

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซัลโฟลิก-1 โดยใช้สารต้นแบบผสม
และไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยูที่ปรับสภาพด้วยกรด
สำหรับไฮดรอกซิเลชันของฟีนอล

นาย ศักดิ์สิทธิ์ วงษ์กุหลาบ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF TITANOSILICALITE-1 USING MIXED TEMPLATES
AND ACID TREATED Ti-MWW CATALYSTS
FOR PHENOL HYDROXYLATION**

Mr. Saksit Wongkulab

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

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

492208

ศักดิ์สิทธิ์ วงษ์กุหลาบ : การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทโนซิลิกาไลต์-1 โดยใช้สารต้นแบบผสมและไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยูที่ปรับสภาพด้วยกรดสำหรับไฮดรอกซิเลชันของฟีนอล (SYNTHESIS OF TITANOSILICALITE-1 USING MIXED TEMPLATES AND ACID TREATED Ti-MWW CATALYSTS FOR PHENOL HYDROXYLATION) อ.ที่ปรึกษา: ดร.อริษา ฉายสุวรรณ,
อ.ที่ปรึกษาร่วม: ดร.ดวงกมล นันทศรี, 78 หน้า.

สามารถสังเคราะห์ไทเทโนซิลิกาไลต์ ที่มีโครงสร้างแบบซีโอไลต์ ชื่อ ไทเทโนซิลิกาไลต์-1 และไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยู แบบไฮโดรเทอร์มัลด้วยการตกผลึกแบบหมุนได้ ได้สังเคราะห์ไทเทโนซิลิกาไลต์-1 ด้วยการใส่สารต้นแบบต่างชนิดกันคือ เทตระโพรพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เทตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์บริสุทธิ์และ ของผสมของสารต้นแบบทั้งสอง นำเจลไปตกผลึกที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 วัน ผลของการตรวจสอบลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สเปกตรัมยูวี และการดูดซับไนโตรเจนของไทเทโนซิลิกาไลต์-1 ที่มีอนุภาคระดับนาโนซึ่งเตรียมโดยใช้สารต้นแบบผสมใกล้เคียงกับเมื่อใช้เทตระโพรพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์บริสุทธิ์เป็นสารต้นแบบ ได้ขนาดอนุภาคของไทเทโนซิลิกาไลต์-1 ใหญ่มากและไทเทเนียมส่วนใหญ่อยู่ที่ตำแหน่งนอกเฟรมเวิร์คเมื่อใช้ เทตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์เพียงบริสุทธิ์เป็นสารต้นแบบ สำหรับไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยูได้สภาพความเป็นผลึกสูงสุดจากการตกผลึกแบบหลายขั้นที่ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน, 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน ไทเทเนียมอยู่ที่ตำแหน่งเทตระฮีดรอลและออกเทฮีดรอลก่อนการปรับสภาพด้วยกรด หลังจากการปรับสภาพด้วยกรดพบไทเทเนียมอยู่ที่ตำแหน่งเทตระฮีดรอลเท่านั้น โดยมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของโครงสร้างที่เป็นชั้น ได้ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเช่น ชนิดของตัวทำละลาย เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทโนซิลิกาไลต์-1 ที่เตรียมโดยใช้สารต้นแบบผสมมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด ทั้งไทเทโนซิลิกาไลต์-1 และ ไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยูมีความว่องไวสูงสุดในการเร่งปฏิกิริยาในน้ำแต่ไม่ว่องไวในเมทานอล แอซิโตนและแอซิโตนไทรล์ เมื่อนำน้ำเป็นตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม-เอ็มดับเบิลยูดับเบิลยูมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างมากแต่มีความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นพาราเบนโซควิโนนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทโนซิลิกาไลต์-1

ภาควิชา.....เคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....ศักดิ์สิทธิ์.....นางผู้แต่ง.....
สาขาวิชา.....เคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อริษา ฉายสุวรรณ.....
ปีการศึกษา...2549.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....ดวงกมล นันทศรี.....

4672424023: MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: TS-1 / Ti-MWW / PHENOL HYDROXYLATION / MIXED
TEMPLATES / ACID TREATMENT

SAKSIT WONGKULAB: SYNTHESIS OF TITANOSILICALITE-1 USING
MIXED TEMPLATES AND ACID TREATED Ti-MWW CATALYSTS FOR
PHENOL HYDROXYLATION

THESIS ADVISOR: ATICHA CHAISUWAN, Ph.D.

THESIS CO-ADVISOR: DUANGAMOL NUNTASRI, Ph.D. 78 pp.

Zeolite-structure typed titanosilicates namely Titanosilicalite-1 and Ti-MWW were able to be hydrothermally synthesized by rotating crystallization. TS-1 catalysts were synthesized using different types of template, *i.e.* pure TPAOH, pure TPABr, and mixture of both templates. The gel was crystallized at 170°C for 4 days. The characterization results by XRD, SEM, UV spectrum, nitrogen adsorption of nanoparticle TS-1 prepared by using mixed templates are very close to that prepared by using pure TPAOH as template. The particle size of TS-1 becomes very large and the titanium mainly located in the extraframework position when pure TPABr was used as template. For Ti-MWW samples, the highest crystallinity was obtained by multistep crystallization at 130°C for 1 day, 150°C for 1 day and 170°C for 7 days. The locations of titanium are in both tetrahedral and octahedral sites before acid treatment. After acid treatment of Ti-MWW, only tetrahedral site of titanium was observed along with the slight change of lamellar structure. The catalytic activities were studied in phenol hydroxylation using H₂O₂ as oxidant. Factors influencing on the catalysis, such as types of solvent, reaction time, and particle size of catalysts were investigated. TS-1 catalyst prepared by using mixed templates exhibits the highest catalytic activity. Both TS-1 and Ti-MWW has the most activity in water but inactive in methanol, acetone and acetonitrile. Ti-MWW catalysts exhibits much lower catalytic activity but extremely higher product selectivity to *p*-benzoquinone than TS-1 catalysts.

Department.....Chemistry.....Student's signature.....*S. Wongkulab*.....
Field of study.....Chemistry.....Advisor's signature.....*A. Chaisuwan*.....
Academic year.....2006.....Co-advisor's signature.....*D. Nuntasri*.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his deepest appreciation to his thesis advisor, Dr. Aticha Chaisuwan, for her assistance and encouragement in conducting this research. He is grateful to Dr. Duangamol Nuntasri for her valuable advice and helpful throughout of this study. Thanks are also extended to his thesis committee, Associate Professor Sirirat Kokpol, Dr. Oravan Sanguanruang, Assistant Professor Warinthorn Chavasiri for their comments and suggestions. He deeply appreciates the Materials Chemistry and Catalysis Research Unit, the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for sustaining the convenience in laboratories and instruments. He would like to thank the Rachadapisek Endowment of Chulalongkorn University, for supporting him as a research assistant. In addition, Thailand Japan Technology Transfer Project supported a loan by Japan Banks for International Cooperation (TJTTP-JBIC) for instrument support. Furthermore, he would like to thank Ministry of University Affairs and the Graduated School, Chulalongkorn University for their research grants.

Finally, he would also like to express his gratitude to his family for their great support and his thanks would be given to all his friends for their friendship and help during his graduate study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF SCHEMES.....	xii
LIST OF TABLES.....	xiii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION	
1.1 Why Oxidation Reaction?.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Related work.....	3
1.3.1 The TS-1 Catalyst.....	3
1.3.2 The Ti-MWW Catalyst.....	10
CHAPTER II THEORY	
2.1 Heterogeneous Catalysis.....	13
2.2 Molecular Sieves.....	14
2.3 Zeolite	16
2.4 Structure of Zeolites.....	16
2.5 Shape Selectivity of Zeolites.....	18
2.6 Factors Influencing Zeolite Formation.....	22
2.6.1 Reaction Mixture Components.....	23
2.6.2 Temperature.....	23
2.6.3 Time.....	24
2.7 Titanium-Containing Zeolites.....	24
2.8 Structure of Titanium-containing zeolites.....	25
2.8.1 TS-1.....	25

	Page
2.8.2 Ti-MWW.....	26
2.9 Catalytic Sites.....	27
2.10 Reaction Mechanism of Titanium Silicate with H ₂ O ₂	27
2.10.1 Acidity of Crystalline Titanium Silicates	29
2.10.2 Titanium Peroxo Complex.....	29
2.10.3 Mechanistic Proposals.....	32
2.11 Phenol Oxidation.....	34
2.11.1 Reaction Mechanism for the Hydroxylation of Phenol on TS-1 Catalyst	35
 CHAPTER III EXPERIMENT	
3.1 Chemicals and Gases.....	37
3.2 Synthesis of TS-1.....	37
3.2.1 Synthesis of TS-1 with Mix of TPAOH and TPABr Template.....	37
3.2.2 Synthesis of TS-1 with Pure TPAOH Template	38
3.2.3 Synthesis of TS-1 with Pure TPABr Template	40
3.2.4 Synthesis of Ti-MWW.....	40
3.2.5 Condition for Crystallization for Ti-MWW	41
3.3 Catalysts Characterization.....	43
3.4 Organic Template Removal.....	44
3.5 Catalytic Activity Test for Phenol Hydroxylation.....	44
3.5.1 Activity of Various Catalysts.....	44
3.5.2 Effect of Solvent Types.....	45
3.5.3 Effect of Reaction Time.....	45
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Characterization of the TS-1 Catalysts.....	47
4.1.1 XRD Results	47
4.1.2 SEM Images	47
4.1.3 DR-UV	50

	Page
4.1.4 Si/Ti Ratios in Catalyst and Specific Surface Area of TS-1	51
4.2 Characterization of the Ti-MWW Samples	52
4.2.1 XRD Results of As-synthesized Ti-MWW Samples.....	52
4.2.2 SEM Images of As-synthesized Ti-MWW Samples	53
4.2.3 DR-UV of As-synthesized Ti-MWW Samples	56
4.2.4 XRD Results of Treated Ti-MWW Samples.....	57
4.2.5 SEM Images of Treated Ti-MWW Samples.....	59
4.2.6 DR-UV of Treated Ti-MWW Samples.....	60
4.2.7 Compositions and Different Types of Surface Area of Ti-MWW...	61
4.3 Activity Test for Phenol Hydroxylation.....	62
4.3.1 Activity of Various Catalysts.....	62
4.3.2 Effect of Solvent Types.....	64
4.3.3 Effect of Reaction Time.....	66
4.3.4 Mechanism of Phenol Hydroxylation.....	67
CHAPTER V CONCLUSION.....	70
REFERENCES.....	72
VITAE.....	78

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 The formation of lamellar precursor between the sheets to form the three-dimensional MWW structure	11
2.1 Classification of molecular sieve materials including the extensive variation in composition. The zeolites and titano-silicates occupy a subcategory of the metallosilicates.....	15
2.2 The structure of zeolites	16
2.3 A primary building unit of zeolites.....	17
2.4 Secondary building units found in zeolite structures.....	17
2.5 Examples of the three types of pore openings in the zeolite molecular sieves, (a) small pore zeolite, (b) medium pore zeolite and, (c) large pore zeolite	18
2.6 Three types of selectivity in zeolites: reactant, product and transition-state shape selectivity	19
2.7 Correlation between pore size of various zeolites and kinetic diameter of some molecules	20
2.8 (a) Structure of TS-1 (MFI). View shows the straight channel. The sinusoidal channels run perpendicular to the straight channels. (b) Schematic illustration of the three-dimensional channels in TS-1	25
2.9 (a) Structure of Ti-MWW (MWW). (b) Large supercage of Ti-MWW (c) The two-dimensional channels of 10-member in Ti-MWW	26
2.10 Possible configurations of the hydroperoxo-titanium active site of TS-1: (a) hexacoordinate octahedral, (b) pentacoordinate trigonal bipyramidal, and (c) tetra-coordinate tetrahedral.....	35
3.1 Apparatus for the gel preparation of TS-1 catalysts	38
3.2 Apparatus for removed alcoholic solvent and by-products	40
3.3 Apparatus for phenol hydroxylation reaction.....	46
4.1 XRD patterns of as-synthesized TS-1, with the Si/Ti ratio in gel of 40, prepared by using different templates, (a) pure TPAOH, (b) Mixed TPAOH and TPABr, (c) pure TPABr.....	48

Figure	Page
4.2 SEM images of as-synthesized TS-1 prepared by using different templates, a) pure TPAOH, b) mixed TPAOH and TPABr, c) pure TPABr.....	49
4.3 DR-UV spectra of as-synthesized TS-1 prepared by using different templates, (a) pure TPAOH, (b) mixed TPAOH and TPABr, (c) pure TPABr.....	51
4.4 XRD patterns of as-synthesized Ti-MWW crystallization by method I, with different time to crystallization, a) 7 days, b) 8 days, and c) 9 days, and method II, with different time to crystallization, d) 7 days, e) 8 days, and f) 9 days.....	54
4.5 SEM images of as-synthesized Ti-MWW crystallization by method I, With different time to crystallization, a) 7 days, b) 8 days, and c) 9 days.....	55
4.6 DR-UV spectrum of Ti-MWW crystallization by method I (A) as synthesized and (B) calcined, with different time to crystallization, a) 7 days, b) 8 days, and c) 9 days.....	56
4.7 XRD patterns of Ti-MWW crystallization by method I with crystallization time of 9 days, a) as-synthesized, b) acid treatment of a, c) calcined of a, d) calcined sample without acid treatment	58
4.8 SEM images of Ti-MWW crystallization by method I with crystallization time of 9 days, a) calcined, b) calcined after treated with acid	59
4.9 DR-UV spectra of Ti-MWW prepared by method I with different crystallization time, a) 7 days, b) 8 days, c) 9 days, followed by acid treatment before calcination, and d) 9 days, followed by calcination without acid treatment.....	60

LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
2.1 The hydrolysis of the Ti-O-Si bond and further interactions with water on titaniumsilicate.....	28
2.2 Reaction path for the hydroxylation of phenol.....	34
2.3 Proposed reaction mechanism for the formation of hydroquinone in phenol hydroxylation.....	36
2.4 Proposed reaction mechanism for the formation of catechol in phenol hydroxylation	36
3.1 Preparation diagram for TS-1	39
3.2 Preparation diagram for Ti-MWW	42
3.3 The heating program for calcination of the catalysts (RT = Room Temperature).....	44
3.4 The GC column heating program for liquid sample analysis.....	45
4.1 The products of the hydroxylation of phenol.....	62
4.2 Formation of alkylidene peroxides from acetone and hydrogen peroxide	66
4.3 Possible configurations of the hydroperoxo-titanium active site of TS-1: (a) hexacoordinate octahedral, (b) pentacoordinate trigonal bipyramidal, and (c) tetracoordinate tetrahedral.....	68
4.4 Proposed reaction mechanism for the formation of hydroquinone in phenol hydroxylation	69
4.5 Proposed reaction mechanism for the formation of catechol in phenol hydroxylation.....	69

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Some representative molecular sieves and their pore dimensions	21
2.2 Factors influencing zeolite crystallization.....	22
2.3 The effects of selected variables of gross composition on the final crystalline product in zeolite synthesis.....	23
4.1 The relation of template of gel on the mean particle size and morphology of as-synthesized TS-1 with the Si/Ti ratio in gel of 40.....	50
4.2 Values of Si/Ti ratios and specific surface area in TS-1 catalysts	52
4.3 Compositions and different types of surface area of Ti-MWW prepared by method I with crystallization time of 9 days	61
4.4 The activities of TS-1 and Ti-MWW catalysts in phenol hydroxylation ^a with H ₂ O ₂ as oxidant	63
4.5 The activities of TS-1-Mix and Ti-MWW-acid catalysts in phenol hydroxylation performed in various solvents ^a	65
4.6 Henry's constants (K_p) for the adsorption of phenol from different solvents in small TS-1 crystals and activity coefficients (γ).....	66
4.7 Catalytic activities and selectivity in phenol hydroxylation by H ₂ O ₂ over TS-Mix and Ti-MWW-acid catalysts with various reaction time ^a	67

LIST OF ABBREVIATIONS

TS-1	=	Titanosilicalite-1
Ti-MWW	=	Titanium-Mobile Twenty Two
GC	=	Gas Chromatograph
GC-MS	=	Gas Chromatograph- Mass Spectrometer
DR-UV	=	Diffuse Reflectance Ultra Violet
XRD	=	X-ray diffraction or diffractometer
SEM	=	Scanning Electron Microscope
ICP	=	Inductive Couple Plasma
BET	=	Brunauer, Emmett, and Teller
TPAOH	=	Tetra- <i>n</i> -propyl ammonium hydroxide
TPABr	=	Tetrapropyl ammonium bromide
HM	=	Hexamethyleneimine
TEOS	=	Tetaethyl orthosilicate
TBOT	=	Tetabuthyl orthotitanate
SDA	=	Structure Directing Agent
KM	=	Kubelka-Mung function