

**SYNTHESIS OF Fe-SBA-15, Mo-SBA-15, AND Ti-SBA-15 VIA SOL-GEL
PROCESS OF SILATRANE AND ACTIVITY STUDY OF Ti-SBA-15**



Supattra Aungkutranont

**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**

2010

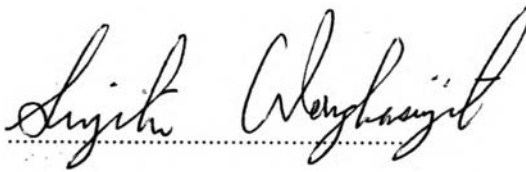
530015

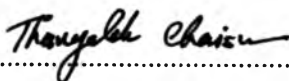
Thesis Title: Synthesis of Fe-SBA-15, Mo-SBA-15 and Ti-SBA-15 via Sol-Gel Process of Silatrane and Activity Study of Ti-SBA-15
By: Supattra Aungkutranont
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Dr. Thanyalak Chaisuwan

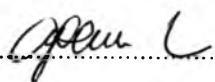
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

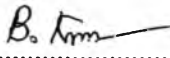

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


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


.....
(Dr. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)


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

ABSTRACT

5072011063: Polymer Science Program

Supattra Aungkutranont: Synthesis of Fe-SBA-15, Mo-SBA-15, and, Ti-SBA-15 via Sol-Gel Process of Silatrane and Activity Study of Ti-SBA-15; Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Dr. Tanyalak Chaisuwan 37 pp.

Keywords: Fe-SBA-15/ Mo-SBA-15/ Ti-SBA-15/ Silatrane/ Sol-Gel process

So-called SBA-15 (well-ordered hexagonal mesoporous silica) is an excellent support for any catalysts because of its high surface area, large pore size, and thick wall. Many metals, for examples, Fe, Ti and Mo, show a great catalytic performance in many reactions, especially, the oxidation reaction. Therefore, incorporating metals into the framework of SBA-15 is the aim of this work, including its activity study. The synthesis of M-SBA-15 (M = Fe, Mo, and Ti) is successfully achieved via a simple and energy-saving sol-gel process called a novel room temperature synthesis route, using a moisture-stable silatrane and a commercially available triblock copolymer PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀ as a silica precursor and a structure-directing agent, respectively. Ferric chloride, molybdenum glycolate, and titanium glycolate were used as metal sources. The reaction took place in an acidic media and, particularly, at room temperature. The SAXS patterns of all samples showed the characteristic peaks of a 2-D hexagonal mesoporous structure with *p6mm* space group. TEM images confirmed the formation of the regular hexagonal mesopore array. The BET analysis result showed high surface area and large pore size. DRUV results indicated that most of the metal ions were incorporated into the SBA-15 framework. The catalytic activity of the Ti-SBA-15 catalysts was investigated via oxidation reaction of styrene and it showed higher activity than pure SBA-15.

บทคัดย่อ

นางสาวสุพัฒตรา อังศุครานนท์ : การสังเคราะห์ เหล็ก-เอสบีเอ-15, โมลิบดีนัม-เอสบีเอ-15 และ ไททาเนียม-เอสบีเอ-15 โดยกระบวนการ โซล-เจล ของไซลาเทรน และ การศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ ไททาเนียม-เอสบีเอ-15 (Synthesis of Fe-SBA-15, Mo-SBA-15, and, Ti-SBA-15 via Sol-Gel Process of Silatrane and Activity Study of Ti-SBA-15) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ 37 หน้า

เอสบีเอ-15 เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้ดี เพราะมีพื้นที่ผิวสูง, รูพรุนใหญ่ และผนังระหว่างรูพรุนหนา โลหะหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น เหล็ก โมลิบดีนัม และ ไททาเนียม มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในหลายปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้น การเติมโลหะเหล่านี้ลงในโครงสร้างของ เอสบีเอ-15 จึงเป็นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ รวมถึงการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะเหล่านี้ด้วย การสังเคราะห์ เหล็ก-เอสบีเอ-15, โมลิบดีนัม-เอสบีเอ-15 และ ไททาเนียม-เอสบีเอ-15 ประสบความสำเร็จด้วยดี โดยผ่านกระบวนการโซล-เจล ที่ง่ายและประหยัดพลังงาน ที่มีชื่อว่า การสังเคราะห์วิธีใหม่ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ ไซลาเทรน, เหล็กคลอไรด์, โมลิบดีนัมไกลโคเลต และ ไททาเนียมไกลโคเลต เป็นสารตั้งต้น ไตรบลิคโคโพลิเมอร์ (โพลีเอธิลีนออกไซด์-บล็อก-โพลีโพรพิลีนออกไซด์-บล็อก-โพลีเอธิลีนออกไซด์) เป็นสารแม่แบบ โดยปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิห้องในสารละลายที่เป็นกรด การศึกษาโครงสร้างโดยใช้เทคนิคสมอลแองเกิลสแกตเตอร์ริง(แซ็กส์) ซึ่งให้เห็นว่า วัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุที่มีรูพรุนที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนเป็นรูปหกเหลี่ยมใน 2 มิติที่มีลักษณะเป็น $p6mm$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของเอสบีเอ-15 รูปที่ได้จากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านยืนยันการจัดตัวเป็นหกเหลี่ยมอย่างเป็นระเบียบของรูพรุน ผลจากการวัดพื้นที่ผิวและความกว้างของรูพรุนพบว่า สารที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงและมีรูพรุนที่กว้าง จากการใช้เทคนิคดีฟฟิวกซ์รีเฟรคแทนส์อัลตราไวโอเลตวิซิเบิลพบว่า โลหะส่วนใหญ่เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของเอสบีเอ-15 นอกจากนี้ ได้ทำการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของไททาเนียม-เอสบีเอ-15 โดยศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสไตรีนมอนอเมอร์ พบว่า ไททาเนียม-เอสบีเอ-15 สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีกว่า เอสบีเอ-15 บริสุทธิ์

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to thank Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Dr.Thanyalak Chaisuwan, Ph. D. Students, all of my friends and staffs for their kind assistance, creative suggestion, and encouragement. I had enjoyable time working with all of them. The acknowledgments would not be complete without saying how much I appreciate the warm support I have received from my family. My special thanks go to them for their love, care, and understanding.

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

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Table	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 6
 IV SYNTHESIS OF Fe-,Mo-, AND Ti-SBA-15 VIA SOL-GEL PROCESS OF SILATRANE AND ACTIVITY STUDY OF Ti- SBA-15	
4.1 Abstract	11
4.2 Introduction	11
4.3 Experimental	
4.3.1 Materials	12
4.3.2 Synthesis of Silatrane Precursor.	13
4.3.3 Synthesis of Molybdenum Glycolate Precursor.	13
4.3.4 Synthesis of Titanium Glycolate Precursor.	13
4.3.5 Synthesis of M-SBA-15 (M = Fe, Mo, and Ti).	13
4.3.6 Characterization of Precursors and M-SBA-15 Samples.	14

CHAPTER	PAGE
4.3.7 Catalytic Activity Study of Ti-SBA-15.	
4.4 Results and Discussion	
4.4.1 Characterization of Silatrane, Molybdenum Glycolate, and Titanium Glycolate Precursors.	14
4.4.2 Characterization of Fe-, Mo-, and, Ti-SBA-15.	17
4.4.3 Activity Study of Synthesized Ti-SBA-15.	25
4.5 Conclusions	29
4.6 Acknowledgements	30
4.7 References	30
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	31
REFERENCES	32
APPENDIX	35
CURRICULUM VITAE	37

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPRER II		
2.1	The properties of SBA-15 as a function of synthetic route	4
CHAPTER IV		
4.1	The BET analysis of Fe-SBA-15, Mo-SBA-15 and Ti-SBA-15 synthesized with various amount of Fe, Mo, and, Ti loading	23

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.1	The structure of silatrane precursor	14
4.2	(a) TGA and (b) FTIR results of silatrane precursor.	14
4.3	The structure of molybdenum precursor.	15
4.4	(a) TGA and (b) FTIR results of molybdenum glycolate precursor.	15
4.5	(a) TGA and (b) FTIR results of titanium glycolate precursor.	16
4.6	SAXS patterns of (a) Fe-SBA-15, (b) Mo-SBA-15, and (c) Ti-SBA-15 samples with various M/Si ratios.	17
4.7	TEM images of (A) 10 mol% Fe-SBA-15, (B) 1 mol% Mo-SBA-15, and (C) 7 mol% Ti-SBA-15, in which a) in the direction perpendicular to the pore axis and b) in the direction parallel to the pore axis	18
4.8	a) N ₂ adsorption/desorption isotherms and b) pore size distribution patterns of Fe-SBA-15 samples with various amounts of Fe.	19
4.9	a) N ₂ adsorption/desorption isotherms and b) pore size distribution patterns of Mo-SBA-15 samples with various amounts of Mo.	20
4.10	a) N ₂ adsorption/desorption isotherms and b) pore size distribution patterns of Ti-SBA-15 samples with various amounts of Ti.	21
4.11	DRUV spectra of the calcined (a) Fe-SBA-15, (b) Mo-SBA-15, and (c) Ti-SBA-15 samples containing various amounts of metal.	23
4.12	Effect of reaction time on the styrene oxidation using 0.1 g of catalyst, containing 7.0% titanium content, at 80 °C.	24
4.13	Effect of reaction temperature on the styrene oxidation using 0.1 g of catalyst, containing 7.0% titanium content, for 4 h.	25
4.14	Effect of amount of catalyst, containing 7.0% titanium content, used on the styrene oxidation for 4 h at 80 °C.	26

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.15	Effect of titanium content on the styrene oxidation using 0.1 g of catalyst at 80 °C for 4 h.	27