

**SEPARATION OF HYDROPHOBIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS  
FROM COACERVATE PHASE OF BRANCHED SECONDARY ALCOHOL  
ETHOXYLATES SURFACTANT USING CO-CURRENT VACUUM  
STRIPPING**



Pornchai Suriya-amrit

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,  
and Case Western Reserve University

2012

551753

**Thesis Title:** Separation of Hydrophobic Volatile Organic Compounds from Coacervate Phase of Branched Secondary Alcohol Ethoxylates Surfactant Using Co-Current Vacuum Stripping

**By:** Mr. Pornchai Suriya-amrit

**Program:** Petrochemical Technology

**Thesis Advisor:** Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan  
Prof. John F. Scamehorn  
Dr. Suratsawadee Kungsanant

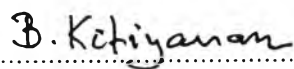
---

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

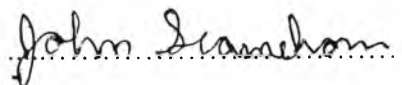


..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**



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



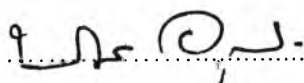
.....  
(Prof. John F. Scamehorn)



.....  
(Dr. Suratsawadee Kungsanant)



.....  
(Prof. Sumaeth Chavadej)



.....  
(Asst. Prof. Bovornlak Oonkhanond)

**ABSTRACT**

5371018063: Petrochemical Technology  
Pornchai Suriya-amrit: Separation of Volatile Organic Compounds  
from Coacervate Phase of Branched Secondary Alcohol  
Ethoxylates Surfactant Using Co-current Vacuum Stripping  
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, Dr.  
Suratsawadee Kungsanant, and Prof. John. F. Scamehorn 50 pp.  
Keywords: Coacervate/Co-current operation/Vacuum stripping/Apparent  
Henry's law constant

This work was to study the performance of the co-current vacuum stripping using a packed column for Hydrophobic Volatile Organic Compounds (HVOCs) removal from contaminated surfactant solution. The studied surfactant was the branched secondary alcohol ethoxylates (AEs). Two series of HVOCs, which are the aromatic, and the chlorinated HVOCs were selected as contaminants. The hydrophobicity of HVOCs was indicated by the octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ). The volatility and solubility of HVOCs in the surfactant system were determined in terms of an apparent Henry's law constant and a solubilization constant, respectively. The results show that, as  $K_{ow}$  increase,  $K_s$  also increase whereas  $H_{app}$  of the HVOCs are significantly decreased. Furthermore, The tendency of the HVOCs to solubilize in surfactant micelles had a significant effect on the efficiency of the vacuum stripping column. Moreover, HVOCs removal efficiency was assessed in terms of percentage of HVOCs removed and the overall liquid phase mass transfer coefficient ( $K_{xa}$ ). More than 89.8% for all HVOCs is removed form surfactant solution with in a single stage operation. In conclusion, for both aromatic and chlorinated hydrocarbon series; as  $K_{ow}$  increase, the percentage of HVOCs removal and  $K_{xa}$  decrease due to the effect of hydrophobicity of solute.

## บทคัดย่อ

พรชัย สุริยาอมฤตธิ์: การแยกสารระเหยง่ายออกจากสารลดแรงตึงผิวประเภท แอลกอฮอล์โทกซิลเลตซึ่งมีโครงสร้างเป็นโซ่กิ่ง ที่อยู่ในวัฏภาคโคแอคเซอร์เวทโดยใช้หอ สูญญากาศแบบการไหลทิศทางเดียวของไอและของเหลว (Separation of Volatile Organic Compounds from Coacervate Phase of Branched Secondary Alcohol Ethoxylates Surfactant Using Co-Current Vacuum Stripping) อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. บุญวิฑูร์ย์ กิตยานันท์ อ.ดร.สุรัสวดี กังสนัน และศ.ดร.จอห์น เอฟ สแกมเมอร์น 50 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาประสิทธิภาพของหอบรรจุภายใต้สูญญากาศที่มีการไหลในทิศทาง เดียวกันของไอและของเหลวในการแยกสารระเหยอินทรีย์ออกจากสารลดแรงตึงผิว ซึ่งสารลดแรง ตึงผิวที่ใช้เป็นชนิดแอลกอฮอล์โทกซิลเลตที่มีโครงสร้างเป็น โซ่กิ่ง ส่วนสารอินทรีย์ที่ใช้ นั้นแบ่ง ออกเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่มีวงเบนซีน ได้แก่ เบนซีน โทลูอิน เอททิลเบนซีน และสารกลุ่มคลอรีน ได้แก่ ไคคลอโลเอททิลีน ไตรคลอโลเอททิลีน เตตระคลอโลเอททิลีน ซึ่งความสามารถในการ ละเหยออกและค่าการละลายของสารอินทรีย์เหล่านี้ถูกอธิบายด้วยค่าคงที่ของการละลายและ ค่าคงที่เฮนรี พบว่าสารอินทรีย์ระเหยง่ายที่มีค่าคงที่สมดุลสูง จะมีค่าคงที่ของการละลายสูง ซึ่งทำ ให้ค่าคงที่ของเฮนรีลดลงอย่างมาก ในส่วนของประสิทธิภาพในการแยกสารอินทรีย์ออกจากสาร ลดแรงตึงผิวโดยใช้หอบรรจุภายใต้สูญญากาศนั้นจะรายงานในรูปของค่าร้อยละการแยกและค่าสัม ประสิทธิภาพในการถ่ายโอนมวล พบว่าหอบรรจุดำเนินการภายใต้สูญญากาศที่มีการไหลในทิศทาง เดียวกันของไอและของเหลวสามารถแยกสารอินทรีย์ระเหยง่ายได้มากกว่าร้อยละ 89.8 ซึ่งสามารถ สรุปได้ว่าสารที่มีค่าคงที่สมดุลสูงนั้นจะมีร้อยละการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย และค่าสัมประ สิทธิการถ่ายโอนมวลต่ำ เนื่องจากสารระเหยอินทรีย์ชอบที่จะละลายในสารลดแรงตึงผิวมากกว่า

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this chance to sincerely thank my advisor, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, for his helpful suggestions, discussions, supervision from the very early stage of this research. He also provided me unflinching encouragement, patience and support in various ways throughout my graduate thesis.

I would also like to thank my co-advisor, Dr. Suratsawadee Kungsanant, for his advice, guidance, and his willingness to share his bright thoughts with me, which was very helpful for shaping up my ideas and research.

I would like to thank Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Bovornlak Oonkhanond for kindly serving on my thesis committee. Their suggestions are certainly important and helpful for completion of this thesis.

I am grateful acknowledge the Petroleum and Petrochemical College; the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Chulalongkorn University, Thailand; and the Thailand Research Fund (Grant number: MRG5480070); the department of chemical engineering, Prince of Songkla University; and the Office of the Higher Education Commission for research financial support.

I would like to thank the entire faculty and staff at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their kind assistance and cooperation.

Finally, I would like to express my sincere gratitude to thank my whole family for showing me the joy of intellectual pursuit ever since I was a child, for standing by me and for understanding every single part of my mind.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
2.1 Use of Surfactants in HVOCs Removal	3
2.2 Cloud Point Extraction (CPE)	3
2.3 Surfactant Regeneration Process	5
2.3.1 Air Stripping	5
2.3.2 Steam Stripping	5
2.3.3 Spraying	6
2.3.4 Vacuum Stripping	6
2.4 Hydrophobicity of Solutes	9
2.5 Vapor-Liquid Equilibrium of Solute in Aqueous Surfactant System	9
2.5.1 Micelle Formation	9
2.5.2 Solubilization	10
2.5.3 Vapor-Liquid Partitioning of the HVOCs	11
2.5.4 The Vapor-Liquid Equilibrium Partition Coefficient, $K_i$	11

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.6 Flash Calculation	12
2.7 Mass Transfer Calculation	14
<b>III EXPERIMENTAL</b>	16
3.1 Materials	16
3.2 Apparatus	16
3.2.1 Batch Operation	16
3.2.2 Continuous Operation	16
3.3 Methodology	17
3.3.1 Analytical Techniques	17
3.3.2 Vapor-Liquid Equilibrium	18
3.3.3 Continuous Operation	19
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	20
4.1 Properties of Studied Surfactant	20
4.1.1 Cloud Point Temperature	21
4.1.2 Concentration of Surfactant in Coacervate Phase	22
4.2 Vapor-Liquid Equilibrium	23
4.2.1 The Partition Behavior of the HVOCs in Aqueous and Coacervate Phase Solution	24
4.2.2 Determination the Solubilization Constant, $K_s$	24
4.2.3 Determination of the Apparent Henry's Law Constan ( $H_{app}$ ) of HVOCs in Coacervate Phase Solution	27
4.3 Continuous Operation	30
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	37

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>REFERENCES</b>	38
<b>APPENDICES</b>	41
<b>Appendix A</b> Chemical Properties	41
<b>Appendix B</b> Sample of Calculation	43
<b>CIRRICULUM VITAE</b>	50



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
4.1	Properties of Tergitol TMN-6 compared with Tergitol 15-S-7 and Triton X-114 nonionic surfactant	22
4.2	Concentration of surfactant in dilute and coacervate phase at 40°C	22
4.3	Molecular structures and the Henry's law constants (H) of the selected aromatic solutes	23
4.4	Solubilization constant ( $K_s$ ), and apparent Henry's law constant of all studied HVOCs in branched nonionic surfactant and linear nonionic surfactant	28
4.5	Overall liquid phase mass transfer coefficient ( $K_{La}$ ), and % HVOCs removal of all studied HVOCs in branched nonionic surfactant and linear nonionic surfactant	36

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Schematic of the vacuum stripping unit	17
3.2 Liquid Distributor	20
4.1 Correlation between octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) and solubilization constant ( $K_s$ ) of benzene (BEN), toluene (TOL), and ethyl benzene (ETB) in Tergitol TMN-6 solution (450 mM Tergitol TMN-6, 40°C) at equilibrium condition	26
4.2 Correlation between octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) and solubilization constant ( $K_s$ ) of dichloroethylene (DCE), trichloroethylene (TCE), and perchloroethylene (PCE) in Tergitol TMN-6 solution (450 mM Tergitol TMN-6, 40°C) at equilibrium condition	26
4.3 Correlation between octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) and solubilization constant ( $K_s$ ) of the studied HVOCs in Tergitol TMN-6 solution (450 mM Tergitol TMN-6, 40°C) at equilibrium condition	27
4.4 Correlation between octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) and apparent Henry's law constant ( $H_{app}$ ) of benzene (BEN), toluene (TOL), and ethyl benzene (ETB) in Tergitol TMN-6 solution (450 mM Tergitol TMN-6, 40°C) at equilibrium condition	29
4.5 Correlation between octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) and apparent Henry's law constant ( $H_{app}$ ) of dichloroethylene (DCE), trichloroethylene (TCE), and perchloroethylene (PCE) in Tergitol TMN-6 solution (450 mM Tergitol TMN-6, 40°C) at equilibrium condition	30

FIGURE	PAGE
4.6 Correlation between octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) and apparent Henry's law constant ( $H_{app}$ ) of studied HVOCs in Tergitol TMN-6 solution (450 mM Tergitol TMN-6, 40°C) at equilibrium condition	30
4.7 Correlation between HVOCs removal (%) and octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) of benzene (BEN), toluene (TOL), and ethyl benzene (ETB) in Tergitol TMN-6 solution (2000 ppm HVOCs in 450 mM Tergitol TMN-6, 40°C)	32
4.8 Correlation between HVOCs removal (%) and octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) of dichloroethylene (DCE), trichloroethylene (TCE), and perchloroethylene (PCE) in Tergitol TMN-6 solution (2000 ppm HVOCs in 450 mM Tergitol TMN-6, 40°C)	32
4.9 Correlation between HVOCs removal (%) and octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) of studied HVOCs in Tergitol TMN-6 solution (2000 ppm HVOCs in 450 mM Tergitol TMN-6, 40°C)	33
4.10 Correlation between the overall liquid phase volumetric mass transfer coefficient, $K_{xa}$ (mol/cm <sup>3</sup> min) and partition coefficient ( $K_{ow}$ ) of benzene (BEN), toluene (TOL), and ethyl benzene (ETB) in Tergitol TMN-6 solution (2000 ppm HVOCs in 450 mM Tergitol TMN-6, 40°C)	34
4.11 Correlation between the overall liquid phase volumetric mass transfer coefficient, $K_{xa}$ (mol/cm <sup>3</sup> min) and partition coefficient ( $K_{ow}$ ) of dichloroethylene (DCE), trichloroethylene (TCE), and perchloroethylene (PCE) in Tergitol TMN-6 solution (2000 ppm HVOCs in 450 mM Tergitol TMN-6, 40°C)	34
4.12 Correlation between the overall liquid phase volumetric mass transfer coefficient, $K_{xa}$ (mol/cm <sup>3</sup> min) and partition coefficient ( $K_{ow}$ ) of studied HVOCs in Tergitol TMN-6 solution (2000 ppm HVOCs in 450 mM Tergitol TMN-6, 40°C)	35