

การศึกษาคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม ซิลิกาไลต์-1
ที่ถูกปรับปรุง ในปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของอัลคิลเบนซีนโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

นางสาวพรนภา เกษมศิริ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CATALYTIC STUDY OF MODIFIED TITANIUM SILICALITES-1 IN THE HYDROXYLATION
OF ALKYL BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE

Miss. Pornapa Kasemsiri

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 2007

Copyright of Chulalongkorn University

500341


Thesis Title CATALYTIC STUDY OF MODIFIED TITANIUM
 SILICALITES-1 IN THE HYDROXYLATION OF ALKYL
 BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE

By Miss. Pornnapa Kasemsiri

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
(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong, Dr.Ing.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Assistant Professor Montree Wongsri, D.Sc.)

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

..... Member
(Suphot Phatanasri, D.Eng.)

.....External member
(Soipatta Soisuwan, D.Eng.)

พรนภา เกษมศิริ: การศึกษาคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม ซิลิกาไลต์-1 ที่ถูกปรับปรุง ในปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของอัลคิลเบนซีนโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (CATALYTIC STUDY OF MODIFIED TITANIUM SILICALITES-1 IN THE HYDROXYLATION OF ALKYL BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร.ธรราร มงคลศรี, 111 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม ซิลิกาไลต์-1 ที่ถูกปรับปรุงด้วยโลหะ เหล็ก อะลูมิเนียม โคบอลต์ และวานาเดียม ในปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของอัลคิลเบนซีน ซึ่งได้แก่ โทลูอินและเอธิลเบนซีนร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ผลการศึกษาที่อุณหภูมิ 70 องศาของปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันโทลูอินเป็นเวลา 2 ชั่วโมงแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวให้ พารา-ครีซอล และ ออโท-ครีซอลเป็นผลิตภัณฑ์ ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุงด้วยโลหะ อะลูมิเนียมและเหล็กจะให้เบนซอลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์หลักร่วมด้วย ในส่วนของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 องศา ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว (ยกเว้นที่ได้รับการปรับปรุงด้วยโลหะเหล็ก) ให้ผลิตภัณฑ์ได้แก่ พารา-ครีซอล, ออโท-ครีซอล และเบนซอลดีไฮด์ โดยมีเบนซอลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของเบนซอลดีไฮด์และค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น เนื่องจากระดับพลังงานเฉลี่ยของโมเลกุลสารตั้งต้นสูงขึ้น ทำให้สามารถเอาชนะพลังงานกระตุ้นและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ สำหรับปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของเอธิลเบนซีนที่อุณหภูมิ 70 และ 95 องศา พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ อะซีโตฟีโนนและ1-ฟีนีลอีทกอสอล นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์อื่นที่พบ เช่น เบนซอลดีไฮด์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุงด้วยโคบอลต์และเหล็ก ซึ่งการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเหล็กนี้จะให้ฟีนีลอีทกอสอล และ ฟีนีลอะซีตาลีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมด้วย โดยผลิตภัณฑ์ทั้งหมดพบในปริมาณน้อย ในส่วนของกลไกที่ใช้ในการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ การเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งวงแหวนเบนซีนจะอธิบายด้วยกลไกการแทนที่ของอิเล็กโตรไฟล์ และในส่วนของปฏิกิริยาเกิดที่ตำแหน่งหมู่อัลคิลจะอธิบายด้วยกลไกเดียวกับข้างต้นร่วมกับกลไกไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ฟรีเรดิคัล

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....พรนภา.....เกษมศิริ.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....ดร.ธรราร.....
 ปีการศึกษา.....2550.....

##4970454721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: MODIFIED TITANIUM SILICALITE-1/ ALKYL BENZENE/
HYDROXYLATION/ HYDROGENPEROXIDE

PORNNAPA KASEMSIRI: CATALYTIC STUDY OF MODIFIED
TITANIUM SILICALITES-1 IN THE HYDROXYLATION OF ALKYL
BENZENE BY HYDROGEN PEROXIDE. THESIS ADVISOR:
ASSOC.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D. 111 pp.

