

CONVERSION OF FATTY ACID TO RENEWABLE
FEEDSTOCK FOR BIOCHEMICAL INDUSTRY



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ACADEMIC YEAR 2018
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Conversion of fatty acid to renewable feedstock for
 biochemical industry

Student Kanatsanan Sripahrt 58050444
 Nantawat Prasertkul 58050488

Degree Bachelor of science



Major Program Industrial chemistry

Year 2018

Advisor Prof. Dr. Tawan Sooknoi

Co-advisor Dr. Kittisak Choojun

Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, has approved this special project submitted in partial fulfillment of the requirement for the degrees of Bachelor of Science in Academic year 2018.

Committees	Signatures
Asst. Prof. Dr. Panpailin Seeharaj Chairperson	Panpailin
Asst. Prof. Dr. Nawasit Chotsaeng Committee	Nawasit Chotsaeng
Prof. Dr. Tawan Sooknoi Committee and Advisor	
Dr. Kittisak Choojun Committee and Co-advisor	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project	Conversion of fatty acid to renewable feedstock for biochemical industry		
Student	Kanatsanan Sriphart	58050444	
	Nantawat Prasertkul	58050488	
Degree	Bachelor of science		
Major Program	Industrial chemistry		
Year	2018		
Advisor	Prof. Dr. Tawan Sooknoi		
Co-advisor	Dr. Kittisak Choojun		

Abstract

In this special project, the conversion of fatty acid to renewable feedstock for biochemical industry using copper phyllosilicate and copper supported silica catalysts, were investigated using heptanoic acid as a model reaction. Copper phyllosilicate (CuPS) catalysts were synthesized with difference molar ratio [Cu]:[NH₃] of 1:4 and 1:12 via ammonia evaporation hydrothermal method. XRD results indicate the presence of Cu₂O in CuPS after reduction in both synthesis ratios indicating the strong metal support interaction in these catalysts. According to N₂O-TPR of CuPS(1:4) catalysts, the dispersion decreases in the order of 6%CuPS(1:4) > 8%CuPS(1:4) > 12%CuPS(1:4) > 20%CuPS(1:4) (74.3, 70.7, 70.5 and 64.9%, respectively). In similar manner, CuPS(1:12) catalysts show lower dispersion as the copper content increase. This could contribute to the higher agglomeration as the amount of copper content increase. However, the dispersion of CuPS(1:12) is lower than those of CuPS(1:4) due to the higher hydroxide amount in the synthesis method causing more agglomeration of CuO. The catalytic activity of all CuPS catalysts is higher than Cu/SiO₂ prepared by impregnation due to the much higher copper dispersion in CuPS catalysts. The conversion is increased in the order of 6%CuPS(1:4) < 8%CuPS(1:4) < 12%CuPS(1:4) < 20%CuPS(1:4) due to the higher amount of active site yielding heptanol as a major

เอกสาร product. In similar manner, the increase of conversion is observed for CuPS(1:12); การค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

however, they suffer more severe dispersion than those of CuPS(1:4). The conversion of heptanoic acid using 20%CuPS(1:4) decreases from 39.4%, 36.9% to 28.2% for the reduction temperature at 250 °C, 300 °C, and 350 °C, respectively. This attributes to the lower dispersion of copper upon the increase of reduction temperature Furthermore, the hydrogenated products would be obtained more indicating the more metallic copper species at high reduction temperatures. In term of reaction mechanism, heptanal is the primary product where heptanol is the secondary product. 7-tridecanone, hexene, and hexane producing from ketonization, decarboxylation, and decarbonylation, respectively, are obtained as a fine minor product.

Keywords: Hydrogenation, heptanoic acid, copper phyllosilicate, $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^0$, agglomeration, highly dispersed metal oxide, highly dispersed copper oxide



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Acknowledgement

The authors take this opportunity to acknowledge advisors Prof. Dr. Tawan Sooknoi and co-advisor Dr. Kittisak Choojun, for the continually suggestion, graceful, inspiration, carefulness, knowledge and useful discussion throughout this research

We would like to gratefully acknowledge chairperson and committee, Asst. Prof. Dr. Panpailin Seeharaj and Asst. Prof. Dr. Nawasit Chotsaeng for their suggestions and valuable comments.

Moreover, we would like to acknowledge the financial support from the Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, and also Catalytic Chemistry Research Unit for the equipment, chemical, and facilities.

We would like to grateful to my friends, my brothers/ sister in Catalytic Chemistry Research Unit (CCR group) for their help, advice, support, and encouragement.

Finally, we deeply appreciate and thank our family for their love and support. The project would not be possible without them.

Kanatsanan Srip hart

Nantawat Prasertkul

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CONTENTS

	Page
ABSTRACT.....	I
CONTENTS.....	II
ACKNOWLEDGEMENT	III
LIST OF TABLES	VII
LIST OF FIGURES.....	VIII
CHAPTER 1	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Objective of the study.....	2
1.3 Scope of the study.....	3
1.4 Expected Benefits.....	3
CHAPTER 2	4
2.1 Fatty acids	4
2.1.1 Heptanoic acid.....	5
2.2 Hydrogenation	8
2.3 Copper Phyllosilicate	9
2.4 Literature review	11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CONTENT (CONTINUE)

	Page
CHAPTER 3.....	14
3.1 Reagents.....	14
3.2 Apparatus and instruments.....	15
3.3 Catalyst preparation.....	16
3.3.1 Prepare of Copper Phyllosilicate Catalysts (CuPS)([Cu]:[NH ₃]=1:4.....	16
3.3.2 Prepare of Copper Phyllosilicate Catalysts (CuPS)([Cu]:[NH ₃]=1:12).....	16
3.3.3 Preparation of 12%wt Copper on silica catalysts.....	17
3.4 Catalysts characterization.....	17
3.4.1 X-ray Fluorescence (XRF).....	17
3.4.2 X-ray Diffraction (XRD).....	17
3.4.3 Brunauer Emmett Teller technique (BET).....	17
3.4.4 H ₂ -Temperature programmed reduction by hydrogen gas (H ₂ -TPR).....	18
3.4.5 N ₂ O-Temperature programmed reduction by Nitrous oxide gas (N ₂ O-TPR).....	18
3.5 Catalysts activity.....	19
CHAPTER 4.....	22
4.1 Catalyst Characterization.....	22
4.1.1 Physiochemical Properties.....	22
4.1.2 Reducibility.....	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CONTENT (CONTINUE)

	Page
4.2 Catalysts Activity	31
4.2.1 Copper phyllosilicate (CuPS) VS Cu/SiO ₂	31
4.2.2 Effect of %Copper loading	33
4.2.3 Effect of synthesis method towards CuPS catalyst.....	33
4.2.4 Effect of reduction temperature	40
CHAPTER 5.....	43
5.1 Conclusion.....	43
5.2 Suggestion.....	44
Reference.....	45
APPENDICES A.....	49
APPENDICES B.....	53
APPENDICES C.....	54
APPENDICES D.....	55
APPENDICES E.....	58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1.....	5
3.1.....	16
3.2.....	23
4.1.....	25
4.2.....	35
4.3.....	43



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1.....	7
2.2.....	7
2.3.....	8
2.4.....	9
2.5.....	9
2.6.....	10
2.7.....	11
3.1.....	22
4.1.....	27
4.2.....	29
4.3.....	30
4.4.....	32
4.5.....	33
4.6.....	34
4.7.....	36
4.8.....	37
4.9.....	38
4.10.....	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ในประโยชน์อื่น การค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LIST OF FIGURES

Figure	Page
4.12.....	42
4.13.....	44



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 1

Introduction

1.1 Motivation

The use of fatty acids as an industrial chemical feedstock is of interest due to their versatile chemical changes of carboxylic group and their high content of carbon and hydrogen. Fatty acids, a derivative of biomass, can be easily obtained from the hydrolysis of triglycerides in vegetable oils. It can be converted to oxygen-free hydrocarbons via decarbonylation and/or decarboxylation producing one less carbon unsaturated and saturated hydrocarbon, respectively [1,2]. Furthermore, it can be hydrogenated to form aldehyde and alcohol which are normally used in industries. Amongst those products, aldehydes and alcohols are widely used as building blocks for synthesis of organic fine chemicals in pharmaceuticals, agrochemicals, and perfumes, for instance. In order to selectively obtained aldehydes and alcohols without the loss of carbon, there are generally two key steps: i) fatty acid needs to be hydrogenated with 1 equivalent of H_2 at $C=O$, ii) the produced aldehydes should not precede via decarbonylation forming olefins. It is thus challenging to design the hydrogenation catalyst for selectively aldehyde and alcohol production from fatty acid conversion.

In general, metal and metal oxides are widely used as a catalyst for the hydrogenation reaction. Metal catalysts, such as Pd [3], Pt [4], show high performance for the hydrogenation of carboxylic acids because they can readily promote hydrogen dissociation. However, the disadvantages from this type of catalysts are the over hydrogenation and decarboxylation forming alcohol and alkane as an undesirable product, respectively [5]. In addition, metal agglomeration and coke formation lead to the deactivation of these catalysts. Metal oxide, on the other hand, would promote the ketonization as a side product. Pestman, R., *et. al.* (1997) reported the use of metal oxides including PbO_2 , CuO , Bi_2O_3 , NiO , MnO_2 , GeO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , V_2O_5 , ZnO , Cr_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 and MgO , for acetic acid hydrogenation [6]. Amongst those, Fe_2O_3 , CuO show the high aldehyde product. They suggested that the catalysts

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

require the combination of M^{n+}/M^0 as the metal oxide center to interact with C=O of carboxylic acid, and the M would selectivity hydrogenate at C=O.

In order to have both active M^{n+}/M^0 species, the metal needs to have the strong interaction with a support, typically called “strong metal support interaction (SMSI)” to retain M^{n+} during the reduction. The class of metal phyllosilicates (PS) have been recently investigated due to its strong interaction between metal and silica [7]. This catalyst obtains metal silicates with a lamellar structure that consists of layers of SiO_4 tetrahedral and layers of CuO_6 octahedral. NiPS [8], CuPS [7], and NiCuPS [9] had been reported to have higher reduction temperature than typically impregnated metal oxide over silica [10]. Furthermore, these catalysts provided more stability than those prepared by impregnation. Cheng, J., *et. al.* (2015) reported the use of copper phyllosilicates for ethyl acetate hydrogenation to produce ethanol [7]. They found out that Cu^{n+}/Cu^0 can be located both inside and outside the structure. CuPS can generally be synthesized via deposition-precipitation (DP) [10], ammonia-evaporation (AE) [11], and ammonia evaporation hydrothermal (AEH) methodology [12]. In comparison, the later one provides relatively higher copper dispersion.

Therefore, in this research, the use of Cu phyllosilicates for fatty acid conversion was investigated using heptanoic acid as a model compound. The effect of copper loading towards the formation of copper phyllosilicate via AEH and their properties were evaluated. Furthermore, their hydrogenation activity was studied in a continuous fixed-bed reactor at atmospheric pressure.

1.2 Objective of the study

- 1.2.1 To obtain aldehyde and alcohol from the hydrogenation of fatty acid over catalysts.
- 1.2.2 To understand the reaction pathway of fatty acid hydrogenation to aldehyde over catalysts.
- 1.2.3 To study the activity of the hydrogenation on the copper phyllosilicate catalysts.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 Scope of the study

1.3.1 Preparation of copper phyllosilicate catalysts by molar ratio of Cu: NH₃ 1:4 and 1:12 by ammonia evaporation hydrothermal method and hydrothermal method

1.3.2 Characterization of the catalysts by following techniques:

1.3.2.1 X-ray diffraction (XRD)

1.3.2.2 X-ray fluorescence (XRF)

1.3.2.3 Brunauer Emmett Teller technique (BET)

1.3.2.4 H₂- Temperature programmed reduction by hydrogen gas (H₂-TPR)

1.3.2.5 N₂O Temperature programmed reduction by Nitrous oxide gas (N₂O-TPR)

1.3.3 Investigation of the hydrogenation activity of prepared catalysts in the continuous fix bed reactor under hydrogen gas at atmospheric pressure.

1.3.3.1 To evaluate the activity of CuPS compared with impregnation Cu/SiO₂

1.3.3.2 To study the effect of copper loading (% Cu) in CuPS

- Molar ratio Cu : NH₃ (1:4)

- 6, 8, 12, and 20% CuPS

- Molar ratio Cu : NH₃ (1:12)

- 6, 12, and 30% CuPS

1.3.3.3 To study the effect of contact time

1.3.3.4 To study the effect of reduction temperature (250, 300, 350 °C)

1.4 Expected Benefits

1.4.1 Obtained the approach to produce aldehydes and alcohols from fatty acid for biochemical industry.

1.4.2 Understand the reaction pathway and role of catalysts in fatty acid hydrogenation reaction.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญูญาติให้ไปเผยแพร่บนการคำ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 2

Literature review

2.1 Fatty acids

Fatty acids are aliphatic monocarboxylic acid with four or more carbon atoms and a carboxylic (-COOH) group. Fatty acids can be derived from hydrolysis of triglycerides in vegetable oils, such as coconut oils, palm oils, olive oils etc. The physical properties of fatty acid are listed in Table 2.1.

Table 2.1 Saturated fatty acid and physical properties

Chain length	Common Name	Systematic Name	Structural Formula	m.p./ C°	b.p./ C°
4	<u>Butyric</u>	Butanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-5.3	164
5	<u>Valeric</u>	Pentanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-34.5	186
6	<u>Caproic</u>	Hexanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-3.2	206
7	<u>Enanthic</u>	Heptanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	-7.5	223
8	<u>Caprylic</u>	Octanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	16.5	240
9	<u>Pelargonic</u>	Nonanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	12.5	256
10	<u>Capric</u>	Decanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	31.6	271
11	<u>Undecylic</u>	Undecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	29.3	284
12	<u>Lauric</u>	Dodecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44.8	130
13	<u>Tridecylic</u>	Tridecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	41.5	140
14	<u>Myristic</u>	Tetradecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	54.4	149
15	<u>Pentadecylic</u>	Pentadecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	52.5	158
16	<u>Palmitic</u>	Hexadecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	62.9	167
17	<u>Margaric</u>	Heptadecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$	61.3	175
18	<u>Stearic</u>	Octadecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70.1	184
19	<u>Nonadecylic</u>	Nonadecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{COOH}$	69.4	-
20	<u>Arachidic</u>	Eicosanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	76.1	204

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 2.1 (continued) Saturated fatty acid and physical properties

Chain length	Common Name	Systematic Name	Structural Formula	m.p./ C°	b.p./ C°
21	<u>Heneicosylic</u>	Heneicosanoic	CH ₃ (CH ₂) ₁₉ COOH	75.2	-
22	<u>Behenic</u>	Docosanoic	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	80	-
23	<u>Tricosylic</u>	Tricosanoic	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ COOH	79.6	-
24	<u>Lignoceric</u>	Tetracosanoic	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	84.2	-
25	<u>Pentacosylic</u>	Pentacosanoic	CH ₃ (CH ₂) ₂₃ COOH	83.5	-
26	<u>Cerotic</u>	Hexacosanoic	CH ₃ (CH ₂) ₂₄ COOH	87.8	-
27	<u>Carboceric</u>	Heptacosanoic	CH ₃ (CH ₂) ₂₅ COOH	87.6	-
28	<u>Montanic</u>	Octacosanoic	CH ₃ (CH ₂) ₂₆ COOH	90.9	-
29	<u>Nonacosylic</u>	Nonacosanoic	CH ₃ (CH ₂) ₂₇ COOH	90.4	-
30	<u>Melissic</u>	Triacosanoic	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ COOH	93.6	-

Fatty acids are usually produced industrially by the hydrolysis of triglycerides from several sources, such as, hard animal fats (tallow), coconut, palm kernel, and soybean oils, with the removal of glycerol [13]. The use of fatty acids as an industrial chemical feedstock is of interest due to their versatile chemical changes of carboxylic group. Amongst those products, aldehydes are widely used as building blocks for synthesis of organic fine chemicals in pharmaceuticals, agrochemicals, and perfumes, for instance. In this thesis, hydrogenation is chemical reaction interest because can be production aldehyde and alcohol which are organic fine chemicals in pharmaceuticals, agrochemicals, and perfumes.

2.1.1 Heptanoic Acid

Heptanoic acid, also called enanthic acid, is an organic compound composed of a seven carbon atoms as shown in Figure 2.1. Heptanoic is an oily liquid with an unpleasant and rancid odor. It contributes to the odor of some rancid oils. It is slightly soluble in water, but very soluble in ethanol and ether. Heptanoic acid has

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

been naturally found in oily seed [14]. Alternative, heptanoic can be derived from the methyl ester of ricinoleic acid [15].



Figure 2.1 Molecular structure of heptanoic acid

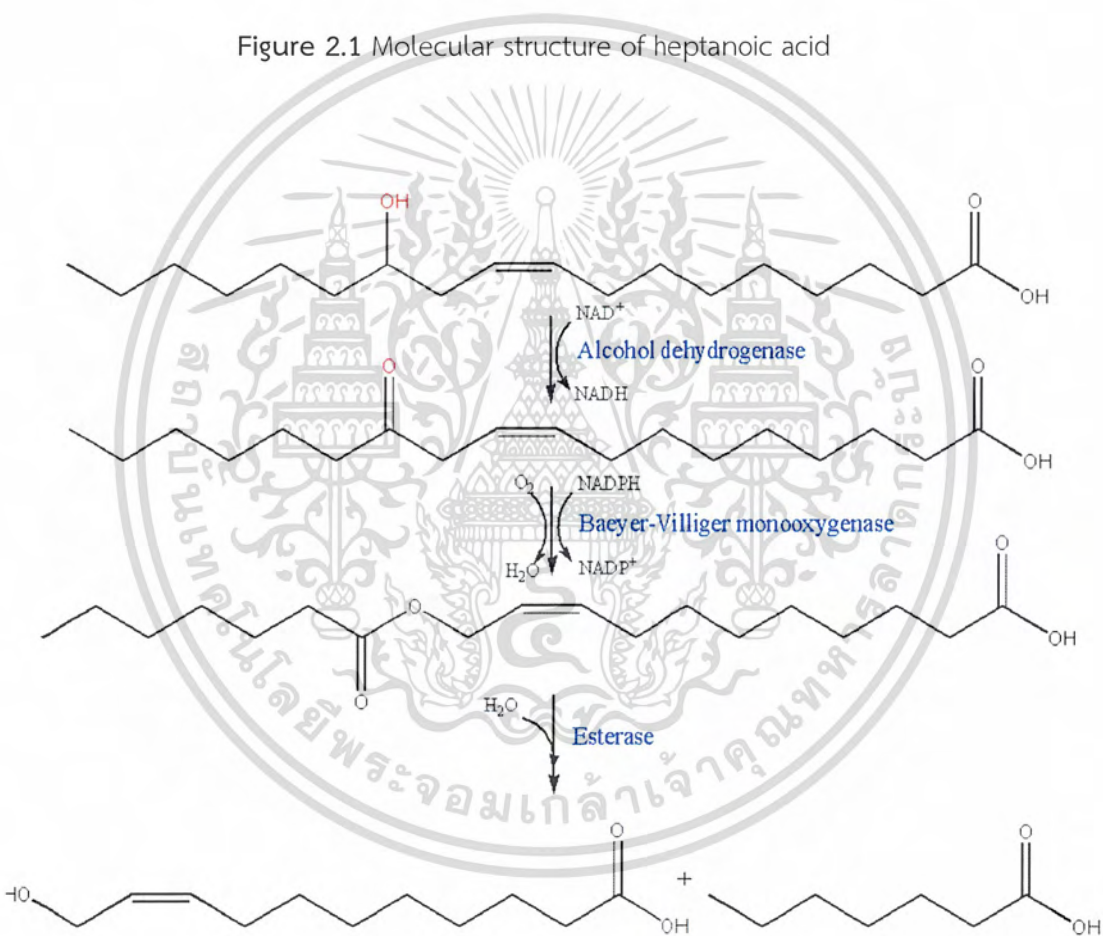


Figure 2.2 Heptanoic can be derived from the ricinoleic acid

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 Hydrogenation

Hydrogenation is a chemical reaction between molecular hydrogen (H_2) and another compound or element, usually in the presence of a catalyst, such as copper [16], nickel [17], palladium [18] or platinum [19]. Hydrogenation of fatty acid is a chemical reaction that has been widely used for synthesis of organic fine chemicals used as building blocks. The hydrogenation could be converted selectively into the aldehyde or alcohol by suitable condition [Hydrogenation of aliphatic]. **Figure 2.4** is example of chemical reaction hydrogenation which yields water and aldehyde.

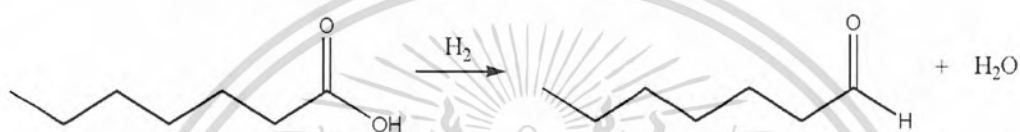


Figure 2.4 chemical reaction hydrogenation of fatty acid

The mechanisms proposed, a schematic representation can be composed for the selective hydrogenation of acetic acid to acetaldehyde as shown in **Figure 2.5**. Platinum activates the hydrogen, which subsequently migrates to the oxide surface by a spillover mechanism, where the actual reaction takes place. The spilt-over hydrogen can be used either as a reactant in the hydrogenation reaction and to create vacancies needed for the Mars and Van Krevelen mechanism [20].

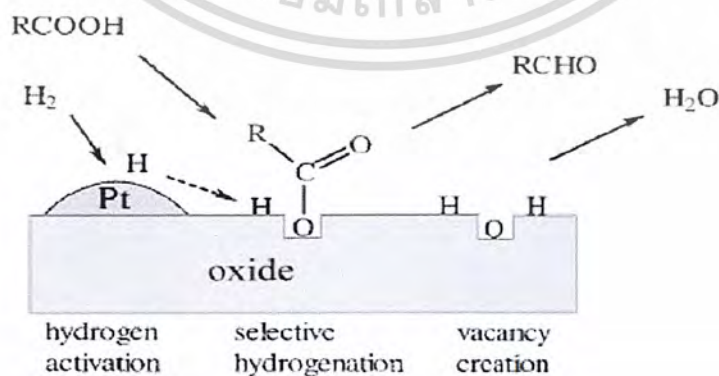


Figure 2.5 schematic representation of the proposed reaction steps in the selective

hydrogenation of acetic acid to acetaldehyde

2.3 Copper Phyllosilicate

Copper phyllosilicates has the structure consisting of SiO_4 tetrahedral sheet and CuO_6 octahedral sheet. For tetrahedral sheet, the center cation is Si^{4+} bonded with 4 oxygen atom and each oxygen on their edge linked together to form the tetrahedral layer. In the octahedral sheet, the metal cation is Cu^{2+} bonded with 6 oxygen atom and each oxygen on their edge sharing together to form the octahedral layer. When the free oxygen atom on the top of tetrahedral layer connect to the octahedral layer, the 1:1 copper phyllosilicate is form, as show in Figure 2.6

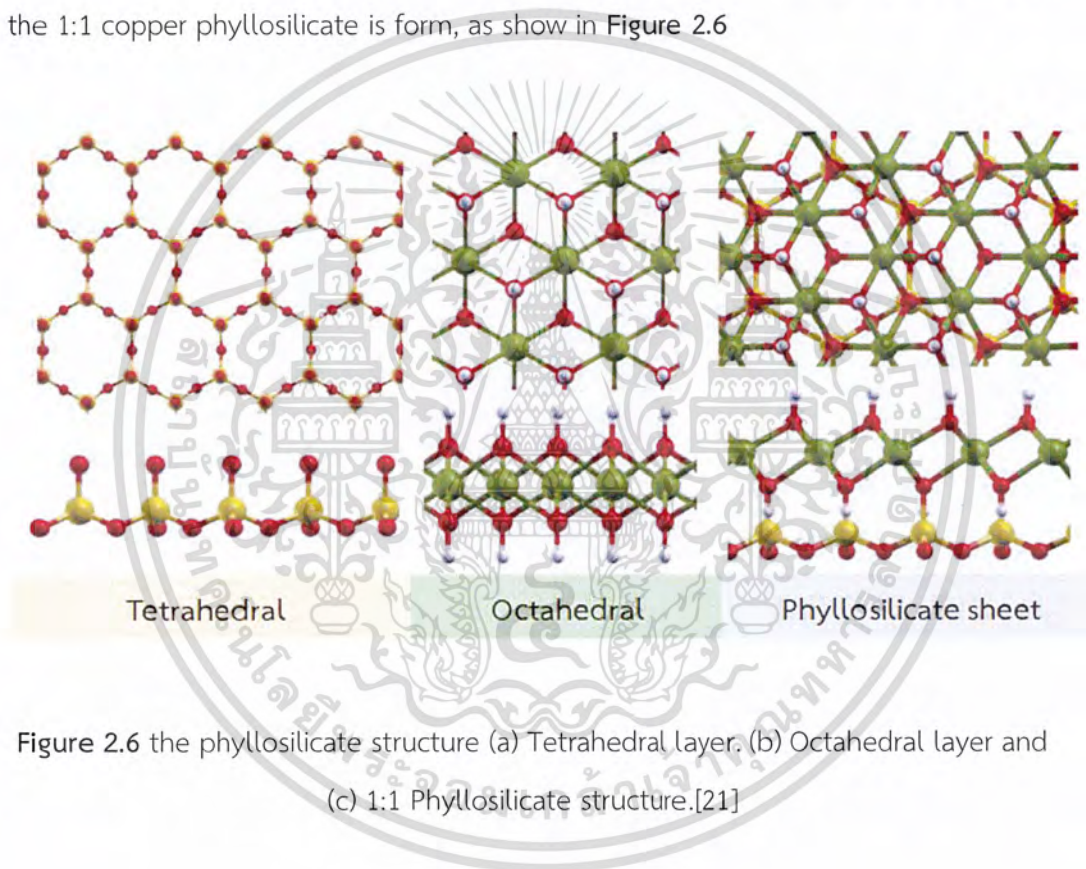


Figure 2.6 the phyllosilicate structure (a) Tetrahedral layer. (b) Octahedral layer and (c) 1:1 Phyllosilicate structure.[21]

The copper phyllosilicate was prepared by the ammonia evaporation hydrothermal method. First, 30 wt% of ammonia aqueous solution and appropriate amount of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were mixed in deionized water under vigorous stirring. Thus, causing copper formation to complex $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Second, colloid silica (LUDOX® AS-40, Aldrich) was then added into the mixture with controlled pH value in the range of 11 to 12 and stirred for 24 h. Therefore,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4$. Third, the yielded suspension was heated in a water batch at
 ไม่วารณใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

80°C to allow ammonia evaporation gradually. This step ammonia will evaporate and pH value decrease from 11 to 7 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Fourth, The yielded mixture was transferred into a hydrothermal bomb and treated at 150°C for 24 h. Therefore, the copper complexes are completely form – OH group on silica surface $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 + \text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow (\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Copperphyllosilicate}$. The precipitates were filtered, washed with deionized, dried at 60°C and calcined at 400° with the heating rate of 1 °C /min for 4 h [22].

The copper phyllosilicate act as a catalyst precursor. When the catalyst is calcine. It can be get copper oxide due to previously copper into the structure. Therefore copper oxide that has highly dispersed, small particle and strong interaction. The real active site of the copper phyllosilicate is Cu^+/Cu^0 . Therefore, the reduction of CuPS would yield highly disperse Cu particles having strong interaction with silica after reduced under hydrogen flow. The highly disperse copper species Cu^+/Cu^0 in a catalyst could play a significant role in hydrogenation reaction. As shown in **Figure 2.7**

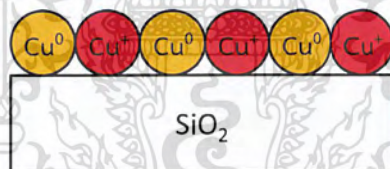


Figure 2.7 The structure of copper phyllosilicate catalyst after reduced under hydrogen atmosphere.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 Literature reviews

Hydrogenation of fatty acid is a chemical reaction that has been widely for synthesis of organic fine chemicals used as building blocks. The choice of metal catalysts has played a significant role.

Scott, E. L., *et. al.* (2010) reported that palladium catalysts can produce alkenes from aliphatic carboxylic acids via decarbonylation at relatively low temperature [2]. They showed that the use of alkylamines had a positive effect on palladium catalyst which composed of palladium (II) chloride and DPE – Phos. *tri*-Ethylamine can reduce palladium (II) species which facilitate the formation of palladium (0) active species. Full conversion was obtained after 18 hours at 110 °C, the 1-alkene selectivity reached 99: 1, and allylbenzene was isolated in 97% yield. Moreover, *tri*-alkylamine had an effect on the stability of the catalytic species avoiding olefin isomerization during the reaction. However, the side products of the reaction (carbon monoxide and acetic acid) can be recycled, which shows the advantages of this approach.

Murzin, D. Y., *et. al.* (2010) reported that decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon [23]. They studied in a semibatch reactor over 1 wt.% Pd/C catalyst using five different fatty acids, C17, C18, C19, C20 and C22, as feedstocks at 300°C in dodecane under argon atmosphere at 17 bar total pressure. Whereas extensive catalyst poisoning occurred with low purity fatty acids as reactants. One reason for catalyst poisoning using behenic acid (C22) as a feedstock was its high phosphorus content. The decarboxylation rate of fatty acids decreased also with increasing fatty acid to metal ratio. It was observed that the kinetics for heptadecanoic acid decarboxylation coincided with that of arachidic and stearic acids additionally confirming that the reaction rate was independent on the fatty acid chain length.

Furthermore, catalyst deactivation by coking was minor in case of stearic, heptadecanoic and arachidic acids judging only by surface area. The apparent metal dispersions of the spent catalysts, give result indicated that palladium was partially

blocked by coke preventing access of CO during the chemisorption, measurements of the spent catalysts. Therefore, the formation of coke causes the product to decrease.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

While, the metal catalysts promote the decarbonylation and/ or decarboxylation yielding one less carbon product, metal oxide catalysts provides the lower decarboynaltion/decarboxylation.

Li L., *et. al.* (2018) reported the use of Co_3O_4 for hydrogenation of stearic acid to 1-Octadecanol [24]. Co_3O_4 were prepared by the diffluent cobalt salt (cobalt nitrate, cobalt chloride, or cobalt acetate) dissolving in 200 ml distilled water and a precipitator (1 mol/L of Na_2CO_3 solution) under stirring until the pH of reached approximately 9. The suspension was aged for 2 hours with stirring at room temperature and the precipitate was collected by filtration. The solid product was dried at 353 K overnight and then calcined in air at 773 K for 6 hours to obtain Co_3O_4 . The as-prepared Co_3O_4 was further reduced in 5 vol% H_2/Ar (flow rate = 20 ml/min) at a designated temperature (473 – 773 K) for 2 h. They showed that the partial reduction of cobalt oxides by hydrogen at 473 K, 573 K, 673 K, 773 K had an effect to the reaction rate. Amongst those, Co_3O_4 reduced at temperature 573 K shows higher reaction rate than other catalysts.

Pestman, R., *et. al.* (1997) reported that metal oxides shows the high acetaldehyde selectivity from the hydrogenation of acetic acid [6]. The different metal oxides including PbO_2 , CuO , Bi_2O_3 , NiO , MnO_2 , GeO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , V_2O_5 , ZnO , Cr_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 and MgO shows different activity and selectivity. Amongst these catalysts, Fe_2O_3 have shown a high selectivity to acetaldehyde due to the presence of partially reduced metallic Fe phrases (Fe^0). This could contribute to the involving of two main active sites (M^{n+}/M^0) which are the metallic iron (Fe^0) for hydrogen dissociation and iron oxide (Fe^{n+}) for acetic acid association. Thus, the appropriate reduction temperature of iron oxide catalyst is very important [25].

Since the combination of M^{n+}/M^0 is of important to produce aldehyde from fatty acid hydrogenation, copper phyllosilicate is interesting because metal had a strong interaction with the support for hydrogen dissociation.

Cheng, J., *et. al.* (2015) reported synthesis and characterization of supported copper phyllosilicate catalysts (CuPS) for ethyl acetate hydrogenation to ethanol [7].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The preparation of CuPS was studied by two different precipitation methods co-precipitation (CP) and urea hydrolysis deposition precipitation (DP). After drying temperature 110 °C overnight, the catalyst precursors were calcined in static air at 450 °C for 4 h. The reactivity of the catalysts was probed in vapor-phase hydrogenation of ethyl acetate (EA), and was correlated with the surface structure and active metal species of the catalysts. For the Cu-DP catalyst, the reactivity at 250 °C was as high as 94.0% which was close the thermodynamic equilibrium conversion. As a comparison, for the Cu-CP catalyst, the conversion of EA at 250 °C was only 11.4% but could reach 95.3% when the temperature was raised to 280 °C.

Yu-Chuan L., *et. al.* (2018) reported the highly selective silica-supported copper catalysts derived from copper phyllosilicates for hydrogenation of adipic acid (AA) to 1,6-hexanediol [26]. CuPSs were prepared by the ammonia evaporation hydrothermal method. Briefly, 25 wt% of ammonia aqueous solution and appropriate amount of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were mixed in 70 mL of deionized water under vigorous stirring. 2.5 gram of colloid silica (LUDOX® HS30, Aldrich) was then added into the mixture with controlled pH value in the range of 11 to 12 and stirred for 24 h. The yielded suspension was heated in a water bath at 80 °C to allow ammonia evaporation gradually. The yielded mixture was transferred into a hydrothermal bomb and treated at 150 °C for 24 h. The precipitates were filtered, washed with deionized water three times, dried at 120 °C for 4 h, and calcined at 400 °C in air (50 mL/min) for 4 h. They studied in a batch-type reactor (Parr model 4561) was used to evaluate the catalytic performance. The mixture containing 0.2 g of AA, 60 mL of 1,4-dioxane, and 0.1 g of passivated catalyst with a particle size ranged from 0.125 mm to 0.180 mm (120 to 80 mesh sizes) was charged and then sealed in the reactor. Cu-based catalysts derived from CuPS were effective in direct hydrogenation of AA to HDOL. In a full conversion of AA, merely a trace of byproducts and remarkable high HDOL yields were generated by using CuPS-red catalysts. In addition, better reuse abilities were discovered through the tests of CuPS-red rather than Cu/SiO₂-red, and the differences are related to the stronger strengths of the Cu-O-Si bonds of CuPS-red. The stronger

