

การออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนด้วยกระบวนการฟลูออไรซ์เฟนตันที่มีกลอไรด์ไอออน

นายสมบูรณ์ ชินทิตนันท

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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
Copyright of Chulalongkorn University

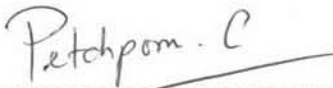
500333


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.

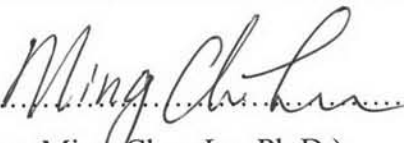
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....  Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerthirunwong, 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 ชินทิตนันท : การออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนด้วยกระบวนการฟลูอิดิซ์เฟนตันที่มี
 คลอไรด์ไอออน (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.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนด้วยกระบวนการฟลูอิดิซ์เฟนตันที่มี
 มีคลอไรด์ไอออนโดยการศึกษาผลกระทบที่เกี่ยวข้องในกระบวนการเฟนตันนี้ได้ใช้ค่าของ พีเอช
 เฟอรัสไอออน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน จากผลการทดลองแสดง
 ให้เห็นว่าอะลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งใช้เป็นตัวกลางโดยมีค่าพีเอช พ้อยอ็อฟซีโรซาร์จ เท่ากับ 9.16 และมี
 ขนาดเท่ากับ 2.50 มิลลิเมตร เป็นตัวกลางที่มีประสิทธิภาพต่อการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนด้วย
 กระบวนการฟลูอิดิซ์เฟนตัน และค่าพีเอช ที่เหมาะสมคือ 2.8 โดยที่กระบวนการฟลูอิดิซ์เฟนตันมี
 ประสิทธิภาพต่อการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนที่ดีกว่ากระบวนการเฟนตัน การยับยั้งการ
 ออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนด้วยกระบวนการฟลูอิดิซ์เฟนตัน โดยคลอไรด์ไอออนจะไม่สามารถทำ
 ได้เมื่อค่าความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนต่ำ ที่ค่าความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนสูงการออกซิเดชันของ
 ไนโตรเบนซีนจะถูกยับยั้งและผลที่มากจากการเกิดปฏิกิริยาที่ซับซ้อนระหว่างเฟอรัสและคลอไรด์ ใน
 การศึกษาได้ทำการใช้ค่าความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนที่ 0.2 โมลาร์ดี เพื่อศึกษาความเข้มข้นของ
 เฟอรัสที่ใช้ในกระบวนการเฟนตันพบว่าเมื่ออัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนต่อความ
 เข้มข้นของเฟอรัสมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 200 จะทำให้มีผลต่อการยับยั้งการออกซิเดชันของ
 ไนโตรเบนซีน และในทางเดียวกันการเติมเฟอรัสไอออนจะมีความสำคัญมากกว่าการเติม
 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่จะสามารถหยุดการยับยั้งการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนที่ พีเอช 2.8 ได้
 และผลของการเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่มีผลต่อการยับยั้งการออกซิเดชันของ
 ไนโตรเบนซีน การยับยั้งการออกซิเดชันของไนโตรเบนซีนยังขึ้นกับผลของพีเอชด้วยโดยที่ช่วงของ
 การยับยั้งจะลดลงเมื่อเพิ่มค่าพีเอชที่น้อยกว่า 6

ภาควิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
 สาขาวิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
 ปีการศึกษา 2550

ลายมือชื่อนิสิต.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

Chawalit Rittit
Ming-Chun Lu

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 $[\text{Cl}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ 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.....

Somboon Chintitanun

Chavalit Ratanatamskul

Ming-Chun Lu

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 Punyapalaku 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
Thai Abstract.....	iv
English Abstract.....	v
Acknowledgements.....	vi
Content.....	vii
List of Tables.....	xii
List of Figures	xiv
Chapter I Introduction.....	1
1.1 Rational.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scope of Investigation.....	3
Chapter II Theories and Literature Reviews.....	4
2.1 Properties of Nitrobenzene	4
2.1.1 General information.....	4
2.1.2 Physical and chemical properties	5
2.1.3 Toxicology.....	6
2.1.4 First Aid Measures	7
2.2 Advanced Oxidation Processes (AOPs).....	8
2.3 Fenton Processes.....	9
2.3.1 Hydrogen Peroxide.....	11
2.3.1.1 General Information.....	11
2.3.1.2 Physical and Chemical Properties.....	12
2.3.1.3 Toxicology.....	12
2.3.2 Fenton Reaction.....	13

	Page
2.3.3 Types of fenton processes	15
2.3.3.1 Homogeneous processes	15
2.3.3.2 Heterogeneous processes.....	15
2.3.4 Fluidized-Bed Fenton Process.....	16
2.3.5 Effect of system position and process condition.....	18
2.3.5.1 pH.....	18
2.3.5.2 Temperature	18
2.3.5.3 Reaction time	19
2.3.5.4 H ₂ O ₂ and Fe ²⁺ concentration.....	19
2.3.5.5 Inorganic ions concentration	19
2.4 Point of zero charge (pzc).....	20
2.5 Literature reviews.....	21
2.5.1 Degradation of nitrobenzene by various chemical processes.....	21
2.5.2 The removal oxidation of organic compound in heterogeneous catalysis by hydrogen peroxide	24
2.5.3 The application in fluidized-bed Fenton reactor (FBR)	27
Chapter III Methodology.....	30
3.1 Experiment Instrument and Chemicals.....	30
3.1.1 Experiment Instrement and Equipment.....	30
3.1.2 Chemicals.....	30
3.1.3 Fluidized-bed Reactor.....	32
3.2 Experiment procedures.....	32

	Page
3.2.1 Point of zero chart of metal oxide.....	32
3.2.2 Fluidized-bed Fenton Experiment.....	33
3.2.3 Fenton experiment.....	35
3.2.4 Reusability of Aluminum oxide.....	35
3.3 Experimental Scenarios.....	35
3.4 Analytical Methods.....	42
3.4.1 Measurement of nitrobenzene	42
3.4.2 Analysis of hydrogen peroxide concentration.....	43
3.4.3 Analysis of ferrous concentration.....	43
3.4.4 Analysis of total iron concentration.....	43
3.4.5 Other measurements.....	43
Chapter IV Results and Discussions.....	44
4.1 Carriers Characterization	44
4.2 Control Experiment (adsorption).....	47
4.3 Comparison of different carriers.....	48
4.4 pH optimization for Fluidized-bed Fenton process	50
4.5 Carriers size for Fluidized-bed Fenton process	54
4.6 Comparison between Traditional Fenton and Fluidized-bed Fenton Processes	56
4.7 Effect of chloride ions on the oxidation of nitrobenzene by fluidized-bed Fenton process in the presence of ferrous concentration	59
4.8 Kinetic Determination for Fluidized-bed Fenton Process	63
4.8.1 Effect of ferrous	63
4.8.2 Effect of hydrogen peroxide	64
4.8.3 Effect of chloride ions.....	66

	Page
4.8.4 Overall decomposition kinetics	68
4.9 Effect of carriers on the oxidation of nitrobenzene	
in fluidized-bed reactor	68
4.9.1 Effect of initial amount of aluminium oxide	
media on the oxidation of nitrobenzene in FBR	68
4.9.2 Effect of reusability of aluminium oxide	
media on the oxidation of nitrobenzene in FBR	70
4.9.3 Iron crystallization.....	71
4.10 Effect of inorganic ions on the oxidation of nitrobenzene	
in fluidized-bed reactor	73
4.10.1 Effect of dihydrogen phosphate on the oxidation	
of nitrobenzene in FBR	73
4.10.2 Effect of nitrate on the oxidation of nitrobenzene	
in FBR.....	75
4.11 Effect of ferrous by COD analysis on the oxidation	
of nitrobenzene in FBR	76
Chapter V Conclusions	78
5.1 Conclusions.....	78
5.2 Recommendations for Future Work	79
Reference.....	80
Appendices.....	87
Appendix A Carriers Characterization.....	88
Appendix B Control Experiment (adsorption)	90
Appendix C Comparison of different carriers.....	92

	Page
Appendix D pH optimization for Fluidized-bed Fenton process.....	94
Appendix E Carriers size for Fluidized-bed Fenton process.....	97
Appendix F Comparison between Traditional Fenton and Fluidized-bed Fenton Process.....	99
Appendix G Effect of chloride ions on the oxidation of nitrobenzene by fluidized-bed Fenton process in the presence of ferrous concentration.....	101
Appendix H Kinetic Determination for Fluidized-bed Fenton Process.....	104
Appendix I Effect of carriers on the oxidation of nitrobenzene in fluidized-bed reactor.....	107
Appendix J Effect of inorganic ions on the oxidation of nitrobenzene in fluidized-bed reactor.....	113
Appendix K Effect of ferrous by COD analysis on the oxidation of nitrobenzene.....	115
Appendix L Analysis of Hydrogen Peroxide.....	117
Appendix M Analysis of Ferrous Ions.....	120
 BIOGRAPHY.....	 124

List of Tables

Table	Page
2.1 Physical and chemical properties of nitrobenzene.....	5
2.2 Oxidation potential of common species (U.S. Peroxide, 2005).....	10
2.3 The isomeric distribution of nitrophenols formed during the action of Fenton reagent.....	23
3.1 Details for scenario A	35
3.2 Details for scenario B.....	36
3.3 Effect of media type on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	36
3.4 Effect of pH on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	37
3.5 Effect of media size on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	37
3.6 Effect of chloride ions on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	37
3.7 Effect of ferrous on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	38
3.8 Effect of ferrous at 0.2M of chloride ion on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	38
3.9 Effect of hydrogen peroxide on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	39
3.10 Effect of chloride ions on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	39
3.11 Effect of initial amount of aluminium oxide media on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	40
3.12 Effect of reusability of aluminium oxide media on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	40
3.13 Iron recovery of aluminium oxide media on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	41
3.14 Effect of dyhydrogen phosphate on the oxidation of nitrobenzene in FBR.	41
3.15 Effect of nitrate on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	42
3.16 Effect of ferrous by COD analysis on the oxidation of nitrobenzene in FBR.....	42

Table	Page
4.1 Comparison of different carriers (adsorption).....	45
4.2 Comparison point of zero charge of metal oxide.....	46
4.3 Nitrobenzene removal efficiency in control experiment (adsorption).....	48
4.4 Nitrobenzene removal efficiency in comparison of different carriers.....	50
4.5 Pseudo-second order rate constants of nitrobenzene removal under different pH.....	52
4.6 Pseudo-second order rate constants of nitrobenzene removal under different carrier sizes.....	56
4.7 Pseudo-second order rate constants of nitrobenzene removal under different process between Traditional Fenton and Fluidized-bed Fenton Processes.....	58
4.8 Pseudo-second order rate constants of nitrobenzene removal under different pH.....	61
4.9 Pseudo-second order rate constants of nitrobenzene removal with effect of dihydrogen phosphate.....	75
4.10 Pseudo-second order rate constants of nitrobenzene removal with effect of nitrate.....	76

List of Figures

Figure	Page
2.1 Structure of nitrobenzene.....	4
2.2 Fluidized-bed Fenton reactions.....	17
3.1 Fluidized-bed reactor.....	31
3.2 Experimental procedure chart of point of zero charge.....	33
3.3 Experiment for Fenton and fluidized-bed Fenton process.....	34
4.1 Measurement of point of zero charge of the carriers by mass titration	45
4.2 Control experiment (adsorption) in fluidized-bed reactor.....	47
4.3 Comparison of different carriers.....	49
4.4 Effect of pH.....	51
4.5 Effect of pH on pseudo-second order rate constants of nitrobenzene removal.....	53
4.6 Nitrobenzene oxidation in the presence of carriers size for fluidized-bed Fenton process.....	55
4.7 Comparison between Traditional Fenton and Fluidized-bed Fenton Process	57
4.8 Comparison of nitrobenzene oxidation with between FBR and traditional Fenton process.....	57
4.9 Effect of Fe^{2+} on oxidation of nitrobenzene in fluidized-bed Fenton process.....	60
4.10 Effect of ferrous ions on pseudo-second-order constants of nitrobenzene removal.....	62
4.11 Effect of ferrous; 0.01 M of NB, 0.05 M of H_2O_2 , 0.2 M of Cl^- and initial pH 2.8.....	63
4.12 Relationship between nitrobenzene removal rate and Fe^{2+} concentration	64

Figure	Page
4.13 Effect of hydrogen peroxide; 0.01 M of NB, 0.25 mM of Fe^{2+} , 0.2 M of Cl^- , 100 g/l of the media and initial pH 2.8.....	65
4.14 Relationship between nitrobenzene removal rate and H_2O_2 concentration ...	66
4.15 Effect of chloride ions; 0.01 M of NB, 0.25 mM of Fe^{2+} , 0.05 M of H_2O_2 , 0.2 M of Cl^- , 100 g/l of the media and initial pH 2.8.....	67
4.16 Relationship between nitrobenzene removal rate and chloride ions concentration	67
4.17 Nitrobenzene oxidation in different of initial amount of aluminium oxide media.....	69
4.18 Reusability of aluminium oxide media on the oxidation of nitrobenzene in FBR	71
4.19 Effect of ferrous ions on the oxidation of nitrobenzene in FBR of aluminium oxide media	72
4.20 Effect of dyhydrogen phosphate: 0.01 M of NB, 0.001 M of Fe^{2+} , 0.05 M of H_2O_2 , and initial pH 2.8.....	74
4.21 Effect of nitrate : 0.01 M of NB, 0.001 M of Fe^{2+} , 0.05 M of H_2O_2 , and initial pH 2.8.....	75
4.22 Effect of ferrous by COD analysis; 0.01 M of NB, 0.05 M of H_2O_2 , 100 g/l of the media and initial pH 2.8.....	77

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