

การหาการดูดซับไอของโพลีเอทิลีนและไซลีนบนถ่านกัมมันต์ซึ่งเตรียมจากขัง
ข้าวโพดโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟี

นางสาว สุภาภรณ์ มั่นไทรทอง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2541
ISBN 974-639-618-8
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DETERMINATION OF ADSORPTION OF TOLUENE AND XYLENE
VAPORS ON ACTIVATED CARBON FROM CORN COB USING THE GAS
CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE

Miss Supaporn Munsaitong

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 1998

ISBN 974-639-618-8

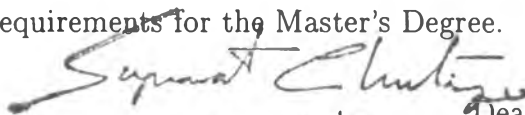
Thesis Title DETERMINATION OF ADSORPTION OF TOLUENE
AND XYLENE VAPORS ON ACTIVATED CARBON
FROM CORN COB USING THE GAS CHROMATO-
GRAPHIC TECHNIQUE

By Miss Supaporn Munsaitong

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.

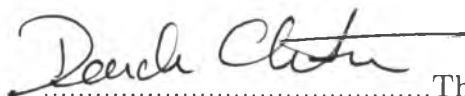


..... Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

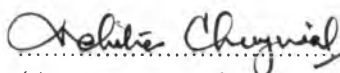
Thesis Committee



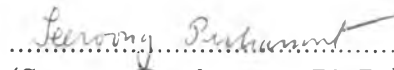
..... Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)



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



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



..... Member
(Seerong Prechanont, Ph.D.)

สุภาภรณ์ มั่นไทรทอง : การหาการดูดซับไอของโทลูอีนและไซลีนบนถ่านกัมมันต์ซึ่งเตรียมจากซังข้าวโพดโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟี (DETERMINATION OF ADSORPTION OF TOLUENE AND XYLENE VAPORS ON ACTIVATED CARBON FROM CORN COB USING THE GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE) อ.ที่ปรึกษา : ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช, 100 หน้า. ISBN 974-639-618-8.

ตัวดูดซับถูกเตรียมขึ้นโดยการนำซังข้าวโพดมาทำการกระตุ้นด้วยกรดซัลฟูริก กรดฟอสฟอริก และสารละลายซิงค์คลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส, 300 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การกระตุ้นด้วยสารละลายซิงค์คลอไรด์จะได้ตัวดูดซับที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด สำหรับการกระตุ้นด้วยกรดซัลฟูริกจะได้ตัวดูดซับที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด และตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นได้จะมีพื้นผิวแบบไม่มีขั้วเหมือนกันทั้งหมด

ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของเบนซีน โทลูอีน และออโรไซลีน ที่สภาวะเฉื่อยจะถูกวัดทางอ้อมโดยวิธีโครมาโทกราฟี ที่อุณหภูมิ 150-210 องศาเซลเซียส ค่าคงที่สมดุลการดูดซับและค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสารรวมของไอเบนซีน โทลูอีน และออโรไซลีน ที่วัดได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับ สำหรับตัวดูดซับชนิดเดียวกัน ค่าคงที่สมดุลการดูดซับบนตัวดูดซับที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดซัลฟูริกจะมีค่าต่ำที่สุด ในขณะที่ค่าคงที่สมดุลการดูดซับบนตัวดูดซับชนิดอื่นจะมีค่าสูงกว่าอย่างน้อย 100 เท่า ส่วนปริมาณความร้อนของการดูดซับของไอระเหยเหล่านี้ด้วยตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นมีค่าประมาณ 2-3 เท่าของความร้อนแฝงของการควบแน่น

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิสิต สุภาภรณ์ มั่นไทรทอง
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา /M/ ฉัตรศิริเวช
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม

C817309 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: ADSORPTION / ORGANIC SOLVENT VAPOR / ACTIVATED CARBON /
GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE
SUPAPORN MUNSAITHONG: DETERMINATION OF ADSORPTION OF
TOLUENE AND XYLENE VAPORS ON ACTIVATED CARBON FROM
CORN COB USING THE GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE.
THESIS ADVISOR: DEACHA CHATSIRIWECH, Ph.D. 100 pp. ISBN
974-639-618-8.

Corncob was activated with sulfuric acid, phosphoric acid and zinc chloride solution at 250°C, 300°C, and 600°C, respectively, to produce carbon adsorbents. The activation with zinc chloride provided the highest specific surface area, while that with sulfuric acid provided the lowest specific surface area. All activation produced non-polar surface.

Adsorption equilibrium for dilute benzene, toluene and o-xylene vapor was measured indirectly by chromatographic method at 150-210°C. The increasing sequence of the equilibrium constants and the overall mass transfer coefficients for those vapors on a given carbon adsorbent were o-xylene, toluene and benzene. For a given adsorbate, the equilibrium constant on the carbon adsorbent activated with sulfuric acid was the lowest, while those on the other carbon adsorbents were hundred fold at least. The heats of adsorption of vapors were about 2-3 times heat of condensation.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....
ปีการศึกษา.....2541.....

ลายมือชื่อนิสิต.....*สุภาพณ์ มั่นไพฑูริย์*.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*Decha Chatsiriwech*.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

Acknowledgement



The author wishes to sincerely express her gratitude to the thesis advisor, Dr. Deacha Chatsiriwech, for his valuable advice, helpful suggestions, and support throughout the course of this research.

She would like to thank the thesis committees, Professor Wiwut Tantapanitchakul, Assistant Professor Vichitra Chongvisal, Dr. Seerong Prechanont, for their useful comments and participation.

She express her appreciation to the National Research Councils of Thailand for granting the research fund this work, and Professor Wiwut Tantapanitchakul for support the gas chromatograph.

She also thank all the technicians at the Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, for their technical advice.

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

Contents

Abstract in Thai	iv
Abstract in English	v
List of Figure	xi
List of Tables	xiv
Notation	xvi
1 Introduction	1
2 Adsorbents and Adsorption	7
2.1 Introduction	7
2.2 Industrial Adsorbents and Preparation	8
2.2.1 Silica Gels	8
2.2.2 Activated Alumina	9
2.2.3 Zeolites	9
2.2.4 Carbons Adsorbents	10
2.3 Adsorption Isotherms	13
2.4 Adsorption Kinetics	16
2.4.1 Mass transfer Coefficients for External Diffusion	17
2.4.2 Determination of Adsorption Parameters	18
2.4.3 Equilibrium Parameters	19

3	Adsorption Experiments	22
3.1	Carbon Adsorbent Preparation	22
3.1.1	Preparation with Sulfuric Acid	22
3.1.2	Preparation with Phosphoric Acid	23
3.1.3	Preparation with Zinc chloride solution	23
3.2	Characteristics Examination	24
3.3	Adsorption Experiments	24
3.3.1	Determination of packed Bed Characteristic	24
3.3.2	Adsorbate vapor preparation	24
3.4	Experiment on Gas Chromatograph	25
4	Results and Discussion	27
4.1	Characterization of Carbon Adsorbents	27
4.1.1	Effects of activation temperature	27
4.1.2	Effects of chemical reagents	28
4.1.3	Element analysis	28
4.1.4	Functional groups	29
4.1.5	Scanning Electron Microscopy	29
4.1.6	particle density	29
4.2	First moment analysis	33
4.2.1	Adsorption equilibrium constants	33
4.2.2	Heat of adsorption	38
4.3	Second moment analysis	39
4.3.1	Overall mass transfer coefficient	39
4.3.2	Axial dispersion coefficient	41
5	Conclusion and Recommendation	44
5.1	Conclusion	44
5.2	Recommendation	45
	References	46

Appendix	50
A Examples of calculation	50
A.1 Calculation of concentration	50
A.2 Calculation of iodine number of carbon adsorbents	50
A.3 Calculation of moisture content on carbon adsorbents	51
A.4 Calculation of bed porosity and particle density	52
A.5 Calculation of Adsorption Equilibrium Constants	53
A.6 Calculation of Heat of Adsorption	54
A.7 Calculation axial dispersion coefficients and mass transfer coefficients	55
A.7.1 mass transfer coefficient	55
A.7.2 axial dispersion coefficient	56
A.8 Calculation activation energy	57
B Standard Terminology Relating to Activated Carbon	58
C Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Carbon Adsorbent	60
C.1 Significance and Use	60
C.2 Apparatus	60
C.3 Reagents	61
C.4 Preparation of Solutions	62
C.5 Standardization of Solution	63
C.6 Procedure	64
D Moisture	66
E IR spectrum	67
F The retention time and variance	70
G The adsorption equilibrium constant	76

H The particle density	78
I The properties of carbon adsorbents	80
J The axial dispersion coefficients	81
CURRICULUM VITAE	83

List of Figure

2.1	Arrangement of carbon atoms in single-layer plane of crystallines formed	12
2.2	Schematic representation of the oxygen surface functional group on activated carbon	14
2.3	Henry Equilibrium	14
2.4	Langmuir Equilibrium	15
2.5	Adsorption mechanisms	17
2.6	Material balance in chromatographic column	19
4.1	Spectrum of carbon adsorbent which activated with zinc chloride . .	30
4.2	External surface of corncob	30
4.3	External surface of carbon adsorbent which activated with sulfuric acid	31
4.4	External surface of carbon adsorbent which activated with 20% phosphoric acid	31
4.5	External surface of carbon adsorbent which activated with 50% phosphoric acid	32
4.6	External surface of carbon adsorbent which activated with zinc chloride	32
4.7	Adsorption equilibrium constants of toluene vapor on carbon adsorbents from corncob activated with sulfuric acid at various temperatures	34
4.8	Adsorption equilibrium constants of toluene vapor on various prepared carbon adsorbents from corncob	35

4.9	Open-type surface oxides on carbon surface when phosphorous atom substituted carbon atom	35
4.10	Adsorption equilibrium constants of benzene on various carbon adsorbents from corncob	36
4.11	Adsorption equilibrium constants of o-xylene on various carbon adsorbents from corncob	37
4.12	Adsorption equilibrium constants of benzene, toluene and o-xylene vapors on carbon adsorbent which activated with H_2SO_4	37
4.13	Overall mass transfer coefficient of benzene on various prepared adsorbents	41
4.14	Overall mass transfer coefficient of toluene on various prepared adsorbents	42
4.15	Overall mass transfer coefficient of o-xylene on various prepared adsorbents	42
A.1	The plot of friction factor versus Reynold number for flow through packed bed according to Blake-Kozeny equation on carbon adsorbent 50% H_3PO_4	53
A.2	Adsorption equilibrium constants on carbon adsorbent 50% H_3PO_4 at temperature $190^\circ C$	54
A.3	The adsorption equilibrium constants of toluene on carbon adsorbent $ZnCl_2$ at various temperature	55
A.4	Overall mass transfer coefficients of toluene on carbon adsorbent which activated with 50% H_3PO_4 at temperature $190^\circ C$	56
A.5	Activation energy of toluene on carbon adsorbent which activated with $ZnCl_2$	57
E.1	Spectrum of carbon adsorbent which activated with sulfuric acid	68
E.2	Spectrum of carbon adsorbent which activated with 20% phosphoric acid	68

E.3 Spectrum of carbon adsorbent which activated with 50% phosphoric acid 69

List of Tables

1.1	Summary of VOC control technologies	2
2.1	Source materials that have been studied for the production of activated carbon	11
2.2	Pore Sizes in Typical Activated Carbons [†]	13
3.1	Bed characteristics of packed column	25
3.2	Physical parameter of benzene, toluene and o-xylene	25
4.1	characteristics of carbon adsorbents from corncobs activated with sulfuric acid at various temperatures	27
4.2	Effect of chemical reagent used for prepared carbon adsorbents	28
4.3	Effect of chemical reagent used for prepared activated carbons to EDX	29
4.4	Particle density of prepared carbon adsorbents	33
4.5	Summary of heats of adsorption	38
4.6	Comparison the adsorption equilibrium constants of benzene (mol / g. Pa)	38
4.7	Mass transfer coefficient of aromatics on various adsorbents	39
4.8	Summary of activation energy of adsorption	43
F.1	The retention time and variance on various adsorbents	70
G.1	Effect of chemical reagents to adsorption equilibrium constant	76
G.2	Effect of activation temperature to adsorption equilibrium constants	77
H.1	The data for determination particle density	79

I.1	The physical properties of carbon adsorbents activated with various chemical reagents	80
J.1	Axial dispersion coefficient of aromatics on various adsorbents . . .	81

Notation

a	surface area per volume of pellet, cm^2/cm^3
a_p	pore surface area per volume of pellet, cm^2/cm^3
b	a temperature dependent equilibrium constant
c	concentration of adsorbate in the fluid stream, mole/cm^3
c_b	concentration in the bulk solution, mole/cm^3
c_s	concentration in the surface, mole/cm^3
c^*	concentration of equilibrium, mole/cm^3
D_{AB}	molecular diffusivity, cm^2/sec
D_L	axial dispersion, cm^2/sec
d_p	particle diameter, cm
E_a	activation energy of adsorption, kJ/mol
ΔH	heat of adsorption, kJ/mole
K	equilibrium isotherm constant, $(\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ of pellet}) / (\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ of gas})$
k_{eff}	effective mass transfer coefficient, $\text{cm}^3 \text{ of gas}/\text{cm}^3 \text{ of pellet}$
k_{ext}	external mass transfer coefficient, $\text{cm}^2 \text{ of pellet}/\text{cm}^3 \text{ of pellet}$
k_{pore}	pore diffusion, $\text{cm}^2 \text{ of pellet}/\text{cm}^3 \text{ of pellet}$
L	length of packed bed, cm
n	empirical constant dependent on the nature of solid, adsorbate and on the temperature
P_{tot}	total pressure, mmHg
P^{vap}	vapor pressure, mmHg
q	equilibrium adsorbed amount on the pellet, $\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ of pellet}$
q_0	maximum adsorbed amount on the selected adsorbent, $\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ of pellet}$
\bar{q}	value of q averaged over pellet, $\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ of pellet}$
Q	volumetric flow rate, ml/min
R	universal gas constant, kJ/mol
S	cross sectional surface area of column, cm^2
t_r	corrected peak retention time, sec
T	column temperature, K
V	interstitial velocity, cm/sec
W	total adsorbate flow through column, mol
z	distance variable along the column, cm

Dimensionless group

Pe	Peclet number,dimensionless
Re	Renold number,dimensionless
Sh	Sherwood number,dimensionless

Greek Letter Symbols

ρ	particle density,g/cm ³
ε	fixed-bed void fraction,dimensionless
σ^2	varience of chromatogram,sec ²