

CATALYTIC ACTIVITY STUDY OF Fe, Ti LOADED TUD-1

Supakorn Tantisriyanurak

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2014

I 28369981

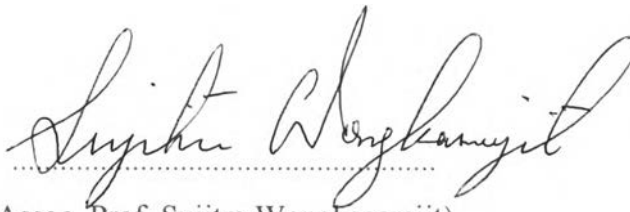
570043


Thesis Title: Catalytic Activity Study of Fe, Ti Loaded TUD-1
By: Supakorn Tantisriyanurak
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan


Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)


.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5572025063: Polymer Science Program
Supakorn Tantisriyanurak: Catalytic Activity Study of Fe.Ti Loaded
TUD-1
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Assist. Prof.
Thanyalak Chaisuwan 67 pp.
Keywords: Silatrane/ TUD-1/ Bimetallic/ Iron/ Titanium/ Phenol hydroxylation/
Sol-gel process

Bimetallic Fe and Ti incorporated into TUD-1 framework is successfully synthesized by sol-gel method. Tetraethyl ammonium hydroxide (TEAOH) was used as a structural directing agent. Silatrane, iron (III) chloride hexahydrate, and titanium (IV) isopropoxide were utilized as the silica, iron, and titanium sources, respectively. The synthesized Fe.Ti-TUD-1 was characterized by XRD, N₂ adsorption/desorption, XRF, and DRUV. The obtained material has disordered mesoporous structures with high surface area (708-769 m²/g). To study the catalytic activity of the synthesized Fe.Ti-TUD-1, phenol hydroxylation using hydrogen peroxide as oxidizing agent was selected as a model reaction. Many factors were investigated, including reaction temperature, reaction time, amount of metals loaded, amount of catalyst, and molar ratio of reactants. The catalytic activity and selectivity of phenol hydroxylation were studied, and showed the high phenol conversion up to 93% with the selectivity of hydroquinone reached 53% at 90 °C for 1 h, using 30 mg of 0.01Fe,0.01Ti-TUD-1 catalyst and 1:3 phenol:H₂O₂.

บทคัดย่อ

สุกกร ตันติศรียานุรักษ์: การศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของ TUD-1 ที่เติมเหล็กและไทเทเนียม (Catalytic Activity Study of Fe, Ti Loaded TUD-1) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ผศ.ดร. ธัญลักษณ์ ฉายสุวรรณณ์ 67 หน้า

การสังเคราะห์สารซิลิกาพอร์รูซชนิด TUD-1 ที่มีเหล็กและไทเทเนียม ประสบผลสำเร็จด้วยวิธีทางโซล-เจล โดยใช้ Silatrane, iron (III) chloride hexahydrate, titanium (IV) isopropoxide เป็นแหล่งของซิลิกอน, เหล็ก, และไทเทเนียม ตามลำดับ และ TEAOH เป็นตัวแม่แบบ วัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค XRD, XRF, N_2 adsorption-desorption และ DRUV โครงสร้างของผลิตภัณฑ์เป็นรูพรุนขนาดเมโซพอร์มีรูระเบียบ มีพื้นที่ผิวสูงถึง 708-769 ตารางเมตรต่อกรัม. สำหรับการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮดรอกซิเดชันของฟีนอลโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ โดยศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิของปฏิกิริยา, เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา, ปริมาณของโลหะที่เติมและอัตราส่วนของสารตั้งต้น พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนฟีนอลเป็นผลิตภัณฑ์สูงถึง 93 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรควิโนนถึง 53 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.01Fe.0.01Ti-TUD-1 เท่ากับ 30 มิลลิกรัม และอัตราส่วนของฟีนอลต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็น 1:3

ACKNOWLEDGMENTS

This work would not have been successful without the assistance of following funding for financial supports.

- Development and Promotion of Science and Technology Talent Project (DPST)
- Ratchadapisek Sompote Endowment Fund
- The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
- The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand

Finally, I would like to take this opportunity to thank my advisors, PPC, Ph.D. students and all my PPC friends for their helpful assistance, cheerfulness, good suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
List of Schemes	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	4
III EXPERIMENTAL	16
3.1 Materials	16
3.2 Synthesis	16
3.3 Materials Characterization	17
3.4 Phenol Hydroxylation Procedure	17
IV CATALYTIC ACTIVITY OF Fe, Ti LOADED TUD-1	19
4.1 Abstract	19
4.2 Introduction	20
4.3 Experimental	21
4.4 Results and Discussion	23
4.5 Conclusions	29
4.6 Acknowledgements	30

CHAPTER		PAGE
	4.7 References	30
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	56
	REFERENCES	57
	APPENDICES	63
	Appendix A Structure of Silatrane	63
	Appendix B Change of Catalytic Performance	64
	CURRICULUM VITAE	67

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The BET analysis of TUD-1 and metal loaded TUD-1 containing different metal contents.	34
4.2	The XRF analysis of Fe-TUD-1, Ti-TUD-1 and bimetallic Fe.Ti-TUD-1.	35
4.3	Effect of metal loaded on phenol hydroxylation (UV reaction).	36
4.4	Study on catalyst leaching of bimetallic Fe.Ti-TUD-1.	37
4.5	Study on catalyst recycling of bimetallic TUD-1.	38
4.6	Study on hydrothermal stability of the catalysts.	39
4.7	Effect of metal loaded on phenol hydroxylation (Thermal reaction).	40

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Pore diameters of TUD-1, MCM-41, and zeolites.	5
2.2	3-D TEM of TUD-1 irregular pore structure.	6
4.1	FTIR spectrum of silatrane precursor.	41
4.2	The thermogram of silatrane precursor.	42
4.3	SAXD pattern of Fe-TUD-1, Ti-TUD-1 and Fe.Ti-TUD-1.	43
4.4	WAXD pattern of TUD-1, Fe-TUD-1, Ti-TUD-1 and Fe.Ti-TUD-1.	44
4.5	N ₂ adsorption isotherm of TUD-1, Fe-TUD-1, Ti-TUD-1 and Fe.Ti-TUD-1.	45
4.6	Pore size distribution of TUD-1, Fe-TUD-1, Ti-TUD-1 and Fe.Ti-TUD-1.	46
4.7	DRUV spectra of Fe-TUD-1, Ti-TUD-1 and Fe.Ti-TUD-1.	47
4.8	The optimization of reaction temperature varied from 30 °C to 90 °C.	48
4.9	The optimization of reaction temperature at 90 °C.	49
4.10	The optimization of catalyst mass.	50
4.11	The optimization of reactants molar ratio.	51
4.12	Study on hydrothermal stability of the catalysts.	52

LIST OF SCHEMES

SCHEME	PAGE
2.1 Schematic presentation of oxidation of phenol.	8
2.2 Radical mechanism of phenol hydroxylation by H ₂ O ₂ .	8
2.3 Phenol hydroxylation reaction pathway of Fe ions.	9
2.4 The catalytic cycle for the oxidation of phenol by H ₂ O ₂ in the presence of RH-10Fe.	9
2.5 Proposed reaction mechanism for the formation of HQ in phenol hydroxylation.	10
2.6 Proposed reaction mechanism for the formation of CAT in phenol hydroxylation.	11
4.1 Schematic presentation of oxidation of phenol.	53
4.2 Phenol hydroxylation reaction pathway of Fe ions.	53
4.3 Proposed reaction mechanism for the formation of HQ in phenol hydroxylation.	54
4.4 Proposed reaction mechanism for the formation of CAT in phenol hydroxylation.	55