อินทราซีโอไลต์ไตรเมทิลทินแมงกานีสเพนตะคาร์บอนิลเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกโซของโอลีฟิน

นางสาว อัญชุลี สุกแสงปัญญา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2539

ISBN 974-633-608-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17657590

INTRAZEOLITE TRIMETHYLTIN MANGANESEPENTACARBONYL AS A CATALYST FOR OXO REACTION OF OLEFINS

Miss Unchulee Suksangpanya

ศูนย์วิทยทรัพยากร

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-633-608-8

Copyright of Graduate School, Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	อินทราซีโอไลต์ไตรเมทิลทินแมงกานีสเพนตะคาร์บอนิล เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกโซของโอลีฟิน
โดย	นางสาว อัญชุลี สุกแสงปัญญา
ภาควิชา	เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์ ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร. สันติ ถุงสุวรรณ)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริ วโรทัย)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา

(อาจารย์ ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

อัญชุลี สุกแสงปัญญา : อินทราซีโอไลต์ไตรเมทิลทินแมงกานีสเพนตะคาร์บอนิล เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาออกโซของโอลีฟิน (INTRAZEOLITE TRIMETHYLTIN MANGANESEPENTACARBONYL AS A CATALYST FOR OXO REACTION OF OLEFINS) อ.ที่ปรึกษา : อ.ดร.อธิชา ฉายสุวรรณ, 68 หน้า. ISBN 974-633-608-8

โครงการนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาระบบใหม่ เพื่อใช้สำหรับปฏิกิริยาออกโซของโอลีฟิน ระบบตัวเร่งปฏิกิริยานี้เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างซีโอไลต์ Y และ $Me_3SnMn(CO)_5$ เพื่อทำให้เกิด $(O_z)_nSn(Me)_{3-n}Mn(CO)_5$ เมื่อ n = 1-2 ภายในซีโอไลต์ ได้ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น ชนิดของโอลีฟิน, อุณหภูมิของปฏิกิริยา, เวลา และอัตราส่วนของ $CO:H_2$ พบว่า $(O_z)_nSn(Me)_{3-n}Mn(CO)_5$ ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาออกโซของ 1-เฮกซีน และโพรพีลีน ไม่ว่าสภาวะใด ๆ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต อัญชุลี สุกแสงปัญญา

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อธิชา ฉายสุวรรณ

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

C625214 : MAJOR CHEMISTRY
KEY WORD: ZEOLITE / ORGANOMETALLIC COMPLEX / CATALYST / OXO REACTION

UNCHULEE SUKSANGPANYA : INTRAZEOLITE TRIMETHYLTIN MANGANESE-PENTACARBONYL AS A CATALYST FOR OXO REACTION OF OLEFINS.
THESIS ADVISOR : ATICHA CHAISUWAN, Ph.D. 68 pp. ISBN 974-633-608-8

This project is a preparation of a new catalyst system to be utilized for the oxo reaction of olefins. The catalyst system was prepared from the reaction of zeolite Y and $Me_3SnMn(CO)_5$ to form intrazeolite $(O_z)_nSn(Me)_{3-n}Mn(CO)_5$ when n = 1-2. The effects of various parameters on efficiency of the catalyst such as the type of olefins, the reaction temperature, time and the ratio of $CO:H_2$ were studied. It was found that the intrazeolite $(O_z)_nSn(Me)_{3-n}Mn(CO)_5$ could not catalyze the oxo reaction of 1-hexene and propylene at any condition.

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต อัครัล์ สุกแสงมัสยา
สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อัชชา ชัยสวรรค์
ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาในวิทยานิพนธ์เรื่องนี้ ที่ได้ให้ความกรุณา และความช่วยเหลือในด้านการหาทุนในการทำวิจัย คำแนะนำ กำลังใจ และแนวคิดต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาในการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริ วโรทัย รองศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ รวมทั้งอาจารย์ท่านอื่น ๆ และทุก ๆ ท่านที่ได้ให้กำลังใจตลอดระยะเวลาการทำวิทยานิพนธ์เรื่องนี้

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากมูลนิธิวิทยาศาสตร์โทเร และบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนการทำวิจัย และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์เรื่องสถานที่ อุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือ ต่าง ๆ ที่ใช้ในการทำวิจัย จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

สุดท้ายผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา สมาชิกทุกคนในครอบครัว ที่ได้ให้ความช่วยเหลือทั้งทางด้านเงินทุน คำแนะนำที่ดี และที่สำคัญคือ กำลังใจ สำหรับในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....จ

กิตติกรรมประกาศ.....ฉ

สารบัญตาราง.....ฌ

สารบัญภาพ.....ญ

บทที่

1. บทนำ.....1

1.1 มูลเหตุจูงใจ.....1

1.2 ภูมิหลัง.....3

1.3 เหตุผลที่เลือกใช้สารประกอบไตรเมทิลทินแมงกานีสเพนตะคาร์บอนิล.....10

2. ทฤษฎี.....12

2.1 ซีโอไลต์.....12

2.2 การกำจัดโมเลกุลน้ำในโครงสร้างของซีโอไลต์.....18

2.3 ปฏิกิริยาออกโซของโอลีฟิน.....20

3. วิธีการทดลอง.....25

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....25

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....26

3.3 การเตรียมซีโอไลต์ Y ที่มีแคตไอออนเป็นไฮโดรเจน (HY).....26

3.4 การสังเคราะห์สารประกอบไตรเมทิลทินแมงกานีสเพนตะคาร์บอนิล.....28

3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบไตรเมทิลทินแมงกานีสเพนตะคาร์บอนิล และซีโอไลต์ HY.....30

3.6 การทดสอบความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....30

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4. ผลการทดลองและวิจารณ์.....38
4.1 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ HY.....38
4.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารประกอบไตรเมทิลทินแมงกานีสเพนตะคาร์บอนิล.....39
4.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....42
4.4 การทดสอบความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....44
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....52
รายการอ้างอิง.....54
ประวัติผู้วิจัย.....56

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

4.1 ผลของเวลา อุณหภูมิ และอัตราส่วนของอัตราการไหล $CO:H_2$ ต่อความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบ $(O_z)_nSn(Me)_{3-n}$ $Mn(CO)_5$ เมื่อ n = 1-2 สำหรับปฏิกิริยาออกโซของ 1-เฮกซีน โดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย.....45

4.2 ผลของอุณหภูมิ ต่อความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบ $(O_z)_nSn(Me)_{3-n}$ $Mn(CO)_5$ เมื่อ n = 1-2 สำหรับปฏิกิริยาออกโซของโพรพีลีน โดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และใช้อัตราส่วนของอัตราการไหล $CO:H_2$ = 1:3.....49

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

รูปที่ หน้า

1.1 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน phthalocyanine และ SALEN ของโลหะ M.....6

1.2 แสดงปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบแอลลิลโรเดียมกับซีโอไลต์.....8

1.3 แสดงโครงสร้างของสารประกอบ $Me_3SnMn(CO)_5$ เมื่ออยู่ภายในโพรงของซีโอไลต์ที่อุณหภูมิ (ก) 30°C (ข) 100 C°(ค) 150°C โดยที่ O แทนอะตอมออกซิเจนของวงเดี่ยวหกเหลี่ยม (S6R) ภายในโพรงซุปเปอร์ของซีโอไลต์ Y.....11

2.1 ภาพแสดงหน่วยเททระฮีดรอน $[SiO_4]^{4-}$ หรือ $[AlO_4]^{5-}$.....12

2.2 แสดงตัวอย่างหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิในโครงสร้างซีโอไลต์ (ก) วงเดี่ยวสี่เหลี่ยม (S4R) (ข) วงเดี่ยวหกเหลี่ยม (S6R) (ค) วงเดี่ยวแปดเหลี่ยม (S8R) (ง) วงคู่สี่เหลี่ยม (D4R) (จ) วงคู่หกเหลี่ยม (D6R) โดยที่ O แทนหน่วยเททระฮีดรอนแต่ละหน่วย.....13

2.3 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ Y และชนิดโพรงในซีโอไลต์ Y.....14

2.4 แสดงตำแหน่งของแคตไอออน M ในโครงสร้างของซีโอไลต์.....15

2.5 แสดงคุณสมบัติความเลือกจำเพาะต่อขนาดและรูปร่างของโมเลกุล (ก) ความเลือกจำเพาะสารตั้งต้น (ข) ความเลือกจำเพาะสารมัธยันต์ และ (ค) ความเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์.....16

2.6 แสดงลักษณะโครงสร้างและขนาดของสารประกอบไตรเมทิลทินแมงกานีสเพนตะคาร์บอนิล.....17

2.7 แสดง DTA curve ของซีโอไลต์ X และ Y.....19

2.8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกโซของโอลีฟิน โดยใช้ $Co_2(CO)_8$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....22

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่ หน้า

2.9 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกโซของโอลีฟิน โดยใช้สารประกอบโรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา....24

3.1 แสดงส่วนประกอบของเตาเผาแบบท่อสำหรับการเตรียมซีโอไลต์ HY จากซีโอไลต์ NH_4Y....27

3.2 แสดงโปรแกรมอุณหภูมิสำหรับการเผาซีโอไลต์ NH_4Y....28

3.3 แสดงเครื่องมือที่ใช้ทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกโซของ 1-เฮกซีน....31

3.4 แสดงโปรแกรมอุณหภูมิของคอลัมน์ DC 200 สำหรับตรวจสอบของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกโซของ1-เฮกซีน....33

3.5 แสดงเครื่องมือที่ใช้ทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกโซของโพรพีลีน....33

3.6 แสดงโปรแกรมอุณหภูมิของคอลัมน์ DC 200 สำหรับตรวจสอบแก๊สจากปฏิกิริยาออกโซของโพรพีลีน....35

3.7 แสดงโปรแกรมอุณหภูมิของคอลัมน์ Carbowax 20M สำหรับตรวจสอบของเหลวจากปฏิกิริยาออกโซของโพรพีลีน....36

3.8 แสดงโปรแกรมอุณหภูมิของคอลัมน์ DC 200 สำหรับตรวจสอบของเหลวจากปฏิกิริยาออกโซของโพรพีลีน....37

4.1 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของซีโอไลต์ NH_4Y ใน KBr pellet (ก) ก่อนการเผา และ (ข) หลังการเผาที่ 450°C โดยใช้อัตราส่วนของ KBr ต่อซีโอไลต์ใกล้เคียงกัน....40

4.2 แสดง XRD pattern ของซีโอไลต์ Y (ก) ก่อนการเผา และ (ข) หลังการเผาที่ 450°C....41

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่ หน้า

4.3 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบ $Me_3SnMn(CO)_5$ ในไซโคลเฮกเซน....42

4.4 แสดงสเปกตรัม ^1H-NMR ของสารประกอบ $Me_3SnMn(CO)_5$ ใน CD_3Cl....43

4.5 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบ $(O_z)_nSn(Me)_{3-n}Mn(CO)_5$ เมื่อ n = 1-2 ในนูจอล (nujol)....44

4.6 แสดงแก๊สโครมาโทแกรมของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันจาก 1-เฮกซีนไปเป็นนอร์มอลเฮกเซน โดยใช้คอลัมน์ DC 200 ยาว 2 เมตร สภาวะอื่น ๆ ตามข้อ 3.6.1.2....47

4.7 แสดง mass pattern ของสารประกอบที่ตำแหน่ง t_R = 12.48 นาทีในรูป 4.6....48

4.8 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS ของส่วนที่ควบแน่นจากปฏิกิริยาออกโซของโพรพีลีน ที่อุณหภูมิห้อง (ก) แก๊สโครมาโทแกรม (ข) mass pattern ของพีกที่ t_R = 1.69 นาที ในแก๊สโครมาโทแกรมรูป ก....50

4.9 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS ของสารมาตรฐานโพรพีลีน (ก) แก๊สโครมาโทแกรม (ข) mass pattern ของพีกที่ t_R = 1.69 นาที ในแก๊สโครมาโทแกรมรูป ก....51

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย