

**FORMATION OF HYDROCARBON AGGREGATES CHEMICALLY  
BONDED TO MINERAL OXIDE SURFACE**

**Mr. Chainarong Thakulsukanant**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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  
1996  
ISBN 974-634-089-1**

**Thesis Title :** Formation of Hydrocarbon Aggregates Chemically  
Bonded to Mineral Oxide Surface

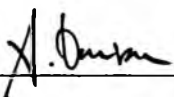
**By :** Mr. Chainarong Thakulsukanant

**Program :** Petrochemical Technology

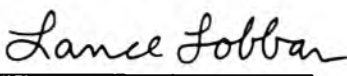
**Thesis Advisors :** Assoc. Prof. Lance L. Lobban,  
Prof. Somchai Osuwan,  
Dr. Anchaleeporn Waritswat

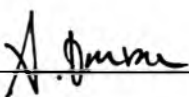
---

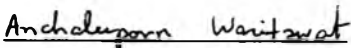
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science.


  
\_\_\_\_\_  
( Prof. Somchai Osuwan ) Director of the College

Thesis Committee :

  
\_\_\_\_\_  
( Assoc. Prof. Lance L. Lobban )

  
\_\_\_\_\_  
( Prof. Somchai Osuwan )

  
\_\_\_\_\_  
( Dr. Anchaleeporn Waritswat )

  
\_\_\_\_\_  
( Dr. Sumaeth Chavadej )

## ABSTRACT

##941002 : MAJOR PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD : SURFACTANT/BONDING/ADSOLUBILIZATION

CHAINARONG THAKULSUKANANT : FORMATION OF HYDROCARBON

AGGREGATES BONDED TO MINERAL OXIDE SURFACE. THESIS ADVISORS:

ASSOC. PROF. LANCE L. LOBBAN, PROF. SOMCHAI OSUWAN AND DR.

ANCHALEEPORN WARITSWAT, 60 pp., ISBN 974-634-089-1

The desorption of surfactant may be a problem in the development of admicellar techniques for wastewater cleanup. The formation of hydrocarbon aggregates chemically bonded to mineral oxide surfaces has been investigated to solve this problem. In this study, octadecyltrichlorosilane was chemically bonded with silanol groups of the silica surface.

The adsorption of ODS increases with increasing ODS concentration in the bulk phase and reaches a constant value when the equilibrium ODS concentration is higher than 17,000  $\mu\text{M}$ . The maximum ODS adsorption of 340  $\mu\text{moles/g}$  is slightly higher than that of CTAB (300  $\mu\text{moles/g}$ ). The critical micelle concentration of CTAB is approximately at 3,000  $\mu\text{M}$ .

The adsolubilization of organic substrates are also measured. The adsolubilization of phenol in both bonded ODS monolayer and CTAB admicelles had the important difference due to the different aggregates. Bonded ODS and CTAB admicelles show very slight effect on the adsolubilization of trichloroethylene (TCE).

The bonded ODS was stable under agitation up to 310 rpm and temperature below 40 °C. The pH value has very little effect on ODS desorption. The oxidation of ODS by ozone increases with increasing ozone concentration, but pH has no effect on ODS oxidation.

## บทคัดย่อ

ชัยณรงค์ ตระกูลสุขอนันต์ : การก่อตัวของพันธะเคมีระหว่างสายไฮโดรคาร์บอนและพื้นผิวแร่ออกไซด์ (Formation of Hydrocarbon Aggregates Chemically Bonded to Mineral Oxide Surface)

อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. แลนซ์ แอล ลอบแบน (Assoc. Prof. Lance L. Lobban) ศ. ดร. สมชาย โอสวรรณ และ ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์, 59 หน้า, ISBN 974-634-089-1

ปัญหาที่พบในการพัฒนาวิธีบำบัดน้ำเสียโดยเทคนิคแอดไมเซลล์ คือ การหลุดของสารลดแรงตึงผิว การใช้พันธะทางเคมีระหว่างสายไฮโดรคาร์บอนและพื้นผิวแร่ออกไซด์สามารถแก้ไขปัญหานี้ได้ ในการทดลองจะเปรียบเทียบคุณสมบัติที่ทดสอบกับผลของซีแทบแอดไมเซลล์

การก่อพันธะสูงสุดของชั้น โอติเอสบนผิวซิลิกาสามารถวัดได้เท่ากับ 340 ไมโครโมล/กรัม ซึ่งสูงกว่าค่าดูดซับของซีแทบเล็กน้อย และพบว่าซีเอ็มซีของซีแทบมีค่าประมาณ 3,000 ไมโครโมลาร์ จากการศึกษาการแอดโซลูบิไลซ์ของสารอินทรีย์พบว่าค่าคงที่การแอดโซลูบิไลซ์ของฟินอลสำหรับชั้นที่ถูกเชื่อมด้วยพันธะมีค่าเกือบคงที่เมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากชั้นซีแทบบนซิลิกา การแอดโซลูบิไลซ์ของไตรคลอโรเอทิลีนให้ผลใกล้เคียงกันในชั้นที่ถูกเชื่อมด้วยพันธะของโอติเอสและชั้นที่ดูดซับด้วยซีแทบบนซิลิกา

จากการทดลองวัดความเสถียรพบว่า การหลุดของโอติเอสจะพบที่แรงกวนสูงกว่า 310 รอบต่อนาที และที่อุณหภูมิสูงกว่า 40 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พบว่าค่าความเป็นกรดต่างของน้ำมีผลเล็กน้อยต่อการหลุดของโอติเอส เมื่อทดสอบโอติเอสซิลิกาด้วยก๊าซไอโซน พบว่าโอติเอสถูกทำลายมากในระดับความเข้มข้นของไอโซนที่สูงประมาณ 150 กรัมของไอโซน/ลูกบาศก์เมตรและค่าความเป็นกรดต่างของน้ำไม่มีผลต่อการทำลายโอติเอสบนผิวซิลิกาด้วยไอโซน

## ACKNOWLEDGMENTS

I deeply appreciate Assoc. Prof. Dr. Lance Lamarr Lobban, for his consistent assistance, and for providing great help on the chemicals and knowledge on my thesis. His open-mindedness, patience, and humility style have helped me in problem solving and continuing the experiments with a good plan.

