

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์บายและบนสารรองรับต่างชนิดสำหรับปฏิกิริยาเมตาทีซิสของ 1-เฮกซีน



นายเมธา เสนทอง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-3756-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**TUNGSTEN OXIDE CATALYST ON VARIOUS SUPPORTS FOR METATHESIS
REACTION OF 1-HEXENE**



Mr. Metha Senthong

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003


ISBN 974-17-3756-4

Thesis Title TUNGSTEN OXIDE CATALYST ON VARIOUS SUPPORTS FOR
METATHESIS REACTION OF 1-HEXENE
By Mr. Metha Senthong
Field of Study Chemistry
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 Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

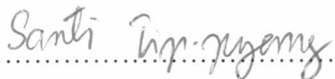
THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)


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


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


..... Member
(Oravan Sanguanruang, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Santi Tip-pyang, Ph.D.)

นายเมธา เสนทอง : ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนสารรองรับต่างชนิดสำหรับ
ปฏิกิริยาเมตาทีซิสของ 1-เฮกซีน (TUNGSTEN OXIDE CATALYST ON VARIOUS
SUPPORTS FOR METATHESIS REACTION OF 1-HEXENE) อาจารย์ที่ปรึกษา :
อ. ดร อธิชา ฉายสุวรรณ, จำนวนหน้า 126 หน้า ISBN 974-17-3756-4.

ในงานวิจัยได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นทั้งสแตนที่ถูกรองรับด้วยสารรองรับชนิดต่างๆ และปริมาณ
ทั้งสแตนที่ใส่ สำหรับความว่องไวในเมตาทีซิสของ 1-เฮกซีน ในงานวิจัยนี้ใช้สารรองรับห้าชนิด คือ เอชเอ็มเอส
อะลูมินัม-เอชเอ็มเอส แซคเอสเอ็ม-5 ซิลิกา-อะลูมินา และ อะลูมินา ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรองรับโดยการ
ทำสารรองรับให้เอิบหุ้มด้วยสารละลายโซเดียมทั้งสแตนด้วยวิธีที่ทำให้หุ้มพอดี นำสารรองรับที่ใส่ทั้งสแตนไปเผา
ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรองรับและ
สารรองรับที่สังเคราะห์ได้ซึ่งยังไม่ใส่ทั้งสแตน ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เครื่องดูดซับไนโตรเจน เครื่อง
กระเจิงแสงแบบรามาน ดิฟฟิวส์เรฟเลกแทนซ์อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์ อะลูมินัมนิวเคลียร์แมก
เนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ และอินดักทีฟลิคัปเปิลพลาสมา-อะตอมมิคอิมิชชันสเปกโทรมิเตอร์ เนื่องจาก
เอชเอ็มเอสมีพื้นที่ผิวสูงมาก จึงไม่พบทั้งสแตนออกไซด์ที่เกาะกันเป็นกลุ่มในสเปกตรัมของการกระเจิงแสงแบบ
รามานและของดิฟฟิวส์เรฟเลกแทนซ์อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล นี่เป็นหลักฐานที่แสดงถึงการกระจายตัวของ
ทั้งสแตนออกไซด์อย่างคิบนผิวของเอชเอ็มเอส สารรองรับชนิดอื่นที่ปริมาณการใส่ทั้งสแตนออกไซด์เท่ากันให้
สเปกตรัมที่มีเฟสที่เป็นกลุ่มก้อนในปริมาณที่แตกต่างกัน เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับเมตาทีซิสของ โอลิฟิน
ตามลำพังโดยไม่มีการแตกย่อยเกิดร่วมด้วย ได้สำรวจการเร่งปฏิกิริยาบนทั้งสแตนออกไซด์/เอชเอ็มเอสที่อุณหภูมิ
ต่างๆ จาก 200 ถึง 500 องศาเซลเซียส และปริมาณทั้งสแตนออกไซด์ที่ใส่จาก 1 ถึง 9% โดยน้ำหนัก โดยใช้ 30.5%
ของไอระเหย 1-เฮกซีนในไนโตรเจนเป็นสารตั้งต้น ผลการทดลองแสดงว่าที่อุณหภูมิสูงและปริมาณทั้งสแตน
ออกไซด์ต่ำ กระบวนการแตกย่อยซึ่งสัมพันธ์กับการเกิดแอลเคนมากกว่าโอลิฟินจะโดดเด่นสำหรับแซคเอสเอ็ม-
5 ที่เป็นกรดแก่ สำหรับสารรองรับที่เหลือพบว่าเมตาทีซิสมีความสำคัญพอๆ กับการแตกย่อย ดังนั้นสำหรับ
พวกสารรองรับที่เป็นกรดน้อยกว่าจะได้โอลิฟินเบาเป็นผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่แต่ไม่พบแอลเคนที่มีขนาดใหญ่กว่า
อีเทน สำหรับสารรองรับทุกชนิดยกเว้นอะลูมินา ความเลือกจำเพาะต่อโพรพิลีนมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณทั้งสแตน
ออกไซด์แต่ค่าการเปลี่ยนของ 1-เฮกซีนไม่ได้รับผลกระทบจากการเพิ่มปริมาณทั้งสแตนออกไซด์

