

**LIQUID-PHASE CYCLOHEXENE EPOXIDATION OVER
MESOPOROUS-ASSEMBLED TiO₂-CeO₂ MIXED OXIDE CATALYSTS**



Titada Rattanapunyakun

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2011

T28375166

Thesis Title: Liquid-Phase Cyclohexene Epoxidation over
Mesoporous-Assembled TiO₂-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts
By: Titada Rattanapunyakun
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong
Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut

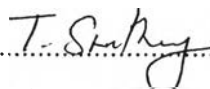
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



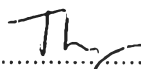
.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

College Dean

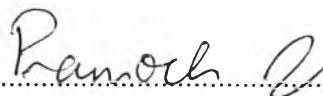
Thesis Committee:



.....
(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)



.....
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)



.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)



.....
(Dr. Natthakorn Kraikul)

ABSTRACT

5271041063: Petrochemical Technology Program
Titada Rattanapunyakun: Liquid-Phase Cyclohexene Epoxidation
over Mesoporous-Assembled TiO₂-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong and Asst.
Prof. Siriporn Jongpatiwut 54 pp.
Keywords: Cyclohexene Epoxidation/ Sol-gel/ TiO₂-CeO₂/ H₂O₂

Epoxides are valuable and versatile commercial intermediates used as key raw materials for producing several useful chemical products. The epoxidation of olefins is indispensable for the petrochemical industry. It is an oxygen transfer reaction, resulting in oxygenated molecules, so-called epoxides. The aim of this work was to investigate the cyclohexene epoxidation over mesoporous-assembled TiO₂-CeO₂ mixed oxide catalysts using H₂O₂ as an oxidant. The catalysts were synthesized by a sol-gel process with the aid of a structure-directing surfactant and characterized by several techniques, i.e. surface area analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and thermogravimetric differential thermal analysis (TG-DTA). The experimental results showed that among various studied TiO₂-CeO₂ mixed oxide catalysts, the 0.98TiO₂-0.02CeO₂ mixed oxide (with 2 mol% CeO₂) calcined at 500 °C gave the highest cyclohexene oxide selectivity and comparatively low undesired product selectivities. The optimum reaction conditions—H₂O₂-to-cyclohexene molar ratio of 0.25:1 and catalyst-to-reaction volume ratio of 3.33 mg/ml—gave a maximum cyclohexene oxide selectivity of 70.1% after the reaction time of 5 h.

บทคัดย่อ

จิตตะดา รัตนปัญญากุล : ปฏิกริยาอ็อกซิเดชันของไซโคลเฮกซีนในสถานะของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาออกไซด์ผสมระหว่างไททาเนียและซีเรียที่มีรูพรุนในระดับเมโซพอร์ (Liquid-Phase Cyclohexene Epoxidation over Mesoporous-Assembled TiO_2 - CeO_2 Mixed Oxide Catalysts) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ชรรมนนุญ ศรีทะวงศ์ และ ผศ. ดร. ศิริพร จงผาดิวุฒติ 54 หน้า

อ็อกซิเดชันเป็นสารมัธยันต์ที่สำคัญและมีประโยชน์ในการใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในกระบวนการอุตสาหกรรมเคมี ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้โดยปฏิกริยาอ็อกซิเดชันของโอเลฟินส์ด้วยการเปลี่ยนถ่ายโมเลกุลของออกซิเจนไปยังพันธะคู่ของโอเลฟินส์ ด้วยเหตุนี้วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ ทำการศึกษาปฏิกริยาอ็อกซิเดชันของไซโคลเฮกซีน โดยการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิเดนต์ บนตัวเร่งปฏิกริยาออกไซด์ผสมระหว่างไททาเนียและซีเรียที่มีรูพรุนในระดับเมโซพอร์ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีโซลเจลควบคู่กับการใช้สารลดแรงดึงผิวเป็นสารต้นแบบ และทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกริยาด้วยวิธีการต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์พื้นผิว การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยรังสีเอกซ์ การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน และการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงมวลของสาร จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกริยาที่มีค่าอัตราส่วนโดยโมลของไททาเนียต่อซีเรียที่ค่า 98 ต่อ 2 และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยาสูงสุดเมื่อพิจารณาจากค่าการเลือกเกิดของไซโคลเฮกซีนออกไซด์ นอกจากนี้พบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการดำเนินปฏิกริยา ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อไซโคลเฮกซีนเท่ากับ 0.25 ต่อ 1 และอัตราส่วนระหว่างปริมาณของตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ต่อปริมาตรของสารตั้งต้นมีค่าเท่ากับ 3.33 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ซึ่งให้ค่าการเลือกเกิดไซโคลเฮกซีนออกไซด์สูงสุดที่ 70.1 เปอร์เซ็นต์ ภายในระยะเวลาการทำปฏิกริยา 5 ชั่วโมง

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my sincere gratitude to Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong and Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut, served as my thesis advisors, for their invaluable guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of this research. Their positive attitude contributed significantly to inspiring and maintaining my enthusiasm in the field. I feel proud to have been their student.

I would like to sincerely thank Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Natthakorn Kraikul for kindly serving on my thesis committee. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing my thesis.

My gratitude is absolutely extended to all staffs of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for all their kind assistance and cooperation.

I would like to express my sincere thank to the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials for providing the financial support for this thesis work.

Furthermore, I would like to take this opportunity to thank all of my graduate friends for their friendly help, creative suggestions, and encouragement. I had a very good time working with them all.

Finally, I really would like to express my sincere gratitude to my parents and family for their support, love, understanding, and cheering.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
2.1 Theoretical Background	3
2.1.1 Epoxidation Reaction	3
2.1.2 Types of Epoxidation Reaction	4
2.1.2.1 Jacobsen-Katsuki Epoxidation	4
2.1.2.2 Prilezhaev Epoxidation	4
2.1.2.3 Sharpless Epoxidation	5
2.1.3 Sol-Gel Method	5
2.1.4 Support Material for Epoxidation Reaction	6
2.1.4.1 Titanium Dioxide or Titania (TiO ₂)	6
2.1.4.2 Cerium (IV) Oxide (CeO ₂)	10
2.2 Literature Review	10
 III EXPERIMENTAL	 14
3.1 Materials	14
3.2 Equipment	14
3.3 Methodology	15
3.4 Catalyst Characterizations	17

CHAPTER	PAGE
3.4.1 X-ray diffraction (XRD)	17
3.4.2 Surface Area Analysis (SAA)	18
3.4.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)	19
3.4.4 Scanning Electron Microscope (SEM)	19
3.4.5 Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis (TG-DTA)	20
3.5 Catalytic Epoxidation Reactions	21
3.6 Calculation	22
IV RESULTS AND DISCUSSION	24
4.1 Analysis of Standard Chromatogram	24
4.2 Catalyst Characterization Results	26
4.2.1 TG-DTA Results	26
4.2.2 N ₂ Adsorption-Desorption Results	29
4.2.3 XRD Results	32
4.2.4 SEM-EDX and TEM-EDX Results	35
4.3 Catalytic Activity of Cyclohexene Epoxidation	39
4.3.1 Blank Test	39
4.3.2 Effect of TiO ₂ -to-CeO ₂ Molar Ratio in Mixed Oxide Catalysts	40
4.3.3 Effect of H ₂ O ₂ -to-Cyclohexene Molar Ratio	43
4.3.4 Effect of Calcination Temperature	45
4.3.5 Effect of Catalyst-to-Reaction Volume Ratio	47
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	50
5.1 Conclusions	50
5.2 Recommendations	50
REFERENCES	51

CHAPTER

PAGE

CURRICULUM VITAE

54

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Retention time of each substance obtained from the chromatogram of the standard mixture	25
4.2	Response factor of each substance obtained from the chromatogram of the standard mixture	25
4.3	Surface OH density and surface OH-to-catalyst weight ratio of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ -CeO ₂ mixed oxide catalysts calcined at different temperatures	29
4.4	N ₂ -adsorption-desorption results of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ -CeO ₂ mixed oxide catalysts calcined at different temperatures	32
4.5	Crystallize size results of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ -CeO ₂ mixed oxide catalysts calcined at different temperatures	35
4.6	Control experiments for cyclohexene epoxidation by (1) without catalyst, (2) without oxidant, and (3) without both catalyst and oxidant (Reaction conditions: cyclohexene 30 mmol; <i>tert</i> -butanol 30 ml; H ₂ O ₂ 30 mmol; the synthesized mesoporous-assembled 0.98TiO ₂ -0.02CeO ₂ mixed oxide catalyst; reaction temperature 70 °C; reaction time 5 h)	41

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	The formation of epoxide from alkene. 3
2.2	The formation of epoxide from Jacobsen-Katsuki epoxidation. 4
2.3	The formation of epoxide from Prilezhaev epoxidation. 4
2.4	The formation of epoxide from Sharpless epoxidation. 5
2.5	Proposed mechanism for the Al ₂ O ₃ -catalyzed alkene epoxidation. 10
2.6	Reaction pathways in the epoxidation of cyclohexene with dilute hydrogen peroxide. 11
2.7	Proposed pathway for cyclohexene epoxidation at TiO ₂ surface 12
3.1	Procedure for synthesis of RuO ₂ -loaded mesoporous-assembled TiO ₂ -CeO ₂ catalysts. 16
3.2	Schematic of epoxidation reaction experiment. 21
3.3	Flow diagram of catalyst separation and recycle. 22
4.1	Chromatogram of the standard mixture: (1) <i>tert</i> -butanol, (2) cyclohexene, (3) cyclohexene oxide, (4) 2-cyclohexen-1-ol, (5) 2-cyclohexen-1-one, (6) (<i>1S,2S</i>)- <i>trans</i> -1,2-cyclohexanediol, and (7) dodecane. 24
4.2	TG-DTA curves of the as-synthesized dried 0.95TiO ₂ -0.05CeO ₂ mixed oxide gel. 26
4.3	TG curve of the synthesized mesoporous-assembled 0.98TiO ₂ -0.02CeO ₂ mixed oxide catalyst calcined at 500 °C. 28
4.4	N ₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (inset) of the synthesized mesoporous-assembled mixed 0.98TiO ₂ -0.02CeO ₂ mixed oxide oxide catalyst calcined at 500 °C. 31
4.5	XRD patterns of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ -CeO ₂ mixed oxide catalysts calcined at 500 °C: (a) pure TiO ₂ , (b) 99TiO ₂ -0.01CeO ₂ , (c) 0.98TiO ₂ -0.02CeO ₂ , (d) 0.97TiO ₂ -0.03CeO ₂ , (e) 0.95TiO ₂ -0.05CeO ₂ , (f) 0.93TiO ₂ -0.07CeO ₂ , and (g) 0.90TiO ₂ -0.10CeO ₂ (A: Anatase TiO ₂). 33

FIGURE	PAGE
4.6 XRD patterns of the synthesized mesoporous-assembled 0.98TiO ₂ -0.02CeO ₂ mixed oxide catalysts calcined at different temperatures (A: Anatase TiO ₂).	34
4.7 SEM image of the synthesized mesoporous-assembled 0.98TiO ₂ -0.02CeO ₂ mixed oxide catalyst calcined at 500 °C.	36
4.8 SEM image and EDX area mappings of the synthesized mesoporous-assembled 0.98TiO ₂ -0.02CeO ₂ mixed oxide catalyst calcined at 500 °C.	37
4.9 TEM image and EDX point mapping of the synthesized mesoporous-assembled 0.98TiO ₂ -0.02CeO ₂ mixed oxide catalyst calcined at 500 °C.	38
4.10 Proposed pathway for cyclohexene auto-oxidation.	40
4.11 Effect of TiO ₂ -to-CeO ₂ molar ratio in terms of CeO ₂ content on (a) cyclohexene conversion and (b) product selectivities over the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ -CeO ₂ mixed oxide catalysts calcined at 500 °C (Reaction conditions: cyclohexene 30 mmol; <i>tert</i> -butanol 30 ml; H ₂ O ₂ 30 mmol; reaction temperature 70 °C; reaction time 5 h).	43
4.12 Effect of H ₂ O ₂ -to-cyclohexene molar ratio on (a) cyclohexene conversion and (b) product selectivities over the synthesized mesoporous-assembled 0.98TiO ₂ -0.02CeO ₂ mixed oxide catalyst calcined at 500 °C (Reaction conditions: cyclohexene 30 mmol; <i>tert</i> -butanol 30 ml; catalyst 0.5 g; reaction temperature 70 °C; reaction time 5 h).	45
4.13 Effect of calcination temperature of the synthesized mesoporous-assembled 0.98TiO ₂ -0.02CeO ₂ mixed oxide catalyst on (a) cyclohexene conversion and (b) product selectivities (Reaction conditions: cyclohexene 30 mmol; <i>tert</i> -butanol 30 ml; H ₂ O ₂ 7.5 mmol; catalyst 0.5 g; reaction temperature 70 °C; reaction time 5 h).	47

FIGURE	PAGE
4.14 Effect of catalyst-to-reaction volume ratio on (a) cyclohexene conversion and (b) product selectivities over the synthesized mesoporous-assembled $0.98\text{TiO}_2\text{-}0.02\text{CeO}_2$ mixed oxide catalyst calcined at $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Reaction conditions: cyclohexene 30 mmol; <i>tert</i> -butanol 30 ml; H_2O_2 7.5 mmol; reaction temperature $70\text{ }^\circ\text{C}$; reaction time 5 h).	49