This research studies catalytic properties of TS-1 modified with Al, Co, V and Fe in the hydroxylation of alkyl benzene, i.e. toluene and ethyl benzene, with hydrogen peroxide. The results of toluene hydroxylation at 70°C for 2 h show that all catalysts produce reaction products as p-cresol, o-cresol, particularly TS-1 modified with Al and Fe also have benzaldehyde as predominant product. At 95°C, TS-1 and M-TS-1 (except Fe-TS-1) have benzaldehyde as major product accompany with p-cresol, o-cresol. The reaction temperature increase affects benzaldehyde selectivity as well as the total conversion of toluene to products because the raise in reaction temperature increase average energy of the reactant molecules until can overcome the activation energy barrier and then convert to product. The predominant products obtained from ethyl benzene hydroxylation at 70°C and 95°C are acetophenone and 1-phenethyl ethanol. Other products, benzaldehyde is also produced in case using Co-TS-1 and Fe-TS-1. In addition, Fe-TS-1 also has phenethyl alcohol and phenyl acetaldehyde. The products formation mechanisms of toluene and ethyl benzene hydroxylations have two mechanisms i.e. the electrophilic aromatic substitution mechanism (o-cresol and p-cresol) and side chain oxidation (benzaldehyde and all products of ethyl benzene).

Department.....Chemical Engineering... Student's signature...Pornnapa Kasemsiri...
Field of study...Chemical Engineering... Advisor's signature...*Mr. Tharathon*...
Academic year.....2007.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I am sincerely grateful to my advisor, Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, for his invaluable guidance and value suggestions including constant encourage throughout this study. Furthermore, I deeply appreciate all the things, I have learnt from him and for the opportunity to work in his group, I really enjoyed our meetings and pleasure with my thesis. I am also grateful to Assistance Professor Montri Wongsri, as the chairman, Dr. Suphot Phatanasri and Dr. Soipatta Soisuwan, who have been members of thesis committee.

I am thankful to my lab mates, Miss Sujitraporn Sakullimcharoen and many friends in the petrochemical laboratory for useful help. I am also thankful to Miss Natthavadee Asavanapakas and Mr.Prapruet Wongsarivej, they are my little colleagues for their helpfuls and co-operate along the thesis study. I want to especially thankful to Miss Patcharaporn Prajaksurt for her constant supports and longer wonderful friendship, likewise Miss Arpaporn Chahnpirak and Mr. Napong Sornsad for their encouragements and very nice time. My special thanks to my distance friends Ake, Yong, Aoh-aow and Jezz for their constant support and wonderful time I had still having from them.

I am grateful to Mecktec Company for helpful analytical experiment result by Gas Chromatography Massspectrometry and Mr. Jitkarun Phongpatthanapanich for his encouragement and valuable suggestions.

Finally, my deepest regard to my family and parents, who have always been the source of my support and encouragement.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II TITANIUM SILICALITE-1	6
2.1 TS-1 catalyzed reactions	9
2.2 Application of TS-1	10
2.3 Metal modified and pretreated TS-1	10
III AROMATIC SUBSTITUTION	13
3.1 Benzene substitution.....	13
3.2.1 Effect of substitutions.....	15
3.2 Hydroxylation of aromatic hydrocarbon.....	18
3.2.1 Hydroxylation of benzene.....	19
3.2.2 Hydroxylation of ethyl benzene.....	20
3.2.3 Hydroxylation of toluene	21
IV EXPERIMENT	23
4.1 Catalyst preparation.....	23
4.1.1 Chemicals.....	23
4.1.2 Preparation procedures.....	24
4.2 Catalyst characterization.....	27
4.2.1 Determination of composition content of catalysts.....	27
4.2.2 BET surface area measurement.....	27
4.2.3 X-ray diffraction (XRD).....	28
4.2.4 Fourier transform Infrared (FT-IR).....	28
4.2.5 Ammonia Temperature Program Detector (NH ₃ -TPD).....	28
4.3 Reaction study in hydroxylation of benzene.....	29
4.4 The adsorption of reactants on catalysts.....	31

CHAPTER	Page
V RESULTS AND DISCUSSION	32
5.1 Catalysts Characterization.....	32
5.1.1 XRD.....	34
5.1.2 BET.....	35
5.1.3 FT-IR.....	35
5.1.4 NH ₃ -TPD.....	36
5.1.5 XRF.....	37
5.2 The catalytic reaction.....	38
5.2.1 Hydroxylation of toluene.....	38
5.2.2 Hydroxylation of ethyl benzene.....	43
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	60
6.1 Conclusions.....	60
6.2 Recommendations.....	61
REFERENCES	62
APPENDICES	66
APPENDIX A: CALCULATION FOR CATALYSTS PREPARATION	65
APPENDIX B: DATA AND CALCULATION OF ACID SITE	67
APPENDIX C: CALCULATION OF METAL QUANTITY	73
APPENDIX D: CALIBRATION CURVES	79
APPENDIX E: CALCULATION OF TOTAL CONVERSION OF REACTANTS	82
APPENDIX F: CALCULATION OF PRODUCTIVITY AND SELECTIONIVITY	83
APPENDIX G: CALCULATION OF ADSORPTION ON CATALYSTS	84
APPENDIX H: DATA OF EXPERIMENTS	85
APPENDIX I: DATA AND REFERENCE OF GAS CHROMATO SCOMETRY	89
APPENDIX J: MATERIAL SAFETY DATA SHEET	98
APPENDIX K: LIST OF PUBLICATION	110
VITA	111

LIST OF TABLES

Table	Page
4.1 The chemicals used in the catalyst preparation.....	23
4.2 Reagents used for the preparation of M-TS-1 : Si/Ti = 50, Si/M = 150.....	24
4.3 Operating conditions for gas chromatograph.....	30
4.4 Operating conditions for gas chromatograph mass spectrometry.....	30
5.1 Composition and surface area.....	34
5.2 NH ₃ -TPD results	37
5.3 The chemical composition of TS-1 and M-TS-1.....	38
5.4 The products from hydroxylation ethyl benzene at 70°C and 95°C	55
B1 Reported total peak area from Micromeritics Chemisorb 2750.....	69
C1 Data from XRF technique.....	77
C2 Calculated weight%, mole of metal oxide.....	79

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 The routes of cresol production from phenol and toluene.....	1
2.1 The characteristic of ZSM-5.....	6
2.2 General scope of reactions catalyzed by TS-1.....	9
3.1 An electrophile accepts an electron pair from the π system to form carbonation.....	13
3.2 The resonance stabilization of benzene is converted to the cyclohexadienyl cation.....	14
3.3 The electrophilic aromatic substitution occurs in two steps.....	14
3.4 Diagram of the electron donating substituents (blue dipoles) and electron withdrawing substituents (red dipoles).....	16
3.5 Effect of activation energy of substituent controls kinetic reaction.....	16
3.6 the site of electrophilic substitutes on benzene ring.....	17
3.7 an activating substituent three resonance structures can be drawn for attack at ortho, meta and para.....	18
3.8 Hydroxylation of benzene over TS-1 catalyst.....	19
3.9 Hydroxylation of ethyl benzene over TS-1 catalyst.....	20
3.10 Hydroxylation of toluene over (TS-1) catalyst.....	21
4.1 The preparation procedure of M-TS-1 by rapid crystallization method.....	25
4.2 The hydroxylation reactor.....	29
4.3 The adsorption bottle.....	31
5.1 The XRD patterns of the modified TS-1.....	33
5.2 A 5-1 secondary building unit and the MFI structure.....	34
5.3 The wave number of TS-1 and the modified TS-1.....	35
5.4. The conversion of hydroxylation of toluene at 70 °C.....	39
5.5 The percentage of selectivity of hydroxylation of toluene at 70 °C.....	40
5.6. The hydroxylation of toluene at side chain and ring.....	41
5.7 The kinetic diameter of reactant and product molecules.....	43

Figure	Page
5.8. The hydroxylation in the medium pore zeolite.....	44
5.9 The characteristic toluene molecule attach on active site of catalysts.....	45
5.10 The mechanism of hydroxylation toluene.....	46
5.11. The hydroxilation at the side chain using strong acid site.....	47
5.12 The formation benzaldehyde from strong directly electrophile attachment..	47
5.13 The conversion of hydroxylation of toluene at 95 °C.....	48
5.14 The percentage of selectivity hydroxylation of toluene at 95 °C.....	49
5.15 The percentage of product selectivity from hydroxylation toluene at temperature 70 and 95 °C.....	49
5.16 The activation energy barrier of reactant molecule at 70 °C and 95 °C.....	50
5.17 The total conversion of toluene to products per mole of cation at 70 °C.....	51
5.18. The percentage of productivity of hydroxylation of toluene at 70 °C.....	51
5.19 The total conversion of toluene to products per mole of cation at 95 °C.....	52
5.20 The productivity of hydroxylation of toluene at 95 °C.....	53
5.21 The adsorption of toluene on TS-1 and M-TS-1.....	54
5.22 The directions of ethyl benzene molecule enter pores catalyst.....	56
5.23. The mechanism of 1-phenyl-ethanol and acetophenone formation.....	57
5.24 The mechanism of phenyl alcohol and phenyl acetaldehyde formation.....	57
5.25 The adsorption of ethyl benzene on TS-1 and M-TS-1.....	58
B1 TCD signal and temperature versus time data of TS-1 from Micromeritics Chemisorb 2750.....	71
B2 TCD signal and temperature versus time data of Co-TS-1 from Micromeritics Chemisorb 2750.....	71
B3 TCD signal and temperature versus time data of Al-TS-1 from Micromeritics Chemisorb 2750.....	72
B4 TCD signal and temperature versus time data of V-TS-1 from Micromeritics Chemisorb 2750.....	72
B5 TCD signal and temperature versus time data of Fe-TS-1 from Micromeritics Chemisorb 2750.....	73
B6 Data for calculating of acid site ratio of TS-1 from peak fitting program.....	73

Figure	Page
B7 Data for calculating of acid site ratio of Co-TS-1 from peak fitting program.....	74
B8 Data for calculating of acid site ratio of Al-TS-1 from peak fitting program.....	74
B9 Data for calculating of acid site ratio of V-TS-1 from peak fitting program.....	75
B10 Data for calculating of acid site ratio of Fe-TS-1 from peak fitting program.....	75
D1 The calibration curve of o-cresol.....	83
D2 The calibration curve of p-cresol.....	84
D3 The calibration curve of benzaldehyde.....	84
D4 The calibration curve of toluene.....	85
D5 The calibration curve of ethyl benzene.....	85
I1 Products from hydroxylation with using TS-1 at 70 °C.....	94
I2 Products from hydroxylation with using Al-TS-1 at 70 °C.....	95
I3 Products from hydroxylation with using V-TS-1 at 70 °C.....	96
I4 Products from hydroxylation with using Fe-TS-1 at 70 °C.....	97
I5 Products from hydroxylation with using Co-TS-1 at 70 °C.....	98
I6 Products from hydroxylation with using TS-1 at 95 °C.....	99
I7 Products from hydroxylation with using Al-TS-1 at 95 °C.....	100
I8 Products from hydroxylation with using V-TS-1 at 95 °C.....	101
I9 Products from hydroxylation with using Co-TS-1 at 95 °C.....	102