ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม ซิลิกาไลต์-1 โดยการดำเนินงานแบบสับเปลี่ยนการป้อนแบบ 3 เฟส ในเครื่องปฏิกรณ์แพคเบดชนิดไหลขนานลงล่าง

นางสาวพิมพ์พร ไชยจรัส

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5052-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDROXYLATION OF BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE OVER TITANIUM SILICALITE-1 CATALYST IN A PERIODICALLY OPERATED THREE PHASE, CO-CURRENT DOWNFLOW PACKED BED REACTOR

Miss Pimporn Chaicharus

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2003

ISBN 974-17-5052-8

Thesis Title	HYDROXYLATION OF BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE OVER TITANIUM SILICALITE-1 CATALYST IN A PERIODICALLY OPERATED THREE PHASE, CO-CURRENT DOWNFLOW PACKED BED REACTOR
By	Miss Pimporn Chaicharus
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

..... Member
(Joongjai Panpranot, Ph.D.)

..... Member
(Artiwan Chotipruk, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์พร ไชยจรัส: ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม ซิลิกาไลต์-1 โดยการดำเนินงานแบบสับเปลี่ยนการป้อนแบบ 3 เฟส ในเครื่องปฏิกรณ์แพคเบดชนิดไหลขนานลงล่าง (HYDROXYLATION OF BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE OVER TITANIUM SILICALITE-1 CATALYST IN A PERIODICALLY OPERATED THREE PHASE, CO-CURRENT DOWNFLOW PACKED BED REACTOR) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ธราธร มงคลศรี, 74 หน้า. ISBN 974-17-5052-8

ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ฟีนอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม ซิลิกาไลต์-1 ได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ปฏิกิริยานี้ได้มีการศึกษารูปแบบการสัมผัสกันของสารตั้งต้นที่แตกต่างกันไปในหลายแนวทาง และแนวทางการสัมผัสกันของสารในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเกิดปัญหาทางด้านการผสมกันของสารตั้งต้น ส่งผลถึงความยุ่งยากในการถ่ายโอนมวลสารจากเฟสของเหลวไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้จึงได้มีการศึกษาถึงแนวทางใหม่ในการดำเนินการ โดยจะมีการป้อนสารตั้งต้นแบบสับเปลี่ยน ข้อมูลที่ได้จากระบบการดำเนินการแบบสับเปลี่ยนการป้อน จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับระบบการดำเนินการแบบไหลร่วมที่สภาวะของอัตราการไหลของก๊าซและของเหลวเหมือนกัน สำหรับระบบการดำเนิน การแบบสับเปลี่ยนการป้อน ผลของตัวแปรต่างๆ เช่น ระยะเวลาการสับเปลี่ยนสารตั้งต้น ความเข้มข้นของเบนซีน และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ จะนำมาวิเคราะห์ถึงความสัมพันธ์ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของเบนซีน ผลจากการทดลองปรากฏว่าระบบการดำเนินการแบบสับเปลี่ยนการป้อนให้ค่าการเปลี่ยนของเบนซีนที่สูงกว่าระบบการดำเนินการแบบไหลร่วม และการเพิ่มระยะเวลาการสับเปลี่ยนสารตั้งต้นส่งผลถึงค่าการเปลี่ยนของเบนซีนที่สูงขึ้น เนื่องด้วยระยะเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามีค่ามากขึ้น และในกรณีที่ความเข้มข้นของเบนซีนมีค่ามากขึ้นก็ส่งผลในทางที่ทำให้ค่าการเปลี่ยนของเบนซีนมีค่ามากขึ้นเนื่องจากปริมาณเบนซีนที่เพิ่มขึ้นในช่วงระยะเวลาที่เท่ากัน และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ที่มากขึ้น หรือเบดที่ลึกมากขึ้น จะทำให้เกิดของเหลวตกค้างอยู่ภายในเบดมากกว่ากรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อยกว่า อันส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ออกมาพร้อมกับของ เหลวนั้นมีค่าต่ำลง

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....พิมพ์พร ไชยจรัส.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2546.....

##4570448621: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: TITANIUM SILICALITE-1/ BENZENE/ PHENOL/ PERIODIC OPERATION

PIMPORN CHAICHARUS: HYDROXYLATION OF BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE OVER TITANIUM SILICALITE-1 CATALYST IN A PERIODICALLY OPERATED THREE PHASE, CO-CURRENT DOWNFLOW PACKED BED REACTOR. THESIS ADVISOR: ASSOC.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D. 74 pp. ISBN: 974-17-5052-8

The hydroxylation of benzene by hydrogen peroxide to phenol over the titanium silicalite-1 (TS-1) catalyst is well known. It presents several contacting alternatives in this reaction. These previous contacting methods pose mixing problems of the benzene-rich and hydrogen peroxide-rich phases and will be complicated by mass transfer from the liquid phase to the solid surface. The contacting alternative explored in this investigation employed periodic operation in a packed bed reactor. The periodic operation data were compared with steady co-current operation data on a gas and liquid flow rate basis. The effect of key parameters such as total cycle period, concentration of benzene, and weight of catalyst were investigated experimentally to demonstrate the cause-effect relationships in periodic operation. The comparison showed that benzene conversions under periodic operation were higher than those under comparable co-current operation. Cycle period, concentration of benzene, and weight of catalyst can influence the reactor throughput. The higher cycle period was found to enhance benzene conversion because of the longer contact time of the reaction. The higher concentration of benzene was found to enhance benzene conversion due to the higher amount of benzene at the same period time. The liquid pockets which was trapped in the bed increased when increasing the catalyst weight or the bed depth. This caused in lower reactor throughput.

Department……Chemical Engineering… Student's signature……

Field of study…Chemical Engineering… Advisor's signature……

Academic year…..2003……

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude and appreciation to her advisor, Associate Professor Tharathon Mongkhonsi for his invaluable guidance, providing value suggestions and his kind supervision throughout this study. Special thanks to Professor Peter Lewis Silveston who initialed the idea and his invaluable guidance of this research. In addition, she is also grateful to Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, as the chairman, Dr. Joongjai Panpranot and Dr. Artiwan Chotipruk, who have been member of thesis committee.

Many thanks for kind suggestions and useful help to Miss Nalinpan Charoenruay, Mr. Surakit Punjasamud, Miss Sujaree Kaewgun, Miss Kanda Pattamakomsan, Miss Chitlada Sakdamnuson, Miss Tananya Vongthavorn, Mr. Natthaya Kiattisirikul, Mr. Jitkarun Phongpatthanapanich, Mr. Somyod Sombatchaisak and many friends in the petrochemical laboratory who always provide the encouragement and co-operate along the thesis study.

Finally, she would like to dedicate the achievement of this work to her parents, who have always been the source of her support and encouragement.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

page

ABSTRACT (IN THAI)..... iv

ABSTRACT (IN ENGLISH)..... v

ACKNOWLEDGMENTS..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF TABLES..... x

LIST OF FIGURES..... xi

NOMENCLATURE..... xiii

CHAPTER

I INTRODUCTION..... 1

II LITERATER REVIEWS..... 5

2.1 Literature reviews..... 5

2.1.1 The TS-1 catalyst and the hydroxylation of benzene by H_2O_2 over the TS-1..... 5

2.1.2 The periodic operation in various reactions..... 8

2.2 Comment on previous works..... 16

III THEORY..... 17

3.1 Hydroxylation of benzene..... 17

3.2 Molecular sieve and zeolite..... 17

3.2.1 Composition of molecular sieves..... 18

3.2.2 Composition and structure of zeolites..... 18

3.2.3 Pore structure of molecular sieves..... 19

3.2.4 Acidity..... 19

3.2.5 Thermal stability..... 20

3.2.6 Shape selectivity..... 21

3.3 Titanium silicalite..... 23

3.4 Three-phase Catalytic Reactions..... 25

3.5 Periodic operation of catalytic reactors..... 27

IV EXPERIMENTS..... 29

4.1 Catalyst preparation..... 29

CONTENTS (CONT.)

page

4.1.1 Chemicals..... 29

4.1.2 Preparation Procedures..... 29

4.1.2.1 Preparation of Gel Precipitation and Decantation Solution..... 31

4.1.2.2 Crystallization..... 32

4.1.2.3 Calcination..... 32

4.2 Catalyst characterization..... 33

4.2.1 Determination of composition content of catalysts..... 33

4.2.2 X-ray diffraction (XRD)..... 33

4.2.3 BET surface area measurement..... 33

4.2.3.1 Apparatus..... 33

4.2.3.2 Procedure..... 35

4.2.4 Scanning electron microscopy (SEM)..... 35

4.2.5 Fourier transform Infrared (FT-IR)..... 36

4.3 Reaction study in hydroxylation of benzene..... 36

4.3.1 Chemicals..... 36

4.3.2 Apparatus..... 36

4.3.2.1 Reactor..... 36

4.3.2.2 Automatic temperature controller..... 37

4.3.3.3 Electrical heating tape..... 37

4.3.3.4 Gas controlling system..... 37

4.3.3.5 Gas chromatography..... 37

4.3.3 Reaction procedure..... 37

V RESULTS AND DISCUSSION 41

5.1 Catalyst characterization..... 41

5.1.1 Determination of composition content and BET surface area of the catalyst..... 41

5.1.2 X-ray diffraction (XRD)..... 41

5.1.3 Fourier transform Infrared (FT-IR)..... 43

CONTENTS (CONT.)

page

5.1.4 Scanning electron microscopy (SEM)..... 44

5.2 Catalytic reaction..... 45

5.2.1 Performance comparison for co-current operation and periodic operation..... 45

5.2.2 The effect of cycle period on periodic operation performance..... 47

5.2.3 The effect of concentration of benzene on periodic operation performance..... 49

5.2.4 The effect of weights of catalyst on periodic operation performance..... 51

VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 53

6.1 Conclusions..... 53

6.2 Recommendations..... 54

REFERENCES..... 55

APPENDICES..... 60

APPENDIX A: CALCULATION FOR CATALYST PREPARATION..... 61

APPENDIX B: CALCULATION OF SPECIFIC SURFACE AREA..... 62

APPENDIX C: CALIBRATION CURVES..... 65

APPENDIX D: CALCULATION OF BENZENE CONVERSION..... 67

APPENDIX E: DATA OF EXPERIMENTS..... 68

APPENDIX F: MATERIAL SAFETY DATA SHEETS OF BENZENE AND HYDROGEN PEROXIDE..... 71

VITA..... 74

LIST OF TABLES

Figure **page**

2.1 A list of reactions studied under periodic operation from 1968-1992..... 9
3.1 Composition and limiting pore diameters for common zeolites..... 19
4.1 The chemicals used in the catalyst preparation..... 29
4.2 Reagents used for the preparation of TS-1 : Si/Ti = 52..... 31
4.3 Operating conditions of gas chromatograph..... 34
4.4 The chemicals used for the reaction study..... 36
4.5 Operating conditions for gas chromatograph..... 38
5.1 The mole ratio of Si/Ti and BET surface area..... 41
E1 Data of Figure 5.4..... 68
E2 Data of Figure 5.5..... 68
E3 Data of Figure 5.6..... 69
E4 Data of Figure 5.7..... 69
E5 Data of Figure 5.8..... 70
E6 Data of Figure 5.9..... 70

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure **page**

3.1 Formation of three common zeolites from primary SiO_4 and AlO_4 tetrahedral units through a combination of secondary ring units, and ultimately different mixes tertiary polyhedra; note,however, that all three use the same structural polyhedron (cuco-octahedron) in the final construction..... 20

3.2 Diagram depicting the three type of selectivity 22

3.3 Mass transfer of hydrogen in gas/liquid/solid catalyst system; transport of H_2 limiting; $p = H_2$ pressure; $C = H_2$ concentration, C_i at interface, C_l in bulk liquid, C_s at catalyst surface..... 27

3.4 Comparison of steady state (left side) and periodic (right side) operation showing definition of the cycling variables: cycle period (frequency), τ, cycle split (duty fraction), s; amplitudes, A_1, A_2..... 28

4.1 The preparation procedure of TS-1 by rapid crystallization method..... 30

4.2 Schematic diagram of the single point BET specific surface area measurement..... 34

4.3 Schematic diagram of the reaction apparatus for the hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide..... 40

5.1 XRD spectra of the TS-1 zeolite..... 42

5.2 The IR spectra patterns of TS-1 catalysts..... 43

5.3 SEM micrographs of catalyst granule at the external surface at 1400x magnification..... 44

5.4 Comparison between co-current operation and periodic operation: (□, —) co-current operation; (▲,— — —) periodic operation with τ = 25 min and s = 0.8. Result under both operation were plotted at concentration of benzene = 2.38 mol/m^3, 1 g of the catalyst..... 46

5.5 Effect of cycle period on conversion of benzene under periodic operation: (■, ——) τ = 15 min and s = 0.67; (Δ,— — —) τ = 20 min and s = 0.75; (●,- - -) τ = 25 min and s = 0.80. Results were plotted at concentration of benzene = 2.22 mol/m^3, 1 g of the catalyst..... 47

LIST OF FIGURES (CONT.)

Figure **page**

5.6 Effect of cycle period on conversion of benzene under periodic operation at concentration of benzene = 2.22 mol/m^3, 1 g of the catalyst. Results were determined as the overall conversion of benzene during the reaction time (300min)..... 48

5.7 Effect of concentration of benzene on conversion of benzene under periodic operation: (■, ——) C_{C6H6} = 1.94 mol/m^3; (Δ,— — —) C_{C6H6} = 2.07 mol/m^3; (●,- - -) C_{C6H6} = 2.38 mol/m^3. Results were plotted at τ = 25 min, s = 0.80 and 1 g of the catalyst..... 49

5.8 Effect of concentration of benzene on conversion of benzene under periodic operation at τ = 25 min, s = 0.80 and 1 g of the catalyst. Results were determined as the overall conversion of benzene during the reaction time (300 min)..... 50

5.9 Effect of weight of catalyst on conversion of benzene under periodic operation: (▲,— — —) 1 g of catalyst; (□,——) 2 g of catalyst. Results were plotted at τ = 25 min, s = 0.80 and concentration of benzene = 2.38 mol/m^3..... 52

C.1 The calibration curve of benzene..... 65

C.2 The calibration curve of phenol..... 66

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOMENCLATURE

s	Cycle split, duty fraction	[-]
A_i	Amplitude of i	[various units]

Greeks letters

τ	Cycle or forcing period	[min]

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย