การออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนด้วยกระบวนการฟลูอิไดซ์เฟนตันที่มีคลอไรด์อิออน

นายสมบูรณ์ ชินทิตนันท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550

OXIDATION OF NITROBENZENE BY FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS IN THE PRESENCE OF CHLORIDE IONS

Mr. Somboon Chintitanun

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Environmental Engineering
Department of Environmental Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2007

Thesis Title	OXIDATION OF NITROBENZENE BY FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS IN THE PRESENCE OF CHLORIDE IONS
By	Mr. Somboon Chintitanun
Filed of study	Environmental Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Chavalit Ratanatamskul, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Ming-Chun Lu, 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
(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong, Dr.Ing.)

THESIS COMMITTEE

.... Chairman
(Associate Professor Petchporn Chawakitchareon, Ph.D.)

.... Thesis Advisor
(Assistant Professor Chavalit Ratanatamskul, Ph.D.)

.... Thesis Co-advisor
(Professor Ming-Chun Lu, Ph.D.)

.... Member
(Associate Professor Orathai Chavalparit, Ph.D.)

.... Member
(Patiparn Punyapalakul, Ph.D.)

สมบูรณ์ ชินทิตนันท์ : การออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนด้วยกระบวนการฟลูอิไดซ์เฟนตันที่มีคลอไรด์อิออน (OXIDATION OF NITROBENZENE BY FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS IN THE PRESENCE OF CHLORIDE IONS) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ชวลิต รัตนธรรมสกุล, อ. ที่ปรึกษาร่วม : PROF. MING-CHUN LU, PH.D., 124 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนด้วยกระบวนการฟลูอิไดซ์เฟนตันที่มีคลอไรด์อิออนโดยการศึกษาผลกระทบที่เกี่ยวข้องในกระบวนการเฟนตันนี้ได้ใช้ค่าของ พีเอช เฟอรัสอิออน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และความเข้มข้นของคลอไรด์อิออน จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอะลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งใช้เป็นตัวกลางโดยมีค่าพีเอช พ้อยอ็อฟซีโร่ชาร์จ์ เท่ากับ 9.16 และมีขนาดเท่ากับ 2.50 มิลลิเมตร เป็นตัวกลางที่มีประสิทธิภาพต่อการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนด้วยกระบวนการฟลูอิไดซ์เฟนตัน และค่าพีเอช ที่เหมาะสมคือ 2.8 โดยที่กระบวนการฟลูอิไดซ์เฟนตันมีประสิทธิภาพต่อการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนที่ดีกว่ากระบวนการเฟนตัน การยับยั้งการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนด้วยกระบวนการฟลูอิไดซ์เฟนตันโดยคลอไรด์อิออนจะไม่สามารถทำได้เมื่อค่าความเข้มข้นของคลอไรด์อิออนต่ำ ที่ค่าความเข้มข้นของคลอไรด์อิออนสูงการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนจะถูกยับยั้งและผลที่มาจากการเกิดปฏิกิริยาที่ซับซ้อนระหว่างเฟอรัสและคลอไรด์ ในการศึกษาได้ทำการใช้ค่าความเข้มข้นของคลอไรด์อิออนที่ 0.2 โมลาริตี้ เพื่อศึกษาความเข้มข้นของเฟอรัสที่ใช้ในกระบวนการเฟนตันพบว่าเมื่ออัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของคลอไรด์อิออนต่อความเข้มข้นของเฟอรัสมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 200 จะทำให้มีผลต่อการยับยั้งการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีน และในทางเดียวกันการเติมเฟอรัสอิออนจะมีความสำคัญมากกว่าการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่จะสามารถหยุดการยับยั้งการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนที่ พีเอช 2.8 ได้ และผลของการเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่มีผลต่อการยับยั้งการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีน การยับยั้งการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนยังขึ้นกับผลของพีเอชด้วยโดยที่ช่วงของการยับยั้งจะลดลงเมื่อเพิ่มค่าพีเอชที่น้อยกว่า 6

ภาควิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม	ลายมือชื่อนิสิต........................
สาขาวิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา........................
ปีการศึกษา 2550	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม........................

4770483721 : MAJOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING
KEY WORD: Fenton's reagent/ fluidized-bed/ nitrobenzene/ chloride ions

SOMBOON CHINTITANUN: OXIDATION OF NITROBENZENE BY FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS IN THE PRESENCE OF CHLORIDE IONS. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. CHAVALIT RATANATAMSKUL, PH.D., THISIS CO-ADVISOR: PROF. MING-CHUN LU, PH.D., 124 pp.

The objective of this study was to experimentally probe the chloride ions specifically affecting nitrobenzene oxidation by Fenton's reagent. Fluidized-bed experiments were carried out to investigate the effects of pH, Fe^{2+}, H_2O_2 and chloride concentration on the oxidation reaction. Results show that the best efficiency for nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process was used Al_2O_3 as the carrier which has pH_{pzc} of 9.16 and size of 2.50 mm. Optimum pH for nitrobenzene was 2.8. The removal efficiency oxidation of nitrobenzene by fluidized-bed Fenton process was better than Fenton process. The inhibition caused by chloride ions can be overcome by extending the reaction time if the concentration of chloride ions was low. At a high concentration of chloride ions, however, the oxidation of nitrobenzene was inhibited, and actually ceased due to the complexation of Fe–Cl. In this study, the chloride ion concentration was kept at 0.2 M in the experiments when studying the effect of ferrous ion concentration on the Fenton reaction. If the ratio of $[Cl^-]/[Fe^{2+}]$ was ≤ 200, the inhibition effect was very significant. In other words, adding more ferrous ions rather than hydrogen peroxide can break the inhibition originating from the chloride ions at an initial stage of pH 2.8. The inhibition effect of chloride ions on the nitrobenzene reaction depended on the reaction pH; the extent of inhibition decreased with increasing the initial pH as long as the pH was less than 6.

Department Environmental Engineering Student's signature.........................

Field of study Environmental Engineering Advisor's signature.........................

Academic year 2007 Co-advisor's signature.........................

Acknowledgements

I would like to express my sincere appreciation to my advisor and co-advisor; Assist. Prof. Dr. Chavalit Ratanatamskul and Prof. Dr. Ming-Chun Lu for encouragements, valuable supporting, opportunity and their guidance. By their kindness can proceed throughout my research freely. Their comments and suggestions do not merely provide valuable knowledge but also broaden perspective in practical applications as well. Special gratitude goes to the chairman of the committee, Assoc. Petchporn Chawakitchareon for providing in valuable advice and examining my final work. I also would like to thank other committee member, Chairman of the committee, Assoc. Prof. Dr. Orathai Chavalparit and Dr. Patiparn Punyapalakul members of thesis committee for many valuable comments and their insightful suggestions. I share the pride and joy of completing this dissertation with them. I am glade to all staffs and students at the Chulalongkorn University. Special thanks for the worth opportunity, that let me journey to achieve the experiment at CNU; Chia Nan University of Pharmacy and CNU Science, Tainan, Taiwan, which supported living expense, together with the National Science Council of Taiwan supported this research.

To every friend of mine from everywhere, thank you for all of your kindness, your friendliness, your patience and many hours all of you have spent working and sharing with me. I will be forever grateful for everything you've done. And to my beloved family, I'm appreciated all of your valuable morale that cheerful me to accomplish my goal. Finally, I'm proud to dedicate this thesis with due respect to my beloved.

Content

Page

Page

Page

Page

Page

List of Tables

Table **Page**

Table **Page**

List of Figures

Figure **Page**

Figure **Page**

NOMENCLATURES

AOPs = advanced oxidation processes

UV = ultraviolet

TOC = total organic carbon

$C_6H_5NO_2$ = nitrobenzene (NB)

H_2O_2 = hydrogen peroxide

Fe^{2+} = ferrous ion

Fe^{3+} = ferric ion

$OH^{\cdot}$ = hydroxyl radical

OH^{-} = hydroxide ion

min = minute

M = molar

k = rate constant

r = initial rate

FB = fluidized-bed

FBR = fluidized-bed Fenton reactor

Γ = surface concentration

s = specific surface area

γ = mass concentration