

CATALYTIC ACTIVITY OF Pd LOADED MCM-48

Kanhatai Budmuang

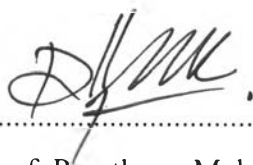
A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2013

I 28372426

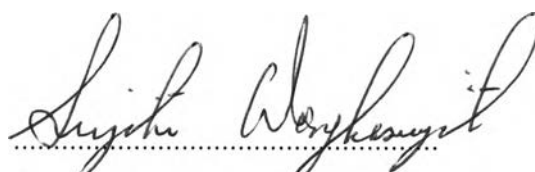
Thesis Title: Catalytic Activity of Pd Loaded MCM-48
By: Kanhatai Budmuang
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

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)

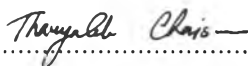
Thesis Committee:



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



.....
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)



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



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



.....
(Assoc. Prof. Manop Panapoy)

ABSTRACT

5472016063: Polymer Science Program

Kanhatai Budmuang: Catalytic Activity of Pd Loaded MCM-48

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Assoc. Prof.

Apanee Luengnaruemitchai, and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

38 pp.

Keywords: MCM-48/ Palladium (Pd)/ Suzuki reaction/ biphenyls/ mesoporous

The mesoporous material, MCM-48, in M41S family, has attracted considerable interest due to its framework of regular mesopores, large surface area, good thermal stability, and 3-dimensional pore structure. All of these properties are potentially advantageous for catalytic applications. In this work, palladium was used as a metal promoter loaded on a synthesized MCM-48 catalyst support, made silatrane, by the Suzuki reaction to produce biphenyls via the microwave technique. Pd-MCM-48 was synthesized via the impregnation approach. The synthesized catalyst was characterized by X-ray diffraction, Temperature-programmed reduction method, scanning electron microscopy and Transmission electron microscopy. The effect of Pd content (1%, 3% and 5%Pd-MCM-48) and reaction time were studied at 120 °C and the product was characterized by gas chromatography-mass spectrometry. The results show that 5%Pd-MCM-48 with a 20 min reaction time gives the best conversion (~42.3%).

บทคัดย่อ

กัณฑ์ทัช บุตรเมือง: การเร่งปฏิกิริยาของโลหะพลาตินั่มบนตัวรองรับซิลิกา (Catalytic Activity of Pd Loaded on MCM-48) อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์, รองศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัชฎ์ฤกษ์ชัย ฉายสุวรรณ

38 หน้า

MCM-48 เป็นสารประกอบซิลิกาที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน (mesoporous) มีพื้นที่ผิวมากมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง และมีโครงสร้างรูพรุนเชื่อมต่อกันในสามมิติ ด้วยเหตุผลเหล่านี้ จึงทำให้วัสดุนี้ได้รับความสนใจในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์โลหะพลาตินั่มบนสารรองรับซิลิกา MCM-48 ที่สังเคราะห์จากโซลาเจล โดยใช้วิธีการฝังตัว (Impregnation) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ สารประกอบไบฟีนิล (biphenyls) ในปฏิกิริยาซุซูกิ (Suzuki reaction) โดยผ่านเทคนิคไมโครเวฟ มีการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง XRD, TPR, SEM และ TEM ปัจจัยที่ศึกษาของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา คือ ปริมาณโลหะพลาตินั่มบนตัวรองรับ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเครื่อง GC-MS จากการศึกษพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะพลาตินั่มปริมาณ 5% โดยน้ำหนัก ให้ผลดีที่สุดในเวลาการเกิดปฏิกิริยา 20 นาที โดยเกิดผลิตภัณฑ์มากที่สุดประมาณ 42.3%

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by the Petroleum and Petrochemical College, and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I wish to show gratitude to my advisors, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemichai, and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan for their kind suggestions, encouragement, and friendly assistance. I have to give a big thanks for all seniors, especially Miss. Hussaya Maneesuwan and Miss. Rujirat Longloilert for all assistance and support. I had a greatly enjoyable time with all seniors, friends, and staffs for their assistance, sharing, and support. I had good remembrance with all of them.

Finally, the acknowledgements would not be complete without expressing special thanks to my family for the warm support that I have received while studying in Bangkok.

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
Abbreviations	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEWS	3
2.1 Mesoporous Materials	3
2.2 Suzuki reaction	7
III EXPERIMENTAL	11
3.1 Materials	12
3.2 Experimental	12
3.2.1 Synthesis of Silatrane	12
3.2.2 Synthesis of MCM-48	12
3.2.3 Synthesis of Pd-MCM-48 via Impregnation Method	13
3.2.4 Catalytic Activity Study	13
3.3 Characterization Techniques	13
3.3.1 X-ray Diffraction (XRD)	13
3.3.2 N ₂ -Adsorption and Desorption	13
3.3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)	13

CHAPTER	PAGE
3.3.4 Transmission Electron Microscopy (TEM)	14
3.3.5 X-Ray Fluorescence Spectrophotometer (XRF)	14
3.3.6 UV-2550 Spectrophotometer	14
3.3.7 Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)	14
3.3.8 Temperature Programmed Reduction (TPR)	14
IV RESULTS AND DISCUSSION	15
4.1 Characterization of MCM-48 and Pd-MCM-48	15
4.2 Activity study	25
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	31
REFERENCES	32
APPENDICES	36
Appendix A Raw data	36
Appendix B Calculation of Pd Loaded on MCM-48	37
CURRICULUM VITAE	38

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Pore structure parameters of MCM-48 and Pd-MCM-48	19
4.2	XRF analysis of Pd-MCM-48	22
4.3	Microwave-assisted Suzuki reaction	27
A1	TPR results	36

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Synthetic strategy of mesoporous materials: (a) The cooperative interaction between inorganic and organic species at the molecular scale leads to assembly to 3D ordered arrangements, (b) The true or semiliquid-crystal phase forms 3D ordered arrangements, and then incorporates the inorganic precursors.	3
2.2 Pore models of mesostructures with symmetries of (a) <i>p6mm</i> , (b) <i>Ia3d</i> , (c) <i>Pm3n</i> , (d) <i>Im3m</i> , (e) <i>Fd3m</i> , and (f) <i>Fm3m</i> .	4
2.3 The values of the packing parameters systems.	5
2.4 Cubic unit cell of MCM-48 with two independent micelle systems.	6
2.5 Suzuki reaction.	7
2.6 Catalytic cycle, the mechanism of the cross-coupling reaction.	8
2.7 Palladium-phosphine catalyst anchored to active silica.	9
2.8 Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of boronic acids and aryl iodides, bromides and activated chlorides with low palladium loading (0,4 mol %) and reaction time of 5–10 min using microwave irradiation	10
4.1 XRD pattern of pure MCM-48	15
4.2 XRD patterns of a) MCM-48, b) 1%Pd-MCM-48, c) 2%Pd-MCM-48, d) 3%Pd-MCM-48, e) 5%Pd-MCM-48, and f) 5%Pd-MCM-48.	16
4.3 Wide-angle XRD patterns of a) 1%Pd-MCM-48, b) 3%Pd-MCM-48, and c) 5%Pd-MCM-48.	17

FIGURE	PAGE
4.4 N ₂ -adsorption and desorption isotherms of a) Pure MCM-48, b) 1%Pd-MCM-48, c) 2%Pd-MCM-48, d) 3%Pd-MCM-48, e) 4%Pd-MCM-48 and f) 5%Pd-MCM-48.	18
4.5 SEM images of a,b) MCM-48, c,d) 1%Pd/MCM-48, e,f) 2%Pd/MCM-48, g,h) 3%Pd/MCM-48, i,j) 4%Pd/MCM-48 and k,l) 5%Pd/MCM-48.	20
4.6 TEM images of Pd-MCM-48; a) 1%Pd-MCM-48 and b) 5%Pd-MCM-48.	21
4.7 UV-Vis spectra of a) MCM-48, b) 1%Pd-MCM-48, c) 2%Pd-MCM-48, d) 3%Pd-MCM-48, e) 4%Pd-MCM-48 and f) 5%Pd-MCM-48.	23
4.8 TPR profiles of a) 1%Pd-MCM-48, b) 3%Pd-MCM-48, and c) 5%Pd-MCM-48.	24
4.9 Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction.	25
4.10 Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in this study.	26
4.11 Catalytic cycle, the mechanism of the cross-coupling reaction.	28
4.12 Catalytic cycle, the mechanism of the cross-coupling reaction in this study.	29

ABBREVIATIONS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
MCM-48	Mobil Catalytic Material Number 48
TEM	Transmission electron microscope
TPR	Temperature Programmed Reduction
SEM	Scanning electron microscopy
XRD	X-ray diffractometer
XRF	X-ray fluorescence spectrophotometer