

**SEPARATION OF VOCs FROM COACERVATE PHASE OF ALCOHOL
ETHOXYLATES SURFACTANT BY VACUUM STRIPPING**



Sirinthip Kittisrisawai

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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2009

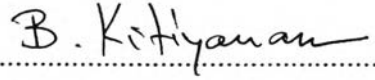
522086

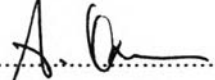
Thesis Title: Separation of VOCs from Coacervate Phase of
Alcohol Ethoxylates Surfactant by Vacuum Stripping
By: Sirinthip Kittisrisawai
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan
Prof. John F. Scamehorn
Prof. Somchai Osuwan

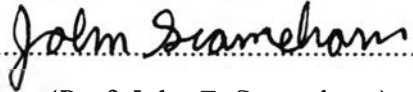
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.



..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Prof. John F. Scamehorn)


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


.....
(Dr. Veerapat Tantayakom)

ABSTRACT

5071025063: Petrochemical Technology Program

Sirinthip Kittisrisawai: Separation of VOCs from Coacervate Phase of Alcohol Ethoxylates Surfactant by Vacuum Stripping.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, Prof. John F. Scamehorn, and Prof. Somchai Osuwan 44 p.

Keywords: VOCs / Alcohol ethoxylate / Vacuum stripping / Coacervate phase / Henry's law constant/ Solubilization constant

Coacervate phase extraction or cloud point extraction (CPE) is a surfactant-based separation technique that uses concentrated nonionic surfactant to extract organic compounds from contaminated water. To make this process economically feasible, the spent nonionic surfactant should be recycled and reused. Co-current vacuum stripping is suggested for this purpose since foaming and flooding are minimized and eliminated. In this study, Tergitol 15-S-7 ($C_{11-15}H_{23-31}O(CH_2CH_2O)_{7.3}H$), the secondary alcohol ethoxylate (AE), is selected since AE are environmental friendly and biodegradable to harmless compounds, while the conventional nonionic surfactant, alkyl phenol ethoxylate (APE) is suspected to cause endocrine disruption. Two major types of volatile organic compounds (VOCs); aromatic and chlorinated hydrocarbon are selected as contaminants. The volatilization and solubilization of VOCs in coacervate solution are reported in terms of apparent Henry's law constant (H_{app}), and solubilization constant (K_s). The hydrophobic properties of the VOCs are described by using an octanol-water partition coefficient (K_{ow}). The results show that, as K_{ow} increases, K_s also increases whereas H_{app} of the VOCs are significantly decreased. Furthermore, the efficiency of vacuum stripping column to remove VOCs out from their coacervate phase system are investigated in term of VOCs removal (%) and the overall liquid phase volumetric mass transfer coefficient, $K_x a$ ($mol/cm^3 min$). For both aromatic and chlorinated hydrocarbon series; as K_{ow} increases, the percentage of VOCs removal and $K_x a$ decrease due to the effect of hydrophobicity of solute.

บทคัดย่อ

ศรินทิพย์ กิตติศรีไสว : การแยกสารอินทรีย์ระเหยง่ายจากสารลดแรงตึงผิวประเภท แอลกอฮอล์อีทอกซีเลตที่อยู่ในวัฏภาคโคแอกเซอร์เวทโดยใช้การสตรippingภายใต้สูญญากาศ (Separation of VOCs from Coacervate Phase of Alcohol Ethoxylates Surfactant by Vacuum Stripping.) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิตยานันท์ ศ. จอห์น เอฟ สแกมเมอร์ และ ศ. สมชาย โอสุวรรณ 44 หน้า

กระบวนการแยกสารด้วยวัฏภาคโคแอกเซอร์เวทนั้น เป็นวิธีหนึ่งในกระบวนการแยกสารด้วยสารลดแรงตึงผิว โดยงานวิจัยนี้ประยุกต์วัฏภาคโคแอกเซอร์เวทใช้เพื่อการสกัดสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำ การเพิ่มประสิทธิภาพและพัฒนางานวิจัยนี้ เพื่อให้สามารถนำไปใช้ได้จริงนั้นจำเป็นต้องมีการนำสารลดแรงตึงผิวกลับมาใช้ใหม่ โดยได้ทำการเลือกใช้การสตรipping ภายใต้สูญญากาศแบบกระแสไหลตาม ทั้งนี้พบว่ากระบวนการนี้สามารถลดการเกิดฟองและการท่วมของสารภายในคอลัมน์ โดยใช้สารลดแรงตึงผิวประเภทแอลกอฮอล์อีทอกซีเลตซึ่งเป็นสารที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและสามารถย่อยสลายเองได้ สารอินทรีย์ระเหยง่ายที่ใช้ในการศึกษานั้น ประกอบด้วย เบนซีน ทอลูอิน เอทิลเบนซีน 1,1-ไดคลอโรเอทิลีน ไตรคลอโรเอทิลีน และเตตระคลอโรเอทิลีน นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังทำการศึกษาค่าคงที่ของเฮนรี และค่าคงที่ของการละลายของสารอินทรีย์ละลายง่ายในสารละลายอยู่ในวัฏภาคโคแอกเซอร์เวทที่มีความเข้มข้นคงที่ตลอดการทดลองที่ 450 มิลลิโมลาร์ โดยหากทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติของสารอินทรีย์ระเหยง่ายโดยคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิกที่แสดงด้วยค่าคงที่สมดุลของการละลายในสารออกทานอลและน้ำ (K_{ow}) จะพบว่า สารอินทรีย์ระเหยง่ายที่มีค่าคงที่สมดุลสูง จะมีค่าคงที่ของการละลายสูง ซึ่งทำให้ค่าคงที่ของเฮนรีลดลงอย่างมาก ในส่วนกระบวนการสตรippingนั้น พบว่าสารที่มีค่าคงที่สมดุลสูงนั้นจะมีอัตราการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายน้อย และมีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลที่น้อยด้วย ทั้งนี้เพราะสารชอบที่ละลายในวัฏภาคโคแอกเซอร์เวทมากกว่านั่นเอง

ACKNOWLEDGEMENTS

This work could not be succeeded without invaluable supports of the following individuals and organizations to whom the author would like to thank.

First of all, I would like to thank my advisors, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, Prof. John F. Scamehorn, and Prof. Somchai Osuwan for their suggestions, helps, and encouragement on my work.

I would like to thank to Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Veerapat Tantayakom for being my thesis committee, PPC faculties for their guidance and support; PPC staff for their contributions. Gratitude is also passed to my senior students especially Ms. Suratsawadee Kungsanant and Ms. Phanphat Taechangam for their help, advice, and encouragement.

I would like to acknowledge Mr. Sanit Preenakorn and C.P.O. Poon Arjpru for his work on my vacuum stripping and other facilities. He taught me a lot of hardware skill. I am sure that if I don't have their help, my project will do not be success with gracefully.

Moreover, I am grateful for the scholarship and funding of this work provided by the Petroleum and Petrochemical College, and by the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand. Dehydol LS5 and Dehydol LS7 surfactant are kindly donated from PTT Chemical Public Company Limited.

Last but not least, I would like to express my deep gratitude to my parents, and sister. Without their love, encouragement, and understanding, I would not be able to achieve my goal.

TABLE OF CONTENTS

| | PAGE |
|--|-------------|
| Title Page | i |
| 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 REVIEW | 3 |
| 2.1 Impact of Nonionic Surfactant in Environmental and Human Safety, and Trend in the Use of Alcohol Ethoxylate | 3 |
| 2.2 Cloud Point Phenomenon | 5 |
| 2.3 Principle of Cloud Point Extraction Process | 6 |
| 2.4 Surfactant Regeneration Process: Co-Current Vacuum Stripping Using a Packed Column | 6 |
| 2.5 Hydrophobicity of Solutes | 7 |
| 2.6 Vapor-Liquid Equilibrium of the VOCs in Aqueous Surfactant System | 8 |
| 2.6.1 Micelle Formation | 8 |
| 2.6.2 Solubilization | 8 |
| 2.6.3 Vapor-Liquid Partitioning of the VOCs | 9 |
| 2.6.4 The Vapor-Liquid Equilibrium Partition Coefficient, K_i | 10 |
| 2.7 Flash Calculation | 11 |
| 2.8 Mass Transfer Calculation in Co-Current Vacuum Stripping | 13 |

| CHAPTER | PAGE | |
|------------|--|----|
| III | EXPERIMENTAL | 15 |
| 3.1 | Materials | 15 |
| 3.2 | Equipment | 15 |
| 3.3 | Methodology | 17 |
| 3.3.1 | Properties of Studied Surfactant | 17 |
| 3.3.1.1 | Cloud Point Temperature | 17 |
| 3.3.1.2 | Concentration of Surfactant in Coacervate Phase | 17 |
| 3.3.2 | Vapor-liquid Equilibrium | 17 |
| 3.3.2.1 | The Partitioning Behavior of VOCs in Aqueous and Coacervate Phase Solution | 17 |
| 3.3.2.2 | Determination the Solubilization Constant, K_s | 18 |
| 3.3.2.3 | Determination the Apparent Henry's Law Constant (H_{app}) of VOCs in Coacervate Phase Solution | 18 |
| 3.3.1 | Continuous Operation | 18 |
| IV | RESULTS AND DISCUSSION | 20 |
| 4.1 | Properties of Studied Surfactant | 20 |
| 4.1.1 | Cloud Point Temperature | 20 |
| 4.1.2 | Concentration of Surfactant in Coacervate Phase | 21 |
| 4.2 | Vapor-Liquid Equilibrium | 22 |
| 4.2.1 | The Partition Behavior of the VOCs in Aqueous and Coacervate Phase Solution | 22 |
| 4.2.2 | Determination of Solubilization Constant, K_s | 23 |
| 4.2.3 | Determination the Apparent Henry's Law Constant (H_{app}) of VOCs in Coacervate Phase Solution | 26 |
| 4.3 | Continuous Operation | 30 |

| CHAPTER | | PAGE |
|----------------|---|-------------|
| V | CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS | 36 |
| | 5.1 Conclusions | 36 |
| | 5.2 Recommendations | 36 |
| | REFERENCES | 37 |
| | APPENDICES | 42 |
| | Appendix A Surfactant Properties | 42 |
| | Appendix B Solute properties | 43 |
| | CURRICULUM VITAE | 44 |

LIST OF TABLES

| TABLE | | PAGE |
|--------------|--|-------------|
| 4.1 | Properties of Tergitol 15-S-7 and Dehydol LS5 nonionic surfactant | 21 |
| 4.2 | Concentration of surfactant in dilute and coacervate phase at 40°C | 21 |
| 4.3 | Molecular structure, Henry's law constant (H), apparent Henry's law constant (H_{app}), and solubilization constant of all VOCs in batch experiments | 29 |
| 4.4 | Molecular structure, %VOCs removal, and the overall liquid phase volumetric mass transfer coefficient of all VOCs in continuous operation | 35 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | PAGE |
|---|------|
| 2.1 Reaction of alkyl phenol polyethoxylates in aerobic and anaerobic biotransformation (Ahel <i>et al.</i> , 1994). | 4 |
| 3.1 The co-current vacuum stripping using a packed column (Kungsanant <i>et al.</i> , 2008). | 16 |
| 4.1 Correlation between octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and solubilization constant, (K_s) of aromatic hydrocarbon in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C) at equilibrium condition. | 24 |
| 4.2 Correlation between octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and solubilization constant, (K_s) of chlorinated hydrocarbon in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C) at equilibrium condition. | 25 |
| 4.3 Correlation between octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and solubilization constant, (K_s) of the VOCs in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C) at equilibrium condition. | 25 |
| 4.4 Henry's law constant of the VOCs in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C) at equilibrium condition. | 26 |
| 4.5 Correlation between octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and apparent Henry's law constant, H_{app} of aromatic hydrocarbon in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C) at equilibrium condition. | 27 |

| FIGURE | PAGE |
|--|------|
| 4.6 Correlation between octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and apparent Henry's law constant, H_{app} of chlorinated hydrocarbon in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C) at equilibrium condition. | 28 |
| 4.7 Correlation between octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and apparent Henry's law constant, H_{app} of the VOCs in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C) at equilibrium condition. | 28 |
| 4.8 Correlation between VOCs removal (%) and octanol-water partition coefficient (K_{ow}) of aromatic hydrocarbon in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (2000 ppm VOC in 450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C). | 31 |
| 4.9 Correlation between VOCs removal (%) and octanol-water partition coefficient (K_{ow}) of chlorinated hydrocarbon in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (2000 ppm VOC in 450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C). | 32 |
| 4.10 Correlation between VOCs removal (%) and octanol-water partition coefficient (K_{ow}) of the VOCs in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (2000 ppm VOC in 450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C). | 32 |
| 4.11 Correlation between K_{xa} ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{min}$) and octanol-water partition coefficient (K_{ow}) of aromatic hydrocarbon in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (2000 ppm VOC in 450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C). | 33 |
| 4.12 Correlation between K_{xa} ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{min}$) and octanol-water partition coefficient (K_{ow}) of chlorinated hydrocarbon in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (2000 ppm VOC in 450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C). | 33 |

| FIGURE | PAGE |
|--|------|
| 4.13 Correlation between K_{xa} ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{min}$) and octanol-water partition coefficient (K_{ow}) of the VOCs in Tergitol 15-S-7, AE coacervate solution (2000 ppm VOC in 450 mM Tergitol 15-S-7, 40°C). | 34 |