

รหัสโครงการ	RSA4580042
ชื่อโครงการ	การศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ
ชื่อผู้วิจัย	ผศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
E-mail Address	kstawan@kmitl.ac.th
ระยะเวลาดำเนินงาน	3 ปี

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ โดยศึกษา ปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่แบบเบคมานของไซโคลเฮกซาโนนออกซิม และปฏิกิริยาแอมมอกซิเมชันของไซโคลเฮกซาโนนเพื่อสังเคราะห์ไซโคลเฮกซาโนนออกซิมในกระบวนการแบบกะและแบบต่อเนื่อง

จากการวิจัยพบว่า นั้น ซีโอไลต์บีต้าที่เป็นกรดมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา(activity) การจัดเรียงตัวใหม่แบบเบคมานของไซโคลเฮกซาโนนออกซิมสูงกว่าซีโอไลต์บีต้าที่กำจัดอะลูมิเนียมและซีโอไลต์ไททาเนียมบีต้า ในขณะที่ซีโอไลต์บีต้าที่กำจัดอะลูมิเนียมมีการเลือกสรร(selectivity) คาโปรแลคตัมสูงที่สุด เมื่ออุณหภูมิและเวลาที่สัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกสรรเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นเมื่อเติมน้ำลงในตัวทำละลายนอมอร์บิวทานอลจะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกสรรเพิ่มขึ้นด้วย ส่วนการศึกษาปฏิกิริยาแอมมอกซิเมชันของไซโคลเฮกซาโนนเพื่อสังเคราะห์ในกระบวนการแบบกะ พบว่าการใช้กรดแอซิดิกเป็นตัวทำละลายจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไซโคลเฮกซาโนนออกซิมในปริมาณที่มากกว่าการใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย นอกจากนั้นพบว่า เกลือแอมโมเนียมของกรดอ่อน เช่น เกลือแอมโมเนียมแอซิด-เตด แอมโมเนียมคาร์บอเนต แอมโมเนียมซิเตรท และ แอมโมเนียมออกซาลेट สามารถใช้ในการทำปฏิกิริยาได้ การเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมบีต้าได้ผลดีกว่าการใช้ไททาเนียมซิลิกาไลต์ แต่ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของผลิตภัณฑ์คาโปรแลคเทมขึ้นด้วย จากการศึกษาพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาแอมมอกซิเมชันสามารถเกิดขึ้นได้ 2 ทาง กล่าวคือเมื่อใช้กรดแอซิดิกเป็นสารละลาย แอมโมเนียเข้าทำปฏิกิริยากับไซโคลเฮกซาโนนก่อนแล้วจึงถูกออกซิไดส์ได้เป็นไซโคลเฮกซาโนนออกซิม ส่วนการใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แอมโมเนียถูกออกซิไดซ์เป็นไฮดรอกซิลามีนก่อนแล้วจึงเข้าทำปฏิกิริยากับไซโคลเฮกซาโนนเป็นไซโคลเฮกซาโนนออกซิม สำหรับปฏิกิริยาแอมมอกซิเมชันของไซโคลเฮกซาโนนในกระบวนการแบบต่อเนื่อง จะใช้

TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกววนขนาด 50 มิลลิลิตรให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของไซโคลเฮกซานอน (40%โมล) และให้การเลือกสรร (Selectivity) ในการเกิดไซโคลเฮกซานอนออกซิม (90%โมล) สูงกว่าใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลและใน กระบวนการแบบกะ (20% Conversion, 70% Selectivity) การเพิ่มเวลาสัมผัส (contact time) ทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง (Conversion) เพิ่มขึ้น โดยการลดอัตราการไหลของสารตั้งต้น และเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการลดความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะได้ การเลือกสรร (Selectivity) ในการเกิดไซโคลเฮกซานอนออกซิมสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำ การปฏิกิริยาได้มากกว่า 40 ชั่วโมงโดยปริมาณผลิตภัณฑ์ไซโคลเฮกซานอนออกซิมคงที่ นอกจากนี้ การเพิ่มอุณหภูมิในการกำจัดสารอินทรีย์ของตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยลดการสูญเสียตำแหน่งที่ ว่องไวของปฏิกิริยาอีกด้วย

Project Code	RSA4580042
Project Title	Study on Catalytic Activity of Titanium Containing Zeolites
Investigator	Assist. Prof. Dr. Tawan Sooknoi Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
E-mail Address	kstawan@kmitl.ac.th
Project Period	3 year

ABSTRACT

In this research, reactions using titanium-containing zeolite catalysts namely Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime and ammoximation of cyclohexanone to cyclohexanone oxime in batch and continuous process were studied.

It was found that in Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime, H-Beta possessed higher activity, as compared to Dealuminated Beta and Ti-Beta while the Dealuminated Beta possessed the highest selectivity for caprolactam formation. The conversion of cyclohexanone oxime and caprolactam selectivity was increased with an increase in temperature and contact time. Moreover, the use of water/*n*-butanol as solvent shows improved conversion and selectivity. In the ammoximation of cyclohexanone, reaction using acetic acid as a solvent shows higher activity than that using water as a solvent, due to the formation of a better oxidizing agent, peracetic acid. The investigation on alternative sources of ammonia showed that ammonium salts of weak acid, such as ammonium acetate, ammonium carbonate, ammonium citrate and ammonium oxalate can be used for synthesis cyclohexanone oxime. Ammoximation reaction catalyzed by Ti-Beta zeolite produces higher yields of products than that using TS-1. However, further rearrangement of cyclohexanone oxime to caprolactam was observed. The study of the reaction mechanism shows that there are two possible pathways for the formation of cyclohexanone oxime. The condensation of ammonia with cyclohexanone to produce primarily cyclohexanone imine followed by oxidation of cyclohexanone is favored in the presence of acetic acid. In contrast, ammonia is primarily oxidized to hydroxylamine, then the hydroxylamine reacts with cyclohexanone to form cyclohexanone oxime in reaction using water as a solvent. For the ammoximation of cyclohexanone in continuous process, the reaction using TS-1 as catalyst in continuous stirred tank reactor (50 ml) gives a better activity (up to 40% mol) and selectivity of the oxidised products (up to 90%mol), as compared with the plug flow reactor and the batch

process (20% conversion, 70%selectivity). The increase in contact time (W/F 42-148 g.hr/mol), either by increasing amounts of TS-1 (0.5-2.0 g) or decreasing reactants feeding rate (7-25 ml/min), leads to an increase in cyclohexanone oxime formation. It is also shown that when the molar ratio of cyclohexanone and hydrogen peroxide is increased (0.8-2.5 mol/mol), the selectivity of cyclohexanone oxime is raised (50-90%). Over 40 hours of testing, the catalyst gives a steady yield of cyclohexanone oxime. Leaching of titanium active sites were also found (2-10%), however, this can be reduced when the calcining temperature is raised (500-600°C).