

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกักไว้ภายในซีโอไลต์สำหรับ
ออกซิเดชันของแอลคีน

นาย จรัญ ยะฝา



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2541
ISBN 974-331-457-1
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**DEVELOPMENT OF A ZEOLITE ENCAPSULATED CATALYST FOR
OXIDATION OF ALKENES**

Mr. Charun Yafa

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemistry**

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1998

ISBN 974-331-457-1

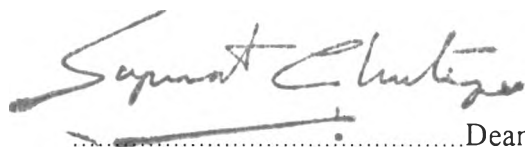
Thesis Title Development of a Zeolite Encapsulated Catalyst for Oxidation of
 Alkenes

By Mr. Charun Yafa

Department Chemistry

Thesis Advisor Aticha Chaisuwan, Ph.D.

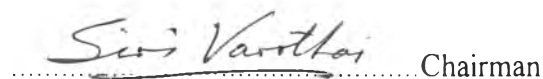
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Master's Degree



..... Dean of Graduate School

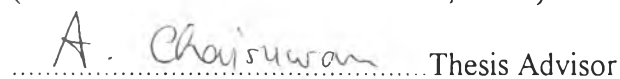
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee



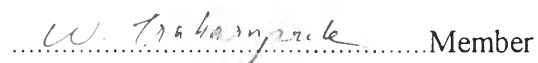
..... Chairman

(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)



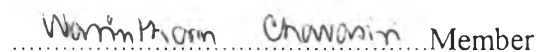
..... Thesis Advisor

(Aticha Chaisuwan, Ph.D.)



..... Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)



..... Member

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

จรัญ ยะผา : การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกักไว้ในซีโอไลต์สำหรับออกซิเดชันของแอลคีน (DEVELOPMENT OF A ZEOLITE ENCAPSULATED CATALYST FOR OXIDATION OF ALKENES) อ. ที่ปรึกษา : ดร. อธิชา ฉายสุวรรณ, 126 หน้า ISBN 974-331-457-1

ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากส่วนผสมของ โซเดียมซิลิเกต โซเดียมอะลูมิเนต โซเดียมไฮดรอกไซด์ อะลูมิเนียมซิลเฟต และน้ำ บมสารแขวนลอยนิวคลีเอชันเซนต์เรอร์ หรือสารก่อกผลึกที่มีองค์ประกอบเป็น $13.5\text{Na}_2\text{O} : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 12.5\text{SiO}_2 : 516\text{H}_2\text{O}$ นาน 5 วันและเติมลงในเจลผสม องค์ประกอบรวมของเจลเป็น $1.9\text{Na}_2\text{O} : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 6.0\text{SiO}_2 : 100\text{H}_2\text{O}$ คนสารผสมอย่างแรงและตกผลึกที่ 100°C เป็นเวลา 10 ถึง 15 ชั่วโมง ซีโอไลต์ที่ได้คือ ซีโอไลต์โซเดียมที่มีความเป็นผลึกสูง มีซิลิกอน/อะลูมิเนียม = 2.3 เตรียมซีโอไลต์แมงกานีสวาย โดยการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์โซเดียมวายด้วยสารละลายของแมงกานีส (II) ไอออน แมงกานีสพทาโลไซยานีนถูกสังเคราะห์ในโพรงซีโอไลต์แมงกานีสวายโดยใช้วิธี “เรือในขวด” สารประกอบเชิงซ้อนแมงกานีสที่ถูกกักในซีโอไลต์เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไดไซยาโนเบนซีน และแมงกานีส (II) ไอออน ซึ่งเป็นแกนเตอร์ไอออนของซีโอไลต์เฟรมเวอร์ค แมงกานีสพทาโลไซยานีนที่ถูกกักในซีโอไลต์ถูกตรวจสอบด้วยเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรด อะตอมมิคแอบซอร์ปชัน และอัลตราไวโอเลตสเปกโทรมิเตอร์ ความเสถียรของซีโอไลต์วายได้รับการยืนยันด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ถูกกักไว้ในโพรงซีโอไลต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันไซโคลเฮกซีน แต่ไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ 1-เฮกซีน ได้ศึกษาสภาวะสำหรับการเร่งปฏิกิริยาอย่างละเอียดในแง่ของผลของตัวออกซิไดซ์ ตัวทำละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลา การปรับปรุงปริมาณสารผลิตภัณฑ์สามารถทำได้โดยทำการเร่งปฏิกิริยาแบบไม่ใช้ตัวทำละลาย และเพิ่มปริมาณตัวออกซิไดซ์และตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีกว่าไอโอไดโซเบนซีน

ภาควิชาเคมี.....
สาขาวิชาเคมี.....
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิติ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อธิชา ฉายสุวรรณ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม -

C825164 : MAJOR CHEMISTRY
KEY WORD: ZEOLITE Y / OXIDATION / ENCAPSULATION / ALKENES /
PHTHALOCYANINES
CHARUN Yafa : DEVELOPMENT OF A ZEOLITE ENCAPSULATED
CATALYST FOR OXIDATION OF ALKENES. THESIS AVISOR : ATICHA
CHAIUWAN, Ph.D. 126 pp. ISBN 974-331-457-1

Zeolite Y was synthesized from a mixture of sodium aluminate, sodium hydroxide, sodium silicate, aluminium sulfate and water. A slurry of nucleation centers or seeds containing $13.5\text{Na}_2\text{O} : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 12.5\text{SiO}_2 : 516\text{H}_2\text{O}$ was aged for 5 days and then added to gel. The gel component obtained was $1.9\text{Na}_2\text{O} : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 6.0\text{SiO}_2 : 100\text{H}_2\text{O}$. The mixture was vigorously stirred and crystallized at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 to 15 hours. The zeolite obtained was highly crystalline NaY with a Si/Al ratio of 2.3. The zeolite MnY was obtained by ion exchange of zeolite NaY with aqueous solution of Mn (II) ion. Manganese phthalocyanine is synthesized in the cavities of zeolite MnY using “ship in the bottle” method. The zeolite entrapped manganese complex is formed by the reaction between dicyanobenzene and manganese (II) ion which is the counter ion of zeolite framework. The zeolite entrapped manganese phthalocyanine was characterized using Fourier transformed infrared, atomic absorption and ultraviolet spectrometers. The stability of zeolite Y is confirmed by X-ray diffraction. The zeolite entrapped complex is found to be a catalyst for oxidation of cyclohexene but not 1-hexene. The conditions for catalysis are studied in details for effects of oxidant, solvent, catalyst amount and time. Improvement of yield can be accomplished by carrying out the catalysis in the absence of solvent, and increasing the amount of oxidant and catalyst. Oxygen is much better oxidant than iodosobenzene.

ภาควิชา.....เคมี.....
สาขาวิชา.....เคมี.....
ปีการศึกษา.....2541.....

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



Acknowledgement

The author wishes to express his deepest appreciation to his thesis advisor, Dr. Aticha Chaisuwan, for the assistance in conducting this research. Thanks are also extended to Miss Jiranuch Nittayathareekul and Miss Chutima Septhum for their help and suggestion. The author would like to thank the Development and Promotion of Science and Technology Talent Project for a great support for his education scholarship. He also thanks the Faculty of Science, Chulalongkorn University for the provision of the research grant allocated from the government budget of the fiscal year 1997. He deeply appreciates the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for supporting the facilities in laboratories and instrument. He gives his gratitude to Thailand Institute of Scientific and Technological Research for GC-MS analysis and the Department of Geology, Faculty of Science, Chulalongkorn University for XRD measurements.

He would also like to express his deepest gratitude to his parents and family members for their kindness and will power. Finally he thanks to all his friends for their friendship and help during his graduate study.

Contents

	Page
Abstract in Thai	iv
Abstract in English	v
Acknowledgement	vi
List of Figures	xii
List of Schemes	xvi
List of Tables	xvii
List of Abbreviations	xix
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Statement of Problem.....	1
1.2 The Conventional Immobilization Method of Organometallics in Zeolite Cavities.....	4
1.2.1 Physisorption.....	4
1.2.2 Ion Exchange.....	4
1.2.3 Anchoring.....	5
1.2.4 Size Encapsulation.....	6
1.3 Objectives.....	18

Chapter 2	Theory	19
	2.1 Zeolites.....	19
	2.1.1 Structure and Chemical Composition of Zeolite Y.....	21
	2.1.2 Process of Zeolite Formation.....	22
	2.1.3 Factors Influencing Zeolite Formation.....	24
	2.1.3.1 Reaction Mixture Components.....	25
	2.1.3.2 Temperature.....	27
	2.1.3.3 Time.....	27
	2.2 Oxidation.....	28
	2.2.1 Organic Oxidation.....	29
	2.2.2 Oxidation of Olefinic Double Bonds.....	32
Chapter 3	Experimental	38
	3.1 Equipment.....	38
	3.2 Chemicals.....	39
	3.3 Reagents, Gases and Solvents.....	40
	3.4 Preparation of Zeolite Y.....	40
	3.4.1 Preparation of Nucleation Centers.....	40
	3.4.2 Preparation of Zeolite NaY Crystals.....	41
	3.4.3 Calculation for Preparation of the Nucleation Centers and Reaction Mixture.....	42
	3.4.4 Preparation of Manganese Zeolite (MnY).....	47

3.5 Preparation of Zeolite Y Phthalocyanine Encapsulated.....	48
3.5.1 Dehydration of Zeolite MnY.....	48
3.5.2 Encapsulation of Phthalocyanine in the Zeolite MnY.....	49
3.6 Catalytic Activity Test for Oxidation of Olefins.....	52
3.6.1 Preparation of Iodosobenzene.....	52
3.6.2 Catalysis on Oxidation of Cyclohexene	
Using Iodosobenzene as Oxidant.....	53
3.6.2.1 Tendency of Oxidation Products in the	
Presence of Solvent.....	53
3.6.2.2 Effect of the Amount of Iodosobenzene.....	53
3.6.2.3 Correction Factor for Vaporization	
of Products in the Filtration Step.....	54
3.6.2.4 Oxidation of Cyclohexene without Solvent.....	54
3.6.2.5 Effect of the Amount of MnPcY	55
3.6.3 Catalysis on Oxidation of Cyclohexene	
Using Oxygen as Oxidant.....	55
3.6.3.1 Effect of Time.....	55
3.6.3.2 Effect of the Amount of MnPcY.....	56
3.6.4 Oxidation of 1-Hexene.....	57
3.6.4.1 Oxidation of 1-Hexene with	
Iodosobenzene in Solvent.....	57

	3.6.4.2 Oxidation of 1-Hexene with Oxygen	
	Gas in the Absence of Solvent.....	57
Chapter 4	Results and Discussion.....	59
	4.1 Characterization of Zeolite NaY.....	59
	4.1.1 Characterization of Zeolite NaY with XRD	
	and SEM.....	59
	4.1.2 Percent Crystallinity and XRF Analysis of	
	Zeolite NaY.....	62
	4.2 Characterization of Manganese Phthalocyanine	
	Encapsulated in Zeolite Y.....	64
	4.2.1 The Stability of Zeolite Structure on the	
	Amount of Manganese Loading.....	64
	4.2.2 Characterization of Intrazeolite Manganese	
	Phthalocyanine.....	65
	4.3 Catalysis on Oxidation of Cyclohexene Using	
	Iodosobenzene as Oxidant.....	70
	4.3.1 The Tendency of Oxidation Products from	
	Oxidation of Cyclohexene Using Solvent.....	70
	4.3.2 Effect of the Amount of Iodosobenzene	
	on the Tendency of Oxidation Products	
	from Oxidation of Cyclohexene.....	76
	4.3.3 Oxidation of Cyclohexene without Solvent.....	77

4.3.4 Effect of the Amount of MnPcY on Oxidation of Cyclohexene.....	83
4.4 Catalysis on Oxidation of Cyclohexene Using Oxygen Gas as Oxidant.....	86
4.5 Proposed Mechanisms for Cyclohexene Oxidation.....	93
4.6 Oxidation of 1-Hexene.....	95
4.7 Conclusion and Suggestions.....	96
References.....	98
Appendix.....	103
Vitae.....	106

List of Figures

Figure	Page
1.1 Structures of salen, acacen, smdpt, amdpt, and pyren ligands.....	10
1.2 FTIR spectra of NaY, CoNaY, CoPcNaY, and CoPc in KBr pellets.....	13
1.3 UV-visible spectra of CoPc and CoPcNaY in H ₂ SO ₄	14
1.4 Structure of Mn(TPP)Cl, MnPc, and H ₂ Pc.....	18
2.1 Topologies of the structural building units and the structures of zeolite A and faujasite-type zeolite.....	20
2.2 Location of cation sites in zeolite Y.....	22
2.3 Mechanism of the formation of zeolite crystals in a hydrous gel.....	24
3.1 Apparatus for zeolite dehydration.....	48
3.2 Glass tube to make an ampule.....	50
3.3 Glove bag.....	50
3.4 The soxhlet extraction apparatus.....	51
3.5 Schlenk line.....	51
4.1 XRD patterns of the as-synthesized zeolite NaY and reference zeolite NaY.....	60
4.2 Scanning electron micrograph of the as-synthesized zeolite NaY crystals.....	61
4.3 Scanning electron micrograph of reference zeolite NaY crystals.....	61

4.4 Percent crystallinity of zeolite NaY: Ref = Reference zeolite NaY; A) = As-synthesized zeolite NaY with aging time 5 days and crystallization time 10 hours; B)= As-synthesized zeolite NaY with aging 5 days and crystallization time 15 hours.....	63
4.5 XRD pattern of zeolite NaY containing Mn^{2+} A) 1 mole per supercage; B) 2 moles per supercage; C) 3 moles per supercage.....	66
4.6 IR spectra (KBr pellets) of, A) zeolite NaY; B) 1,2-dicyanobenzene; C) standard manganese phthalocyanine; D) manganese phthalocyanine entrapped in zeolite Y... ..	68
4.7 UV-VIS absorption spectra of, A) manganese phthalocyanine extracted from zeolite Y into conc. H_2SO_4 ; B) reference manganese phthalocyanine in conc. H_2SO_4	69
4.8 Gas chromatogram of liquid phase from oxidation of cyclohexene in n-octane using iodosobenzene as oxidant.....	71
4.9 The amount of each product from oxidation of cyclohexene in n-octane catalyzed by MnPcY using iodosobenzene as oxidant.....	74
4.10 Percent conversion of iodosobenzene and cyclohexene oxidized by iodosobenzene and catalyzed by MnPcY in n-octane.....	75

4.11 Effect of the amount of iodosobenzene on oxidation of cyclohexene, 15 mmol cyclohexene, 3.14×10^{-3} mmol catalyst 24 hours reaction time, room temperature.....	76
4.12 Gas chromatogram of liquid phase from oxidation of cyclohexene in the absence of solvent using iodosobenzene as oxidant and MnPcY as catalyst.....	78
4.13 The amount of each product from oxidation of cyclohexene in the absence of solvent using iodosobenzene as oxidant and MnPcY as catalyst.....	81
4.14 Percent conversion of cyclohexene oxidized by iodosobenzene and catalyzed by MnPcY without solvent.....	82
4.15 The amount of each product from oxidation of cyclohexene in the absence of solvent using iodosobenzene as oxidant and MnPcY as catalyst.....	85
4.16 Gas chromatogram of liquid phase from oxidation of cyclohexene in the absence of solvent using oxygen gas as oxidant	87
4.17 The amount of each product from oxidation of cyclohexene in the absence of solvent catalyzed by MnPcY using oxygen gas as oxidant	88
4.18 Percent conversion of cyclohexene catalyzed by MnPcY in the absence of solvent using oxygen gas as oxidant.....	90

4.19 Percent conversion of cyclohexene catalyzed by different amount of MnPcY in the absence of solvent using iodosobenzene and oxygen gas as oxidant.....	92
--	----

List of Schemes

Scheme	Page
2.1 Gel preparation and crystallization in the Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O system.....	23
3.1 Preparation of the nucleation centers having the composition of 13.5Na ₂ O:1.0Al ₂ O ₃ :12.5SiO ₂ :533H ₂ O.....	42
3.2 The diagram for the preparation of zeolite Y crystals from the nucleation centers and a reactant slurry having composition of 1.9 Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : 6 SiO ₂ : 100 H ₂ O.....	43
3.3 The heating diagram for dehydration of zeolite MnY.....	49

List of Tables

Table	Page
1.1 FTIR bands (in cm^{-1}) for CoPc and CoPcNaY in the region 1650-1200 cm^{-1}	13
2.1 The effect of variables on the zeolite crystallization.....	26
3.1 Components in the preparation of the nucleation centers having the oxide ratio $13.3\text{Na}_2\text{O} : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 12.5\text{SiO}_2 : 266\text{H}_2\text{O}$	44
3.2 Components in the preparation of the nucleation centers having the composition $13.3\text{Na}_2\text{O} : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 12.5\text{SiO}_2 : 533\text{H}_2\text{O}$	45
3.3 Components in the preparation of the reaction mixture having the composition $1.9\text{Na}_2\text{O} : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 6.0\text{SiO}_2 : 100\text{H}_2\text{O}$	46
4.1 IR data of transition metal phthalocyanine complexes.....	67
4.2 Catalytic activity of zeolite entrapped manganese phthalocyanine on the oxidation of cyclohexene using iodosobenzene as oxidant.....	73
4.3 Catalytic activity of zeolite entrapped manganese phthalocyanine for the oxidation of cyclohexene in the absence of solvent using iodosobenzene as oxidant and MnPcY as catalyst.....	80
4.4 Catalytic activity of difference amount of MnPcY for the oxidation of cyclohexene for 24 hours without solvent using iodosobenzene as oxidant.....	84
4.5 Catalytic activity of MnPcY for the oxidation of cyclohexene without solvent using oxygen gas as oxidant.....	89

4.6 Catalytic activity of different amount of MnPcY for the oxidation of cyclohexene for 6 hours without solvent using oxygen gas as oxidant.....	91
---	----

List of Abbreviations

acacen	=	bis(acetylaceton)ethylenediimine ⁶
amdpt	=	bis(acetylaceton)methylnitrilodipropylenediimine ⁶
CoPc	=	Cobalt phthalocyanine
EPR	=	Electron paramagnetic resonance
FCC	=	Fluid Catalytic Cracking
FTIR	=	Fourier transform infrared
GC	=	Gas Chromatography
GC-MS	=	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
H ₂ (acac) ₂ Metrien	=	bis(acetylaceton)-3-methylaminobis(propylenediimine) ³¹
H ₂ (acac) ₂ trien	=	bis(acetylaceton)-3-aminobis(propylenediimine) ³¹
IR	=	Infrared
MnPc	=	Manganese phthalocyanine
MnPcY	=	Zeolite Y encapsulated manganese phthalocyanine
Mn(TPP)Cl	=	chloro(<i>meso</i> -tetraphenyl porphyrinato) manganese (III) ⁴³
Mpcs	=	transition-metal phthalocyanines
pyren	=	bis(2-pyridinecarboxaldehyde)ethylenediimine ⁶
salen	=	bis(salicylaldehyde)ethylenediimine
smdpt	=	bis(salicylaldehyde) methyl nitrilodipropylenediimine ⁶
<i>t</i> -BOOH	=	<i>t</i> -butyl hydroperoxide
tetren	=	tetraethylenepentamine ⁶
UV-VIS	=	Ultraviolet-Visible

XRD = X-ray diffraction or diffractometer

XRF = X-ray Fluorescence