

การดูดัชนีของตัวทำละลายอินทรีย์บนถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ

โดยเทคนิคโครมาโทกราฟี



นางสาว รัชฎา รัตนมุง

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-386-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ADSORPTION OF ORGANIC SOLVENT VAPORS ON VARIOUS
ACTIVATED CARBONS USING THE CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE

Miss Ratchada Rattanamung

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1997

ISBN 974-638-386-8

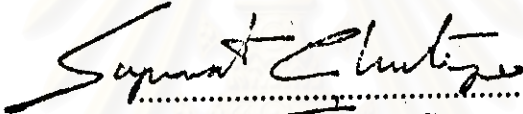
Thesis Title ADSORPTION OF ORGANIC SOLVENT VAPORS
ON VARIOUS ACTIVATED CARBONS USING THE
CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE

By Miss Ratchada Rattanamong


Department Chemical Engineering


Thesis Advisor Deacha Chatsiriwech, Ph.D.

Accepted by Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfilment of the Requirements for the Master's Degree.

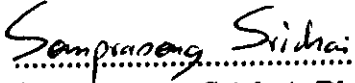

.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Deacha Chatsiriwech, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Vichitra Chongvisal, Ph.D.)


.....Member
(Somprasong Srichai, Ph.D.)

วิชา รัตนมุง : การดูดซับไอของตัวทำละลายอินทรีย์บนถ่านกัมมันต์ชนิดต่าง ๆ
โดยเทคนิคโครมาโทกราฟี (ADSORPTION OF ORGANIC SOLVENT VAPORS
ON VARIOUS ACTIVATED CARBONS USING THE CHROMATO-
GRAPHIC TECHNIQUE) อ.ที่ปรึกษา : ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช, 119 หน้า.
ISBN 974-638-386-8.

ศึกษาค่าคงที่สมดุลการดูดซับ และอัตราการดูดซับของไออะซีโตน และไอโทลูอินที่มี
ความเข้มข้นเจือจางด้วยถ่านกัมมันต์ โดยวิธีทางโครมาโทกราฟี ซึ่งมีสมมติฐานว่าเกิดสมดุลการดูด
ซับแบบเชิงเส้น โครมาโทแกรมที่ได้นำไปวิเคราะห์ด้วยวิธีทางโมเมนต์ เพื่อหาค่าคงที่สมดุลการดูด
ซับ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสารรวม ทำการทดลองที่อุณหภูมิระหว่าง 50-250 องศาเซลเซียส

ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ได้จากทางการค้าแบ่งเป็น 3 ประเภทคือ ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจาก
กะลามะพร้าว(YAOs) ถ่านกัมมันต์แอลพี(LP814) และคาร์บอนโมเลกุลาร์ซีฟ(CMSs) ผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิใดๆ โทลูอินถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ได้ดีกว่าอะซีโตน สมดุลการดูดซับขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัส และลักษณะเฉพาะทางพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของ YAO4/8 ทำให้ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของโทลูอินลดลง ในขณะที่ปริมาณการดูดซับของอะซีโตนเพิ่มขึ้น ส่วนการดูดซับบน CMSs ขนาดของรูพรุนและขนาดของอนุภาคของตัวดูดซับ เป็นปัจจัยที่สำคัญต่อค่าคงที่สมดุลการดูดซับ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสารรวมของโทลูอินและอะซีโตนขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสอดคล้องตามสมการของ อาร์เรเนียส ปริมาณความร้อนของการดูดซับของไอทั้งสองชนิดด้วยถ่านกัมมันต์ มีค่าประมาณ 3 เท่าของค่าความร้อนแฝงของการควบแน่น ยกเว้นความร้อนของการดูดซับของโทลูอินด้วย YAO4/8 ซึ่งมีค่าต่ำกว่าความร้อนแฝงของการควบแน่น

ภาควิชา...วิศวกรรมเคมี.....
สาขาวิชา...วิศวกรรมเคมี.....
ปีการศึกษา...2540.....

ลายมือชื่อนิสิต.....วิชา รัตนมุง.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

C817188 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: ADSORPTION / ORGANIC SOLVENT VAPOR / ACTIVATED CARBON /
GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE

RATCHADA RATTANAMUNG: ADSORPTION OF ORGANIC SOLVENT
VAPORS ON VARIOUS ACTIVATED CARBONS USING THE CHRO-
MATOGRAPHIC TECHNIQUE. THESIS ADVISOR: DEACHA CHATSIRI-
WECH, Ph.D.. 119 pp. ISBN 974-638-386-8.

Adsorption of dilute acetone and toluene on various types of commercial activated carbons were measured under chromatographic conditions, based on a linear isotherm assumption. Chromatographic pulse responses were analyzed by the method of moment in order to determine adsorption equilibrium constants and adsorption rate constant at the temperature within the range of 50-250 ° C.

The selected commercial activated carbons were divided into 3 groups: activated carbons from coconut shell (YAOs), commercial activated carbon (LP814) and carbon molecular sieves (CMSs). At a given temperature, toluene vapor was preferably adsorbed on all types of activated carbons than acetone vapor. The adsorption equilibrium constants depended on the specific surface area and the surface characteristic of the activated carbons. YAOs with high specific surface, result high values of adsorption equilibrium constants. In addition, the hydroxyl on YAO4/8 surface enhanced the adsorbed amount of acetone vapor but reduced the adsorption of toluene. The adsorption on CMSs depended on the average pore diameters and the sizes of the adsorbate molecule. The rate of adsorption for both toluene and acetone were dependent of temperature, corresponding to Arrhenius equation. The heats of adsorption of both vapors were about 3 times heat of condensation, except the heats of adsorption of toluene on YAO4/8 which were less than heat of condensation.

ภาควิชา...วิศวกรรมเคมี.....
สาขาวิชา...วิศวกรรมเคมี.....
ปีการศึกษา...2540.....

ลายมือชื่อนิสิต...วิชา...โทพทง.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา...*Dech Chatur*.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to thank thesis advisor, Dr.Deacha Chatsiriwech for his valuable advice and special attention.

The author also wishes to thank the thesis committees, Professor Wiwut Tanta-panitchakul, Assistant Professor Vichitra Chongvisal and Dr.Somprasong Srichai for their useful comments and participation.

The research was supplied samples of activated carbons by Carbokarn Company Limited and Takeda Chemical and Industries, Limited. Their contributions are gratefully acknowledged.

Most of all, she wishes to express her gratitude to her family and friends for their inspiration and encouragement.

สภ. ใช้นวัตกรรมบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF TABLES	xvi
NOMENCLATURE	xviii
1 Introduction	1
2 Activated Carbons	7
2.1 Manufacturing Processes	9
2.2 Pore Structure	13
2.3 Surface Properties	13
2.4 Carbon Molecular Sieves	15
3 Gas Adsorption	17

3.1	Gas Adsorption	17
3.2	Adsorption Isotherms	18
3.2.1	Linear Isotherms	19
3.2.2	Nonlinear Isotherms	20
3.3	Isotherm Measurements	21
3.3.1	Direct Measurements	22
3.3.2	Indirect Measurements	23
3.4	Adsorption Kinetics	24
3.4.1	Film Diffusion Control	25
3.4.2	Pore Diffusion Control	26
3.5	Axial Dispersion	27
4	Experiment	29
4.1	Adsorbents	29
4.2	Manufacture of Activated Carbons	30
4.2.1	Activated Carbons	30
4.2.2	Carbon Molecular Sieves	32
4.3	Characterization of Activated Carbons	33
4.3.1	Surface Characteristic	33
4.3.2	Pore Size Distribution	33
4.3.3	Specific Surface Area	34

4.3.4	Functional Groups	35
4.3.5	Particle Density	35
4.4	Adsorption Experiments	37
4.4.1	Column Preparation	37
4.4.2	Adsorbate Vapor Preparation	38
4.4.3	Gas Chromatography Experiments	38
5	Results and Discussion	41
5.1	Characterization of Activated Carbons	41
5.1.1	Scanning Electron Microscope (SEM) Results	41
5.1.2	Pore Size Distribution	41
5.1.3	Specific Surface Area	46
5.1.4	Functional Groups	47
5.1.5	Particle Density	47
5.2	Adsorption Equilibrium Constants	50
5.2.1	Adsorption on YAOs	53
5.2.2	Adsorption on LP814	57
5.2.3	Adsorption on CMSs	58
5.3	Second Moment Results	61
5.3.1	Mass Transfer Coefficients	61
5.3.2	Axial Dispersion in Adsorbent Beds	66

	x
5.4 Heat of Adsorption	68
6 Conclusion and Recommendation	70
6.1 Conclusion	70
6.2 Recommendation	72
REFERENCES	73
APPENDIX	78
A Samples of Calculation	78
A.1 Calculation of Concentration of Acetone and Toluene Vapors	78
A.2 Calculation of Adsorption Equilibrium Constants	79
A.3 Calculation of Heat of Adsorptions	80
A.4 Calculation of Overall Mass Transfer Coefficients	81
A.5 Calculation of activation energy	83
B Determination of Pellet Density	85
C Retention Times and Variences	87
D The Plot of the Retention Times of Acetone and Toluene Vapors with the Recipocal Velocity	93
E Molecular Diffusivities and Axial Dispersions	98

CURRICULUM VITAE 100



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

2.1	Arrangement of carbon atoms in a single-layer plan of crystallines formed a different temperatures.	7
2.2	Carbon atom in the triangle.	8
2.3	Theoretical structures of crystallines.	9
2.4	The structure of activated carbon after activation.	11
2.5	Surface oxides on carbon surface I: Carboxyl group, II: Carboxyl group which exists as lactol group, III: Phenolic hydroxyl group, IV: Carbonyl group	14
3.1	Typical chromatogram of chromatographic experiment	24
3.2	Adsorption Kinetics	25
4.1	The basic manufacturing process for preparing activated carbon	31
4.2	Closed volumetric flask used for vapors preparation.	39
4.3	Schematic diagram of gas chromatography experiment	40
5.1	SEM of CMSs ; Top:CMS-3A, Bottom:CMS-5A	42
5.2	SEM of YAOs ; Top:YAO4/8, Bottom:YAO12/30	43

5.3	SEM of LP814	44
5.4	Pore size distributions of activated carbons by BET instrument . . .	45
5.5	Pore size distributions of YAOs and LP814 by pore sizer	45
5.6	Result of FTIR of CMSs ; Top:CMS-3A, Bottom:CMS-5A	48
5.7	Result of FTIR of YAOs ; Top:YAO4/8, Bottom:YAO12/30	49
5.8	Result of FTIR of LP814	50
5.9	The sample of the plot $\log \left(\left(\frac{\Delta P}{L} \right) \left(\frac{D_p}{\rho v_0^2} \right) \right)$ versus $\frac{D_p v_0 \rho}{\mu}$	51
5.10	Retention times of acetone on YAO12/30	53
5.11	Retention times of toluene on YAO12/30	54
5.12	Adsorption equilibrium constants of acetone and toluene on YAO12/30	55
5.13	The structures of acetone and toluene	55
5.14	Adsorption equilibrium constants of acetone on YAOs	56
5.15	Adsorption equilibrium constants of toluene on YAOs	56
5.16	Adsorption equilibrium constants of acetone on YAOs and LP814 . .	57
5.17	Effect of hydroxyl on YAO4/8 surface	58
5.18	Adsorption equilibrium constants of toluene on YAOs and LP814 . .	59
5.19	Adsorption equilibrium constants of acetone on all types of acti- vated carbons	60
5.20	Adsorption equilibrium constants of toluene on all types of activated carbons	60
5.21	Retention times of toluene on CMA-5A, at 200° C	61

5.22	Over all mass transfer coefficients of acetone on various activated carbons	62
5.23	Over all mass transfer coefficients of toluene on various activated carbons	63
5.24	Axial dispersion of acetone vapor flow through packed bed	66
5.25	Axial dispersion of toluene vapor flow through packed bed	67
A.1	Retention times of acetone on YAO4/8 at 160° C	80
A.2	Adsorption equilibrium constants of acetone on YAO4/8	81
A.3	Overall mass transfer coefficients of acetone on YAO4/8	82
A.4	Activation energy of acetone adsorption on YAO4/8	84
B.1	The plots of pressure drops and carrier gas velocity for unpacked column	85
B.2	The plots of friction factor versus Reynold number for flow through packed bed according to Blake-Kozeny equation	86
D.1	The retention times of actone on CMS-3A	93
D.2	The retention times of actone on CMS-5A	94
D.3	The retention times of actone on LP814	94
D.4	The retention times of actone on YAO4/8	95
D.5	The retention times of actone on YAO12/30	95
D.6	The retention times of toluene on CMS-3A	96

D.7	The retention times of toluene on LP814	96
D.8	The retention times of toluene on YAO4/8	97
D.9	The retention times of toluene on YAO12/30	97



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

2.1	The electron orbitals of carbon atom in excited state.	8
2.2	Pore Sizes of Typical Activated Carbons [†]	13
2.3	Determine the amounts of surface oxide groups by titration with alkaline solutions	14
2.4	Classification of activated carbons	15
4.1	General properties of coconut shell	32
4.2	The band of the functional group on activated carbon surface	35
4.3	The characteristics of packed columns for analysis the particle density	36
4.4	characteristics of all packed columns	37
4.5	Physical properties of toluene and actone	38
5.1	Pore size of activated carbon by N ₂ adsorption and Hg Penetration	46
5.2	Specific Surface Area	47
5.3	Particle densities of activated carbons	48
5.4	Adsorption equilibrium constants of acetone and toluene	52

5.5	Activation energies of adsorption of acetone and toluene on activated carbons	64
5.6	Overall mass transfer coefficients of acetone and toluene	65
5.7	Heat of adsorption of acetone and toluene on activated carbons . . .	68
C.1	Retention times and variences of acetone on CMS-3A	87
C.2	Retention times and variences of acetone on CMS-5A	88
C.3	Retention times and variences of acetone on LP814	88
C.4	Retention times and variences of acetone on YAO4/8	89
C.5	Retention times and variences of acetone on YAO12/30	89
C.6	Retention times and variences of toluene on CMS-3A	90
C.7	Retention times and variences of toluene on LP814	91
C.8	Retention times and variences of toluene on YAO 4/8	91
C.9	Retention times and variences of toluene on YAO 12/30	92
E.1	Axial dispersions of acetone and toluene	98

NOMENCLATURE

a	interfacial area per unit volume of bed, (cm^{-1})
a_s	specific surface area, (cm^2/g)
c_b	sorbate concentration at bulk gas phase, (mole/cm^3)
c_s	sorbate concentration at stagnant gas interface
c^*	sorbate concentration at gas-adsorbed phase interface
C	constant value
d	pore diameter, (cm)
d_p	particle diameter, (cm)
D	effective diffusivity, (cm^2/sec)
D_K	Knudsen diffusivity, (cm^2/sec)
D_p	pore diffusivity, (cm^2/sec)
D_m	molecular diffusivity, (cm^2/sec)
E_a	Activation Energy, (J/mole)
ΔP	pressure drop of packed column
k_0	overall mass transfer coefficient, (cm/sec)
k_f	external fluid film mass transfer coefficient, (cm/sec)
k_p	pore mass transfer coefficient, (cm/sec)
K	adsorption equilibrium constant defined in terms of sorbate pressure
K_a	adsorption equilibrium constant for unsaturation isotherm
K_i	adsorption equilibrium constant defined in terms of sorbate pressure of component i
K_L	Langmuir adsorption equilibrium constant
ΔH	Heat of adsorption (J/mole)
L	adsorbent bed length (cm)
M	molecular weight
n	parameter constant
p_i	partial pressure of component i
P	total pressure
P_c	critical pressure
q_i	amount of adsorbate adsorbed of component i
$q_{s,i}$	saturation limit of q_i
r	radius of particle, (cm)
R	gas constant
R_{ads}	rate of adsorption, (mole/g-sec)
t_R	retention time (sec)
T	temperature (K)
T_c	critical temperature (K)

v	interstitial velocity of carrier gas (cm/min)
v_0	superstitial velocity (cm/min)
y_i	mole fraction

Greek Letters

ϵ	porosity of adsorbent bed
μ	viscosity of fluid (g/cm-sec)
ρ	fluid density (g/cm ³)
ρ_b	bulk density of adsorbent bed (g/cm ³)
ρ_p	particle density (g/cm ³)
ρ_s	solid density (g/cm ³)
σ^2	variance of chromatogram
τ	tortousity factor

Dimensionless group

Pe	Peclect numer
Re	Reynold number
Sc	Schmidt number
Sh	Sherwood number

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย