

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มซีเอ็ม-41 ที่มีทั้งส텐และแอกทิวิตีสำหรับเมตาทีซิสโอเลฟิน



นางสาว ปิยะสุดา สว่างคำ

ศูนย์วิจัยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-1910-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF TUNGSTEN-CONTAINING MCM-41
CATALYSTS AND THEIR ACTIVITY FOR OLEFIN METATHESIS**

Miss Piyasuda Sawangkam

ศูนย์วิทยทรัพยากร

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science**

**Faculty of Science
Chulalongkorn University**

Acedemic Year 2002

ISBN 974-17-1910-8

Thesis Title **SYNTHESIS OF TUNGSTEN-CONTAINING MCM-41
CATALYSTS AND THEIR ACTIVITY FOR OLEFIN
METATHESIS**

By **Miss Piyasuda Sawangkam**

Field of Study **Petrochemistry and Polymer Science**

Thesis Advisor **Aticha Chaisuwan, Ph.D.**



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

Wanchai PhothiphichitrDean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis Committee

Supawan TantayanonChairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

A. ChaisuwanThesis Advisor
(Aticha Chaisuwan, Ph.D.)

Soamwadee ChaianansutcharitMember
(Soamwadee Chaianansutcharit, Ph.D.)

Wimonrat TrakarnprukMember
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

Warinthorn ChavasiriMember
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

ปิยะสุดา สว่างคำ: การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มซีเอ็ม-41 ที่มีทั้งสเดนและแอกทิวิตี สำหรับเมตาทีซิสโอเลฟิน (SYNTHESIS OF TUNGSTEN-CONTAINING MCM-41 CATALYSTS AND THEIR ACTIVITY FOR OLEFIN METATHESIS) อาจารย์ที่ปรึกษา: อาจารย์ ดร.อริชา ฉายสุวรรณ, 109 หน้า, ISBN 974-17-1910-8

ได้ศึกษาวิธีสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มซีเอ็ม-41 ที่มีทั้งสเดนอยู่ด้วยสองวิธีคือ การสังเคราะห์โดยตรงและอิมเพกนชัน การสังเคราะห์โดยตรงทดลองทั้งในภาวะที่เป็นกรดและภาวะที่เป็นเบส เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีซึ่งมีปริมาณทั้งสเดนมากที่สุด ได้สังเคราะห์ทั้งสเดน-เอ็มซีเอ็ม-41 โดยตรงด้วยการตกผลึกแบบไฮโดรเทอร์มอลจากของผสมของสารตั้งต้นที่มีทั้งสเดนด้วย เพื่อหาวิธีสังเคราะห์ที่เหมาะสมจึงได้แปรค่าตัวแปร เช่น ความเป็นกรดของเจล ชนิดของสารตั้งต้นแบบ (เซทิลพริดิเนียมโบรไมด์และเซทิลไทรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์) ชนิดของสารตั้งต้นที่เป็นทั้งสเดน (แอมโมเนียมทั้งสเดนและโซเดียมทั้งสเดน) และอัตราส่วนในเจลของซิลิกอนต่อทั้งสเดน (4-120) ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การดูดซับไนโตรเจน การคายรังสีโดยใช้พลาสมาเหนี่ยวนำ ฟลูออเรสเซนซ์ฟอรัม อินฟราเรดการกระเจิงแบบรามาน และการสะท้อนรังสียูวี-วิสิเบิลแบบแพร่กระจาย ของแข็งสีขาวที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบสูงสุดของเอ็มซีเอ็ม-41 ได้จากการตกผลึกจากเจลในภาวะที่เป็นเบสที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 วัน พร้อมกับการปรับพีเอชทุกวัน ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของทั้งสเดนเอ็มซีเอ็ม-41 โดยใช้แก๊สตั้งต้นที่มี 1-เฮกซีน 30.5 เปอร์เซ็นต์ ในแก๊สไนโตรเจน เพื่อที่จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสติกออกไซด์/เอ็มซีเอ็ม-41 ได้ใส่สารละลายที่มีโซเดียมทั้งสเดนในปริมาณที่ต้องการลงบนเอ็มซีเอ็ม-41 โดยวิธีการทำให้เปียกพอดี ได้เปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มซีเอ็ม-41 และทั้งสติกออกไซด์/เอ็มซีเอ็ม-41 ที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่อทั้งสเดนเท่ากันในการเร่งปฏิกิริยาเมตาทีซิสของ 1-เฮกซีนที่ภาวะเดียวกัน ส่วนใหญ่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สจากเมตาทีซิสของ 1-เฮกซีนพร้อมด้วยค่าการเปลี่ยน 1-เฮกซีนมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดน-เอ็มซีเอ็ม-41 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสติกออกไซด์/เอ็มซีเอ็ม-41 ให้ค่าการเปลี่ยน 1 เฮกซีนต่ำมาก (13-61 เปอร์เซ็นต์) ที่ภาวะเดียวกัน ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นโพรพิลีนไม่ขึ้นกับตัวแปรใด ๆ การเกิดบิวทีนเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ในขณะที่การเปลี่ยนบิวทีนต่อไปเป็นเอทิลีนจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงขึ้น เกิดมีเทนในปริมาณมากสำหรับทุกกรณี โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง ทั้งสเดน-เอ็มซีเอ็ม-41 ที่สังเคราะห์โดยตรงมีความเลือกจำเพาะสูงต่อการเกิดเอทิลีนสูงกว่าทั้งสติกออกไซด์/เอ็มซีเอ็ม-41 ที่ได้จากวิธีอิมเพกนชันมาก การกระจายตัวอย่างดีของทั้งสเดนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ทั้งสเดน-เอ็มซีเอ็ม-41 มีความว่องไวสูงต่อการเร่งปฏิกิริยา

หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2545

ลายมือชื่อนิสิต.....ปิยะสุดา สว่างคำ.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อริชา ฉายสุวรรณ.....

4272342823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
 KEY WORD: TUNGSTOSILICATE / TUNGSTEN-CONTAINING MCM-41
 CATALYST /OLEFIN METATHESIS

PIYASUDA SAWANGKAM : SYNTHESIS OF TUNGSTEN-CONTAINING
 MCM-41 CATALYSTS AND THEIR ACTIVITY FOR OLEFIN METATHESIS.
 THESIS ADVISOR: ATICHA CHAISUWAN, Ph.D. 109 pp., ISBN 974-17-1910-8

Two methods for synthesis of tungsten-containing MCM-41 catalysts were studied: direct synthesis and impregnation. The methods of direct synthesis were attempted in both acidic and basic conditions to obtain the good-quality product of W-MCM-41 with maximum tungsten content. W-MCM-41 was directly synthesized by hydrothermal crystallization from a mixture of starting substance including tungsten. To define an appropriate synthesis method several parameters were varied such as acidity of the gel, types of templates (cetylpyridinium bromide or cetyltrimethylammonium bromide), type of tungsten source (ammonium tungstate or sodium tungstate), and silicon to tungsten ratios in gel (4-120). The products synthesized were characterized using X-ray diffraction, nitrogen adsorption, inductively coupled plasma-emission, Fourier transform infrared, Raman scattering, and diffuse reflectance UV-Visible techniques. White solids with the highly ordered structure of MCM-41 were achieved from crystallization from the gel in basic condition at the temperature of 100°C for 4 days with pH adjustment daily. Effect of temperatures on catalytic activity of W-MCM-41 was studied using a feed of 30.5% 1-hexene vapor in nitrogen gas. To prepare WO₃/MCM-41 catalysts, a solution of required amount of sodium tungstate was impregnated on MCM-41 using the incipient wetness method. The activities of W-MCM-41 and WO₃/MCM-41 catalysts with the same Si/W ratios in 1-hexene metathesis were compared at the same conditions. The gas products are mainly obtained from metathesis of 1-hexene with more than 90% conversions of 1-hexene over W-MCM-41 while WO₃/MCM-41 provides very low conversions of 1-hexene (13-61%) at the same conditions. Product selectivity to propylene is independent from any parameter. Formation of butenes is favored at the temperature of 300°C while further conversion of butenes to ethylene takes place effectively at higher temperatures. Methane is formed in a significant amount for all cases especially at high temperatures. The directly synthesized W-MCM-41 gives much higher selectivity to ethylene than WO₃/MCM-41 from impregnation. Highly dispersion of tungsten on the catalyst surface is accounted for the high catalytic activity of W-MCM-41.

Program Petrochemisty and Polymer science..... Student's signature. Piyasuda Sawangkam
 Field of study Petrochemistry and Polymer science..... Advisor's signature. A. Chaisuwan
 Academic year 2002.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to affectionately give all gratitude to my parents for their understanding and support throughout my entire study.

She also would like to express her sincere gratitude to her advisor, Dr. Aticha Chaisuwan, for her advice, concern and encouragement during the whole research. She is grateful to Dr. Soamwadee Chaianansutcharit for her valuable advice and helpful throughout this study. In addition, she is also grateful to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for serving as chairman and members of the thesis committee, respectively, whose comments have been especially helpful. She gratefully thanks to Dr. Duangamol Nuntasri and Professor T. Tatsumi, Yokohama National University for a great support for instrumental analysis.

Furthermore, she would like to thank Ministry of University Affairs and the Graduated School, Chulalongkorn University for the research grants. She appreciates Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for providing the laboratory and equipment.

Finally, it is her great pleasure to thank her friends in laboratory for their assistance and friendship.

CONTENTS

	Page
Abstract in Thai	iv
Abstract in English	v
Acknowledgement	vi
Contents	vii
List of Figures	xi
List of Schemes	xiv
List of Tables	xv
List of Abbreviations	xvii
 Chapter	
I. Introduction	
1.1 Statement of Problem.....	1
1.1.1 Development of Metathesis Process for Industrial Applications	2
1.1.2 Metathesis in Fine Chemistry.....	4
1.2 Objectives.....	8
1.3 Literature Reviews.....	8
 II Theory	
2.1 Molecular Sieves.....	15
2.1.1 Zeolites.....	16
2.1.2 Mesoporous Materials.....	18
2.1.2.1 MCM-41.....	20
2.2 Mechanism for Formation of MCM-41 Structure	24
2.2.1 Liquid Crystal Templating Mechanism.....	24

CONTENTS (continued)

	Page
2.2.2 Silicate-Encapsulated Rods.....	25
2.2.3 Silicate Layer Puckering.....	26
2.2.4 Charge Density Matching.....	27
2.2.5 Silicatropic Liquid Crystals.....	27
2.2.6 Silicate Rod Clusters.....	29
2.2.7 Generalized Liquid Crystal Templating Mechanism Electrostatic Interaction.....	29
2.3 Effect of Parameters on the MCM-41 Synthesis	34
2.3.1 Surfactant	34
2.3.2 pH	35
2.4 W-MCM-41.....	37
2.5 Impregnation	38
2.6 Olefin Metathesis.....	39
2.6.1 Definition of Olefin Metathesis.....	39
2.6.2 Olefin Metathesis Mechanism	42
2.6.3 Olefin Metathesis Catalysts.....	45
2.6.3.1 Homogeneous Catalysts.....	46
2.6.3.2 Heterogeneous Catalysts	47
 III Experimental	
3.1 Instruments and Apparatus	49
3.2 Chemicals and Gases	53
3.3 Direct Synthesis of W-MCM-41.....	53

CONTENTS (continued)

	Page
3.3.1 Synthesis of W-MCM-41 with the Si/W Ratio in Gel of 100 in Acidic Condition.....	53
3.3.2 Synthesis of W-MCM-41 with the Si/W Ratio in Gel of 100 in Basic Condition.....	55
3.3.3 Synthesis of W-MCM-41 Using Sodium Tungstate as a Tungsten Source.....	56
3.3.4 Synthesis of W-MCM-41 with Various Si/W Ratios.....	56
3.4 Sample preparation for ICP.....	58
3.5 Impregnation of WO ₃ on MCM-41.....	58
3.5.1 Preparation of MCM-41 as a Catalyst Support.....	58
3.5.2 Preparation of WO ₃ /MCM-41.....	58
3.6 Organic Template Removal.....	59
3.7 Catalytic Activity Test of W-MCM-41 and WO ₃ /MCM-41 Catalysts for Metathesis of 1-hexene.....	61
3.7.1 Effect of Temperature on Catalytic Activity of W-MCM-41.....	61
3.7.2 Effect of Si/W Ratio on Catalytic Activity of W-MCM-41.....	62
3.7.3 Catalytic Activity of WO ₃ /MCM-41 for 1-Hexene Metathesis.....	62
 IV Results and discussion	
4.1 Investigation of the Synthesis Methods of W-MCM-41.....	63
4.1.1 Formation of W-MCM-41 in Acidic Condition.....	63
4.1.2 Formation of W-MCM-41 in an Basic Condition.....	63
4.1.3 Effect of Tungsten Source on Formation of W-MCM-41.....	66
4.1.4 Effect of the Si/W Ratio in Gel on Formation of W-MCM-41.....	67

