

การแยกนาฟีนและนารานีนที่มีจำนวนคาร์บอน 6 อะตอม  
ในเฟสเหลวออกจากกันโดยวิธีการดูดซับ



นางสาว วิชาวัลย์ แก้วนิมชัยศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533

ISBN 974-577-301-8

เป็นลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016493

LIQUID PHASE ADSORPTION SEPARATION OF A C6 NAPHTHENE AND  
PARAFFIN BINARY MIXTURE

MISS WILAWAN KEAWNIYOMCHAI SRI

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT OF THE REQUIREMENTS  
FOR THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING  
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
GRADUATE SCHOOL  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1990

ISBN 974-577-301-8



Thesis Title            LIQUID PHASE ADSORPTION SEPARATION OF A C6  
                                 NAPHTHENE AND PARAFFIN BINARY MIXTURE.

By                            Miss Wilawan Keawniyomchaisri

Department            Chemical Engineering

Thesis advisor        Associate Professor Woraphat Arthayukti , D.Ing.

---

Accepted by the Graduate School , Chulalongkorn University  
in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

*Thavorn Vajrabhaya*  
.....Dean of Graduate School  
(Professor Thavorn Vajrabhaya , Ph.D.)

Thesis Committee

*Piyasan Prasertdham*  
.....Chairman  
( Associate Professor Piyasan Prasertdham , D.Ing.)

*Woraphat Arthayukti*  
.....Member  
( Associate Professor Woraphat Arthayukti , D.Ing.)

*Kr. Sukanyajtee*  
.....Member  
( Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee , Ph.D.)

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

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว



วิลาวัลย์ แก้วนิมชัยศรี : การแยกนาฟทีนและพาราฟินที่มีจำนวนคาร์บอน 6 อะตอมในเฟสเหลวจากกันโดยวิธีการดูดซับ (LIQUID PHASE ADSORPTION SEPARATION OF A C6 NAPHTHENE AND PARAFFIN BINARY MIXTURE) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.วรพันธ์ อรรถยุกติ , 106 หน้า ISBN 974-577-301-8

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงความเป็นไปได้ของการแยกสารผสม นาฟทีนและพาราฟินจำนวน 2 ชนิดออกจากกันโดยวิธีการดูดซับด้วยคอลัมน์บรรจุด้วยผงถ่าน สารทั้ง 2 ชนิดเป็นสารที่มีจำนวนคาร์บอน 6 อะตอม ได้แก่ เอกเซนและไซโคลเอกเซน โดยการหากราฟสมดุลการดูดซับของ ของเหลวผสมระหว่าง เอกเซนและไซโคลเอกเซน ตลอดจนหากราฟของความเข้มข้นกับเวลาเมื่อนำของเหลวผสมนี้มาผ่านคอลัมน์ และนำผลการทดลองที่ได้มาเปรียบเทียบกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

ผลการทดลองพบว่า ผงถ่านสามารถดูดซับเอกเซนได้ดีกว่าไซโคลเอกเซนจึงมีความเป็นไปได้ที่แยกไซโคลเอกเซนออกจากเอกเซน และเมื่อนำสัมประสิทธิ์การแพร่และสัมประสิทธิ์ความต้านทานที่ได้จากการทดลองมาใช้กับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ปรากฏว่าผลจากการทดลองและการคำนวณสอดคล้องกันเป็นอย่างดี

ภาควิชา ..... วิศวกรรมเคมี  
สาขาวิชา ..... วิศวกรรมเคมี  
ปีการศึกษา ..... 2532

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว



WILAWAN KEAWNIYOMCHAI SRI : LIQUID PHASE ADSORPTION SEPARATION OF  
A C<sub>6</sub> NAPHTHENE AND PARAFFIN BINARY MIXTURE . THESIS ADVISOR : ASSO.  
PROF. WORAPHAT ARTHAYUKTI, D.Eng. 106 PP. ISBN 974-577-301-8

This study involves the determination of adsorption isotherms for a naphthene and paraffin binary mixture , n-hexane and cyclohexane, and a set of breakthrough curves in a fixed-bed column packed with coconut shell based granular activated carbon at 15 C.

The results show that the activated carbon preferentially adsorbs n-hexane and the adsorption isotherm follows a Freundlich type equation. Calculations of breakthrough curves from a mathematical analysis based on a surface diffusion phenomenon were made and show good agreement between theoretical and experimental data.

ภาควิชา .....วิศวกรรมเคมี.....  
สาขาวิชา .....วิศวกรรมเคมี.....  
ปีการศึกษา .....2532.....

ลายมือชื่อนิติกร ..... *Seif Hoo* .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... *Woraphat* .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....



#### ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to sincerely thank and express her gratitude to her advisor, Associate Professor Dr. Woraphat Arthayukti for his supervision, guidance and encouragement during this project. She would also like to thank UDP Chemical Co., Ltd., for supplying at no cost the coconut shell based activated carbon used in this study.

Furthermore, she wishes to convey her most sincere gratitude to her parents, brothers, sisters and Lt. Cdr. Kaneepol Songjareon for their moral support.

Finally, she wishes to thank her friends for their spiritual support.

## CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT.....	IV
ENGLISH ABSTRACT.....	V
ACKNOWLEDGEMENT.....	VI
LIST OF TABLES.....	IX
LIST OF FIGURES.....	XI
CHAPTER	
1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Previous studies of naphthene-paraffin binary mixture adsorption.....	2
1.2 The objectives of this study.....	6
1.3 The scope of this study.....	6
2 CONCEPTS OF LIQUID ADSORPTION.....	8
2.1 Adsorbents.....	8
2.2 Adsorption isotherms.....	12
2.3 Adsorption kinetics of a single solute.....	19
3 EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Apparatus and procedures.....	27
3.2 Materials and chemicals.....	31
4 RESULTS AND DISCUSSIONS OF RESULTS.....	33
4.1 The adsorption isotherms.....	33
4.2 The adsorption constants.....	36
4.4 Discussions.....	47
5 CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	51

	Page
5.1 Conclusions.....	51
5.2 Recommendations.....	51
REFERENCES.....	53
NOTATIONS.....	56
APPENDICES.....	59
A BREAKTHROUGH CURVES DATA.....	60
B ISOTHERM DATA .....	68
C DERIVATION OF THE MATHEMATICALS EXPRESSIONS USED TO PREDICT THE BREAKTHROUGH CURVES.....	70
D DETERMINATION OF SURFACE DIFFUSION COEFFICIENT.....	76
E SAMPLE CALCULATION OF THE BREAKTHROUGH CURVE.....	79
F DETERMINATION OF PARTICLE SIZES.....	86
G EXAMPLE OF CHROMATOGRAPHIC PEAKS.....	88
H SELECTION ADSORPTION OF HYDROCARBONS IN BINARY MIXTURES.....	89
I DETERMINATION OF PORE VOLUME AND VOID FRACTION OF ACTIVATED CARBON.....	92





## LIST OF TABLES

Table		Page
I	Relative adsorbability as a function of structure....	5
II	Charateristics of activated carbon from various raw materials.....	10
III	Properties of coconut shell based activated carbons..	31
IV	Chemical properties of n-hexane and cyclohexane.....	32
V	Calculated axial dispersion coefficients.....	38
VI	The calculated external mass transfer coefficients ( $k_f$ ), surface diffusion coefficients from experimental system ( $D_s$ ), and the calculated overall mass transfer coefficient ( $K_c$ ).....	39
VII	The external mass transfer coefficient obtained through optimization of the breakthrough curves.....	40
VIII	Computation of equilibrium diagram.....	48
A1	The output concentration of n-hexane passing through the packed column at 15 C(U 1.59 cm/min, $C_0$ 150.27 mg/ml, bed length 46.00 cm).....	60
A2	The output concentration of n-hexane passing through the packed column at 15 C(U 1.53 cm/min, $C_0$ 238.32 mg/ml, bed length 44.50 cm).....	61
A3	The output concentration of n-hexane passing through the packed column at 15 C(U 2.90 cm/min, $C_0$ 332.98 mg/ml, bed length 46.50 cm).....	63
A4	The output concentration of n-hexane passing through the packed column at 15 C(U 2.94 cm/min, $C_0$ 157.35 mg/ml,	

Table	Page
bed length 45.50 cm).....	64
A5 The output concentration of n-hexane passing through the packed column at 15 C(U 3.70 cm/min,Co 140.34 mg/ml, bed length 47.00 cm).....	65
A6 The output concentration of n-hexane passing through the packed column at 15 C(U 2.40 cm/min,Co 139.21 mg/ml, bed length 48.00 cm).....	66
B1 Experimental data at equilibrium.....	68
D1 Concentration (C),dimensionless concentration (E), and dimensionless time (O) , as a function of time based on batch experiments.....	76
E1 Parameters for prediction of breakthrough curve.....	82
E2 Predicted breakthrough curve data .....	84
H1 Selective adsorption in paraffin-naphthene systems...	89
H2 Selective adsorption in paraffin-paraffin systems....	90
H3 Selective adsorption in naphthene-naphthene systems..	91
I1 Experimental data of pore volume ( $V_p$ ) and void fraction ( $\epsilon$ ).....	93



## LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	Adsorption column where A is preferentially adsorbed	2
1.2	Adsorption isotherms as neglecting volume in the liquid mixture as a result of solute adsorption, a) S-type isotherm, b) U-type isotherm.....	4
2.1	The pore structure of adsorbents.....	10
2.2	Pore size distribution of activated carbon using butane.....	11
2.3	Generalized adsorption correlation for Pittsburgh Chemical Co.BPL carbon ( $1040 \text{ m}^2/\text{g}$ ).....	12
2.4	Adsorption isotherms expressed in terms of surface excesses, $n_t^m$ .....	16
2.5	Typical adsorption isotherm expressed in terms of total amount in adsorbed phase.....	17
2.6	The adsorption isotherms as difference expressions...	18
2.7	Component balance in liquid phase in column and in particle.....	21
2.8	The concentration profiles in the liquid phase of the adsorption column.....	23
2.9	The breakthrough curves.....	24
3.1	Experimental methods for measuring the adsorption rates in liquid systems.....	26
3.2	The adsorption column.....	29
4.1	The excess of n-hexane in a mixture of n-hexane and cyclohexane on activated carbon at 15 C.....	33

Figure		Page
4.2	Plot $\ln(q)$ vs. $\ln(C)$ of n-hexane in mixture of n-hexane and cyclohexane on activated carbon.....	35
4.3	The adsorption isotherm of n-hexane in mixture of n-hexane and cyclohexane on activated carbon at 15 C.	35
4.4	The adsorption isotherm of cyclohexane in mixture of n-hexane and cyclohexane on activated carbon at 15 C.	36
4.5	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 150.27 mg/ml and $U_0$ 1.59 cm/min.....	41
4.6	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 238.32 mg/ml and $U_0$ 1.53 cm/min.....	41
4.7	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 332.98 mg/ml and $U_0$ 2.90 cm/min.....	42
4.8	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 157.35 mg/ml and $U_0$ 2.94 cm/min.....	42
4.9	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 140.34 mg/ml and $U_0$ 3.70 cm/min.....	43
4.10	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 139.21 mg/ml and $U_0$ 2.40 cm/min.....	43
4.11	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 150.27 mg/ml and $U_0$ 1.59 cm/min.....	44
4.12	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 238.32 mg/ml and $U_0$ 1.53 cm/min.....	44
4.13	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 332.98 mg/ml and $U_0$ 2.90 cm/min.....	45
4.14	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 157.35 mg/ml and $U_0$ 2.94 cm/min.....	45
4.15	Breakthrough curve of n-hexane ; $C_0$ 140.34 mg/ml and	

Figure		Page
	Uo 3.70 cm/min.....	46
4.16	Breakthrough curve of n-hexane ; Co 139.21 mg/ml and Uo 2.40 cm/min.....	46
4.17	Equilibrium diagram for adsorption of a n-hexane- cyclohexane mixture on coconut shell based activated carbon.....	47
4.18	The effect of axial dispersion coefficient in the prediction of breakthrough curves.....	50
C.1	Mass balance in column.....	70
C.2	Mass balance in particle.....	71
D.1	E vs. dimensionless time for Freundlich isotherms....	77
D.2	O as a function of time obtained from experimental E values.....	78
F.1	Ferret's diameter , the longest dimension along the line parallel to the base of the view.....	86
F2	Size distribution of particles with an average size of 0.11 cm.....	87
G1	The chromatographic peaks of a binary mixture containing n-hexane and cyclohexane.....	88