

# APPLICATIONS OF SILATRANE


Hussaya Maneesuwan

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  
2015

**Thesis Title:** Applications of Silatrane  
**By:** Hussaya Maneesuan  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

---

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

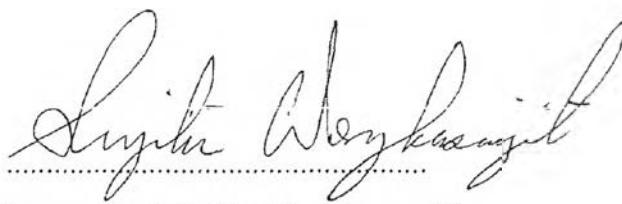


..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

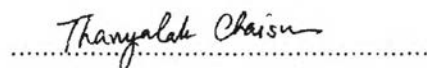
**Thesis Committee:**



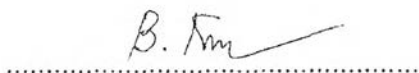
.....  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)



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



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



.....  
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)



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

## ABSTRACT

5382002063: Polymer Science Program  
Hussaya Maneesuwan: Applications of Silatrane.  
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit ,and Asst. Prof.  
Thanyalak Chaisuwan 100 pp.  
Keywords: Silatrane / Fe-Ce-MCM-48 / Fe-Ti-MCM-48 / Fe-Ti-TUD-1 /  
Mesoporous materials / Phenol hydroxylation / Photocatalyst /  
Hydrothermal stability / UV radiation / Sol-gel process

In this present work, silatrane was prepared and used as a silica source to synthesize bimetallic MCM-48 and TUD-1 via sol-gel process. Fe-Ce-MCM-48, Fe-Ti-MCM-48 and Fe-Ti-TUD-1 mesoporous materials were successfully synthesized. Bimetallic MCM-48 and TUD-1 obtained had surface areas of over 1000 and 725 m<sup>2</sup>/g, respectively. At high metal contents, the metal oxide agglomerated to form nanoclusters shielding the active sites and suppressing the catalytic activity. However, cerium oxide nanocluster was not observed in the case of Fe-Ce-MCM-48 synthesis using cerium glycolate as a cerium source which provides glycolate anions. These anions facilitated the cubic formation of MCM-48. Fe-Ti-MCM-48 has higher thermal stability than pure MCM-48 according to higher wall thickness which resists pore destruction. The application in phenol hydroxylation using Fe-Ti-MCM-48 and Fe-Ti-TUD-1 was also investigated under hydrothermal and UV condition. 01Fe-0.01Ti-TUD-1 performed 93.1% conversion at 363 K while the activity of Fe-Ti-TUD-1 dropped under UV light at ambient temperature. For 0.01Fe-0.01-MCM-48, the conversion was 56.9% at 323 K meanwhile the activity slightly increased to 58.2% under UV radiation at room temperature. Larger pore of bimetallic TUD-1 showed better activity than bimetallic MCM-48 due to the easier diffusion of more reactant and product molecules through the pore.

## บทคัดย่อ

หัวข้อ รมณีสุวรรณ : การสังเคราะห์และประยุกต์สารประกอบไซราเทน (Application of Silatrane) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัชฎ์ฤกษ์ ฉายสุวรรณ 100 หน้า

