

การเตรียมทังสติออกไซด์ที่รองรับด้วยเอสบีเอ-15สำหรับเมทาทีซิสของ1-เฮกซีน



นายวรงค์ แ่งมา

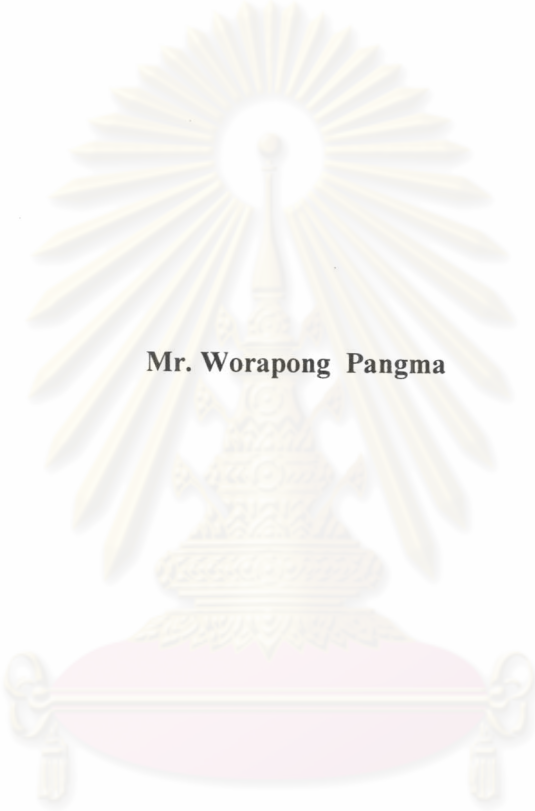
ศูนย์วิทยทรัพยากร
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5186-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**PREPARATION OF TUNGSTIC OXIDE SUPPORTED ON SBA-15 FOR
METATHESIS OF 1-HEXENE**



Mr. Worapong Pangma

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science**

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN : 974-17-5186-9

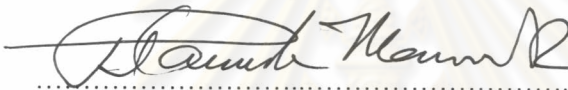
Thesis Title **PREPARATION OF TUNGSTIC OXIDE WITH SBA-15
FOR METATHESIS REACTION OF 1-HEXENE**

By **Mr. Worapong Pangma**

Field of Study **Petrochemistry and Polymer Science**

Thesis Advisor **Aticha Chaisuwan, 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
(Professor Pattrapan Prasassarakich, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Aticha Chaisuwan, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Soamwadee Chaianansutcharit, Ph.D.)


.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)


.....Member
(Vipavee P. Hoven, Ph.D.)

นายวรงค์ เปงมา : การเตรียมทั้งสติกออกไซด์ที่รองรับด้วยเอสบีเอ-15 สำหรับเมทาทีซิสของ 1-เฮกซีน

(PREPARATION OF TUNGSTIC OXIDE SUPPORTED ON SBA-15 FOR METATHESIS OF 1-HEXENE) อาจารย์ที่ปรึกษา : อ.ดร.อริชา ฉายสุวรรณ, จำนวนหน้า 106 หน้า

ISBN 974-17-5186-9.

ได้สังเคราะห์วัสดุเอสบีเอ-15 ที่มีรูพรุนขนาดกลางภายใต้สภาวะที่เป็นกรด โดยใช้ไทรบอล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด โพลีเอทิลีนออกไซด์-โพลีโพรพิลีนออกไซด์-โพลีเอทิลีนออกไซด์เป็นสารซึ่งทำให้เกิดรูพรุน เพื่อใช้เป็นสารรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเมทาทีซิสชนิดใหม่คือทั้งสติกออกไซด์บนเอสบีเอ-15 ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรองรับด้วยปริมาณทั้งสเดนต่างๆ โดยการใส่สารละลายโซเดียมทั้งสเดนบนสารรองรับด้วยวิธีทำให้ชุ่มพอดี แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ได้ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรองรับและสารรองรับที่สังเคราะห์ได้ซึ่งยังไม่ได้ใส่ทั้งสเดน ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่องดูดซับไนโตรเจน คิวพีวีซีรีเฟลกแทนซ์อัลตราไวโอเลตสเปกโตรมิเตอร์ และเครื่องกระเจิงแสงแบบรามาน พบว่าสารรองรับเอสบีเอ-15 ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างหกเหลี่ยม มีลักษณะคล้ายเชือก และมีพื้นที่ผิวสูง สภาพความเป็นผลึกและพื้นที่ผิวของสารรองรับลดลงเมื่อใส่ทั้งสเดนเข้าไป แต่ลักษณะคล้ายเชือกของสารรองรับยังคงอยู่ เอสบีเอ-15 มีพื้นที่ผิวสูงมากจึงทำให้ทั้งสเดนออกไซด์กระจายตัวได้ดีมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณทั้งสเดนออกไซด์ต่ำกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ จึงทำให้ไม่พบสเปกตรัมของทั้งสเดนออกไซด์ที่เกาะกันเป็นกลุ่ม โดยการตรวจสอบด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบรามานและคิวพีวีซีรีเฟลกแทนซ์อัลตราไวโอเลต ได้หาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเมทาทีซิสในช่วง 100 ถึง 500 องศาเซลเซียส โดยใช้ 5% ทั้งสเดนออกไซด์บนเอสบีเอ-15 และ 30.5% ไอร์เรของ 1-เฮกซีนในไนโตรเจนเป็นสารตั้งต้น พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเมทาทีซิสของ 1-เฮกซีนคือ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ความเลือกจำเพาะปานกลางและสูงสุดต่อเอทิลีนและต่อโพรพิลีนตามลำดับ ความเลือกจำเพาะต่อเอทิลีนและโพรพิลีนเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณทั้งสเดนบนเอสบีเอ-15

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร ปริญญาโทและวิทยาศาสตรบัณฑิต

ลายมือชื่อนิสิต.....จวพงศ์ เปงมา

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตรบัณฑิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อ.ดร. อริชา ฉายสุวรรณ

ปีการศึกษา 2546

4472389523 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMERSCIENCE

KEY WORD: OLEFIN METATHESIS/TUNGSTEN OXIDE/SBA-15

WORAPONG PANGMA: PREPARATION OF TUNGSTIC OXIDE

SUPPORTED ON SBA-15 FOR METATHESIS OF 1-HEXENE.

THESIS ADVISOR: ATICHA CHAISUWAN, Ph.D. 106 pp., ISBN 974-17-5186-9

A mesoporous SBA-15 material was synthesized under acidic condition by using triblock copolymer, Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide), as the pore directing agent in order to use as support for preparation of a new metathesis catalyst, $WO_3/SBA-15$. The supported catalysts with various tungsten contents were prepared by impregnation of the support with a solution of sodium tungstate via incipient-wetness method followed by calcination at the temperature of $500^\circ C$ for 10 hours. The supported catalysts and the synthesized support, which was not loaded with tungsten, were characterized using X-ray diffractometer, scanning electron microscope, nitrogen adsorption, diffuse reflectance ultraviolet spectrometer and Raman scattering. It is found that the synthesized SBA-15 support has hexagonal structure, rope-like morphology and high surface area. Crystallinity and surface area of SBA-15 are reduced when it was loaded with tungsten. However, rope-like morphology of SBA-15 still remained. High surface area of SBA-15 results in high dispersion of tungsten oxide, particularly at tungsten loading less than 5%. This is accounted for no observation of WO_3 crystallite by Raman scattering and diffuse reflectance ultraviolet techniques. The optimal reaction temperature was investigated over the range of $100-500^\circ C$ by using 5% $WO_3/SBA-15$ as catalyst and 30.5% 1-hexene vapor in nitrogen as feed. The optimal reaction temperature for metathesis reaction of 1-hexene is $300^\circ C$ while providing the moderate and highest selectivity to ethylene and propylene, respectively. At $300^\circ C$, the selectivity to ethylene and propylene increases with increasing the loading amount of tungsten on SBA-15.

Department Petrochemistry and Polymer Science Student's signature W. Pangma

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature A. Chaisuwan

Academic year 2003

ACKNOWLEDGEMENT

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. Soamwadee Chaianansutcharit for her valuable advice and helpful throughout of this study. He is also grateful to his thesis committee, Professor Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Dr. Vipavee P. Hoven for their comments and suggestions. He would also like to thank Thai Olefin Company for providing the standard mixtures for GC analysis. He deeply appreciates the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for providing the convenience in laboratories and instruments. Furthermore, he would like to thank the Graduate School, Chulalongkorn University for the research grant.

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.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF FIGURES.....	ix
LIST OF SCHEMES.....	xii
LIST OF TABLES.....	xiii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Background.....	1
1.2 Objectives.....	4
1.3 Scope of work.....	4
1.4 Literature Reviews.....	5
CHAPTER II THEORY.....	16
2.1 Molecular Sieves.....	16
2.1.1 Zeolites.....	17
2.1.2 Shape Selectivity.....	18
2.1.3 Mesoporous Materials.....	20
2.1.3.1 Characterization of Mesoporous Hexagonal Structure.....	20
2.1.3.2 Synthesis Strategies.....	22
2.1.3.3 Role of the Polar Head Charge.....	25

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
2.2 Block copolymer-Templated Mesoporous Materials.....	28
2.2.1 Formation of Mesostructure with Block Copolymer.....	32
2.2.2 The Role of the Hybrid Interface.....	34
2.3 SBA-15.....	36
2.3.1 Porosity of SBA-15: Formation Mechanisms	36
2.3.2 The Features of SBA-15.....	38
2.4 Olefin Metathesis.....	40
2.4.1 Definition of Olefin Metathesis.....	40
2.4.2 Mechanism of Olefin Metathesis.....	42
2.5 Olefin Metathesis Catalysts.....	45
2.5.1 Supported Metal Catalysts.....	45
2.5.2 Catalyst Preparation.....	50
 CHAPTER III EXPERIMENTS.....	 52
3.1 Equipment and Apparatus	52
3.2 Chemicals and Gases.....	56
3.3 Synthesis of SBA-15.....	56
3.4 Organic Template Removal	57
3.5 Impregnation of WO ₃ on SBA-15.....	57
3.6 Catalytic Activity Test of WO ₃ /SBA-15 for Metathesis of 1-Hexene.....	58
3.6.1 Effect of Temperature on Catalytic Activity.....	59
3.6.2 Effect of Tungsten Content on Catalytic Activity.....	59

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	61
4.1 Characterization of Supported Tungsten Catalysts.....	61
4.1.1 XRD Results.....	61
4.1.2 Scanning Electron Microscopic Image.....	66
4.1.3 BET Specific Surface Area.....	66
4.1.4 DR-UV spectra	69
4.1.5 Subtraction Laser Raman Spectra	71
4.2 Calcination Condition of SBA-15 and Supported Tungsten Catalysts	73
4.2.1 Effect of Time on Template Removal.....	73
4.2.2 Effect of Moisture on XRD Peak Intensity.....	75
4.2 Catalytic Activities of WO ₃ /SBA-15 Catalysts for Metathesis of 1- Hexene.....	77
4.3.1 Effect of Temperature on Catalytic Activities.....	77
4.3.2 Effect of WO ₃ Loading on Catalytic Activities.....	82
CHAPTER V CONCLUSION.....	87
REFERENCES.....	88
APPENDICES.....	94
VITAE.....	106

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 The OTC process (reversed Phillips Triolefin Process).....	6
1.2 Propylene production with Meta-4 process	8
1.3 The neohexene process; DIB: di-isobutene	9
2.1 A primary building unit of zeolites	17
2.2 Framework of a zeolite	17
2.3 Diagram depicting three types of selectivity: reactant, product and transition-state shape selectivity	19
2.4 Diffraction of X-ray by a crystal.....	21
2.5 A hexagonal cell showing the cell parameter (a), the wall thickness (t), and the cylindrical pore of D_{BdB} diameter which possesses the same section as the corresponding hexagonal pore.....	22
2.6 Main synthetic approaches for mesostructured materials	24
2.7 Micellar structures: (A) sphere (B) cylinder (C) planar bilayer (D) reverse micelles (E) bicontinuous phase (F) liposomes	25
2.8 Representation of the different types of silica-surfactant interfaces.....	26
2.9 Block copolymer used in mesostructure generation.....	28
2.10 The steps leading from a solution to a mesoporous oxide network	33
2.11 The main relationships between the solvent, the template and the inorganic center	34
2.12 Different possible interactions of a HI.....	35
2.13 Scheme of the pore evolution upon thermal treatment, depending on pre-treatment and aging.....	37

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figure	Page
2.14 SEM image show morphology of SBA-15.....	39
2.15 The olefin metathesis reaction is catalyzed on the metal–alkylidene sites which are formed by the adsorption of olefins or by some other reactions.....	44
2.16 Total mechanism for the propylene metathesis reaction.....	45
2.17 Metathesis of 1-hexene in the presence of isomerization	49
3.1 The apparatus for metathesis reaction.....	55
4.1 XRD patterns of (A) as-synthesized SBA-15, and (B) calcined SBA-15.....	62
4.2 XRD patterns of WO ₃ /SBA-15 at various WO ₃ loadings.....	63
4.3 SEM images of pure silica SBA-15 with (A) x 500, (B) x 5,000, and (C) x 20,000 magnification.....	64
4.4 SEM image vs. X-ray mapping of (A) 1% WO ₃ /SBA-15, (B) 5% WO ₃ /SBA-15 and (C) 10% WO ₃ /SBA-15.....	65
4.5 N ₂ adsorption-desorption isotherm of (A) SBA-15, (B) 1% WO ₃ /SBA-15, (C) 3% WO ₃ /SBA-15, (D) 5% WO ₃ /SBA-15, (E) 7% WO ₃ /SBA-15, and (F) 10% WO ₃ /SBA-15.....	67
4.6 Pore size distribution of (A) SBA-15, (B) 1% WO ₃ /SBA-15, (C) 3% WO ₃ /SBA-15, (D) 5% WO ₃ /SBA-15, (E) 7% WO ₃ /SBA-15, and (F) 10% WO ₃ /SBA-15.....	68
4.7 DR-UV spectra of reference tungstate species.....	70
4.8 DR-UV spectra of SBA-15 and WO ₃ /SBA-15 catalysts at various loadings of WO ₃	70
4.9 Subtraction Laser Raman spectra of (A) 1% WO ₃ /SBA-15, (B) 5% WO ₃ /SBA-15 and (C) 10% WO ₃ /SBA-15.....	72
4.10 XRD patterns and SEM images of (A) as-synthesized SBA-15 (B) calcined SBA-15 at 500 °C for 5 h and (C) calcined SBA-15 at 500 °C for 10 h.....	74

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figure	Page
4.11	XRD patterns of as-synthesized SBA-15 before and after treatment at 100°C (Figure A-E refer to sample A-E in Table 4.2).....76
4.12	Reaction of 1-hexene during metathesis course.....79
4.13	Gas product distribution of 1-hexene conversion catalyzed by 5% WO ₃ /SBA-15 at various reaction temperatures (GSHV = 500 h ⁻¹ , time on stream = 30 min).....80
4.14	Liquid product distribution of 1-hexene conversion catalyzed by 5% WO ₃ /SBA-15 at various reaction temperatures (GSHV = 500 h ⁻¹ , time on stream = 30 min).....81
4.15	Gas product distribution of 1-hexene conversion catalyzed by WO ₃ /SBA-15 at various tungsten loading (T = 300°C, GSHV = 500 h ⁻¹ , time on stream = 30 min).....85
4.16	Liquid product distribution of 1-hexene conversion catalyzed by 5% WO ₃ /SBA-15 at various tungsten loading (T = 300°C, GSHV = 500 h ⁻¹ , time on stream = 30 min).....86


 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
2.1 Classification of catalysts.....	46
3.1 The GC heating program for gas analysis.....	54
3.2 The GC heating program for liquid analysis.....	54
3.3 Preparation diagram for SBA-15 support.....	57



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table	Page
1.1	Changes in global demand for ethylene derivatives (in equivalent tons of ethylene)...2
1.2	Global and regional demand for ethylene derivatives (in equivalent tons of ethylene)...3
1.3	Global and regional demand for propylene derivatives (in equivalent tons of propylene).....3
2.1	Classification of porous materials.....16
2.2	Examples of mesostructured inorganic materials showing different interactions between the surfactant and the inorganic framework.....27
2.3	Characteristics of surfactants and block copolymer.....29
2.4	Physicochemical properties of SBA-15 with various aging time and temperature.....39
3.1	The amount of sodium tungstate impregnated on various supports.....58
4.1	BET specific surface area of SBA-15 and WO ₃ /SBA-15 catalysts.....66
4.2	XRD peak intensity of as-synthesized SBA-15 before and after treatment at 100°C....75
4.3	Catalytic activities of 5% WO ₃ /SBA-15 catalyst in 1-hexene conversion at various temperatures, feed of 30.5% 1-hexene in nitrogen, time on stream of 30 min.....77
4.4	Catalytic activities WO ₃ /SBA-15 catalyst in 1-hexene conversion at various percentage of WO ₃ , feed of 30.5% 1-hexene in nitrogen, time on stream of 30 min, and temperature of 300°C.....82

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

BET	=	Brunauer-Emmett-Teller
DR-UV	=	Diffuse Reflectance-Ultraviolet Spectroscopy
EO ₂₀ -PO ₇₀ -EO ₂₀	=	Poly(ethylene oxide) ₂₀ -Poly(propylene oxide) ₇₀ -Poly(ethylene oxide) ₂₀
FSM-16	=	Folded Sheet Mesoporous-16
GC	=	Gas Chromatography or Chromatograph
GHSV	=	Gas-Hourly Space Velocity
HMS	=	Hexagonal Mesoporous Silica
MCM-41	=	Mobil Composition of Matter-41
OCT	=	Olefin Conversion Technology
SBA-15	=	Santa Barbara-15
SEM	=	Scanning Electron Microscope
TEOS	=	Tetraethyl Orthosilicate
XRD	=	X-ray diffractometer or diffraction

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย