<b>49</b>
6.1 Conclusions	49
6.2 Recommendations	51
<b>REFERENCES</b>	<b>52</b>



<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>APPENDICES</b>	54
<b>Appendix A</b> Natural Gas Composition	54
<b>Appendix B</b> Adsorbent Information	55
<b>Appendix C</b> Adsorbent Layout	56
<b>Appendix D</b> Definition of Relative Humidity	57
<b>Appendix E</b> Experimental Setup	61
<b>Appendix F</b> Morphology of Fresh Adsorbents	62
<b>Appendix G</b> Simulation Program	63
<b>Appendix H</b> Kelvin Equation	68
<b>CURRICULUM VITAE</b>	69

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Approximate weight of adsorbents in each layer	18
3.2	Ranges of experimental conditions	20
5.1	Static adsorption capacity of fresh adsorbent at 100%RH and 25°C	28
5.2	Operating conditions and dynamic adsorption capacity obtained from two different humidity levels	39
5.3	Constants for adsorption isotherm equations	40
5.4	Comparison of adsorption capacity and breakthrough time from the experiments and the mathematical models	46
A1	The composition of natural gas collected from the upstream of dehydration unit of Gas Separation Plant Unit 1 (Rayong), PTT Public Company Limited (PTTPLC)	54
B1	The general information of three adsorbents, Zeolite Type 4A with pellet size 1/16", 1/8" and Silica gel	55
C1	Adsorber layout of the multi-layer adsorber used in the adsorption study	56
D1	Humidity conversion at gas condition of 25 °C and 1 atm	57

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Molecular sieve natural gas dehydrator.	4
2.2 Progress of concentration profile and its corresponding effluent breakthrough curve.	5
2.3 Schematic representation of the framework structure of (a) zeolite A, and (b) zeolite X.	7
2.4 Adsorption equilibrium isotherms for moisture on three commercial adsorbents.	8
3.1 The schematic flow diagram for experimental setup.	16
5.1 Weight loss of water saturated on silica gel adsorbent from TGA experiment.	29
5.2 Comparison of weight loss on the pellet and the powder of silica gel adsorbents.	30
5.3 Weight loss of water saturated on 1/8", and 1/16" 4A zeolite, and weight loss derivative on 1/8", and 1/16" 4A zeolite.	31
5.4 Comparison of weight loss derivative on three different sizes of 4A zeolite: 1/8", 1/16", and Powder.	32
5.5 X-ray Diffraction pattern of fresh silica gel adsorbent.	33
5.6 X-ray Diffraction pattern of fresh MolSiv (Zeolite) Type 4A with the pellet sizes of 1/8" and 1/16".	34
5.7 Equilibrium adsorption isotherm of water on the multi-layer adsorber at 25 °C, and 1 atm.	35
5.8 Effects of humidity levels in natural gas feed on breakthrough curves at the contact time of 34 sec.	37
5.9 Effects of contact time (or feed flow rate) on breakthrough time at the same humidity level of 60%RH.	38
5.10 Equilibrium adsorption models for the multi-layer adsorber.	40

FIGURE	PAGE
5.11 Effect of mass transfer coefficient ( $k_e$ ) on theoretical breakthrough curves at the contact time of 34 sec, and the feed humidity of 60%RH.	42
5.12 Effect of mass transfer coefficient ( $k_e$ ) on theoretical breakthrough curves at the contact time of 17 sec, and the feed humidity of 60%RH.	43
5.13 Experimental and theoretical breakthrough curves at the contact time of 34 sec, the feed humidity of 60%RH, and $k_e$ of 1.00E-4.	43
5.14 Experimental and theoretical breakthrough curves at the contact time of 17 sec, the feed humidity of 60%RH, and $k_e$ of 1.00E-4.	44
5.15 Experimental and theoretical breakthrough curves at the contact time of 34 sec, the feed humidity of 75%RH, and $k_e$ of 1.00E-4.	44
5.16 Effect of gas feed humidity and contact time on theoretical breakthrough curves compared to experimental data.	46
5.17 Characteristic of breakthrough curves for various adsorption bed lengths at the contact time of 34 sec, the feed humidity of 60%RH, and $k_e$ of 1.51E-4.	47
5.18 Variation of adsorption zone front with time at the contact time of 17 sec, the feed humidity of 60%RH, and $k_e$ of 1.55E-4.	48
E1 Experimental setup.	61

## LIST OF SYMBOLS

### SYMBOL

$a, b, n$	adsorption constant
$c$	adsorbate concentration in fluid phase, (mol/l)
$c_0$	initial adsorbate concentration in fluid phase, (mol/l)
$D_e$	effective diffusivity, (cm <sup>2</sup> /sec)
$D_k$	Knudsen diffusivity, (cm <sup>2</sup> /sec)
$D_L$	axial dispersion coefficient, (cm <sup>2</sup> /sec)
$D_m$	molecular diffusivity or bulk diffusivity, (cm <sup>2</sup> /sec)
$D_p$	adsorbent pellet diameter, (cm)
$G$	superficial mass flux, (g/cm <sup>2</sup> .sec)
$k, k_e$	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)
$q$	adsorbated phase concentration average over a particle, (g adsorbate/100 g adsorbent)
$q^*$	equilibrium value of q
$R_p$	adsorbent pellet radius, (cm)
$r_p$	pore radius, (cm)
$t$	time, (sec)
$T$	temperature, (K)
$v$	interstitial velocity of fluid, (cm/sec)
$z$	distance measure from column inlet, (cm)

## GREEK LETTERS

$\varepsilon$	bed void fraction
$\varepsilon_\tau$	intrapellet void fraction or adsorbent porosity
$\mu$	viscosity of mixing gas, (g/cm.sec)
$\rho$	density of mixing gas, (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_p$	adsorbent pellet density, (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_b$	adsorbent bulk density, (g/cm <sup>3</sup> )
$\tau$	tortuosity factor
$\sigma_{AB}$	collision diameter from Lennard-Jones potential
$\Omega_{AB}$	collision integral