ภาควิชา เคมีลายมือชื่อนิติ..... วันที่ เสนทอง
สาขาวิชา เคมีลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... อธิชา ฉายสุวรรณ
ปีการศึกษา 2546

4372373323: MAJOR INORGANIC CHEMISTRY

KEY WORD: METATHESIS/SUPPORTED CATALYST

METHA SENTHONG : TUNGSTEN OXIDE CATALYST ON VARIOUS SUPPORTS FOR METATHESIS REACTION OF 1-HEXENE .

THESIS ADVISOR : ATICHA CHAISUWAN, Ph.D., 126 pp. ISBN 974-17-3756-4

In this work, supported tungsten-based catalysts with various supports and tungsten loading amounts were studied for their activities in metathesis of 1-hexene. Five supports were utilized in this work, *i.e.* HMS, Al-HMS, ZSM-5, silica-alumina and alumina. The supported catalysts were prepared by impregnation of the supports with sodium tungstate solution via incipient-wetness method. The tungsten loaded supports were calcined at the temperature of 500°C for 5 hours. The supported catalysts as well as the unloaded synthesized supports were characterized using X-ray diffractometer, nitrogen adsorptometer, diffuse reflectance ultraviolet-visible, Raman scattering, aluminum nuclear magnetic resonance, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometers. Owing to very high surface area of HMS, no WO₃ crystallite was found in its Raman scattering and DR-UV spectra. This is the evidence of high dispersion of oxide on the surface of HMS. Other supports at the same WO₃ loading gave the spectra of the crystallite phase in different quantities. To seek for the optimal condition for only olefin metathesis without concurrent cracking, the catalysis over WO₃/HMS at various temperatures from 200 to 500°C and WO₃ loading amounts from 1 to 9%wt were investigated using 30.5% 1-hexene vapor in nitrogen as feed. The results show that at high temperatures and low WO₃ loading, the cracking process corresponding to formation of alkanes and rather than light olefins, is predominant for the strongly acidic ZSM-5. For the rest of supports, metathesis is found to be competitive with cracking. As a result, for those less acidic supports, light olefins are major products but no alkane larger than ethane. For all supports except alumina, selectivity to propylene increases with increasing the WO₃ loading but conversion of 1-hexene is not significantly affected by an increase of the WO₃ loading.

Department Chemistry..... Student's signature Metha Senthong.....

Field of study Chemistry..... Advisor's signature A. Chaisuwa.....

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, Associate Professor Dr. Siri Varothai, Dr. Oravan Sanguanruang, Assistant Professor Dr. Santi Tip-pyang 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 sustaining the convenience in laboratories and instruments. In addition, he would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and Metal and Materials Technology Center (MTEC) for a special discount in the service cost of analysis. 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.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF SCHEMES.....	xiii
LIST OF TABLES.....	xiv
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Statement of Problems.....	1
1.2 Objectives.....	4
1.3 Literature Reviews.....	4
CHAPTER II THEORY.....	16
2.1 Supporting materials.....	16
2.2 Types of Supporting materials.....	18
2.2.1 Amorphous Silica.....	19
2.2.2 Amorphous Alumina.....	20
2.2.3 Amorphous Silica-Alumina.....	21
2.2.4 Zeolites.....	22
2.2.4.1 Structure of Zeolites.....	23
2.2.4.2 Acid Sites in Zeolites.....	31
2.2.4.3 Shape Selectivity.....	31

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
2.2.5 Mesoporous Materials.....	33
2.2.5.1 Characterization of Hexagonal Structure by XRD.....	35
2.2.5.2 Mechanism of Mesostructure Formation.....	36
2.6 Hexagonal Mesoporous Silica (HMS).....	41
2.7 Supported Homogeneous Catalysts.....	42
2.8 Supported Metal Catalysts.....	46
2.9 Olefin Metathesis.....	49
2.9.1 Definition of Olefin Metathesis.....	52
2.9.2 Olefin Metathesis Mechanism.....	55
2.9.3 Olefin Metathesis Catalysts.....	56
2.9.3.1 Homogeneous Catalysts.....	58
2.9.3.2 Heterogeneous Catalysts.....	58
 CHAPTER III EXPERIMENTS.....	 62
3.1 Instruments and Apparatuses.....	62
3.2 Chemicals and Gases.....	66
3.3 Synthesis of Supporting materials.....	66
3.3.1 Synthesis of Al-HMS with a Si/Al Ratio in Gel of 40.....	66
3.3.2 Synthesis of Pure Silica HMS.....	68
3.3.3 Synthesis of ZSM-5 with a Si/Al ratio in Gel of 40.....	68
3.4 Sample Preparation for ICP Analysis.....	71
3.5 Preparation of Supported Tungsten Catalysts.....	71
3.6 Catalytic Activity Test of Supported Tungsten Catalysts for Metathesis of 1-Hexene..	72

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
3.6.1 Effect of Temperature on Catalytic Activity.....	73
3.6.2 Effect of tungsten content on Catalytic Activity.....	73
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	 74
4.1 Characterization of Supported Tungsten Catalysts.....	74
4.1.1 XRD Results.....	74
4.1.2 Solid-State ²⁷ Al-NMR Spectra	78
4.1.3 ICP-AES Data	81
4.1.4 BET Specific Surface Area.....	82
4.1.5 DR-UV Spectra	83
4.1.6 Laser Raman Spectra.....	87
4.2 Catalytic Activities of the Various Supported Tungsten Catalysts.....	91
4.2.1 Effect of Supporting materials on 1-Hexene Conversion.....	91
4.2.2 Effect of Temperatures on Catalytic Activities.....	92
4.2.3 Effect of Tungsten Loading on Catalytic Activities.....	103
 CHAPTER V CONCLUSION.....	 107
REFERENCES.....	109
APPENDICES.....	115
VITAE.....	126

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 World light olefin demand.....	2
2.1 Acidic and basic sites on alumina.....	21
2.2 Acid amount of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ versus proportion of SiO_2 : (a) Total amount of acid, (b) Lewis acid amount and (c) Brønsted acid amount.....	22
2.3 Framework of zeolites.....	23
2.4 A primary building unit of zeolites.....	23
2.5 Secondary building units of zeolites.....	24
2.6 Formation of important fundamental frameworks from the sodalite unit (a), resulting in either sodalite framework (b) or faujasite framework (c).....	25
2.7 Example of the three types of pore openings in the zeolite molecular sieve, (a) small pore zeolite, (b) medium pore zeolite and, (c) large pore zeolite	26
2.8 Formation of the ZSM-5 structure and channel systems.....	27
2.9 Conceptual for the changing of crystallization rate and crystallinity with time on hydrothermal treatment at constant temperature.....	29
2.10 Conceptual for the changing of crystallization rate and crystallinity with time on hydrothermal treatment with programmed temperature rise.....	29
2.11 Isothermal phase transformation diagram of the template free synthesis of ZSM-5, SS denotes sheet structure.....	30
2.12 Brønsted and Lewis acid sites in zeolites.....	31
2.13 Diagram depicting three types of selectivity: reactant, product and transition-state shape selectivity.....	32
2.14 Diffraction of X-ray by a crystal.....	35

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figure	Page
2.15	Schematic representation of various types of interaction of surfactant head group with inorganic species: electrostatic in MCM-41 (a) $I^+ X^- S^+$ and FSM-16 (b) $S^+ I^-$, hydrogen bonding in HMS (c) $S^0 I^0$ and SBA-15 (d) $I^+ X^- H^+ S^0$37
2.16	Two possible pathways for the LCT mechanism.....38
2.17	Folding of silicate sheets around intercalated surfactant molecules.....39
2.18	Schematic representation of the $S^0 I^0$ templating mechanism of formation of HMS.....40
2.19	Achoring of organometallic precursor on zeolite surface.....44
2.20	Encapsulated complex formation.....45
2.21	Synthesis of intercalated complexes.....46
2.22	Schrock carbene (a) and Grubb carbene (b).....57
3.1	The apparatus for metathesis reaction.....65
3.2	Apparatus for gel preparation of Al-ZSM-5.....70
4.1	XRD patterns of as-synthesized and calcined support.....75
4.2	XRD patterns of WO_3 /HMS catalysts at various loading amounts of tungsten oxide..76
4.3	XRD patterns of WO_3 /Al-HMS catalysts at various loading amounts of tungsten oxide.....76
4.4	XRD patterns of as-synthesized ZSM-5 (a) calcined ZSM-5 (b), 1% WO_3 /ZSM-5 (c), and 9% WO_3 /ZSM-5 (d).....77
4.5	^{27}Al -NMR spectra of as-synthesized Al-HMS (a), and calcined Al-HMS (b).....79
4.6	^{27}Al -NMR spectra of as-synthesized ZSM-5(a), and calcined ZSM-5(b).....80
4.7	DR-UV spectra of reference tungstate species.....84
4.8	DR-UV spectra of various supported tungsten catalysts at 1%wt of WO_3 loading.....85
4.9	DR-UV spectra of various supported tungsten catalysts at 9%wt of WO_3 loading.....86

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figure	Page
4.10	Laser Raman spectra of various supported tungsten catalyst at 9%wt of WO ₃ loading. 9% WO ₃ /ZSM-5(a), 9% Al-HMS(b), 9% WO ₃ /Al ₂ O ₃ (c), 9% WO ₃ /HMS(d), 9% WO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (e).....89
4.11	Laser Raman spectra of various supported tungsten catalyst at 1%wt of WO ₃ loading. 9% WO ₃ /Al-HMS (a), 9% WO ₃ /HMS (b), 1% WO ₃ /HMS (c), 9% WO ₃ /Al-HMS (d)...90
4.12	Gas product distribution of 1-hexene conversion catalyzed by various supported tungsten catalyst. (1%wt of WO ₃ , GHSV = 500 h ⁻¹ , T = 500°C, catalyst weight = 0.35 g).....95
4.13	Gas product distribution of 1-hexene conversion catalyzed by various supported tungsten catalyst. (9%wt of WO ₃ , GHSV = 500 h ⁻¹ , T = 500°C, catalyst weight = 0.35 g).....97
4.14	Gas product distribution in 1-hexene conversion using 1%WO ₃ /HMS as a catalyst at various reaction temperature.....99
4.15	Gas product distribution of 1-hexene conversion catalyzed by various supported catalyst.(1%wt of WO ₃ , GHSV = 500 h ⁻¹ , T = 300°C, catalyst weight = 0.35 g).....102
4.16	Effect of tungsten loading on activities of WO ₃ /HMS catalyst.....104
4.17	Gas product distribution in 1-hexene conversion at 300°C using WO ₃ /HMS catalyst at various tungsten loadings.....106
4.18	Gas product distribution in 1-hexene conversion at 500°C using WO ₃ /HMS catalyst at various tungsten loadings106

LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
1.1 Schematic production of olefin with pentene and hexene recovery starting form butenes.....	2
1.2 Propylene production using ethylene/butene metathesis unit in the Meta-4 process.....	7
1.3 Combining of MTBE production with the Meta-4 process.....	8
1.4 Shell Higher Olefins Process (SHOP).....	11
1.5 Metathesis of 1-hexene in a presence of isomerization.....	13
2.1 Metal carbene formation.....	52
2.2 The Chavin mechanism for olefin metathesis.....	53
2.3 Metathesis reaction cycle.....	54
2.4 The illustration of the degenerative and productive metathesis of propylene by $M=CD_2$	55
2.5 Ring opening metathesis polymerization of cyclooctene.....	57
2.6 Generation of molybdenum active species for metathesis reaction.....	60
3.1 The GC heating program for gas analysis.....	64
3.2 The GC heating program for liquid analysis.....	64
3.3 Preparation diagram for Al-HMS support.....	67
3.4 Preparation diagram for Al-ZSM-5 support.....	69
4.1 Production of propylene <i>via</i> cross-metathesis of ethylene and butene.....	96

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1	Properties of some supporting materials.....19
2.2	Details of the reactant ratio in the gel mixture for ZSM-5 synthesis.....28
2.3	Various synthesis condition of hexagonal mesoporous materials and the type of interaction between template and inorganic species.....34
2.4	Properties of some hexagonal mesoporous materials.....34
3.1	The amount of sodium tungstate impregnated on various supports.....72
4.1	Determination of Si/Al ratios in supporting materials.....81
4.2	BET specific surface area of bared supports and supported tungsten catalysts at various tungsten loading amount.....82
4.3	Raman shift of some tetrahedrally and octahedrally coordinated tungsten oxide reference compounds.....87
4.4	Raman shift of various supported tungsten oxide catalysts.....88
4.5	Catalytic activity of various supported tungsten catalysts in conversion of 1-hexene at 500°C, feed 30.5% of 1-hexene in nitrogen, GHSV of 500 h ⁻¹ , time on stream of 30 min.....93
4.6	Catalytic activities of 1%WO ₃ /HMS catalyst in 1-hexene conversion at various temperatures, feed of 30.5% 1-hexene in nitrogen, time on stream of 30 min.....98
4.7	Catalytic activity of various supported tungsten catalyst (1%wt of WO ₃) in conversion of 1-hexene at 300°C, feed 30.5% of 1-hexene in nitrogen, GHSV of 500 h ⁻¹ , time on stream of 30 min.....100
4.8	Catalytic activities of various loading of WO ₃ on HMS support in 1-hexene conversion at 300°C, feed of 30.5% 1-hexene in nitrogen, time on stream of 30 min.104
4.9	Catalytic activities of various loading of WO ₃ on HMS support in 1-hexene conversion at 300°C, feed of 30.5% 1-hexene in nitrogen, time on stream of 30 min.105

LIST OF ABBREVIATIONS

AIP	=	Aluminum isopropoxide
Al-NMR	=	Aluminum Nuclear Magnetic Resonance
BET	=	Brunauer-Emmett-Teller
DR-UV	=	Diffuse Reflectance-Ultraviolet Spectroscopy
EtOH	=	Ethanol
FSM-16	=	Folded Sheet Mesoporous-16
GC	=	Gas Chromatography or chromatograph
GHSV	=	Gas-Hourly Space Velocity
HDA	=	Hexadecylamine
HMS	=	Hexagonal Mesoporous Silica
Al-HMS	=	Aluminum Hexagonal Mesoporous Silica
ICP-AES	=	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
MCM-41	=	Mobil Composition of Matter-41
SBA-15	=	Santa Barbara-15
TEOS	=	Tetraethyl orthosilicate
TPABr	=	Tetrapropylammonium bromide
XRD	=	X-ray diffractometer or diffraction
ZSM-5	=	Zeolite Socony Mobile-five