งานวิจัยนี้ ไซลาเทรนถูกใช้เป็นแหล่งซิลิกาในการเตรียมสารเร่งปฏิกิริยาชนิดมีรูพรุน Fe-Ce-MCM-48, Fe-Ti-MCM-48 และ Fe-Ti-TUD-1 โดยผ่านกระบวนการ โคลเจล พื้นที่ผิวของสารประกอบของโลหะ MCM-48 และ TUD-1 มีค่ามากกว่า 1000 และ 725 เมตร<sup>2</sup>/กรัม ตามลำดับ สำหรับสารประกอบของโลหะ TUD-1 เมื่อใส่โลหะในปริมาณมากในขั้นตอนการสังเคราะห์จะทำให้เกิดการรวมตัวกันของสารประกอบโลหะออกไซด์ซึ่งไปบดบังบริเวณพื้นที่ผิวที่ใช้ในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาและส่งผลให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แต่สำหรับ สารประกอบ Fe-Ce-MCM-48 ซึ่งใช้ ซีเรียมไกลโคเลต (Cerium glycolate) เป็นสารตั้งต้น กลับไม่เป็นเช่นนั้น คือ ไม่พบสารประกอบซีเรียมออกไซด์บนพื้นผิว เพื่อมีการเพิ่มปริมาณของซีเรียมในการสังเคราะห์ เหตุผลหนึ่งคือ ซีเรียมไกลโคเลต (Cerium glycolate) ให้ไกลโคเลตไอออนประจุลบระหว่างการสังเคราะห์ ทำให้สามารถเกิดเป็นโครงสร้างสี่เหลี่ยมของ MCM-48 ได้ง่ายขึ้น การศึกษาความเสถียรของ Fe-Ti-MCM-48 ในน้ำร้อนพบว่า มีความเสถียรมากกว่า MCM-48 ที่ไม่มีโลหะเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากสารตัวเร่ง Fe-Ti-MCM-48 มีผนังหนากว่า จึงทำให้ทนต่อการทำลายโครงสร้างในสภาวะรุนแรงได้มากกว่า นอกจากนี้ ยังได้ประยุกต์ใช้ Fe-Ti-MCM-48 และ Fe-Ti-TUD-1 ในปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของฟีนอล (Phenol hydroxylation) ที่สภาวะให้ความร้อนกับภายใต้แสงยูวี ตัวเร่ง Fe-Ti-TUD-1 สามารถเปลี่ยนฟีนอลเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้ถึง 93.1 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 363 เคลวิน ในขณะที่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ Fe-Ti-TUD-1 ลดลงที่ภายใต้แสงยูวี ณ อุณหภูมิห้อง ส่วน Fe-Ti-MCM-48 นั้นพบว่ามีสามารถเปลี่ยนฟีนอลเป็นสารผลิตภัณฑ์เท่ากับ 56.9 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 323 เคลวินและภายใต้แสงยูวีโดยที่ไม่ได้ให้ความร้อนพบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย จะเห็นว่าขนาดรูที่ใหญ่กว่าของสารประกอบโลหะ TUD-1 ส่งผลให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ผ่านเข้าออกได้มากกว่าจึงทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าสารประกอบโลหะของ MCM-48

## ACKNOWLEDGEMENTS

This manuscript is dedicated to many people who have been supportive my goal to learn new things and meet a lot of knowledgeable people.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence of Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand. And also the Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Scholarship (Grant No. PHD/0013/2554), the Ratchadapisake Sompote Endowment mostly supported for this thesis.

I thank my mother Sudanon Wongwankasem for allowing me to pursue my dream. Even though you don't see my achievement. I know that you are proud of me. I am appreciative for my father Chatchavan Maneesuwan, my sister Patsanan Maneesuwan and friends for supporting. I thank my boyfriend Ben DeArmond who always encourage and believe in me. I would also like to thank all staffs who provided me with the facilities being required and conducive conditions for my project.

I thank my committee. Professors Pomthong Malakul, Bussarin Ksapabutr Apanee Luengnaruemitchai and Thanyalak Chaisuwan, for their helpful comment to completing this work, and especially my advisor Professor Sujitra Wongkasemjit for suggesting the direction of working on a catalysis project and pushing me to work when I was slow down. As Randy Pausch said "When you're screwing up and nobody says anything to you anymore, that means they've given up on you", thank you to not giving up on me. You are more than a teacher.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	x
List of Figures	xii
List of Schemes	xvi
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 Silatrane	3
2.1.1 Biology Application	4
2.1.2 Commercial Application	4
2.1.3 Sol-gel Process Application	5
2.2 Three Dimensional Mesoporous Materials	5
2.2.1 MCM-48	6
2.2.2 TUD-1	7
2.3 Phenol Hydroxylation	7
2.4 Points of Study	11
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>12</b>
3.1 Materials	12
3.2 Characterization	12
3.3 Precursor Synthesis	13
3.3.1 Synthesis of Silatrane	13

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.3.2 Synthesis of Cerium glycolate	13
3.4 Catalysis Synthesis	13
3.4.1 Synthesis of MCM-48, Fe-Ce-MCM-48 and Fe-Ti-MCM-48	13
3.4.2 Synthesis of TUD-1 and Fe-Ti-TUD-1	14
3.5 Catalytic Activity Study	14
3.6 Leaching and Recycling of the Catalysts	15
3.7 Hydrothermal Stability test	15
<b>IV SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Fe-Ce-MCM-48 FROM SILATRANE PRECURSOR VIA SOL-GEL PROCESS</b>	
4.1 Abstract	16
4.2 Introduction	17
4.3 Experimental	18
4.4 Results and Discussion	19
4.5 Conclusions	26
4.6 Acknowledgements	26
4.7 References	26
<b>V SYNTHESIS OF Fe-Ti-MCM-48 FROM SILATRANE PRECURSOR VIA SOL-GEL PROCESS AND ITS HYDROTHERMAL STABILITY</b>	
5.1 Abstract	28
5.2 Introduction	29
5.3 Experimental	30
5.4 Results and Discussion	32
5.5 Conclusions	42
5.6 Acknowledgements	42

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
5.7 References	42
<b>VI IMPRESSIVE PHENOL HYDROXYLATION ACTIVITY USING Fe-Ti-TUD-1 SYNTHESIZED FROM SILATRANE VIA SOL-GEL PROCESS</b>	
6.1 Abstract	46
6.2 Introduction	47
6.3 Experimental	48
6.4 Results and Discussion	50
6.5 Conclusions	66
6.6 Acknowledgements	67
6.7 References	67
<b>VII CATALYSIS OF BIMETALLIC Fe-Ti-MCM-48 FOR PHENOL HYDROXYLATION AND ITS HYDROTHERMAL STABILITY</b>	
7.1 Abstract	71
7.2 Introduction	72
7.3 Experimental	73
7.4 Results and Discussion	76
7.5 Conclusions	84
7.6 Acknowledgements	85
7.7 References	85
<b>VIII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>88</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>89</b>



<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>APPENDICES</b>	96
<b>Appendix A</b> XPS Analysis of Fe-Ce-MCM-48	96
<b>Appendix B</b> The Band Gap Energy Calculation	98
<b>CURRICULUM VITAE</b>	99

## LIST OF TABLES

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	Textural properties of MCM-48 and metal modified MCM-48	22
4.2	Band gap energy of the synthesized metal modified MCM-48	24
<b>CHAPTER V</b>		
5.1	Band gap energy of metal modified MCM-48	37
5.2	Textural properties of MCM-48 and metal modified MCM-48	38
<b>CHAPTER VI</b>		
6.1	Textural properties of TUD-1 and metal modified TUD-1	52
6.2	Band gap energy of metal modified TUD-1	55
6.3	Effect of metal loading onto TUD-1 for phenol hydroxylation using $H_2O_2$ under thermal condition	60
6.4	Effect of metal loading onto TUD-1 for phenol hydroxylation using $H_2O_2$ under UV light	61
<b>CHAPTER VII</b>		
7.1	Effect of metal loading onto MCM-48 on the phenol hydroxylation under thermal condition	79
7.2	Effect of metal loading onto MCM-48 on the phenol hydroxylation under UV light	81
7.3	Leaching test of 0.01Fe-0.01Ti-MCM-48 for the phenol hydroxylation	82

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
<b>APPENDIX</b>		
A1	XPS analysis of 0.01Fe0.01Ce-MCM-48 and 0.01Fe0.03Ce-MCM-48	97

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
<b>CHAPTER II</b>	
2.1 Chemical structure of silatrane.	3
2.2 Cubic unit cell of MCM-48 with two independent micelle systems.	6
2.3 Three-dimensional pore systems of TUD-1.	7
<b>CHAPTER IV</b>	
4.1 XRD patterns of MCM-48, Fe-MCM-48, Ce-MCM-48 and Fe-Ce-MCM-48.	20
4.2 N <sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of MCM-48 and Fe-Ce-MCM-48.	21
4.3 DR UV-vis spectra of MCM-48, Fe-MCM-48, Ce-MCM-48 and Fe-Ce-MCM-48.	23
4.4 FE-SEM images of (a) MCM-48, (b) 0.01Ce-MCM-48, (c) 0.01Fe-MCM-48, (d) 0.01Fe0.01Ce-MCM-48, (e) 0.01Fe0.03Ce-MCM-48, (f) 0.01Fe0.05Ce-MCM-48, (g) 0.01Fe0.07Ce-MCM-48.	25
<b>CHAPTER V</b>	
5.1 Small angle XRD patterns of MCM-48, Fe-MCM-48, Ti-MCM-48, and Fe-Ti-MCM-48.	33
5.2 Wide angle XRD patterns of 0.01Fe0.01Ti-MCM-48, 0.01Fe0.03Ti-MCM-48, 0.01Fe0.05Ti-MCM-48 and 0.01Fe0.07Ti-MCM-48.	34
5.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of MCM-48 and Fe-Ti-MCM-48.	35

