

ผลของอัตราส่วนซิลิกอนต่อไทเทเนียม และภาวะในการเตรียมสภาพก่อนการดำเนินงานของตัวเร่งปฏิกิริยา
ไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของเบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์
แพคเบด ชนิดไหลคู่ขนานลงล่าง แบบ 3 เฟส ที่ดำเนินงานแบบสับเปลี่ยนการป้อน



นางสาวปริญนันท์ กมลสวัสดิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-53-2450-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF Si TO Ti RATIO AND PRETREATMENT CONDITION OF TITANIUM SILICALITES-1
CATALYST ON HYDROXYLATION OF BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE IN A PERIODICALLY
OPERATED THREE PHASE, CO-CURRENT DOWNFLOW PACKED BED REACTOR

Miss Pareeyanun Kamonsawat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-53-2450-7

481743

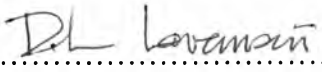
Thesis Title EFFECT OF Si TO Ti RATIO AND PRETREATMENT
 CONDITION OF TITANIUM SILICALITES-1 CATALYST
 ON HYDROXYLATION OF BENZENE BY HYDROGEN
 PEROXIDE IN A PERIODICALLY OPERATED THREE
 PHASE, CO-CURRENT DOWNFLOW PACKED BED
 REACTOR

By Miss Pareeyanun Kamonsawat

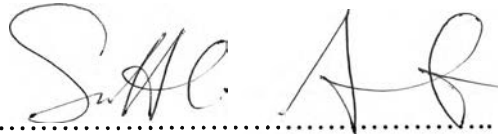
Field of Study Chemical Engineering


Thesis Advisor Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.

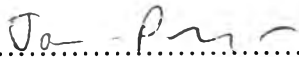
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

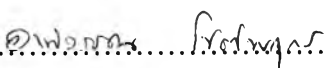
.....Dean of the Faculty of
Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

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

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

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

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

ปาริยัตน์ กมลสวัสดิ์: ผลของอัตราส่วนซิลิกอนต่อไทเทเนียม และภาวะในการเตรียมสภาพก่อนการดำเนินงานของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของเบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แพคเบด ชนิดไหลคู่ขนานลงล่าง แบบ 3 เฟส ที่ดำเนินงานแบบสับเปลี่ยนการป้อน (EFFECT OF Si TO Ti RATIO AND PRETREATMENT CONDITION OF TITANIUM SILICALITES-1 CATALYST ON HYDROXYLATION OF BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE IN A PERIODICALLY OPERATED THREE PHASE, CO-CURRENT DOWNFLOW PACKED BED REACTOR)
 อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ธราธร มงคลศรี, 90 หน้า. ISBN 974-53-2450-7

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ถูกเตรียมขึ้นเพื่อทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของเบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยดำเนินการสับเปลี่ยนการป้อนสารตั้งต้นให้ไหลคู่ขนานลงล่างในเครื่องปฏิกรณ์แพคเบด งานวิจัยได้ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนที่แตกต่างกันของซิลิกอนต่อไทเทเนียม และอิทธิพลของการเตรียมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้พร้อมก่อนการดำเนินงานแบบสับเปลี่ยนการป้อนสารตั้งต้น ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณของไทเทเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นค่าการเปลี่ยนของเบนซีนจะเพิ่มขึ้น จนกระทั่งปริมาณของไทเทเนียมสูงเกินไป ทำให้เกิดการก่อตัวของไทเทเนียมนอกโครงสร้างที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันและยังขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชัน ทำให้ค่าการเปลี่ยนของเบนซีนลดลง และหลังจากที่ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดไนตริก พบว่าโครงสร้างตาข่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ถูกทำลาย และไทเทเนียมในโครงสร้างไม่ได้ถูกล้างออก แต่ไทเทเนียมนอกโครงสร้างสามารถถูกล้างออกได้บางส่วน เป็นผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของเบนซีนดีขึ้น

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... ปาริยัตน์ กมลสวัสดิ์
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ม. ๑๓๑๑/๑
 ปีการศึกษา.....2548.....

##4670288621: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: TITANIUM SILICALITE-1/ BENZENE/ PHENOL/ PERIODIC OPERATION/ PRETREATMENT/ Si/Ti RATIO

PAREEYANUN KAMONSAWAT: EFFECT OF Si TO Ti RATIO AND PRETREATMENT CONDITION OF TITANIUM SILICALITES-1 CATALYST ON HYDROXYLATION OF BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE IN A PERIODICALLY OPERATED THREE PHASE, CO-CURRENT DOWNFLOW PACKED BED REACTOR. THESIS ADVISOR: ASSOC.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D. 90 pp. ISBN: 974-53-2450-7

The titanium silicalite-1 (TS-1) catalysts were prepared for the hydroxylation of benzene by hydrogen peroxide in a periodic operation mode in a co-current down flow pack bed reactor. The research studied the effects of different Si/Ti ratio and the effects of pretreatment on the catalytic activity of TS-1. The results of the reaction show that initially when the amount of titanium is increased, the activity of the catalysts increase. Too much the amount of titanium, however, cause the formation of some extra-framework titanium, inactive titanium species. After the catalysts were pretreated by nitric acid aqueous solution, the framework structure of TS-1 is not destroyed and titanium in the framework is not removed. But, the extra-framework can be removed partly, which leads to the decrease of acid concentration of the TS-1 catalysts. As a result, the activity of the pretreated catalysts is improved.

Department.....Chemical Engineering...

Student's signature.....

Pareeyanun Kamonsawat

Field of study...Chemical Engineering...

Advisor's signature.....

Tharathon Mongkhonsi

Academic year.....2005.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her deepest 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, Assistant Professor Joongjai Panpranot, Assistant Professor Artiwan Chotipruk, who have been member of thesis committee.

Many thanks for kind suggestions and useful help to Miss Pimporn Chaijarad, Miss Patchanee Chammingkwan, Miss Onokanok Bunyatirakanon, Miss Tipnapa Vongsaree, Mr. Nopporn Reungsupapichad, Miss Wasana Jamsak, Mr.Pichit Tidtaweerat, Mr. Watcharapong Khaodee, Mr. Eakawut Poompichate, Miss Rattanawalee Sunphloi, Mr. Piyawat Supphasrironngjaroen, Mrs. Pramrutai Kruachot and dedicate the achievement of this work to her parents, who have always been the source of her support and encouragement.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my parents for their love and understanding. I dedicate to my mother(Mrs. Kantiya Cheungosum) and my father (Mr. Bancha Kamonsawat) who have encouraged during the course of my research and taught me since my childhood.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
NOMENCLATURE	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATER REVIEWS	6
2.1 Literature reviews.....	6
2.1.1 The TS-1 catalyst and the hydroxylation of benzene	
2.1.2 The periodic operation in various reactions.....	10
2.2 Comment on previous works.....	14
III THEORY	16
3.1 Hydroxylation of benzene.....	16
3.2 Titanium silicalite.....	16
3.3 Three-phase catalytic reactions.....	19
3.4 Periodic operation of catalytic reactors.....	21
IV EXPERIMENTS	23
4.1 Catalyst preparation.....	23
4.1.1 Chemicals.....	23
4.1.2 Preparation procedures.....	23
4.1.3 Pretreatment catalysts.....	26
4.2 Catalyst characterization.....	27
4.2.1 Determination of composition content of catalysts.....	27
4.2.2 X-ray diffraction (XRD).....	27
4.2.3 BET surface area measurement.....	27
4.2.4 Fouried transform Infared (FT-IR).....	27
4.2.5 Ammonia Temperature Program Detector (NH3-TPD).....	28
4.2.6 Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-VIS).....	29

CHAPTER	Page
4.3 Reaction study in hydroxylation of benzene.....	29
4.3.1 Chemicals.....	29
4.3.2 Apparatus.....	29
4.3.3 Reaction procedure.....	31
V RESULTS AND DISCUSSION	34
5.1 Catalysts Characterization.....	34
5.1.1 XRF.....	34
5.1.2 BET.....	35
5.1.3 XRD.....	35
5.1.4 FT-IR.....	37
5.1.5 UV-vis.....	39
5.1.6 NH ₃ -TPD.....	50
5.2 Catalytic reaction.....	61
5.2.1 Effect of difference Si/Ti ratio.....	61
5.2.1 Effect of pretreatment.....	62
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	68
6.1 Conclusions.....	68
6.2 Recommendations.....	69
REFERENCES.....	70
APPENDICES.....	74
APPENDIX A: CALCULATION FOR CATALYSTS PREPARATION...	75
APPENDIX B: DATA AND CALCULATION OF ACID SITE.....	76
APPENDIX C: CALIBRATION CURVES.....	79
APPENDIX D: CALCULATION OF BENZENE CONVERSION.....	81
APPENDIX E: DATA OF EXPERIMENTS.....	82
APPENDIX F: MATERIAL SAFETY DATA SHEETS OF BENZENE AND HYDROGEN PEROXIDE.....	87
VITA.....	90

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 A list of reactions studied under periodic operation from 1968-1992.....	11
4.1 The chemicals used in the catalyst preparation.....	23
4.2 Reagent used for the preparation of TS-1 : Si/Ti = 60 (Appendix A)	25
4.3 The chemicals used for the reaction study.....	29
4.4 Operating conditions for gas chromatograph.....	31
5.1 Chemical compositions ratio by mole of synthesized TS-1 samples.....	34
5.2 BET surface area of synthesized TS-1 samples.....	35
5.3 The relation between area and wavelength (nm).....	40
5.4 Data of acid quantities and acid strength.....	60
B1 Reported total peak area from Micromeritics Chemisorb 2750.....	76
E1 Data of Figure 5.21	82
E2 Data of Figure 5.22.....	83
E3 Data of Figure 5.23.....	84
E4 Data of Figure 5.24.....	85
E5 Data of Figure 5.25.....	86

LIST OF FIGURES

Figure	Page
3.1 The hydroxylation of benzene in H ₂ O ₂ on TS-1 catalyst.....	16
3.2 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.....	21
3.3 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	22
4.1 The preparation procedure of TS-1 by rapid crystallization method.....	24
4.2 Schematic diagram of the reaction apparatus for the hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide.....	33
5.1 XRD patterns of TS-1 ratio60 (1), ratio40 (2), ratio32 (3), ratio22 (4) and the pretreatment with 5 M HNO ₃ ratio60 (5), ratio40 (6), ratio32 (7), ratio22 (8) and the pretreatment with 3 M HNO ₃ ratio40 (9).....	36
5.2 FT-IR spectra of TS-1 ratio60 (1), ratio40 (2), ratio32 (3), ratio22 (4) and the pretreatment with 5 M HNO ₃ ratio60 (5), ratio40 (6), ratio32 (7), ratio22 (8) and the pretreatment with 3 M HNO ₃ ratio40 (9).....	38
5.3 The data of peak fitting of Si/Ti = 60 as sample No.1 in table 5.3.....	41
5.4 The data of peak fitting of Si/Ti = 40 as sample No.2 in table 5.3.....	42
5.5 The data of peak fitting of Si/Ti = 32 as sample No.3 in table 5.3.....	43
5.6 The data of peak fitting of Si/Ti = 22 as sample No.4 in table 5.3.....	44
5.7 The data of peak fitting of Si/Ti = 60 that pretreated with 5M HNO ₃ as Sample No. 5 in table 5.3.....	45
5.8 The data of peak fitting of Si/Ti = 40 that pretreated with 5M HNO ₃ as Sample No. 6 in table 5.3.....	46
5.9 The data of peak fitting of Si/Ti = 32 that pretreated with 5M HNO ₃ as Sample No. 7 in table 5.3.....	47
5.10 The data of peak fitting of Si/Ti = 22 that pretreated with 5M HNO ₃ as Sample No. 8 in table 5.3.....	48

Figure	Page
5.11 The data of peak fitting of Si/Ti = 40 that pretreated with 3M HNO ₃ as Sample No. 9 in table 5.3.....	49
5.12 The data of peak fitting of Si/Ti = 60 as sample No.1 in table 5.4.....	51
5.13 The data of peak fitting of Si/Ti = 40 as sample No.2 in table 5.4.....	52
5.14 The data of peak fitting of Si/Ti = 32 as sample No.3 in table 5.4.....	53
5.15 The data of peak fitting of Si/Ti = 22 as sample No.4 in table 5.4.....	54
5.16 The data of peak fitting of Si/Ti = 60 that pretreated with 5M HNO ₃ as Sample No. 5 in table 5.4.....	55
5.17 The data of peak fitting of Si/Ti = 40 that pretreated with 5M HNO ₃ as Sample No. 6 in table 5.4.....	56
5.18 The data of peak fitting of Si/Ti = 32 that pretreated with 5M HNO ₃ as Sample No. 7 in table 5.4.....	57
5.19 The data of peak fitting of Si/Ti = 22 that pretreated with 5M HNO ₃ as Sample No. 8 in table 5.4.....	58
5.20 The data of peak fitting of Si/Ti = 40 that pretreated with 3M HNO ₃ as Sample No. 9 in table 5.4.....	59
5.21 The result of difference ratio of TS-1 catalysts in %conversion of benzene under periodic operation: Si/Ti = 60 (□), Si/Ti = 40 (Δ), Si/Ti = 32 (▲), Si/Ti = 22 (■).....	62
5.22 The effect of concentration of HNO ₃ which pretreat Si/Ti ratio 40: pretreat with 3M of HNO ₃ (▲), pretreat with 5M of HNO ₃ (Δ) and unpretreat (■).....	65
5.23 The effect of concentration of HNO ₃ which pretreat Si/Ti ratio 60: unpretreat (▲), pretreat with 5M of HNO ₃ (□).....	66
5.24 The effect of 5M HNO ₃ which pretreatment of Si/Ti ratio 32 (□) with unpretreatment (▲).....	66
5.25 The effect of concentration of HNO ₃ which pretreat Si/Ti ratio 22: unpretreat (▲), pretreat with 5M of HNO ₃ (□).....	67
C.1 The calibration curve of benzene.....	79
C.2 The calibration curve of phenol.....	80

NOMENCLATURE

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

Greeks letters

τ	Cycle or forcing period	[min]
--------	-------------------------	-------