CLOUD POINT EXTRACTION OF TOLUENE FROM WASTEWATER USING NONIONIC SURFACTANTS: EFFECT OF TEMPERATURE AND SURFACTANT STRUCTURE

Ms. Sureeporn Laohacharoensombat

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
2002

ISBN 974-03-1575-5

Thesis Title	:	Cloud Point Extraction of Toluene from Wastewater Using Nonionic Surfactants: Effect of Temperature and Surfactant Structure.
By	:	Sureeporn Laohacharoensombat
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Prof. Somchai Osuwan, Dr. Boonyarach Kitiyanan Prof. John F. Scamehorn.

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

K. Bunyakiat

..... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

.....

(Prof. Somchai Osuwan)

Boonyarach Kitiyanan

(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

John Scamehorn

(Prof. John F. Scamehorn)

Sumaeth Chavadej

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

Chintana Saiwan

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

ABSTRACT

4371023063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Ms. Sureeporn Laohacharoensombat: Cloud Point Extraction of Toluene from Wastewater Using Nonionic Surfactants: Effect of Temperature and Surfactant Structure.
Thesis Advisors: Prof. John F. Scamehorn, Prof. Somchai Osuwan and Dr. Boonyarach Kitiyanan, 45 pp. ISBN 974-03-1575-5
Keywords : Cloud point extraction/ Coacervate phase extraction/ Nonionic surfactant

The clouding phenomenon of a nonionic surfactant solution occurs when the solution is heated above the cloud point temperature. Above the cloud point, the turbid solution separates into two phases, viz. micellar-rich or coaccervate phase, and micellar-poor or dilute phase. When an organic solute is present in the system, the organic compound tends to be solubilized and concentrated in the coacervate phase. This phenomenon can be applied to extract organic solute from an aqueous solution, which is called coacervate phase extraction or cloud point extraction. The aim of this work is to study the effects of operating temperature and surfactant structure on the cloud point extraction of toluene from wastewater. Two types of nonionic surfactants, which are selected to use in this work, are alkylphenol ethoxylates (APE) and alcohol ethoxylates (AE). In order to study the temperature effect, the operating temperatures are varied from 30, 40, 50 and 60 ^{o}C for APE surfactants and 60, 70 and 80 ^{o}C for AE surfactants. To study the effect of surfactant structure, the alkyl chain length and numbers of ethylene oxide group of these nonionic surfactants are varied. The results show that more than 80% and 70% of toluene can be extracted by using APE and AE surfactants respectively. As predicted, extraction efficiency increases with increasing temperature, but decreases with increasing amount of ethylene oxide. In contrast to the assumption, extraction performance decreases with increasing alkyl chain length.

บทคัดย่อ

สุรีย์พร เลาหเจริญสมบัติ : การสกัดโทลูอีนจากน้ำเสียด้วยวิธีการสกัดแบบขุ่น โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ: ผลกระทบของอุณหภูมิและโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิว (Cloud Point Extraction of Toluene from Wastewater Using Nonionic Surfactants: Effect of Temperature and Surfactant Structure) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ, ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ และ ศ. ดร. จอห์น เอฟ สเกมาฮอร์น (Prof. John F. Scamehorn), 45 หน้า ISBN 974-03-1575-5

ปรากฏการณ์การขุ่นของสารละลายของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับสารละลายจนเกินจุดขุ่น ที่อุณหภูมิเหนือจุดขุ่นนี้สารละลายขุ่นจะสามารถแบ่งออกเป็นสองวัฏภาค อันได้แก่ วัฏภาคที่มีไมเซลล์อยู่จำนวนมาก หรือเรียกว่าวัฏภาคโคแอคเซอเวท และวัฏภาคที่มีไมเซลล์อยู่น้อยหรือวัฏภาคเจือจาง และเมื่อมีสารอินทรีย์ปนเปื้อนอยู่ในสารละลาย สารอินทรีย์นี้จะมีแนวโน้มที่จะละลายและเข้มข้นอยู่ในวัฏภาคโคแอคเซอเวท จากแนวความคิดนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการสกัดสารอินทรีย์ได้ ซึ่งเรียกว่า การสกัดด้วยวัฏภาคโคเอคเซอเวท หรือการสกัดแบบขุ่น โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาถึงผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัดและโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวต่อการสกัดเพื่อแยกสารโทลูอีนออกจากน้ำเสีย ซึ่งสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีสองชนิดอันได้แก่ อัลคิลฟีนอลเอททอกซิเลท และแอลกอฮอล์เอททอกซิเลท โดยในการศึกษาถึงผลกระทบของอุณหภูมิจะทำการแปรค่าอุณหภูมิการสกัดที่ 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส สำหรับสารลดแรงตึงผิวชนิดอัลคิลฟีนอลเอททอกซิเลท และที่ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส สำหรับสารลดแรงตึงผิวชนิดแอลกอฮอล์เอททอกซิเลท ส่วนในการศึกษาถึงผลกระทบของโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวนั้นสามารถทำได้โดยเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีความยาวของส่วนที่ไม่ชอบน้ำ หรือส่วนที่ไม่มีขั้ว และส่วนที่ชอบน้ำ หรือจำนวนเอ็ทธิลีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน โดยจากการทดลองพบว่าประสิทธิภาพของการสกัดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการสกัดเพิ่มขึ้น แต่ประสิทธิภาพการสกัดจะลดลงเมื่อปริมาณของเอ็ทธิลีนออกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับทฤษฎีที่ได้คาดไว้ อย่างไรก็ตามจากการศึกษาถึงผลกระทบของความยาวของส่วนที่ไม่มีขั้วของสารลดแรงตึงผิวนั้น พบว่าเมื่อความยาวของส่วนที่ไม่มีขั้วเพิ่มขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดลดลง ซึ่งผลดังกล่าวนี้ไม่เป็นไปตามสมมุติฐานที่ได้คาดไว้

ACKNOWLEDGEMENTS

This work could not be completed without invaluable supports of the following individuals and organizations.

The author would like to appreciate the advisors, Prof. Somchai Osuwan, and Dr. Boonyarach Kitiyanan for their helps, advices and encouragements on this work. I also express my gratitude to Prof. John F. Scamehorn for his guidances and suggestions.

I would like to show appreciation to Assoc. Prof. Chintana Saiwan for not only providing the experimental supplies (septum) but also for serving on my thesis committee.

I also would like to give a special thanks to Ms. Punjaporn Trakulthamupatam for her help, advice, suggestion and encouragement. Her sincere guidance is definitely essential for my work.

My appreciation also extends to my professors and staffs of the Petroleum and Petrochemial College, Chulalongkorn University, who contributed and established the knowledge for me.

I also thank Ms. Kulwadee Krajanglikhit from Rhone-Poulenc (Thailand) Co., Ltd. and Ms. Acharee Hassamontr from East Asiatic (Thailand) Plc., Ltd. for the samples of surfactants used in this thesis.

I would like to thank the Petroleum and Petrochemical Consortium for providing me a partial scholarship.

My friends also deserve this praise for being with me during the hard times. All of them are very important for me in finishing this work.

My deepest gratitude goes to my family whose warm support and love are always last forever.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Acceptance Page	ii
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Introduction to Surfactants	3
	2.2 Nonionic Surfactants	4
	2.2.1 Alkylphenol Ethoxylates (APE)	5
	2.2.2 Alcohol Ethoxylates (AE)	5
	2.3 The Cloud Point of Nonionic Surfactants	6
	2.4 The Mechanism of Phase Separation	8
	2.5 Parameters that Affect the Cloud Point Temperature	9
	2.6 The Cloud Point Extraction	10
III	**EXPERIMENTAL**	13
	3.1 Materials	13
	3.1.1 Nonionic Surfactants	13
	3.1.2 Toluene	14
	3.1.3 Water	14

CHAPTER **PAGE**

3.2 Experimental Methods

3.2.1 The Cloud Point Temperature Determination 14

3.2.2 The Cloud Point Extraction Procedures 14

3.2.3 Equilibrium Parameters Calculation 15

IV **RESULTS AND DISCUSSIONS** 18

4.1 The Cloud Point Determination 18

4.2 Effect of Cloud Point Temperature on the Cloud Point Extraction 19

4.3 Effect of Operating Temperature on the Cloud Point Extraction 23

4.4 Effect of Alkylphenol Ethoxylate and Alcohol Ethoxylate Surfactants 27

4.5 Effect of Alkyl Chain Length on the Cloud Point Extraction 28

4.6 Effect of Numbers of Ethylene Oxide Group on the Cloud Point Extraction 32

V **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** 37

5.1 Conclusions 37

5.1.1 The Cloud Point Extraction 37

5.1.2 Effect of Cloud Point Temperature on the Cloud Point Extraction 37

5.1.3 Effect of Operating Temperature on the Cloud Point Extraction 37

5.1.4 Effect of APE and AE Surfactants on the Cloud Point Extraction 37

5.1.5 Effect of Alkyl Chain Length on the Cloud Point Extraction 37

CHAPTER **PAGE**

5.1.6 Effect of Numbers of Ethylene Oxide Group on the Cloud Point Extraction 38

5.2 Recommendations 38

REFERENCES 39

APPENDICES 41

Appendix A The Cloud Point Extraction Data 41

Appendix B Toluene Properties 43

CURRICULUM VITAE 45

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The cloud point temperatures of nonionic surfactants	19
A-1	The coacervate extraction data for alcohol ethoxylate surfactants	41
A-2	The coacervate extraction data for alkyl phenol ethoxylate surfactants	42

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The schematic sketch of (a) a surfactant molecule and (b) a surfactant micelle	4
2.2	Phase diagram for the nonionic surfactant $C_{10}E_5$ in water showing the large closed-loop region where two liquid phases coexist	7
2.3	Phase partition of nonionic surfactant solution at temperature about the cloud point showing both dilute and coacervate phases.	7
2.4	The schematic illustration of the cloud point extraction.	10
4.1	Effect of cloud point temperature on coacervate phase fractional volume at various operating temperatures for APE surfactants	20
4.2	Effect of cloud point temperature on coacervate phase fractional volume at various operating temperatures for AE surfactants	20
4.3	Effect of cloud point temperature on surfactant partition ratio at various operating temperatures for APE surfactants	21
4.4	Effect of cloud point temperature on surfactant partition ratio at various operating temperatures for AE surfactants	21
4.5	Effect of cloud point temperature on toluene partition ratio at various operating temperatures for APE surfactants	22
4.6	Effect of cloud point temperature on toluene partition ratio at various operating temperatures for AE surfactants	22
4.7	Effect of operating temperature on coacervate phase fractional volume for APE surfactants	24
4.8	Effect of operating temperature on coacervate phase fractional volume for AE surfactants	24

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.9	Effect of operating temperature on surfactant partition ratio for APE surfactants	25
4.10	Effect of operating temperature on surfactant partition ratio for AE surfactants	25
4.11	Effect of operating temperature on toluene partition ratio for APE surfactants	26
4.12	Effect of operating temperature on toluene partition ratio for AE surfactants	26
4.13	The weight percentage of toluene removal for APE surfactants	27
4.14	The weight percentage of toluene removal for AE surfactants	28
4.15	Effect of numbers of carbon atoms in the alkyl chain on the coacervate phase fractional volume for C_9PhE_3 and C_9PhE_7 surfactants	29
4.16	Effect of numbers of carbon atoms in the alkyl chain on the coacervate phase fractional volume for C_9E_6 and $C_{17}E_6$ surfactants at operating temperature of 80 ^oC	30
4.17	Effect of numbers of carbon atoms in the alkyl chain on the surfactant partition ratio for C_9PhE_3 and C_9PhE_7 surfactants	30
4.18	Effect of numbers of carbon atoms in the alkyl chain on the surfactant partition ratio for C_9E_6 and $C_{17}E_6$ surfactants at operating temperature of 80 ^oC	31
4.19	Effect of numbers of carbon atoms in the alkyl chain on the toluene partition ratio for C_9PhE_3 and C_9PhE_7 surfactants	32

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.20	Effect of numbers of carbon atoms in the alkyl chain on the toluene partition ratio for C_9E_6 and $C_{17}E_6$ surfactants at operating temperature of 80 °C	32
4.21	Effect of numbers of ethylene oxide group on the coacervate phase fractional volume for C_9PhE_3 and C_9PhE_7 surfactants	33
4.22	Effect of numbers of ethylene oxide group on the coacervate phase fractional volume for $C_{12}E_3$ and $C_{12}E_7$ surfactants	34
4.23	Effect of numbers of ethylene oxide group on the surfactant partition ratio for C_9PhE_3 and C_9PhE_7 surfactants	35
4.24	Effect of numbers of ethylene oxide group on the surfactant partition ratio for $C_{12}E_3$ and $C_{12}E_7$ surfactants	35
4.25	Effect of numbers of ethylene oxide group on the toluene partition ratio for C_9PhE_3 and C_9PhE_7 surfactants	35
4.26	Effect of numbers of ethylene oxide group on the toluene partition ratio for $C_{12}E_3$ and $C_{12}E_7$ surfactants	36