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
5.4 DRUV-vis spectra of samples: (a) MCM-48, Fe-MCM-48 and Ti-MCM-48; (b) Fe-Ti-MCM-48.	36
5.5 FE-SEM images of samples: (a) MCM-48; (b) 0.01Fe-MCM-48; (c) 0.01Ti-MCM-48; (d) 0.01Fe0.01Ti-MCM-48; (e) 0.01Fe0.03Ti-MCM-48; (f) 0.01Fe0.05Ti-MCM-48, and (g) 0.01Fe0.07Ti-MCM-48.	39
5.6 TEM images of 0.01Fe0.01TiMCM-48 along the (100) direction.	40
5.7 XRD patterns of 0.01Fe0.01Ti-MCM-48 after hydrothermal treatment at 100 °C for different times (0, 12, 24, 36, 48 and 72 h).	41
 <b>CHAPTER VI</b> 	
6.1 XRD patterns of a) Fe-TUD-1, Ti-TUD-1, b) Fe-Ti-TUD-1, TUD-1.	51
6.2 a) N <sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, b) pore size distributions of TUD-1, Fe-Ti-TUD-1.	51
6.3 DR UV-vis spectra of (a) Fe-TUD-1, Ti-TUD-1, (b) Fe-Ti-TUD-1; TUD-1.	54
6.4 TEM images of a) TUD-1, b) 0.01Fe-TUD-1, c) 0.01Ti-TUD-1, and d) 0.01Fe0.03Ti-TUD-1.	56
6.5 The phenol conversion and the product selectivity of 0.01Fe0.03Ti-TUD-1 (30 mg) using 1:1 phenol:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> at a) 303, b) 323, c) 343, and d) 363 K for 5 h reaction time.	58
6.6 The phenol conversion and the product selectivity of 0.01Fe0.03Ti-TUD-1 with respect to the used catalyst amount using 1:1 phenol: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> at 363 K for 1 h reaction time.	58

FIGURE	PAGE
6.7 The phenol conversion and the product selectivity of 0.01Fe0.03Ti-TUD-1 (30 mg) using various phenol:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> molar ratios at 363 K for 1 h reaction time.	59
6.8 N <sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of 0.01Ti-TUD-1, 0.01Fe-TUD-1, and 0.01Fe-0.01Ti-TUD-1 after hydrothermal stability test at 363 K for 1 h.	65
6.9 XRD patterns of 0.01Fe-TUD-1, 0.01Ti-TUD-1, and 0.01Fe-0.01Ti-TUD-1 after hydrothermal stability test at 363 K for 1 h.	66

## CHAPTER VII

7.1 Phenol conversion and product selectivity using 30 mg of 0.01Fe-0.01Ti-MCM-48, 1:1 phenol:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , and 5 h reaction time at (a) 303, (b) 323, (c) 343, and (d) 363 K.	76
7.2 Phenol conversion and product selectivity using 0.01Fe-0.01Ti-MCM-48 at 323 K for 2 h reaction time with respect to a) phenol:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> molar ratio and b) the amount of catalyst using 1:2 phenol:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	77
7.3 XRD patterns of 0.01Fe-MCM-48, 0.01Ti-MCM-48, and 0.01Fe-0.01Ti-MCM-48 after hydrothermal stability test at 323 K for 2 h.	83
7.4 N <sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of 0.01Ti-MCM-48, 0.01Fe-MCM-48, and 0.01Fe-0.01Ti-MCM-48 after hydrothermal stability test at 323 K for 2 h.	84

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
<b>APPENDICES</b>		
A1	Survey XPS spectra of bimetallic MCM-48 : a) 0.01Fe0.01Ce-MCM-48 ; b) 0.01Fe0.03Ce-MCM-48.	96
A2	Si 2p XPS spectra of bimetallic MCM-48 : a) 0.01Fe0.01Ce- MCM-48 ; b) 0.01Fe0.03Ce-MCM-48.	96
A3	O 1s XPS spectra of bimetallic MCM-48 : a) 0.01Fe0.01Ce- MCM-48 ; b) 0.01Fe0.03Ce-MCM-48.	97
B1	DR UV-vis spectra of 0.01Ce-MCM-48.	98

**LIST OF SCHEMES**

<b>SCHEME</b>	<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER II</b>	
2.1 Phenol hydroxylation reaction pathway of Fe ions.	9
2.2 Scope of research works.	11