

การสังเคราะห์เคลย์ที่มีเหล็กออกไซด์และเหล็กออกไซด์โคปด้วยแคลเซียม  
และการเร่งปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน

นายชนะวัฒน์ กาญจนานูญมาเลิศ

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6492-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF IRON OXIDE AND GALLIUM-DOPED IRON OXIDE PILLARED  
CLAYS AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN ALKYLATION



Mr. Tanawat Kanjanaboonmalert

ศูนย์วิทยทรัพยากร

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

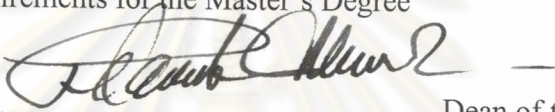
Academic Year 2004

ISBN 974-17-6492-8

Thesis Title           SYNTHESIS OF IRON OXIDE AND GALLIUM-DOPED IRON  
OXIDE PILLARED CLAYS AND THEIR CATALYTIC  
ACTIVITY IN ALKYLATION  
By                       Mr. Tanawat Kanjanaboonmalert  
Field of Study        Chemistry  
Thesis Advisor       Soamwadee Chaianansutcharit, Ph.D.  
Thesis Co-Advisor   Nipaka Sukpirom, Ph.D.


---


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


  
.....Dean of the Faculty of Science  
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)


THESIS COMMITTEE

  
.....Chairman  
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

  
.....Thesis Advisor  
(Soamwadee Chaianansutcharit, Ph.D.)

  
.....Thesis Co-Advisor  
(Nipaka Sukpirom, Ph.D.)

  
.....Member  
(Oravan Sanguanruang, Ph.D.)

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

ธนวัฒน์ กาญจนานูญมาเลิศ : การสังเคราะห์เคลือบที่มีเหล็กออกไซด์และเหล็กออกไซด์โคปด้วยแคลเซียมและการเร่งปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน  
(SYNTHESIS OF IRON OXIDE AND GALLIUM-DOPED IRON OXIDE  
PILLARED CLAYS AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN  
ALKYLATION)

อาจารย์ที่ปรึกษา: ดร. โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. นิปกา สุขภิรมย์,  
84 หน้า, ISBN 974-17-6492-8

สังเคราะห์เคลือบที่มีเหล็กออกไซด์เป็นตัวค้ำโครงสร้างที่มีเหล็กในปริมาณต่างๆ ด้วยวิธีอินเตอร์คาเลชันแล้วนำไปเผาที่ 300°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สังเคราะห์เคลือบที่มีเหล็กออกไซด์เป็นตัวค้ำโครงสร้างที่โคปด้วยแคลเซียมด้วยวิธีอินเตอร์คาเลชันโดยตรงและอิมเพรกเนชัน ศึกษาผลของเฮกโทไรต์และเบนโทไนด์ในการใช้เป็นเคลือบตั้งต้น พิสูจน์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ อะตอมมิกแอคซอร์ฟชันสเปกโทรสโกปี อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและการดูดซับแก๊สไนโตรเจน พบว่าเคลือบที่ถูกค้ำโครงสร้างแสดงโครงสร้างแบบโพรงขนาดเล็กและกลาง ระยะห่างระหว่างแผ่นเคลือบของสารตัวอย่างมีค่าอยู่ในช่วง 10-15 อังสตรอม

ทดสอบความสามารถของสารตัวอย่างในการเร่งปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนด้วย 1-โคเดซินเพื่อผลิตเฟนนิลโคเดเคน วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ได้ 2-เฟนนิล ถึง 6-เฟนนิลโคเดเคนด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีและแมสสเปกโทรสโกปี เคลือบที่มีเหล็กออกไซด์เป็นตัวค้ำโครงสร้างให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยน 1-โคเดซินได้สูงและมีความจำเพาะต่อ 2-เฟนนิลโคเดเคนซึ่งเป็นไอโซเมอร์ที่ย่อยสลายในธรรมชาติได้ดี ประสิทธิภาพในการเปลี่ยน 1-โคเดซินสูงขึ้นด้วยการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาแต่ความจำเพาะต่อ 2-เฟนนิลโคเดเคนลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณเหล็กส่งผลให้พื้นที่ BET และประสิทธิภาพในการเปลี่ยน 1-โคเดซินสูงขึ้นแต่ความจำเพาะต่อไอโซเมอร์ที่ย่อยสลายในธรรมชาติลดลง เคลือบที่มีเหล็กออกไซด์เป็นตัวค้ำโครงสร้างที่ถูกโคปด้วยแคลเซียมให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์ต่ำกว่าเคลือบที่มีเหล็กออกไซด์เป็นตัวค้ำโครงสร้าง อย่างไรก็ตามยังมีความจำเพาะต่อ 2-เฟนนิลโคเดเคน

ภาควิชา.....เคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....ธนวัฒน์.....กาญจนานูญมาเลิศ.....  
สาขาวิชา.....เคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต.....  
ปีการศึกษา.....2547.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....นิปกา สุขภิรมย์.....

## 4572315123: MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: IRON, GALLIUM, PILLARED CLAY, HECTORITE, BENTONITE, INTERCALATION, ALKYLATION

MR. TANAWAT KANJANABOONMALERT; SYNTHESIS OF IRON OXIDE AND GALLIUM-DOPED IRON OXIDE PILLARED CLAYS AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN ALKYLATION

THESIS ADVISOR: SOAMWADEE CHAIANANSUTCHARIT, Ph.D.,  
THESIS Co-ADVISOR: NIPAKA SUKPIROM, Ph.D., 84 pp., ISBN 974-17-6492-8

Iron oxide pillared clays (Fe-pillared clays) with various iron contents were synthesized by intercalation method, followed by calcination at 300°C for 5h. Gallium doped Fe-pillared clays were synthesized using direct intercalation and impregnation methods. Hectorite and bentonite were investigated for the effect of starting clay. All synthesized products were characterized using XRD, AAS, ICP, FTIR and N<sub>2</sub> adsorption-desorption techniques. It was found that all pillared clays showed the micro-mesoporous structure with high BET specific surface area. The d<sub>001</sub> spacings of the samples were reported in the range of 10-15 Å.

The catalytic activities of samples were performed for alkylation of benzene with 1-dodecene to produce phenyldodecane. The products were analyzed for 2-phenyl to 6-phenyldodecane isomers using GC and GC-MS. Fe-pillared clays exhibited high conversion of 1-dodecene and high selectivity to 2-phenyldodecane, which is the biodegradable isomer. Conversion of 1-dodecene increased with increasing time and temperature but the selectivity to 2-phenyldodecane was decreased. When the amount of iron was increased, the BET specific surface area and conversion of 1-dodecene increased but the selectivity to biodegradable isomers were slightly decreased. Ga doped Fe<sub>10</sub>-pillared clay showed lower conversion than Fe-pillared clays. However, its selectivity was still preferable to 2-phenyldodecane.

Department.....Chemistry.....Student's Signature.....TANAWAT.....KANJANABOONMALERT  
Field of Study.....Chemistry.....Advisor's Signature.....Soamwadee.....Chaiansutcharit  
Academic.....2004.....Co-Advisor's Signature.....Nipakee Sukpirom.....

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his deepest appreciation to Dr. Soamwadee Chaianansutcharit and Dr. Nipaka Sukpirom, his thesis advisor and thesis co-advisor for assistance, encouragement and generous suggestion throughout this research. He also would like to express the gratitude to Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, Dr. Oravan Sanguanruang and Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for being members of the thesis committee whose comments are very valuable.

The author would like to gratefully thank VOLCLAY SIAM LIMITED and CERNIC INTERNATIONAL CO., LTD for supporting the clays, hectorite and bentonite. Moreover, he would like to thank Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the valuable knowledge and experience. He also would like to thank the members of Materials Chemistry and Catalysis Research Unit, Organometallic Group and Supramolecular Research Unit for consideration and generosity. Special thanks is forward to his lovely family.



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENTS

	<b>Page</b>
<b>ABSTRACT IN THAI</b> .....	iv
<b>ABSTRACT IN ENGLISH</b> .....	v
<b>ACKNOWLEDGEMENTS</b> .....	vi
<b>CONTENTS</b> .....	vii
<b>LIST OF FIGURES</b> .....	xi
<b>LIST OF SCHEMES</b> .....	xv
<b>LIST OF TABLES</b> .....	xvi
<b>LIST OF ABBREVIATIONS</b> .....	xvii
<b>CHAPTER I INTRODUCTION</b> .....	1
1.1 Background.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Literature Reviews.....	3
<b>CHAPTER II THEORY</b> .....	9
2.1 Clay.....	9
2.2 Structural Features of Clay.....	9
2.2.1 Tetrahedral Sheets.....	9
2.2.2 Octahedral Sheets.....	10
2.3 Classification.....	10
2.3.1 1:1 Layer Type (T:O).....	10
2.3.2 2:1 Layer Type (T:O:T).....	11
2.4 Smectite Clay.....	11
2.4.1 Bentonite Clay.....	12
2.4.2 Hectorite Clay.....	13

## CONTENTS (CONTINUED)

	<b>Page</b>
2.5 Properties of Clay.....	13
2.5.1 Ion Exchange.....	13
2.5.2 Swelling.....	13
2.5.3 Acidity.....	14
2.6 Intercalation.....	14
2.7 Pillaring.....	15
2.8 Pillaring Agent.....	15
2.9 Pillared Clay.....	15
2.10 Alkylolation.....	16
2.10.1 Carbocation sources for Friedel-Crafts alkylation...	16
2.10.2 Limitations of the Friedel-Crafts alkylation.....	17
2.11 The advantages of heterogeneous organic reaction.....	18
<b>CHAPTER III EXPERIMENTS.....</b>	<b>19</b>
3.1 Instruments and Apparatus.....	19
3.2 Starting Materials.....	23
3.3 Chemicals.....	23
3.4 Homoionic Clays.....	24
3.5 Synthesis of Fe-Pillared Clays.....	24
3.6 Synthesis of Ga-doped Fe-Pillared Clays.....	25
3.7 Sample Preparation for AAS and ICP.....	25
3.8 The Thermal Stability of Fe-Pillared Clays.....	26
3.9 Alkylation of Benzene with 1-Dodecene.....	26
3.10 Reuse of Catalyst.....	26



## CONTENTS (CONTINUED)

		<b>Page</b>
<b>CHAPTER IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSIONS.....</b>	<b>27</b>
4.1	Homoionic Clays.....	27
4.1.1	Purification of Bentonite.....	27
4.1.2	The Effect of Na Sources and Concentrations.....	29
4.2	The Characterization of Fe-pillared and Ga-doped Fe-pillared Clays.....	31
4.2.1	Intercalation of Fe-precursor into Clay Layer.....	32
4.2.2	Effect of Calcine Temperature.....	32
4.2.3	Effect of Iron Loading .....	34
4.2.4	Scanning Electron Microscope.....	37
4.2.5	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)...	39
4.2.6	Determination of Iron and Gallium Contents.....	41
4.2.7	Nitrogen Adsorption-Desorption.....	42
4.3	Used Catalyst.....	44
4.4	Catalytic Activity of Fe-pillared and Ga-doped Fe-pillared Clays in Alkylation Reaction.....	45
4.4.1	Effect of Temperature.....	45
4.4.2	Effect of Reaction Time.....	46
4.4.3	Effect of Iron Content.....	47
4.4.4	Effect of Gallium in Ga-Doped Fe-pillared Hectorite.....	49
4.4.5	Reused Catalyst.....	49

## CONTENTS (CONTINUED)

	<b>Page</b>
<b>CHAPTER V CONCLUSIONS.....</b>	51
<b>REFERENCES.....</b>	53
<b>APPENDICES.....</b>	58
<b>VITAE.....</b>	84



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

Figure		Page
1	The worldwide production of LABS.....	1
2.1	A single tetrahedral silica (a), sheet structure (b) of silica tetrahedra arranged in a hexagonal network.....	10
2.2	A single octahedral unit (a), sheet structure (b) of octahedral unit arranged in a hexagonal network.....	10
2.3	1:1 layer type, T:O (a) and 2:1 layer type, T:O:T clay (b) (T = Tetrahedral sheet, O = Octahedral sheet).....	11
2.4	Structure of smectite clay.....	12
2.5	The model of pillared clay structure (cross section).....	15
2.6	Alkylation of benzene with 1-dodecene.....	16
2.7	Generating carbocation from alkyl halides.....	16
2.8	Generating carbocation from alkene.....	17
2.9	The model of pillared clay structure (cross section).....	17
3.1	Catalytic apparatus.....	22
4.1	XRD patterns of raw material bentonite and purified bentonites collected from different centrifugal speeds.....	28
4.2	The relationship between the $d_{001}$ spacings of hectorite and the number of Na exchange .....	29
4.3	XRD patterns of hectorite treated with 5M NaOH.....	30
4.4	XRD patterns of purified bentonite treated with 5M NaOH.....	31
4.5	XRD patterns of hectorite and as-HFe <sub>10</sub> .....	32
4.6	XRD patterns of HFe <sub>10</sub> at various calcined temperatures.....	33
4.7	XRD patterns of calcined hectorite and Fe-pillared hectorites with various iron contents.....	35
4.8	XRD patterns of HFe <sub>10</sub> and Ga-doped Fe-pillared hectorites.....	36

## LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figure		Page
4.9	XRD patterns of calcined purified bentonite and Fe-pillared bentonite with various iron contents.....	36
4.10	SEM images of hectorite (a) and HFe <sub>10</sub> (b).....	37
4.11	SEM of HFe <sub>10</sub> (a), and its elemental ion mapping images: Fe ion (b), Mg ion (c) and Si ion (d).....	38
4.12	FT-IR spectra of hectorite (HFe <sub>0</sub> ) and Fe-pillared hectorites (HFe <sub>x</sub> )..	40
4.13	XRD patterns of HFe <sub>10</sub> and used HFe <sub>10</sub> .....	44
A-1	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of hectorite.....	59
A-2	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of HFe <sub>0.5</sub> .....	60
A-3	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of HFe <sub>1</sub> .....	61
A-4	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of HFe <sub>5</sub> .....	62
A-5	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of HFe <sub>10</sub> .....	63
A-6	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of HFe <sub>20</sub> .....	64
A-7	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of HFe <sub>240</sub> .....	65
A-8	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of HFe <sub>10</sub> Ga <sub>1</sub> .....	66
A-9	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of HFe <sub>10</sub> Ga <sub>1</sub> I. ....	67

## LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figure		Page
A-10	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of bentonite.....	68
A-11	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of BFe <sub>5</sub> .....	69
A-12	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of BFe <sub>10</sub> .....	70
A-13	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore sizes distribution of BFe <sub>20</sub> .....	71
A-14	A gas chromatogram of liquid product from alkylation of benzene with 1-dodecene.....	72
A-15	Mass spectrum of liquid product at t <sub>R</sub> = 25.897s (top) and 2-phenyldodecane in library (bottom).....	73
A-16	Mass spectrum of liquid product at t <sub>R</sub> = 22.908s (top) and 3-phenyldodecane in library (bottom).....	74
A-17	Mass spectrum of liquid product at t <sub>R</sub> = 21.484s (top) and 4-phenyldodecane in library (bottom).....	75
A-18	Mass spectrum of liquid product at t <sub>R</sub> = 20.747s (top) and 5-phenyldodecane in library (bottom).....	76
A-19	Mass spectrum of liquid product at t <sub>R</sub> = 20.450s (top) and 6-phenyldodecane in library (bottom).....	77
A-20	Mass spectrum of liquid product at t <sub>R</sub> = 7.30s (top) and 1-dodecane in library (bottom).....	78
A-21	Mass spectrum of liquid product at t <sub>R</sub> = 7.44s (top) and 2-dodecane in library (bottom).....	79
A-22	Mass spectrum of liquid product at t <sub>R</sub> = 7.56s (top) and 4-dodecane in library (bottom).....	80

## LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figure		Page
A-23	XRD pattern of iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hematite).....	81
A-24	XRD pattern of gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ).....	81



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF SCHEMES

Scheme		Page
3.1	The heating programme for calcination of Fe-pillared clays (RT = Room temperature).....	20
3.2	The GC temperature program for liquid products.....	21



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

Table		Page
3.1	Hectorite and bentonite compositions.....	23
4.1	The $d_{001}$ spacing of different centrifugal parts of bentonite.....	28
4.2	The $d_{001}$ spacing of bentonite treated with 5M NaOH.....	31
4.3	The $d_{001}$ spacing of HFe <sub>10</sub> at various calcined temperatures.....	33
4.4	The $d_{001}$ spacing of Fe-pillared clays.....	34
4.5	The iron contents in clays and Fe-pillared clays.....	41
4.6	The iron and gallium contents in hectorite and Ga-doped Fe-pillared hectorite.....	42
4.7	The BET specific surface area and pore diameter of Fe-pillared clays.....	43
4.8	The BET specific surface area and pore diameter of hectorite, HFe <sub>10</sub> and Ga-doped Fe-pillared hectorites.....	44
4.9	The BET specific surface area and pore diameter of HFe <sub>10</sub> and used HFe <sub>10</sub> .....	45
4.10	Catalytic activity of HFe <sub>10</sub> with various reaction temperatures.....	46
4.11	Catalytic activity of HFe <sub>10</sub> with various reaction times.....	47
4.12	Catalytic activity of hectorite, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Fe-pillared hectorites.....	48
4.13	Catalytic activity of bentonite and Fe-pillared bentonites.....	48
4.14	Catalytic activity of Ga-doped HFe <sub>10</sub> .....	49
4.15	Catalytic activity of HFe <sub>10</sub> .....	50
A-1	The $d_{001}$ spacing of hectorites treated with 2M, 5M NaCl and 5M NaOH.....	82



## LIST OF ABBREVIATIONS

Å	=	Angstrom unit
AAS	=	Atomic Absorption Spectroscopy
BET	=	Brunauer-Emmett-Teller
°C	=	Degree Celsius
CEC	=	Cation Exchange Capacity
cm <sup>-1</sup>	=	Unit of wave number
FID	=	Flame Ionization Detector
FT-IR	=	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC	=	Gas Chromatography
GC-MS	=	Gas Chromatography-Mass Spectroscopy
ICP	=	Inductive Couple Plasma Spectroscopy
LAB	=	Linear alkylbenzene
LABS	=	Linear alkylbenzene sulfonate
meq	=	milli equivalent
SEM	=	Scanning Electron Microscope
XRD	=	X-ray Diffraction

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย