ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E41067

ออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซนเร่งปฏิกิริยาด้วยผลิตภัณฑ์ไฮเมนาเลตบนตัวรองรับซีเอ็มซี-41

นายบิรโรจน์ ชาตุพิศาลพงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

600255034

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E41067

ออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซนเร่งปฏิกิริยาด้วยพอลิออกโซเมทาเลตบนตัวรองรับเอ็มซีเอ็ม-41

นาย จิรโรจน์ จาตุพิศาลพงศ์

THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF THAILAND
RESEARCH LIBRARY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5172243523

OXIDATION OF CYCLOHEXANE CATALYZED BY POLYOXOMETALATES SUPPORTED ON MCM-41

Mr. Jiraroj Jatupisarnpong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	OXIDATION OF CYCLOHEXANE CATALYZED BY POLYOXOMETALATES SUPPORTED ON MCM-41
By	Mr Jiraroj Jatupisarnpong
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, 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 Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

..... Examiner

(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

..... Examiner

(Assistant Professor Prasert Reubroycharoen, D.Eng)

..... External Examiner

(Assistant Professor Chaiyan Chaiya, Ph D.)

จิรโรจน์ จาตุพิศาลพงศ์: ออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซนเร่งปฏิกิริยาด้วยพอลิออกโซเมทาเลตบนตัวรองรับเอ็มซีเอ็ม-41 (OXIDATION OF CYCLOHEXANE CATALYZED BY POLYOXOMETALATES SUPPORTED ON MCM-41)
อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ ดร .วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์, 65 หน้า.

E41067

ได้สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิออกโซเมทาเลตและได้บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเอ็มซีเอ็ม-41โดยใช้วิธีการบรรจุที่แตกต่างกัน ได้แก่ วิธีการ incipient wetness impregnation (10% 20% 30% และ 40% เทียบกับน้ำหนักของเอ็มซีเอ็ม-41) และวิธีการ impregnation (11% เทียบกับน้ำหนักของเอ็มซีเอ็ม-41) ได้พิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุอยู่บนวัสดุรองรับด้วยเทคนิคหลายอย่าง ได้แก่ XRD, XRF, FT-IR, N_2-adsorption และ TGA หลังจากนั้นใช้ศึกษาหาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซนโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% ในน้ำหรือแก๊สออกซิเจนเป็นสารออกซิไดซ์ ผลิตภัณฑ์หลักจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC คือ ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมงโดยใช้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% ในน้ำเป็นสารออกซิไดซ์ โดยที่ปริมาณการเติมที่เหมาะสมคือ สัดส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อไซโคลเฮกเซนเท่ากับ 3 ผลการทดลองแสดงว่า20wt%CoPOM/MCM-41 เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงสุด ผ่านกลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดผ่านอนุมูลอิสระ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 3 ครั้งโดยที่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเพียงเล็กน้อย

สาขาวิชา..ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์..ลายมือชื่อนิสิต.....จิรโรจน์ จาตุพิศาลพงศ์.....
ปีการศึกษา.....2553.....ลายมือชื่อที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

5172243523: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: CYCLOHEXANE / POLYOXOMETALATE / MCM-41

JIRAROJ JATUPISARNPONG : OXIDATION OF CYCLOHEXANE CATALYZED BY POLYOXOMETALATES SUPPORTED ON MCM-41
THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. WIMONRAT TRAKARNPRUK, Ph.D, 65 pp.

E41067

Polyoxometalates (POMs) were synthesized and characterized. The POMs were then supported on MCM-41 using different loading methods: incipient wetness impregnation method (10% 20% 30% and 40% based on weight of MCM-41) and impregnation method (11% based on weight of MCM-41). The supported catalysts were characterized by several techniques: XRD, XRF, FT-IR N_2-adsorption and TGA. They were used as a catalyst for cyclohexane oxidation with 30% aqueous hydrogen peroxide or oxygen as oxidant. The oxidation products detected by GC were mainly cyclohexanol and cyclohexanone. Parameters affecting the oxidation reaction were studied. The optimum condition found was at 80°C, 8 h reaction time and the H_2O_2/cyclohexane molar ratio of 3. The result showed that the 20wt%CoPOM/MCM-41 was the most active catalyst. The mechanism of the cyclohexane oxidation with H_2O_2 was proposed to occur via radical pathway. In addition, the catalysts can be reused for 3 times with slight drop of activity.

Field of study...Petrochemistry and Polymer Science..Student's signature...Jiraroj Jatupisarn...
Academic year.....2010.....Advisor's signature...W. Trakarnpruk...

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express highest appreciation to his thesis advisor, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, for her suggestions, assistance, encouragement, kindness and especially sincere forgiveness for his harsh mistakes throughout his study. He would like to thank the members of his thesis committee, Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol, Assistant Professor Dr. Prasert Reubroycharoen and Assistant Professor Dr. Chaiyan Chaiya from Ratchamongkon Bangkok as chairman and committees, respectively for their valuable discussion and advice.

He would like to thank Program of Petrochemistry and Polymer Science and Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for providing the instruments. He thanks the staffs of the Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University for sample analysis. The author wishes to express deep appreaciation to Mr. Somboon Rhianphumikarakit for XRF analysis at Scientific and Technological Research Equipment Centre (STREC).

The author would like to thank TRF-MAG II Master Research Grant and the 90^{th} Anniversary of Chulalongkorn University Fund. He also expresses deepest gratitude to his family for their kindness, encouragement and support throughout the course of his study. Moreover, he thanks his friends for their friendships and help during his graduate study.

CONTENTS

Page

ABSTRACT IN THAI iv

ACKNOWLEDMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES x

LIST OF FIGURES xi

LIST OF SCHEMES xiii

LIST OF ABBREVIATIONS xiv

CHAPTER I INTRODUCTION 1

1.1 The objectives of the thesis 2

CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEWS 3

2.1 Cyclohexane oxidation 3

2.2 Adipic acid 3

2.3 Nylons 4

2.4 Homogeneous and heterogeneous catalysts 5

2.4.1 Polyoxometalate 6

2.5 Mesoporous materials 7

2.5.1 MCM-41 8

2.6 Hydrogen peroxide 8

2.7 Literature reviews 9

CHAPTER III EXPERIMENTAL 14

3.1 Chemicals 14

3.2 Equipments 14

3.3 Analytical measurements 15

3.3.1 Gas chromatography (GC) 15

3.3.2 X-ray diffraction (XRD) 15

3.3.3 Nitrogen adsorption 15

(Brunauer-Emmett-Teller method (BET) 15

CONTENTS (CONT.)

Page

3.3.4 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)..... 16

3.3.5 X-ray fluorescence spectrometry (XRF)..... 16

3.3.6 Thermogravimetric analysis (TGA)..... 16

3.4 Syntheses of catalysts..... 16

3.4.1 Tetrabutyl ammonium salt of tungtophosphate..... 16

3.5 Synthesis of MCM-41..... 17

3.6 Methods of loading POM on MCM-41 support..... 17

A. Incipient wetness impregnation..... 17

B. Wetness Impregnation..... 17

3.7 Direct synthesis..... 18

3.8 Oxidation of cyclohexane..... 18

3.9 Consumption of hydrogen peroxide..... 18

3.10 Determination of cyclohexyl hydroperoxide..... 18

3.11 Titration of acid with NaOH..... 19

A. Effect of loading..... 19

B.Amounts of catalyst..... 19

C. Amounts of H_2O_2..... 20

D. Effect of O_2 pressure..... 20

E. Effect of H_2O_2 and O_2 pressure..... 20

F. Effect of Temperature..... 20

G. Effect of reaction time..... 20

H. Effect of type and amount of initiator..... 20

3.12 Test of POM leaching..... 20

3.13 Reusability of POM supported MCM-41 catalysts..... 20

CHAPTER IV RESULT AND DISCUSSION..... 21

4.1 Preparation and characterization of catalysts..... 21

4.2 Polyoxometalate supported on MCM-41..... 21

4.3 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)..... 22

CONTENTS (CONT.)

Page

4.4 X-ray Diffraction (XRD) 24
4.5 Surface analysis by nitrogen adsorption 26
4.6 Thermogravimetric analysis 27
4.7 Oxidation of cyclohexane 28
4.7.1 Effect of CoPOM loading on MCM-41 28
4.7.2 Test of leaching 30
4.7.3 Catalyst amount 31
4.7.4 Effect of temperature 32
4.7.5 Effect of oxidant/cyclohexane molar ratio 33
4.7.6 Effect of H_2O_2 and O_2 pressure 34
4.7.7 Effect of O_2 pressure 35
4.7.8 Effect of time 36
4.7.9 Effect of initiator type 37
4.7.10 Effect of acetic acid 38
4.7.11 Effect of type of metal in POM 39
4.7.12 Decomposition of H_2O_2 40
4.7.13 Effect of solvent 41
4.7.14 Cyclooctane oxidation 42
4.7.15 Homogeneous catalyst 42
4.7.16 Reusability of catalyst 43
4.7.17 Method of supporting POM on the MCM-41 44
4.7.18 Direct synthesis 45
4.7.19 Effect of radical scavenger 46
4.7.20 Determination of cyclohexyl hydroperoxide 47
4.8 Proposed mechanism 47
CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTIONS 48
REFERENCES 50
APPENDICES 56
VITAE 65

LIST OF TABLES

Page

Table 2.1 Comparison of homogeneous and heterogeneous catalysts 5

Table 3.1 Chemical reagent and suppliers 14

Table 4.1 FTIR spectra of transition metal substituted polyoxotungstates 22

Table 4.2 Surface analysis of supported catalysts..... 26

Table 4.3 Effect of CoPOM loading on MCM-41..... 29

Table 4.4 leaching of POM from MCM-41..... 30

Table 4.5 Effect of catalyst amount on cyclohexane oxidation 31

Table 4.6 Effect of temperature 32

Table 4.7 Effect of oxidant amount..... 33

Table 4.8 Effect of H_2O_2 and O_2 pressure 34

Table 4.9 Effect of O_2 pressure..... 35

Table 4.10 Effect of time for cyclohexane oxidation 36

Table 4.11 Effect of initiator type 37

Table 4.12 Effect of acetic acid 39

Table 4.14 Effect of solvent 40

Table4.15 Cyclooctane oxidation 42

Table 4.16 Cyclohexane oxidation using homogeneous CoPOM catalyst compared with Heterogeneous catalyst..... 42

Table 4.17 Reusability of catalyst 43

heterogeneous catalyst 42

Table 4.18 Methods of POM loading 44

Table 4.19 Direct synthesis method 45

Table 4.20 Amount cyclohexyl hydroperoxide by adding PPh_3..... 47

LIST OF FIGURES

Page

Figure2.1 Cyclohexane to adipic acid orcaprolactam.....3

Figure 2.2 Primary structure of the polyoxometalate (Keggin structure).....7

Figure 2.3 A presentation of three inorganic-surfactant mesostructures.....7

Figure 2.4 Hexagonal packing of uni-dimensional cylindrical pores.....8

Figure 4.1 The structure of the Keggin polyoxometalate 22

Figure 4.2 FT-IR spectra of (a) MCM-41, (b) 5% CoPOM/MCM-41,
(c) 10% CoPOM/MCM-41, (d) 20% CoPOM/MCM-41,
(e) 30% CoPOM/MCM-41.....23

Figure 4.1 The structure of the Keggin polyoxometalate 22

Figure 4.2 FT-IR spectra of (a) MCM-41, (b) 5% CoPOM/MCM-41,
(c) 10% CoPOM/MCM-41, (d) 20% CoPOM/MCM-41,
(e) 30% CoPOM/MCM-41.....23

4.3 XRD patterns of (a) CoPOM, (b) FePOM, (c) CuPOM.....24

Figure 4.5 XRD patterns at 2θ= 5-50° of (a) MCM-41, (b) 5% CoPOM/MCM-41
(c) 10% CoPOM/MCM-41, (d) 20% CoPOM/MCM-41
(e) 30% CoPOM/MCM-41, (f) 40% CoPOM/MCM-41.....25

Figure 4.6 Adsorption and desorption isotherm of (a) MCM-41,
(b) 20%CoPOM/MCM-41.....27

Figure 4.7 TGA profiles of catalysts (a) bulk CoPOM ,
(b) 20%CoPOM/MCM-41.....27

Figure 4.8 Product selectivity of cyclohexane oxidation as a function of
POM loading on MCM-41.....30

Figure 4.9 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of catalyst
amount.....32

Figure 4.10 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of
temperature.....33

Figure 4.11 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of oxidant
amount.....34

LIST OF FIGURES(CONT.)

Page

Figure 4.12 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of H_2O_2 and O_2 pressure.....35

Figure 4.13 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of O_2 pressure 36

Figure 4.14 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of reactiontime.....37

Figure 4.15 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of initiator type 38

Figure 4.16 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of aceticacid.....38

Figure 4.17 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of catalyst type..... 40

Figure 4.18 Time dependence of the concentration of H_2O_2 in presence of (a) 20%CuPOM/MCM-41, (b) 20%CoPOM/MCM-41 (c)20%FePOM/MCM41..... 38

Figure 4.19 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of heterogeneous andhomogeneous..... 42

Figure 4.20 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of recyclitest..... 43

Figure 4.21 Selectivity of cyclohexane oxidation as a function of preparatimethod.....44

Figure 4.22 Effect of radicscavenger..... 45

Figure 4.23 The formation of the cyclohexanol deoxygenated PPh_3.....46

LIST OF SCHEMES

		Page
Scheme2.1	Synthesis of Nylon.....	5
Scheme4.1	Oxidation reaction of cyclohexane.....	28

LIST OF ABBREVIATIONS

atm	atmosphere
sec	second
min	minute
h	hour (s)
GC	gas chromatography
cm^{-1}	unit of wavenumber
ml	milliliter (s)
g	gram (s)
°C	degree Celsius
XRD	X-ray diffraction
deg	degree
BET	Brunauer-Emmett-Teller method
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
mmol	millimole
Nd	Not determined
XRF	X-ray fluorescence