

**OPTIMIZATION OF LIQUID-PHASE CYCLOHEXENE EPOXIDATION
OVER MESOPOROUS TITANIA PROMOTED WITH CERIA AND
RUTHENIA CATALYSTS**



Parvinee Chaemchaeng

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,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2012

551769

Thesis Title: Optimization of Liquid-Phase Cyclohexene Epoxidation over Mesoporous Titania Promoted with Ceria and Ruthenia Catalysts

By: Parvinee Chaemchaeng

Program: Petrochemical Technology

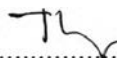
Thesis Advisors: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut

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:



.....
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)



.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)



.....
(Dr. Natthakorn Kraikul)

ABSTRACT

5371015063: Petrochemical Technology Program

Parvinee Chaemchaeng: Optimization of Liquid-Phase Cyclohexene Epoxidation over Mesoporous Titania Promoted with Ceria and Ruthenia Catalysts

Thesis Advisors: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut 75 pp.

Keywords: Catalyst/ Ceria/ Cyclohexene/ Epoxidation/ Mixed oxides/ Optimization/ Ruthenium/ Titania

Cyclohexene oxide is an epoxide that serves as a valuable intermediate used in the petrochemical industry. The challenge encountered in production is the formation of undesirable products that are produced by side reactions, such as 2-cyclohexene-1-ol, 2-cyclohexene-1-one, trans-1,2-cyclohexanediol, etc. The aim of this research was to optimize cyclohexene epoxidation reaction by studying the effects of incorporating Ce into mesoporous-assembled 1%Ru/Ti mixed oxide catalysts. The catalysts were synthesized by a single-step sol-gel method, which was then compared to the commercial TiO₂ (Degussa P-25) and sol-gel TiO₂. Hydrogen peroxide was chosen as the oxidizing agent. The BET results exhibited the IUPAC Type IV isotherm for all catalysts synthesized via the single-step sol-gel method, implying a mesoporous structure. The optimum Ce loading was found at 0.5%Ce/Ru/TiO₂, giving 28 % conversion and 68 % cyclohexene oxide selectivity. The high reactivity of 0.5%Ce/Ru/TiO₂ could be due to its high surface area (104 m²/g) and high amount of surface hydroxyl (4.53 OH/nm²), as compared to sol-gel TiO₂, 1%Ru/TiO₂ and 2%Ce/TiO₂.

บทคัดย่อ

ภาวินี แจ่มแจ้ง : การพัฒนาปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนในวัฏภาคของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียโดยการสนับสนุนของซีเรียและรูทีเนีย (Optimization of Liquid-Phase Cyclohexene Epoxidation over Mesoporous Titania Promoted with Ceria and Ruthenia Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริพร จงผาดิวุฒิ
75 หน้า

ไซโคลเฮกซีนออกไซด์จัดเป็นสารประเภทอีพอกไซด์ที่นิยมใช้เป็นตัวกลาง (intermediate) ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งในกระบวนการผลิตดังกล่าวนี้มักจะมีปัญหาการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่เป็นที่ประสงค์ เช่น 2-cyclohexene-1-ol, 2-cyclohexene-1-one, trans-1,2-cyclohexanediol เป็นต้น งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีน (cyclohexene epoxidation reaction) เพื่อผลิตไซโคลเฮกซีนออกไซด์ โดยทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง 1%Ru/Ti mixed oxide catalysts ซึ่งสังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซลเจลแบบขั้นเดียว (single-step sol-gel method) กับ TiO_2 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรม งานวิจัยนี้เลือกใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ผลการทดสอบพื้นที่ผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าพื้นที่ผิวที่สัมพันธ์กับมาตรฐานของสหพันธ์เคมีบริสุทธิ์และประยุกต์สากล (IUPAC) หรืออาจกล่าวได้ว่ามีความเป็นรูพรุนในโครงสร้างสูงระดับ 2-50 นาโนเมตร จากการศึกษาการเติม Ce พบว่าสามารถเติมได้สูงที่สุดคือร้อยละ 0.5 และผลจากการเติมในอัตราส่วนดังกล่าวคือค่ามีการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา (Conversion) ร้อยละ 28 และสมรรถนะการเลือกของไซโคลเฮกซีนออกไซด์ (Cyclohexene oxide selectivity) ร้อยละ 68 ซึ่งเป็นผลมาจากการพื้นที่ผิวสูงและปริมาณไฮดรอกซิลที่มากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude to all those who supported her and gave her the possibility to complete this thesis.

She is deeply indebted to her supervisor, Asst. Prof. Dr. Siriporn Jongpatiwut whose advice, guidance, stimulating suggestions and encouragement helped her throughout the whole dissertation. She would also like to thank Asst. Prof. Dr. Thammanoon Sreethawong, my previous advisor, whom has guided me through the first stages of this dissertation.

The author would like to show her gratitude to Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Natthakorn Kraikul for making time out of their busy schedule to be committee members for my final dissertation. Thank you for using their precious times to read this dissertation and gave their critical comments about it.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

In addition, she would also like to thank her parents and little sister. They always supported her and encouraged her with their best wishes. They were always there cheering her up and standing by her side through the good and bad times.

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
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
2.1 Theoretical Background	3
2.1.1 Epoxides	3
2.1.2 Sol-gel Process	10
2.1.3 Catalyst Reactive Components	12
2.2 Literature Review	15
 III EXPERIMENTAL	 22
3.1 Materials and Equipments	22
3.1.1 Chemicals	22
3.1.2 Equipments	22
3.2 Experimental Procedure	23
3.2.1 Preparation of Mesoporous-assembled Ce/Ru/TiO ₂ Catalyst by Single-Step Sol-Gel Method	24
3.2.2 Epoxidation Reaction	24
3.2.3 Catalyst Characterization	26

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	32
4.1 Gas Chromatography Analysis	32
4.1.1 GC results of sol-gel TiO ₂ , 1%Ru/TiO ₂ , and 2%Ce/TiO ₂	33
4.1.2 Effect of Ce Loading on 1%Ru/TiO ₂	36
4.1.3 Effect of Calcination Parameters	38
4.1.4 Effect of Reaction Parameters	44
4.2 N ₂ Adsorption-Desorption Analysis	52
4.3 Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis (TG-DTA)	56
4.4 X-ray Powder Diffraction (XRD) Analysis	59
4.5 Temperature Programed Reduction (TPR) Analysis	66
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	68
REFERENCES	69
CURRICULUM VITAE	74

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Porous structure parameters of TiO ₂ -SiO ₂ templated by various amines	17
3.1	GC conditions for the product analysis	30
4.1	GC conditions for the product analysis	32
4.2	Retention time and response factor of each substance from GC analysis	33
4.3	Summary of BET results for TiO ₂ (degussa P-25), sol-gel TiO ₂ (reference), 1%Ru/TiO ₂ , 2%Ce/TiO ₂ , variation of Ce in the Ce/Ru/TiO ₂ catalysts and variation of calcination conditions	55
4.4	Summary of surface OH calculation results for sol-gel TiO ₂ (reference), 1%Ru/TiO ₂ , 2%Ce/TiO ₂ , variation of Ce in the Ce/Ru/TiO ₂ catalysts and variation of calcination conditions	58
4.5	Summary of XRD analysis of the (A: Anatase, R: Rutile)	65

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The epoxide unit structure.	3
2.2 The structure of cyclohexene oxide (also known as 1, 2-cyclohexane).	4
2.3 Olefin peroxidation (epoxidation) reaction model.	5
2.4 Olefin peroxidation mechanism.	5
2.5 Prilezhaev reaction.	6
2.6 Mechanism of halohydrin to epoxide (intramolecular S _N 2 substitution).	6
2.7 An example of the Johnson-Corey-Chaykovsky reaction.	7
2.8 Epoxidation of 2-cyclohexen-1-ol to 2,3-epoxycyclohexanone.	8
2.9 Epoxidation of <i>cis</i> -alkene to produce <i>cis</i> -epoxide and <i>trans</i> -epoxide.	8
2.10 Sharpless epoxidation.	9
2.11 Jacobsen epoxidation.	9
2.12 Shi epoxidation.	9
2.13 Proposed pathway for cyclohexene epoxidation on TiO ₂ surface.	18
2.14 Proposed pathway for cyclohexene auto-oxidation.	18
2.15 Solvent effect on cyclohexene oxidation.	20
3.1 Flow diagram of experimental procedure.	23
3.2 Schematic of epoxidation reaction experiment.	25
3.3 Flow diagram of catalyst separation.	25
4.1 Conversion of sol-gel TiO ₂ , 1%Ru/TiO ₂ , and 2%Ce/TiO ₂ .	34
4.2 Selectivity of sol-gel TiO ₂ , 1%Ru/TiO ₂ , and 2%Ce/TiO ₂ .	35
4.3 Yield of sol-gel TiO ₂ , 1%Ru/TiO ₂ , and 2%Ce/TiO ₂ .	35
4.4 Conversion of Ce content variation with 1%Ru/TiO ₂ .	36

FIGURE	PAGE
4.5 Selectivity of Ce content variation with 1%Ru/TiO ₂ .	37
4.6 Yield of Ce content variation with 1%Ru/TiO ₂ .	37
4.7 Conversion of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various calcination temperatures	38
4.8 Selectivity of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various calcination temperatures	39
4.9 Yield of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various calcination temperatures	39
4.10 Conversion of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various calcination times	40
4.11 Selectivity of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various calcination times	41
4.12 Yield of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various calcination times	41
4.13 Conversion of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various calcination ramp rates	42
4.14 Selectivity of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various calcination ramp rates	43
4.15 Yield of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various calcination ramp rates	43
4.16 Conversion of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various catalyst amounts	44
4.17 Selectivity of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various catalyst amounts	45
4.18 Yield of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various catalyst amounts	45
4.19 Conversion of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ at various reaction temperatures	46
4.20 Selectivity of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various catalyst amounts	46

FIGURE	PAGE
4.21 Yield of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various catalyst amounts	47
4.22 Selectivity of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various C ₆ H ₆ -to-H ₂ O ₂ ratios	47
4.23 Selectivity of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various C ₆ H ₆ -to-H ₂ O ₂ ratios	48
4.24 Selectivity of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various C ₆ H ₆ -to-H ₂ O ₂ ratios	48
4.25 Conversion and Selectivity of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ with various reaction times	49
4.26 Side-products from allylic oxidation and ring opening	50
4.27 Side-products from cyclohexene epoxidation	50
4.28 N ₂ sorption isotherm of sol-gel TiO ₂ .	52
4.29 N ₂ sorption isotherm of 1%Ru/TiO ₂ .	53
4.30 N ₂ sorption isotherm of 2%Ce/TiO ₂ .	53
4.31 N ₂ sorption isotherm of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ .	54
4.32 TG/DTA curve of the uncalcined 2%Ce on 1%Ru/TiO ₂ support	56
4.33 XRD patterns of sol-gel TiO ₂ , 1%Ru/TiO ₂ , 2%Ce/TiO ₂ and 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ .	60
4.34 XRD patterns of Ce/1%Ru/TiO ₂ calcined at 500 °C (ramp rate 10°C/min) for 4 hours with different Ce loadings: 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%	61
4.35 XRD patterns of 0.5%Ce/1%Ru/TiO ₂ calcined for 4 hours (ramp rate 10 °C/min) with different calcination temperatures: 475 °C, 500 °C, 525 °C, and 550 °C.	62
4.36 XRD patterns of 0.5%Ce/Ru/TiO ₂ calcined at 500 °C with different calcination time: 1 hour, 2 hours, 3 hours, 4 hours,	62

5 hours, and 6 hours.

FIGURE		PAGE
4.37	XRD patterns of 0.5%Ce/Ru/TiO ₂ calcined at 500 °C for 4 hours with different calcination ramp rates: 1 °C/min, 5 °C/min, 10°C/min, and 15°C/min.	63
4.38	TPR profile of sol-gel TiO ₂ , 1%Ru/TiO ₂ , 2%Ce/TiO ₂ , and 0.5Ce/ Ru/TiO ₂ .	67