SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF M-MCM-48 (M = Ti, Ce, AND Cr) FROM SILATRANE PRECURSOR

Rujirat Longloilert

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment 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
2013

Thesis Title:	Synthesis and Applications of M-MCM-48 (M = Ti, Ce, and Cr) from Silatrane Precursor
By:	Rujirat Longloilert
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

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

..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul) (Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

....

(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan) (Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

.....

(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5192001063: Polymer Science Program
Rujirat Longloilert: Synthesis and Applications of M-MCM-48 (M = Ti, Ce, and Cr) from Silatrane Precursor
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, 111 pp.
Keywords: MCM-48/ Silatrane/ Truncated Octahedral/ Oxidation of Styrene

Hydrothermal synthesis of cubic MCM-48 was carried out using silatrane as a silica precursor and CTAB as a structure directing agent. The effects of synthesis parameters, viz. crystallization temperature, crystallization time, surfactant concentration, quantity of NaOH, and silica source, on the product structure were investigated. To examine the properties of the synthesized materials, various techniques were introduced, viz. X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption measurement, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), and surface area analysis. A high specific surface area and narrow pore size distribution were obtained. The materials showed a truncated octahedral shape and cubic *Ia3d* symmetry of pore structure. To improve the catalytic property of mesoporous silica the incorporation of metals (M =Cr, Ce and Ti) was studied, using the optimal synthesis of MCM-48 conditions. Both framework and extraframework of the metals were investigated by diffuse reflectance UV-visible spectroscopy (DR-UV). The catalytic performance of all materials was performed on the oxidation of styrene using hydrogen peroxide as an oxidant. The optimal conditions were studied as a function of reaction time, reaction temperature, ratio of oxidant/styrene, amount of catalyst, and metal content. The % conversion of styrene and the % selectivity of products depended on the nature of the metal loading. Additionally, the kinetic study of Cr-MCM-48 catalysts toward the styrene oxidation was also investigated.

บทคัดย่อ

รุจิรัตน์ ล่องลอยเลิศ: การสังเคราะห์ และการประยุกต์ M-MCM-48 (M = Ti, Ce, and Cr) จากสารตั้งต้นไซลาเทรน (Synthesis and Applications of M-MCM-48 (M = Ti, Ce, and Cr) from Silatrane Precursor) อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 111 หน้า

มีการศึกษาการสังเคราะห์MCM-48 ที่มีลักษณะโครงสร้างแบบลูกเต๋าด้วยกระบวนการให้ความร้อนโดยใช้ไซลาเทรนเป็นสารตั้งต้นซิลิกา และใช้ CTAB เป็นสารแม่แบบ ผลกระทบของตัวแปรต่างๆมิต่อการสังเคราะห์และโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ ได้แก่ อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการสร้างเป็นผลึก, ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว, ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ และชนิดของซิลิกา การศึกษาสมบัติต่างๆของวัสดุที่สังเคราะห์ได้นั้น ใช้เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ เช่น เอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน, เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิว และกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนทั้งแบบส่องผ่านและแบบส่องกราด ซึ่งพบว่าสารมีพื้นที่ผิวสูงและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนน้อย อีกทั้งยังพบลักษณะรูปร่างเป็นแบบ truncated octahedral และลักษณะโครงสร้างของรูพรุนสมมาตรแบบคิวบิกชนิด *Ia3d* การเพิ่มโลหะต่างๆ เข้าไปในโครงสร้างซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลาง นับว่าเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการปรับปรุงสมบัติของสารในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการศึกษานี้ได้ใส่โลหะโครเมียม, ซีเรียม, และ ไททาเนียม เพิ่มเข้าไปในวัสดุ MCM-48 โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากการสังเคราะห์ MCM-48 มาใช้ และศึกษาปริมาณของโลหะที่ใส่เพิ่มเข้าไปอีกด้วย นอกจากมีการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของโลหะในซิลิกา ทั้งที่อยู่ในโครงสร้างและนอกโครงสร้างโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของแข็งด้วยรังสียูวียังมีการศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ โดยศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสไตรีน มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ และศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยา ผลของเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิริยา, สัดส่วนของตัวออกซิไดซ์ต่อสไตรีน, ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณของโลหะ จากการศึกษาพบว่า เปอร์เซ็นต์ความสามารถในการเปลี่ยนสไตรีน และเปอร์เซ็นต์ความเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับลักษณะพื้นฐานของโลหะแต่ละชนิดที่ใส่เข้าไปจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสไตรีนจากการใช้โครเมียม-MCM-48 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาในงานวิจัยนี้ด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to express my deep sense of thankfulness to my research advisor, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, for giving me the opportunities to work in her group. I am deeply grateful for her valuable advice, encouragement, motivation, and experienced guidance. Besides the academic suggestion, she also recommended life philosophy and personality development.

I would like to sincerely thank one of my research committees, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan who guided and supported me throughout studying Ph.D. program. I wish special thank her for the helpful discussion she gave me.

A deep gratitude is expressed to Prof. Ram Seshadri for being a very nice overseas guidance during my internship at UCSB (University of California, Santa Barbara). He gave me not only the opportunities to experience doing a research in his group, but also the creative guidance. I had great experience and good memories throughout my stay in California, USA.

I would like to express my appreciation to the Ph.D. scholarship from the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (PHD/0008/2551), the Thailand Research Fund for the financial support.

Special thanks go to all the SW's group members, PPC and UCSB friends for their kindness, helpfulness and encouragement. I also extend my appreciation to all PPC staffs for their helpfulness and great contributions throughout my study.

Lastly, I wish to convey my deepest gratitude to my parents for their understanding, endless love, and unequivocal support through my life, and dedicate this dissertation to them.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

CHAPTER V

CHAPTER VI

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER IV

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

CHAPTER V

CHAPTER VI

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CTAB	Cetyltrimethylammonium Bromide
DRUV	Diffuse Reflectance Ultraviolet Spectroscopy
EG	Ethylene Glycol
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
TEA	Triethanolamine
TEM	Transmission Electron Microscope
TEOS	Tetraethoxysilane
TETA	Triethylenetetramine
TGA	Thermogravimetric Analysis
XRD	X-ray Diffraction