SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF SBA-15 MESOPOROUS SILICA BY SILATRANE ROUTE VIA SOL-GEL PROCESS

Busaraporn Samran

.

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy 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

I2837549x

Thesis Title:	Synthesis and Application of SBA-15 Mesoporous Silica by
	Silatrane Route via Sol-Gel Process
By:	Busaraporn Samran
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
	Assoc. Prof. Timothy John White

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

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

Thesis Committee;

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

(Assoc. Prof. Timothy John White)

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

Thaugalt Cl

(Dr. Thanyalak Chaisuwan)

B. Kmn -----

(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5092004063: Polymer Science Program

Busaraporn Samran: Synthesis and Application of SBA-15
Mesoporous Silica by Silatrane Route via Sol-Gel Process
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Assoc.
Prof. Timothy John White: 103 pp.

Keywords: SBA-15/ Silatrane/ Mesoporous silica/ Titanium glycolate/ Molybdenum glycolate/ Sol-Gel Process/Styrene epoxidation

In this work, the novel room temperature sol-gel synthesis of well-ordered and stable two dimensional mesoporous silica SBA-15 is described using a silatrane, an inexpensive and conveniently prepared silica, as silica precursor and a non-ionic triblock copolymer $(EO_{20}PO_{70}EO_{20})$ as the structure directing agent. Using a combination of small angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM) and field emission scanning electron microscopy (FESEM), and nitrogen gas absorption-desorption isotherms, the room temperature product was found to be equivalent to SBA-15 prepared using more elaborative microwaveassisted hydrothermal methods. Both synthesis routes yielded large surface areas (486–613 m²/g), pore diameters (45–67 Å) and channel volumes (0.6–0.8 cm³/g). All materials condensed as sinuous bundles of silica tubes, in a morphology that approximates p6mm symmetry. Functionalized M-SBA-15 (M = Ti, Fe, and Mo) mesoporous silica catalysts are also synthesized through this simple room temperature sol-gel process. Catalyst performance of Ti-SBA-15 was optimized by systematically investigating the influence of acidity, reaction time and temperature, and titanium loading. SAXS, TEM, and FESEM confirmed well-ordered 2D mesoporous hexagonal structures of M-SBA-15 (M= Ti, Fe and Mo). Diffuse reflectance UV-visible spectroscopy (DRUV) showed that Ti⁴⁺, Fe³⁺ and Mo⁶⁺ were incorporated into the framework through displacement of Si⁴⁺ to loadings of 7 mol% Ti, 10 mol% Fe and 1 mol% Mo, respectively, without perturbation of the ordered mesoporous structure of the parent SBA-15. N₂ adsorption/desorption measurements

iii

yielded high surface areas (670–729 m²/g), with large pore diameters (5.4–6.8 nm) and volumes (0.83–1.04 cm³/g). The catalytic activity of metal loaded SBA-15 (Ti-, Fe- and Mo-SBA-15) towards the epoxidation of styrene monomer with H_2O_2 employed as the oxidant was investigated as a function of temperature, time, catalyst loading, ratio of styrene/ H_2O_2 , and amount of catalyst used. The only products of this reaction were styrene oxide, and benzaldehyde. The selectivity of styrene oxide are 34.2%, 34.5% and 39.9%, at a styrene conversion of 25.8%, 10.3% and 7.7% over the 7 mol% Ti, 10 mol% Fe, and 1 mol% Mo loaded in SBA-15 catalyst, respectively. The catalytic performance of the sol-gel catalysts is shown to be superior to conventional materials produced by incipient wetness impregnation method under identical reaction conditions.

บทคัดย่อ

บุศราภรณ์ สำราญ: การสังเคราะห์และการประยุกต์สารซิลิกา SBA-15 โดยใช้ กระบวนการโซล-เจลของสารไซลาเทรน (Synthesis and Application of SBA-15 Mesoporous Silica by Silatrane Route via Sol-Gel Process) อ. ที่ปรึกษา: รองศาตราจารย์ คร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ รองศาตราจารย์ คร. ทิโมที จอห์น ไวท์ 103 หน้า

้งานวิจัยนี้ได้อธิบายถึงการสังเคราะห์สารซิลิกา SBA-15 แบบสองมิติที่มีการจัดเรียงตัวที่ ดีและมีความเสถียร โดยผ่านกระบวนการโซล-เจลแบบใหม่ที่สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้อง ้โดยใช้ไซลาเทรนซึ่งเป็นสารที่มีราคาถูกและสามารถเตรียมได้ง่าย เป็นซิลิกาตั้งค้น และ ใช้ไตร บล็อกโกพอลิเมอร์ชนิคไม่มีประจุเป็นตัวนำโกรงสร้าง จากการวิเกราะห์ด้วยเกรื่องมือ เอ็กซเรย์ส แกตเตอร์ริ่งชนิคสมอลแองเกิล (SAXS), กล้องจลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องผ่านและส่องกราค (TEM/FESEM) และ เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว พบว่า สารรองรับ SBA-15 ที่สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิห้องโดยใช้วิธีที่นำเสนอจากงานวิจัยนี้มีสมบัติเทียบเท่ากับ SBA-15 ที่เตรียมโดยการให้ ้ความร้อนด้วยไมโครเวฟซึ่งมีความซับซ้อนกว่า การสังเคราะห์ทั้งสองวิธีให้ผลิตภัณฑ์ที่มีพื้นที่ผิว สูง (486–613 ตารางเมตรต่อกรัม), ขนาครูพรุนใหญ่ (45–67 อังสตรอม) และปริมาตรรูพรุนสูง (0.6-0.8 ถูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) สารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีการจัดเรียงโครงสร้างแบบหก เหลี่ยมที่เป็นระเบียบในสองมิติสอคคล้องกับสมมาตร p6mm ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแทรกอยู่ใน SBA-15 ใค้แก่ ไทเทเนียม SBA-15 เหล็ก SBA-15 และ โมลิบคินัม SBA-15 สามารถสังเคราะห์ ได้ด้วยโดยกระบวนการโซล-เจล ที่อุณหภูมิห้องเช่นกัน ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ใทเทเนียม SBA-15 ใค้ถูกศึกษาอย่างเป็นระบบ ได้แก่ อิทธิพลของความเป็นกรค เวลาและ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ และปริมาณของไทเทเนียม ผลวิเคราะห์จาก SAXS และ TEM/FESEM ขึ้นขั้นว่า ไทเทเนียม SBA-15 เหล็ก-SBA-15และ โมลิบดินัม SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้มีการจัดเรียง โครงสร้างแบบหกเหลี่ยมที่เป็นระเบียบในสองมิติสอคกล้องกับสมมาตร *p6mm* เช่นกัน การ ้วิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของแข็งโคยรังสียูวีแสคงให้เห็นว่า ไทเทเนียม เหล็ก และ โมลิบคินัม ได้ เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ SBA-15 ในปริมาณ 7, 10 และ 1 โมลเปอร์เซนต์ ตามลำคับ โคยไม่ ทำลายโครงสร้างของตัวรองรับ SBA-15 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวสูง (670–729 ตารางเมตรต่อกรัม), ขนาครูพรุนใหญ่ (5.4–6.8 อังสตรอม), และ ปริมาตรรูพรุนสูง (0.83–1.04 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) นอกจากนี้ ได้ทำการศึกษาผลของ อุณหภูมิ, เวลา, ปริมาณโลหะใน ้ตัวเร่งปฏิกิริยา, อัตราส่วนของสไตรีนต่อไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ และ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

ของตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียม SBA-15 เหล็ก-SBA-15และ โมลิบดินัม SBA-15 ที่มีต่อปฏิกิริยาอี พอกซิเดชั่นของสไตรีน ด้วยไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ มีเพียงสไต รีนออกไซด์ และ เบนซาลดีไฮด์เท่านั้น ความสามารถในการเลือกจำเพาะของ สไตรีนออกไซด์ เป็น 34.2%, 34.5% และ 39.9%, ที่ความสามารถในการเปลี่ยนสไตรีน เป็น 25.8%, 10.3% และ 7.7% สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีไทเทเนียม เหล็ก และโมลิบดินัมปริมาณ 7, 10 และ 1 โมล เปอร์เซนต์ ที่ใส่เข้าไปในโครงสร้างของ SBA-15 ตามลำดับ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจลแสดงผลที่ดีกว่าที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการกระจายตัวบนพื้นผิว ภายใต้สภาวะเดียวกัน

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere thank to Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, who gave me an opportunity to study Ph.D. program, for her kind advices, understanding, valuable suggestions, motivation, positive criticism, and proof-reading all of my works. I would have not been here if I did not have her, thank you for trusting, understanding and helping me when I was in a difficult time. For more than 10 years, since I was her advisee for my master degree, I really appreciate it and I will not forget through all of my life. Another important person that I really would like to deeply thank is Assoc. Prof. Timothy J. White, who always gives me useful advices, suggestions, quick response, proof-reading my research works, helps on structural and microscopy testing, and opportunity to conduct my research at Nanyang Tachnological University for one month. I also would like to give my best regard to Prof. Anthony K. Cheetham, University of Cambridge, for his invaluable advice, encouragement, and giving me an opportunity to do research work in his laboratories. I would like to give special thanks to Asst. Prof. Pomthong Malakul, Dr. Thanyalak Chaisuwan, and Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr for kindly being her dissertation committees, making valuable comments, and suggestions.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, and by the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materails, Thailand, Nanyang Technology University, and University of Cambridge, for all financial supports.

I would like to thank Mr. An Tao and Ms. Li Henan at the School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University for SAXS measurement, Dr. Frank Brink of the Australian National University for the secondary electron images testing.

I would like to thank all of my friends including PPC's friends, NTU's friends, Cambridge's friends, and Unilever's friends who continuously support and encourage me with no complaint when I was in tough situations.

Most of all, I would like to express my thankfulness to my family for their understanding, encouragement, support, limitless sacrifice, and advice, as always.

TABLE OF CONTENTS

			PAGE
Title	e Page		i
Abs	tract (in English)		iii
Abs	tract (in Thai)		v
Ack	nowledgements		vii
Tabl	le of Contents	<i></i>	viii
List	of Tables		xi
List	of Figures		xiii
Abb	reviations		xvii
СНАРТЕ	R		
I	INTRODUCTION		1
II	LITERUTURE REVIEW		3
III	EXPERIMENTAL		11
VI	A NOVEL ROOM TEMPERATURE	SYNTHESIS OF	
	MESOPOROUS SBA-15 FROM SIL	ATRANE	16
	4.1 Abstract		16
	4.2 Introduction		16
	4.3 Experimental Section		19
	4.4 Results and Discussion		21
	4.5 Conclusions		25
	4.6 Acknowledgements		25
	4.7 References		25

V

ROO	ROOM TEMPERATURE SYNTHESIS OF Ti-SBA-15		
FRC	FROM SILATRANE AND TITANIUM-GLYCOLATE		
ANI	D ITS CATALYTIC PERFORMANCE TOWARDS		
STY	RENE EPOXIDATION	40	
5.1	Abstract	40	
5.2	Introduction	41	
5.3	Experimental Section	42	
5.4	Results and Discussion	44	
5.5	Conclusions	48	
5.6	Acknowledgements	48	
5.7	References	49	

VI A SIMPLE ROOM TEMPERATURE SYNTHESIS OF Fe-SBA-15 FROM SILATRANE AND FeCl₃ VIA SOL-GEL PROCESS AND ITS CATALYTIC PROPERTIES IN EPOXIDATION OF STYRENE WITH H₂O₂ 6.1 Abstract 6.2 Introduction 6.3 Experimental Section 6.4 Results and Discussion 6.5 Conclusions 6.6 Acknowledgements 6.7 References

PAGE

59

59

59

61

63

66

67

67

PAGE

VII	ROOM TEMPERATURE SYNTHESIS OF Mo-SBA	-15
	VIA SOL-GEL PROCESS AND ITS CATALYTIC	
	ACTIVITY IN STYRENE OXIDATION	77
	7.1 Abstract	77
	7.2 Introduction	77
	7.3 Experimental Section	79
	7.4 Results and Discussion	80
	7.5 Conclusions	84
	7.6 Acknowledgements	84
	7.7 References	85
VIII	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	93
	REFERENCES	95
	CURRICULUM VITAE	103

LIST OF TABLES

TABLE

PAGE

CHAPTER IV

4.1 Properties of SBA-15 as a function of synthesis route	29
---	----

CHAPTER V

5.1	BET and SAXS analyses of Ti-SBA-15 as a function of amount	
	of Ti loading	29
5.2	BET and SAXS analyses of Ti-SBA-15 as a function of acidity	52
5.3	BET and SAXS analyses of Ti-SBA-15 as a function of	
	temperature	52
5.4	BET and SAXS analyses of Ti-SBA-15 as a function of aging	
	time	53
5.5	Comparison of catalysts for epoxidation of styrene	53

CHAPTER VI

6.1	Physical and crystallographic properties of Fe-SBA-15 samples	
	as a function of Fe loading	69
6.2	Epoxidation of styrene monomer with H_2O_2 over Fe-SBA-15 as	
	a function of Fe loading	69
6.3	Epoxidation of styrene monomer with H_2O_2 over Fe-SBA-15 as	
	a function of mole ratio of styrene:H ₂ O ₂	70
6.4	Epoxidation of styrene monomer with H_2O_2 over Fe-SBA-15 as	
	a function of catalyst used	70

6.5	Epoxidation of styrene monomer with H_2O_2 over Fe-SBA-15 as	
	a function of reaction temperature	70
6.6	Epoxidation of styrene monomer with H_2O_2 over Fe-SBA-15 as	
	a function of reaction time	70

CHAPTER VII

7.1	Physical and crystallographic properties of Mo-SBA-15 samples	
	as a function of Mo loading	87
7.2	Epoxidation of styrene monomer with H_2O_2 over Mo-SBA-15	
	as a function of Mo loading	87
7.3	Epoxidation of styrene monomer with H ₂ O ₂ over Mo-SBA-15	
	as a function of reaction time	88
7.4	Epoxidation of styrene monomer with H ₂ O ₂ over Mo-SBA-15	
	as a function of reaction temperature	88
7.5	Epoxidation of styrene monomer with H ₂ O ₂ over Mo-SBA-15	
	as a function of ratio of styrene:H ₂ O ₂	88
7.6	Epoxidation of styrene monomer with H_2O_2 over Mo-SBA-15	
	as a function of catalyst used	88

xii

FIGURE

CHAPTER IV

- 4.1 Simplified room temperature synthesis of SBS-15 (Route 1) compared to conventional microwave-assisted hydrothermal method (Route 2)
- 4.2 The SAXS pattern of the as-synthesized SBA-15 (A), after calcinations at 550 °C (B) and after calcination at 850 °C (C). These materials show two strong scattering maxima that are indexed in accord with *p6mm* (hexagonal) symmetry

4.3 TG-DTA peak analyzed in air of SBA-15 after calcinations at 550 °C for 6 hours.

- 4.4 (a) Idealized morphology of the two-dimensional arrangement of silica tubes in SBA-15 and conforming to *p6mm* symmetry. In reality, the tubes are sinuous and extend over a range of diameters which destroys long range hexagonal symmetry. (b) Projection along the mesoporous tubes emphasizing the equivalence of $\{10\} \equiv \{11\}$ planes and d-spacings that define the underlying crystallographic repeat, while $\{30\} \equiv \{33\}$ correspond to a first approximation to the observed channel diameters.
- 4.5 (a) The SAXS pattern the SBA-15 materials show two strong scattering maxima that are indexed in accord with *p6mm* symmetry. (b) The {10} ≡ {11} reflections are anisotropic and show that the upper limit of the crystallographic repeat in the 2D mesopore order is quite sharp (~190Å) but with a long tail of shorter periodicity down to ~167Å.

PAGE

30

31

32

33

- 4.6 FESEM (left-hand side) and TEM (right-hand side) images of SBA-15 prepared hydrothermally at 120°C/1 hr with microwave assistance. (a) & (b) At lower magnifications the twisted bundles of silica tubes are seen to co-exist with less crystalline and aperiodic material. (c) (d) When viewed along the pseudo-hexagonal projection it evident that channels not uniform in shape or content. (e) & (f) In <10> FESEM clearly shows cavitation along the channels. The regular periodicity the 2D mesopore order is evident.
- 4.7 (a) A well-ordered fragment of SBS-15 project in pseudo-*p6mm* projection (b) The frequency image obtained by fast Fourier transformation (FFT) of the region within the circle yields shows angles that departure from 60° demonstrating that this material fragment better corresponds to *p*2 oblique symmetry. By imposing *p6mm* symmetry and calculating the back Fourier transform the inserted processed image in (a) is generated that yields an average pore diameter of 46 Å.
- 4.8 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distributions for SBA-15 prepared with a microwave-assisted hydrothermal route at (a)120°C /1 hr, (b) 100°C /2 hr, and (c) directly at RT by stirring. The pore size range is slightly narrower for the latter (FWHM ~ 18 Å) as compared to the former (FWHM ~ 25 Å).
- 4.9 Approximate <10> FESEM (a) and TEM (b) images micrographs of SBA-15 prepared hydrothermally with microwave-assisted method at 100°C/2 hr.
- 4.10 Approximate <10> FESEM (a) and hexagonal TEM (b) images
 of SBA-15 prepared at RT without hydrothermal treatment.
 39

35

PAGE

38

CHAPTER V

- 5.1 SAXS patterns of (A) pure silica SBA-15 and Ti-incorporated samples of Ti-SBA-15 containing different amount of Ti loadings; (B) Ti-SBA-15 materials prepared at different acid concentrations; (C) Ti-SBA-15 synthesized at different temperatures; (D) Ti-SBA-15 synthesized at different aging times
- 5.2 TEM images of 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.
- 5.3 N₂ adsorption/desorption isotherms (A) and pore size distributions (B) of Ti-SBA-15 containing different amount of Ti loadings.
- 5.4 Diffuse reflectance UV-visible spectra of the synthesized Ti-SBA-15: (A) at different amounts of Ti loadings; (B) at various acid concentrations; (C) at different temperatures; and (D) at different aging times.
- 5.5 (A) Effect of reaction time on the styrene oxidation using 0.1 g of catalyst, containing 7.0 mol% titanium content, at 80 °C; (B) Effect of reaction temperature on the styrene oxidation using 0.1 g of catalyst, containing 7 mol% titanium content, for 4 h;
 (D) Effect of amount of catalyst, containing 7.0 mol% titanium content, at 80 °C for 4 h.

54

55

56

57

CHAPTER VI

6.1	SAXS patterns of pure silica SBA-15 and Fe-SBA-15	
	containing different amount of Fe loadings	71
6.2	FESEM images of Fe-SBA-15 containing 10 mol% Fe when	
	(A) viewed along the pseudo-hexagonal projection and (B) in	
	the direction parallel to the pore axis	72
6.3	TEM images of Fe-SBA-15 containing 10 mol% Fe (A) in the	
	direction perpendicular to the pore axis and (B) in the direction	
	parallel to the pore axis	73
6.4	N_2 adsorption/desorption isotherms (A) and pore size	
	distributions (B) of Fe-SBA-15	74
6.5	Diffuse reflectance UV-visible spectra of the synthesized Fe-	
	SBA-1	75

CHAPTER VII

7.1	SAXS patterns of pure silica SBA-15 and Mo-SBA-15	
	containing different Mo loadings	89
7.2	TEM images of Mo-SBA-15 containing 1.0 mol% Mo (A) in	
	the direction perpendicular to the pore axis and (B) in the	
	direction parallel to the pore axis	90
7.3	Diffuse reflectance UV-visible spectra of Mo-SBA-15	91
7.4	N_2 adsorption/desorption isotherms (A) and pore size	
	distributions (B) of Mo-SBA-1	92

PAGE

ABBREVIATIONS

Oxide One Pot Synthesis
Tetraethoxysilane
Triethanolamine
Ethylene Glycol
Triethylenetetramine
Fourier Transform Infrared Spectroscopy
Thermogravimetric Analysis
Small Angle X-ray Scattering
Field Emission Scanning Electron Microscope
Transmission Electron Microscope
Brunaues-Emmett-Teller
Diffuse Reflectance Ultraviolet Spectroscopy
poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-
poly(ethylene glycol) (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀)
Hydrogen Peroxide
Hydrochloric
Gas Chromatograph
Ferric Chloride
Room Temperature