CONTENTS (continued)

	Page
4.1.5 Effect of Template Removal.....	79
4.2 Characterization of WO ₃ /MCM-41.....	80
4.3 Catalytic Activities of W-MCM-41 and WO ₃ /MCM-41 Catalysts for Metathesis of 1-hexene.....	82
4.3.1 Effect of Temperature on Catalytic Activity on W-MCM-41.....	82
4.3.2 Catalytic Activity of W-MCM-41 with Various Si/W Ratios.....	84
4.3.3 Catalytic Activity of Impregnated WO ₃ /MCM-41.....	86
V Conclusion	89
References	91
Appendices	99
Vitae	109

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1. Ethylene capacity and demand forecast in 1995-2005.....	2
2.1 Classification of molecular sieve materials indicating the extensive variation in composition.	15
2.2 A primary building unit of zeolites.....	17
2.3 Diagram depicting three types of selectivity: reactant, product and transition-state shape selectivity.	18
2.4 Illustration of mesoporous M41S materials.....	19
2.5 Hexagonal packing of unidimensional cylindrical pores.....	20
2.6 Diffraction of X-ray by a crystal.....	21
2.7 Transmission electron micrograph of MCM-41.	22
2.8 Scanning electron micrograph of a MCM-41 sample.....	22
2.9 Adsorption isotherm of nitrogen on MCM-41 with 4.0 nm pores at -196°C.....	23
2.10. Two possible pathways for the LCT mechanism.....	24
2.11 Assembly of silicate-encapsulated rods produced by Davis <i>et al.</i>	26
2.12. Puckering of silicate layers in the direction shown.	26
2.13. Curvature induced by charge density matching. The arrow indicates the reaction coordinate.	27
2.14. Formation of a silicatropic liquid crystal phase.	28
2.15 Schematic representation of various types of inorganic surfactant head group interactions.....	31
2.16 Cooperative templating of the generalized LCT mechanism: a) cooperative nucleation; b), c) liquid crystal formation with molecular inorganic compound d) inorganic polymerization and condensation.	32

LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
2.17 The comparison of the formation processes of the mesoporous materials in basic and acidic conditions.....	33
2.18 XRD patterns of MCM-41 synthesized (a) at room temperature for 5 h, and at 373 K.....	36
3.1 The apparatus for metathesis reaction.....	52
3.2 The apparatus of gel preparation.....	54
4.1 XRD patterns of as-synthesized W-MCM-41 with the Si/W ratio in gel of 100.....	65
4.2 XRD patterns of as-synthesized W-MCM-41 using ammonium tungstate (a), and sodium tungstate (b), as the tungsten source.....	67
4.3 X-ray diffraction patterns of as-synthesized W-MCM-41 catalysts with various Si/W ratios in gel of (a) 50, (b) 8 and (c) 4.....	69
4.4 N ₂ adsorption-desorption isotherm of W-MCM-41 with various Si/W ratios in gel of (a) 50, (b) 8 and (c) 4.....	71
4.5 Pore-size distribution of W-MCM-41 with the Si/W ratio in gel of 50.....	71
4.6 FT-IR spectra of W-MCM-41 with various Si/W ratios in gel of (a) 50, (b) 8 and (c) 4	74
4.7 Laser Raman spectra of samples (a) WO ₃ , (b) Si-MCM-41 and (c) W-MCM-41 with the Si/W ratio in gel of 50	76
4.8 Laser Raman spectrum of W-MCM-41 with the Si/W ratio in gel of 4.....	77
4.9 DR-UV-Vis spectra of calcined W-MCM-41 with various Si/W ratios in gel of (a) 60; (b) 80 and (c) 100 (d) Na ₂ WO ₄ (e) (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ (f) WO ₃	78
4.10 Model of the joining of the tetrahedral monomeric W species in MCM-41 framework structure.....	79

LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
4.11 XRD patterns of MCM-41 with the Si/W ratio in gel of 100, (a) before and (b) after calcination at 540°C for 6 hours.....	80
4.12 XRD patterns of (a) WO ₃ /MCM-41 with the Si/W ratio in product of 84 and (b) pure silica MCM-41 before impregnation.....	81
4.13 Product distribution in 1-hexene metathesis over W-MCM-41 (Si/W = 84) at various temperatures.....	84
4.14 Product distribution in 1-hexene metathesis over W-MCM-41 with various Si/W ratios at 500°C.....	86
4.15 Product distribution in 1-hexene metathesis over impregnated WO ₃ /MCM-41 with various Si/W ratios at 500°C.....	88

LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
2.1 The Chavin mechanism for olefin metathesis.....	43
2.2 The illustration of the degenerative and productive metathesis of propylene by $M=CD_2$	44
2.3 Metathesis reaction cycle.....	45
3.1 The GC heating program for gas analysis.....	51
3.2 The GC heating program for liquid analysis.....	51
3.3 Preparation diagram of the gel mixture with various Si/W ratios in the synthesis of W-MCM-41.....	57
3.4 The heating program for calcination of the W-MCM-41 catalysts	60
3.5 The heating program for calcination of the impregnated $WO_3/MCM-41$	60

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Tables	Page
1.1. Properties of solid supports.....	7
2.1 Classification of porous materials	16
2.2. Effect of surfactant chain length on MCM-41 pore size, XRD d_{100} peak location, hexagonal unit cell parameter ($a = 2d_{100}/\sqrt{3}$).....	34
2.3 Mesophases of silicate molecular sieves and controlling synthesis parameters.....	35
2.4 Examples of homogeneous catalysts for olefin metathesis at room temperature	47
2.5 Examples of heterogeneous catalyst systems for the metathesis of unsaturated esters.....	48
3.1 Amount of ammonium tungstate required for each preparation of W-MCM-41 with various Si/W ratios in gel	56
3.2 The amount of sodium tungstate impregnated on MCM-41.....	59
4.1 The values of Bragg's angle and the corresponding d-spacing of W-MCM-41 samples synthesized from the gel of various Si/W ratios.....	68
4.2 The values of BET specific surface area and pore diameter of W-MCM-41 samples synthesized from the gel of various Si/W ratios	72
4.3 Analysis data of W-MCM-41 samples synthesized from the gel of various Si/W ratios.	73
4.4 Nitrogen physisorption data of WO_3 /MCM-41 samples.....	82
4.5 Catalytic activities of W-MCM-41 (Si/W = 84) in metathesis of 1-hexene at various temperatures, feed of 30.5% 1-hexene in nitrogen, the GHSV of 500 h^{-1} , time on stream of 30 min.....	83
4.6 Catalytic activities of W-MCM-41 with various Si/W ratios in metathesis of 1-hexene at the temperature of 500°C , feed of 30.5% 1-hexene in nitrogen, the GHSV of 500 h^{-1} , time on stream of 30 min.....	85

LIST OF TABLES (continued)

Tables	Page
4.7 Catalytic activities of impregnated WO ₃ /MCM-41 with various Si/W ratios in metathesis of 1-hexene at the temperature of 500°C, feed of 30.5% 1-hexene in nitrogen, the GHSV of 500 h ⁻¹ , time on stream of 30 min.....	88



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBRIVATIONS

CPBr	=	Cetylpyridinium bromide
CTABr	=	Cetyltrimethylammoniumbromide or hexadecyltrimethyl ammonium bromide
DR UV Vis	=	Diffuse reflectance ultraviolet visible
FTIR	=	Fourier transform infrared spectroscopy
GC	=	Gas Chromatography
GC-MS	=	Gas Chromatography -Mass Spectrometry
GHSV	=	Gas hourly space velocity
ICP	=	Inductively Coupled Plasma
ICP-AES	=	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer
TEOS	=	Tetraethyl orthosilicate
XRD	=	X-ray powder diffraction or diffractometer
H ₂ eg	=	Ethane-1,2-diol
H ₂ pin	=	2,3-dimethylbutane-2,3-diol

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย