

**OZONE DEGRADATION OF AQUEOUS CONTAMINANTS IN  
BONDED ADMICELLES**

Mr. Pornthep Santipornvit

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

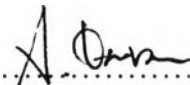
1998

ISBN 974-638-446-5


**Thesis Title** : Ozone Degradation of Aqueous Contaminants in Bonded  
Admicelles  
**By** : Mr. Pornthep Santipornvit  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Assoc. Prof. Lance L. Lobban  
Prof. Somchai Osuwan

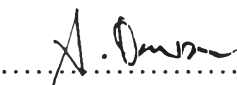
---


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**

  
.....  
(Assoc. Prof. Lance L. Lobban)

  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan)

  
.....  
(Dr. Sumaeth Chavadej)

## ABSTRACT

## 961020 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Ozone oxidation/ Trichloroethylene /Bonded admicelles

Pornthep Santipornvit : Ozone Degradation of Aqueous Contaminants in Bonded Admicelles. Thesis Advisors : Assoc. Prof. Lance L. Lobban and Prof. Somchai Osuwan 48 pp. ISBN 974-638-446-5

Ozone oxidation is one of powerful methods to destroy aqueous organic contaminants. But, it is not efficient for a case of the low contaminant concentrations. Therefore, the admicellar catalyst was used in this work to improve the oxidation efficiency. The contaminant was first adsorbed and then destroyed in this admicellar catalyst by using ozone gas. The higher efficiency of the ozonation process was caused presumably by the increase of interaction between the contaminant and ozone. In this work, the admicellar catalyst was synthesized by chemical bonding of octadecyltrichlorosilane (ODS) and silanol group onto the silica surface. The contaminant used was trichloroethylene (TCE). FTIR and elemental analyzer were used to confirm the attachment of octadecylsilyl group and find the maximum coverage of ODS onto silica surface. The maximum coverage of ODS was found to be 429.22  $\mu\text{mole/g}$ .

The kinetics experiments were conducted in a semibatch reactor. The reaction rate equation was first order with respect to TCE concentration and the overall apparent pseudo first order reaction rate was  $0.002 (\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ . The effectiveness of catalyst was also studied and the results showed that the catalyst could greatly improve the ozonation process.

## บทคัดย่อ

พรเทพ สันติพรวิทย์ : การย่อยสลายสารมลพิษในน้ำโดยใช้ก๊าซโอโซนในแอตไมเซล (Ozone Degradation of Aqueous Contaminants in Bonded Admicelles) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. แลนซ์ ลอบแบน (Assoc. Prof. Lance Lobban) และ ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ 48 หน้า ISBN 974-638-446-5

การย่อยสลายสารมลพิษในน้ำโดยใช้ก๊าซโอโซนเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่ง แต่การย่อยสลายโดยกระบวนการนี้มีประสิทธิภาพต่ำในกรณีที่สารมลพิษในน้ำมีปริมาณค่อนข้างน้อย ดังนั้นจึงมีการใช้เทคนิคตัวเร่งปฏิกิริยาแอตไมเซล (Admicellar catalyst) มาช่วยปรับปรุงซึ่งจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการย่อยสลายโดยการเพิ่มปฏิสัมพันธ์ของสารมลพิษและก๊าซโอโซน โดยสารมลพิษจะถูกดูดซับและถูกย่อยสลายโดยก๊าซโอโซนในตัวเร่งปฏิกิริยาแอตไมเซล ในงานนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอตไมเซลถูกเตรียมโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารออกตะเดคซิลไตรคลอโรไซเลน (Octadecyltrichlorosilane) กับหมู่ฟังก์ชันซิลานอล (Silanol) บนพื้นผิวซิลิกา สารไตรคลอโรเอธิลีนซึ่งเป็นสารพิษถูกนำมาดูดซับด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแอตไมเซลและทำปฏิกิริยากับก๊าซโอโซนต่อไป

คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากการวิเคราะห์โดยเครื่อง FTIR และ Elemental Analyzer โดยพบว่าการยึดเกาะของหมู่ออกตะเดคซิลบนพื้นผิวซิลิกาและปริมาณการปกคลุมมากที่สุดของสารออกตะเดคซิลบนพื้นผิวซิลิกามีค่าเท่ากับ 429.22 ไมโครโมลต่อกรัม

จากการศึกษาปฏิกิริยาการกำจัดไตรคลอโรเอธิลีน โดยใช้ก๊าซโอโซนพบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง มีค่าคงที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 0.002 ต่อกรัมนาที ประสิทธิภาพในการกำจัดสารไตรคลอโรเอธิลีนด้วยสารโอโซนในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอตไมเซลมีค่าสูงกว่าระบบที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอตไมเซลมาก

## ACKNOWLEDGMENTS

First of all, I am deeply indebted to Assoc. Prof. Lance L. Lobban for serving as my thesis advisor, for providing constant advice throughout the course of my work. It has been an honor and privilege to work with Professor Lobban.

Prof. Somchai Osuwan acted as my thesis co-advisor, provided many useful suggestions and provided everything throughout my work.

I am most obliged to Esso Standard (Thailand) Co. Ltd., for my scholarship and financial support. I also thank PPG Siam Silica Co., Ltd. for donating the sample of precipitated silica Hi Sil<sup>®</sup> 233.

I would like to thank the faculty and the PPC staff. I thank all of my friends in the college for their useful and enjoyable discussions when we were working together in our laboratory.

Finally, I would like to express my whole-hearted gratitude to my family who always give me love, support and encouragement. Their respect in my decision and understanding and trust in whatever I do, contributed so deeply in my work.

## TABLE OF CONTENT

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Tables	ix
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE SURVEYS</b>	
2.1 Surfactant	3
2.2 Micellization	3
2.3 Solubilization	4
2.4 Surfactant adsorption onto the solid surface	6
2.5 Adsolubilization	8
2.6 Formation of hydrocarbon aggregate chemically bonded to mineral oxide surface	11
2.7 Ozonation	12
2.7.1 Ozone decomposition	13
2.7.2 Kinetics	14
2.7.3 Trichloroethylene reaction	16

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL SECTION</b>	
3.1	Materials	18
3.2	Catalyst preparation	18
3.3	Catalyst characterization	19
3.3.1	Fourier transform infrared spectrometry (FTIR)	19
3.3.2	Elemental analysis	19
3.4	Apparatus	19
3.4.1	Ozone generator system	21
3.4.2	Semibatch reactor system	21
3.4.3	Head space gas chromatograph	22
3.5	Adsolubilization measurement	23
3.6	Reaction rate studies	23
3.6.1	Mass transfer limitation	23
3.6.2	Reaction order	24
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1	Catalyst characterization	25
4.1.1	FTIR spectroscopy	25
4.1.2	Elemental analysis	26
4.2	Adsorption of bonded ODS on silica Hi-Sil <sup>®</sup> 233	26
4.3	Adsolubilization of trichloroethylene(TCE) into ODS monolayer	28
4.4	Effectiveness of catalyst	28

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.5 Reaction studies	28
4.5.1 External film resistance	28
4.5.2 Reaction order	33
<b>V CONCLUSIONS</b>	<b>35</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>37</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>41</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>48</b>



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Comparative oxidation potential	13
4.1	Changes of IR spectra of silica by the treatment of ODS	25
4.2	Percentage of carbon in the treated silica	26
A-1	External limitation at 550 rpm	41
A-2	External limitation at 750 rpm	43
A-3	External limitation at 900 rpm	44
A-4	External limitation at 1000 rpm	45
A-5	Effectiveness of catalyst	46
A-6	Adsolubilization curve	47

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Surfactant structure	5
2.2	Ionic micelle	5
2.3	Solubilization in ionic micelle	5
2.4	Solubilization in nonionic micelle	5
2.5	A typical adsorption isotherm for an ionic surfactant on an oppositely charged substrate	9
2.6	A comparison of solubilization to adsolubilization	10
3.1	Schematic flow diagram	20
4.1	ODS adsorption isotherm on silica Hi Sil <sup>®</sup> 233	27
4.2	Adsolubilization curve	29
4.3	Effectiveness of catalyst	30
4.4	Effect of stirring speed on TCE concentration	31
4.5	External limitation tests	32
4.6	TCE reaction order	34