I sincerely thank Prof. Dr. Somchai Osuwan and Dr. Anchaleeporn Waritswat, for providing timely support and meaningful guidance on my thesis during this study. Their easy-to-talk-to style has made me learn much about conducting scientific research.

I would like to specially express gratitude to Boonyarach Kitiyanan for his fruitful suggestions on the experiments and discussion in my thesis and would like to thank every staff member in the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for the assistance given to me.

I would like to thank all of my friends for their help and suggestion on my thesis, and for their joke that made me very happy when I met with serious problems.

I would like to take this chance to thank the United States AID Program-the University Development Linkages Project (USAID-UDLP) for giving me the opportunities to work at the School of Chemical Engineering and Materials Science, University of Oklahoma.

Special thanks are due to my parents, brother and sisters who have given me the inspiration to study and the power to success in my graduate.

## TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vii
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
I	INTRODUCTION	1
II	BACKGROUND	4
	2.1 Solubilization	4
	2.2 Surfactant Adsorption on Solid Surface	7
	2.3 Adsolubilization	9
	2.4 Formation of Hydrocarbon Aggregates Chemically Bonded to Mineral Oxide Surfaces	14
	2.5 Ozone Oxidation	16
III	EXPERIMENTS	18
	3.1 Materials	18
	3.2 Methods	18
	3.2.1 Adsorption Measurements	18
	3.2.2 Chemically Bonded Monolayer of Hydrocarbon on Silica	19
	3.2.3 Adsolubilization Measurements	20
	3.2.4 Stability Measurements	21

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
IV	RESULTS AND DISCUSSION	24
	4.1 Fixation of Octadecyl Silyl Groups	24
	4.2 Adsorption of CTAB and Bonded ODS on Silica Hi-Sil <sup>®</sup> 233	25
	4.3 Adsolubilization of Phenol and TCE	27
	4.4 Stability of Bonded ODS Monolayer	34
V	CONCLUSIONS	39
	REFERENCES	40
	APPENDIX A	45
	APPENDIX B	46



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
4.1	Changes of IR spectra of silica by the treatment with ODS	24
4.2	Decreased weight based on the TG curves	25
A.1	CTAB adsorption isotherm on silica Hi-Sil <sup>®</sup> 233	46
A.2	ODS adsorption isotherm on silica Hi-Sil <sup>®</sup> 233	47
A.3	Effect of phenol on CTAB adsorption	48
A.4	Effect of TCE on CTAB adsorption	49
A.5	Adsolubilization of phenol into CTAB admicelles	50
A.6	Adsolubilization of phenol into bonded ODS	51
A.7	Adsolubilization of TCE into CTAB admicelles	52
A.8	Adsolubilization of TCE into bonded ODS	53
A.9	Effect of agitation speed on desorption of ODS from silica	54
A.10	Effect of agitation time on desorption of ODS from silica	55
A.11	Effect of pH on desorption of ODS from silica	56
A.12	Effect of temperature on desorption of ODS from silica	57
A.13	Stability of ODS silica at various ozone concentrations	58
A.14	Stability of ODS silica under ozone condition at various pH values	59

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Anionic surfactant molecule.	5
2.2	Solubilization of organic substrate S and binding of $H^+$ .	5
2.3	A typical surfactant adsorption isotherm.	8
2.4	Adsolubilization of organic solutes S and binding of $H^-$ to admicelle.	11
2.5	Modification reaction of silica with bis-(triethoxisilylpropyl)-tetrasulfide.	15
3.1	Experiment apparatus in ozone oxidation.	23
4.1	CTAB and bonded ODS adsorption isotherm on Hi-Sil <sup>®</sup> 233.	26
4.2	Effect of phenol and TCE on CTAB adsorption.	27
4.3	Effect of adsorption of CTAB and ODS on adsolubilized phenol.	28
4.4	Relation between equilibrium concentration of phenol and equilibrium concentration of CTAB and ODS in bulk phase.	28
4.5	Effect of adsorption of CTAB and ODS on partition coefficient of phenol.	30
4.6	Effect of adsorption of CTAB and ODS on adsolubilization constant of phenol.	31
4.7	Effect of adsorption of CTAB and ODS on adsolubilized TCE.	31

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.8	Relation between equilibrium concentration of TCE and equilibrium concentration of CTAB and ODS in bulk phase.	32
4.9	Effect of adsorption of CTAB and ODS on partition coefficient of TCE.	33
4.10	Effect of adsorption of CTAB and ODS on adsolubilization constant of TCE.	34
4.11	Effect of agitation speed on desorption of ODS from silica (30min., pH 7 and 25 °C).	35
4.12	Effect of agitation time on desorption of ODS from silica (210 rpm, pH 7 and 25 °C).	36
4.13	Effect of pH of on desorption of ODS from silica (30 min. and 25 °C).	36
4.14	Effect of temperature on desorption of ODS from silica (210 rpm, pH 7 and 30 min.).	37
4.15	Stability of ODS silica at various ozone concentration (pH 7 and 25 °C).	38
4.16	Stability of ODS silica under ozone concentration of 150 g/cm <sup>3</sup> at various pH values (25 °C).	38
A.1	DTA cruve of ODS silica (30 mg and 20-850 °C).	45