

ผลกระทบของชนิดของซีโอไลต์ต่อการดูดซับไอของตัวทำละลายอินทรีย์  
โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

นางสาวรุ่งระวี ยี่งวด

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-507-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I1787357X

EFFECTS OF TYPES OF ZEOLITES ON ADSORPTION OF ORGANIC  
SOLVENT VAPORS USING THE GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE

Miss Rungrawee Yingyuad

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 974-637-507-5

Thesis Title            Effects of types of zeolites on adsorption of organic solvent  
   vapors using the gas chromatographic technique

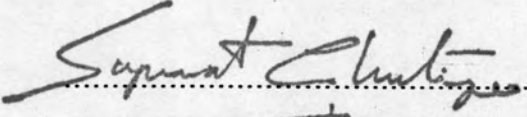
By                            Miss Rungrawee Yingyuad

Department            Chemical Engineering


Thesis Advisor        Deacha Chatsiriwech, Ph.D.

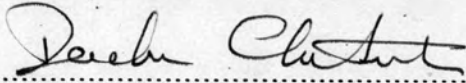
---

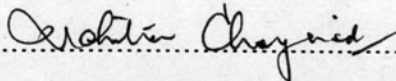
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

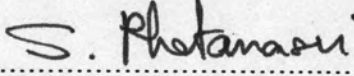
..... Dean of Graduate School  
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

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

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

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

..... Member  
(Suphot Phatanasri, Dr.Eng)

รุ่งระวี ยิ่งยวด : ผลกระทบของชนิดของซีโอไลต์ต่อการดูดซับไอของตัวทำละลายอินทรีย์โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (EFFECTS OF TYPES OF ZEOLITES ON ADSORPTION OF ORGANIC SOLVENT VAPORS USING THE GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE) อ.ที่ปรึกษา : ดร. เดชา ฉัตรศิริเวช, 113 หน้า. ISBN 974-637-507-5

งานวิจัยนี้ได้วัดค่าคงที่ของสมดุลการดูดซับและอัตราการดูดซับไอเจือจางของโทลูอินและออโร-โซลีนด้วยตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ได้แก่ ซีโอไลต์ 4A, 13X และ NaZSM-5 ซึ่งมีโครงสร้างแตกต่างกันโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี และมีสมมติฐานว่าเกิดสมดุลการดูดซับแบบเชิงเส้น โครมาโทแกรมที่ได้ได้นำไปวิเคราะห์หาค่าคงที่ของสมดุลการดูดซับและค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายโอนมวลสารรวมด้วยวิธีโมเมนต์ การทดลองทำที่อุณหภูมิระหว่าง 80 - 225 องศาเซลเซียส

ผลการทดลองพบว่าซีโอไลต์ 13X มีค่าคงที่ของสมดุลการดูดซับโทลูอินสูงที่สุด รองลงมาคือ NaZSM-5 และ 4A ตามลำดับ ส่วนค่าคงที่สมดุลของออโร-โซลีนของซีโอไลต์ 13X, NaZSM-5 และ 4A ชนิดที่มีตัวเชื่อมประสานมีค่าใกล้เคียงกัน ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกจากโซเดียมเป็นแอมโมเนียมและไฮโดรเจนมีค่าคงที่ของสมดุลการดูดซับโทลูอินและออโร-โซลีนเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ไอของโทลูอินและออโร-โซลีนยังถูกดูดซับด้วยตัวเชื่อมประสานในซีโอไลต์ 4A และ 13X อีกด้วย ไอของโทลูอินและออโร-โซลีนถูกดูดซับในซีโอไลต์ 4A ได้เร็วที่สุด ค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายโอนมวลสารรวมของไอโทลูอินและออโร-โซลีนส่วนใหญ่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ปริมาณความร้อนของการดูดซับไอทั้งสองด้วยซีโอไลต์ชนิดต่างๆ มีค่าใกล้เคียงกับค่าความร้อนแฝงของการควบแน่น

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

ลายมือชื่อนิสิต ..... รุ่งระวี ยิ่งยวด  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

## C817196 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD:

ADSORPTION / ORGANIC SOLVENT VAPOR / ZEOLITE / GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE  
RUNGRAWEE YINGYUAD : EFFECTS OF TYPES OF ZEOLITES ON ADSORPTION OF  
ORGANIC SOLVENT VAPORS USING THE GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE. THESIS  
ADVISOR : DR. DEACHA CHATSIRIWECH, Ph.D. 113 pp. ISBN 974-637-507-5

Adsorption equilibrium constants of dilute toluene and o-xylene vapors on 4A, 13X and NaZSM-5 zeolites were measured under chromatographic conditions, at selected temperatures. Chromatographic pulse responses were analyzed by the method of moment in order to determine adsorption equilibrium constant for linear isotherm and adsorption rate constant at the selected temperatures within the range of 80 - 225 °C.

Under a selected condition, toluene vapor was able to be adsorbed preferably on 13X, NaZSM-5 and 4A, respectively. While the same amount of o-xylene was adsorbed on those three adsorbents. The adsorption of both adsorbates were able to be enhanced by exchanging  $\text{Na}^+$  with  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{H}^+$ . Furthermore, both toluene and o-xylene were adsorbed additionally on binder of 4A and 13X. Both toluene and o-xylene were adsorbed on 4A more fast than other zeolites. The adsorption rate constants for both vapors on each zeolite were almost independence of temperature. The heats of adsorption of both vapors on all studied zeolites were close to the heats of condensation of both toluene and o-xylene.

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา..... 2540

ลายมือชื่อนิสิต..... รุ่งระวี ยิ่งยวด

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... K.P. ๑๓๐๕/๑๕

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

## ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her appreciation to thesis advisor, Dr. Deacha Chatsiriwech for his valuable advice and special attention.

The author also would like to thank the thesis committees, Professor Wiwut Tantapanitchakul, Assistant Professor Vichitra Chongvisal and Dr. Suphot Phatanasri for their useful comments and participation.

The research was financially supported by The Asahi Glass Foundation and Union Carbide Cooperation supplied samples of zeolites. Their contributions are gratefully acknowledged.

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

## CONTENT

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	IV
ABSTRACT IN ENGLISH.....	V
ACKNOWLEDGEMENT.....	VI
LIST OF TABLES.....	IX
LIST OF FIGURES.....	XI
NOMENCLATURE.....	XIV
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II ADSORPTION THEORY.....	7
Energies of adsorption.....	7
Adsorbents.....	8
Equilibrium adsorption.....	18
Adsorption kinetics.....	21
Experimental measurement of adsorption equilibrium and rate of adsorption.....	24
CHAPTER III ADSORPTION EXPERIMENTS.....	29

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	42
CHAPTER V CONCLUSION AND RECOMMENDATION.....	67
REFERENCES.....	71
APPENDIX.....	76
VITA.....	98



**LIST OF TABLES**

	Page
Table 2-1 Adsorbent summary.....	10
Table 2-2 Characteristics of major synthetic zeolites.....	15
Table 3-1 Reagents used for the ZSM-5 preparation.....	30
Table 3-2 Characteristics of packed column.....	38
Table 3-3 Physical properties of toluene and o-xylene vapors.....	39
Table 4-1 BET results.....	42
Table 4-2 Adsorption equilibrium constant of toluene and o-xylene.....	47
Table 4-3 Heat of adsorption of toluene and o-xylene on zeolites.....	49
Table 4-4 The adsorption equilibrium constants of toluene on 13X by gravimetric and chromatographic method.....	57
Table 4-5 Overall mass transfer coefficient of toluene and o-xylene.....	61
Table B-1 The retention times and variances of toluene on commercial 4A.....	83
Table B-2 The retention times and variances of toluene on synthesized 4A.....	84
Table B-3 The retention times and variances of toluene on NaZSM-5.....	86

Table B-4	The retention times and variances of toluene on NH <sub>4</sub> ZSM-5.....	87
Table B-5	The retention times and variances of toluene on HZSM-5.....	88
Table B-6	The retention times and variances of toluene on 13X.....	89
Table B-7	The retention times and variances of o-xylene on commercial 4A.....	90
Table B-8	The retention times and variances of o-xylene on synthesized 4A.....	91
Table B-9	The retention times and variances of o-xylene on NaZSM-5.....	93
Table B-10	The retention times and variances of o-xylene on NH <sub>4</sub> ZSM-5.....	94
Table B-11	The retention times and variances of o-xylene on HZSM-5.....	95
Table B-12	The retention times and variances of o-xylene on 13X.....	96

**LIST OF FIGURES**

	Page
Figure 2-1 Secondary building units of zeolite.....	13
Figure 2-2 Structure of zeolite A, X and zeolite Y.....	16
Figure 2-3 Structure of ZSM-5 zeolite.....	17
Figure 2-4 Channel system of ZSM-5 zeolite.....	18
Figure 2-5 Langmuir isotherm.....	20
Figure 3-1 Procedure for the preparation of ZSM-5 zeolite.....	31
Figure 3-2 Procedure for the preparation of an A-type zeolite.....	35
Figure 3-3 Closed volumetric flask used for vapors preparation.....	37
Figure 3-4 Physical features of Perkin Elmer gas chromatograph.....	41
Figure 4-1 Chromatogram of the experiment result.....	43
Figure 4-2 The linearity of the weighted mean retention time.....	44
Figure 4-3 Weighted mean retention times of toluene on synthesized 4A.....	46
Figure 4-4 Weighted mean retention times of o-xylene on synthesized 4A.....	46

Figure 4-5 Comparison of adsorption equilibrium constants of toluene on commercial 4A and synthesized 4A.....	51
Figure 4-6 Comparison of adsorption equilibrium constants of o-xylene on commercial 4A and synthesized 4A.....	51
Figure 4-7 Comparison of adsorption equilibrium constants of toluene on 4A, NaZSM-5 and 13X.....	53
Figure 4-8 Comparison of adsorption equilibrium constants of o-xylene on 4A, NaZSM-5 and 13X.....	53
Figure 4-9 Comparison of adsorption equilibrium constants of toluene on NaZSM-5 , NH <sub>4</sub> ZSM-5 and HZSM-5.....	55
Figure 4-10 Comparison of adsorption equilibrium constants of o-xylene on NaZSM-5 , NH <sub>4</sub> ZSM-5 and HZSM-5.....	56
Figure 4-11 Langmuir isotherm of toluene adsorbed on 13X by gravimetric method.....	57
Figure 4-12 Axial dispersion of toluene vapor flow through packed bed.....	59
Figure 4-13 Axial dispersion of o-xylene vapor flow through packed bed.....	59
Figure 4-14 Shape of chromatograms.....	63

Figure 4-15 Overall mass transfer coefficients of toluene.....	64
Figure 4-16 Overall mass transfer coefficients of o-xylene.....	64
Figure A-1 First moment plot of adsorption of o-xylene on synthesized 4A at 80 °C.....	79
Figure A-2 Adsorption equilibrium constants of o-xylene on synthesized 4A.....	80
Figure A-3 The second moment plot of adsorption of o-xylene on synthesized 4A at 80 °C.....	81

## NOMENCLATURE

$c$	sorbate concentration ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
$c_0$	initial sorbate concentration ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
$D_{AB}$	binary molecular diffusivity ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
$D_L$	axial dispersion ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
$D_m$	molecular diffusivity ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
$E$	activation energy
$\Delta H$	heat of adsorption ( $\text{J}/\text{mol}$ )
$k$	overall mass transfer coefficient ( $\text{sec}^{-1}$ )
$k_f$	external fluid film mass transfer coefficient ( $\text{cm}/\text{sec}$ )
$K$	adsorption equilibrium constant
$K'$	adsorption equilibrium constant defined in terms of sorbate pressure
$K_L$	Langmuir adsorption equilibrium constant
$L$	adsorbent bed length ( $\text{cm}$ )
$M$	molecular weight
$p$	sorbate partial pressure
$P$	total pressure
$P_c$	critical pressure
$q$	amount of adsorbate adsorbed

$\bar{q}$	value of $q$ average over crystal and pellet
$q^*$	equilibrium value of $q$
$q_s$	saturation value of $q$
$R$	gas constant (eq.2-3 and 4-6), radial coordinate for pellet (eq.2-10)
$R_p$	adsorbent pellet radius (cm)
$t_R$	weighted mean retention time (sec)
$T$	temperature
$T_c$	critical temperature
$v$	interstitial velocity of fluid
$z$	distance measured from column inlet
$\delta(t)$	pulse function
$\varepsilon$	porosity of adsorbent bed
$\gamma_1$	constant in eq. 2-7
$\gamma_2$	constant in eq. 2-7
$\sigma^2$	second moment of chromatogram

#### DIMENSIONLESS GROUPS

Re	Reynolds Number
Sc	Schmidt Number
Sh	Sherwood Number