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาด้านนี้ ไม่นอนถาวรให้นำไปประโยชน์ด้านการค้า
Cu-silica interaction can also elevate the $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ ratio. The $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ratio, the amounts of Cu^0 and Cu^+ sites, and the reduction condition could affect the intrinsic activity of hydrogenation of AA.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 3

Experimental

3.1 Reagents

Details on the reagents used in this thesis are summarized in **Table 3.1**

Table 3.1 A list of reagents

Chemical	Grade of purity	Manufacturer
Air zero grade gas	99.99 %	UIG
Nitrogen gas	99.99 %	UIG
Hydrogen gas	99.99 %	UIG
Nitrous oxide gas	99.99 %	LINDE
10% Hydrogen gas in Argon	99.99 %	PRAXAIR
1 % Hydrogen gas in Argon	99.99 %	PRAXAIR
Dodecane	99.00 %	ACROS
Heptanoic acid	99.50 %	ALDRICH
Octane	99.00 %	CARLO ERBA
Copper(II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	99.50 %	QREC
Silica Gel (Davisil Grade 646)	99.00 %	Sigmar Aldrich
LUDOX® AS-40 colloidal silica	40.00 %	Sigmar Aldrich
Ammonia Solution (NH_4OH)	28-30 %	CARLO ERBA
Sodium hydroxide (NaOH)	98.00%	CARLO ERBA
Deionized water		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 Apparatus and instruments

1. Alumina crucible
2. Graduate pipette and red bulb
3. Laboratory glassware
4. Protector laboratory hood, Science Technology
5. Mass flow controller, BROOKS INSTRUMENT LLC, Model SLA5350SB1AB1B2A1D3N4AA
6. Sieve, AASHO N-92, U.S.A standard sieve
7. Glass bead
8. Glass wool
9. Glass tube
10. Quartz wool
11. Quartz tube
12. pH Meter
13. Glass syringe, SGE Analytical Science
14. Syringe pump, KDS-100, KD-scientific
15. Gas chromatography, Varian 3800
16. Capillary column, CARBOWAX
17. Digital Round-Top Stirring Hot Plate, 3810001, IKA
18. Hot air oven, UM500, Memmert
19. Tube furnace with a programmed temperature controller, VCTF4, Vecstar
20. Muffle furnace with a programmed temperature controller, FHP-05, Wisethem
21. Temperature programmed reduction (TPR), TCD2-NIFED
22. X-Ray Diffraction (XRD)
23. X-Ray Fluorescent (XRF)
24. Surface area and porosity analyzer (BET)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 Catalyst preparation

3.3.1 Prepare of Copper Phyllosilicate Catalysts (CuPS) ([Cu]:[NH₃] =1:4)

6, 8, 12, 20 wt% copper phyllosilicate (CuPS) were first prepared by dissolving 0.884, 1.540, 2.446, 3.465 g of copper(II) nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂•3H₂O) in 30 mL of deionized water, respectively. To those solutions, 0.84, 1.45, 2.30 and 3.26 mL of 30wt.% NH₃ was then added respectively, and stirred for 10 min. After that, 11.28 mL of colloidal silica sol. (40wt%) was introduced and stirred for another 24 h. The mixture was then heated at 80 °C in water bath to evaporate ammonia in which the pH was dropped from 11 to 7. The remaining mixture was then hydrothermal at 150 °C for 24 h. After that, the solution was filtered, washed with deionized water, and dried at 60 °C 24 hour. The obtained solid was then calcined in tube furnace at 400 °C with the heating rate of 1 °C/min under 60 mL/min of air flow for 4 h.

3.3.2 Prepare of Copper Phyllosilicate Catalysts (CuPS) (Cu:NH₃(1:12))

6 and 12 wt% copper phyllosilicate (CuPS) were prepared by dissolving 1.540, 2.446 g of copper(II) nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂•3H₂O) in 30 mL of deionized water. These solutions were then added 4.35, 6.90 mL of 30wt% NH₃, respectively. The mixture was stirred for 10 min. After that, 11.28 mL of colloidal silica sol. (40wt%) was introduced and stirred for another 24 h. The mixture was then heated at 80 °C in water bath to evaporate ammonia in which the pH was dropped from 11 to 7. The remaining mixture was then hydrothermal at 150 °C for 24 h. After that, the solution was filtered, washed with deionized water, and dried at 60 °C for 12 h. The obtained solid was then calcined in tube furnace at 400 °C with the heating rate of 1 °C /min under 60 mL/min of air flow for 4 h.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.3 Preparation of 12%wt Copper on silica catalysts (12%Cu/SiO₂)

12%wt copper supported silica was prepared by wet impregnation in method using copper nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂•3H₂O) as a precursor. 3.75 g. of copper nitrate trihydrate was dissolved in 8.0 mL of deionized water. After that, 10 g of SiO₂ was impregnated by the prepared solution. Then, the solid was dried in oven at 70 °C for 24 h. The dried catalyst was calcined in a horizontal tube furnace under a flow of air zero grade (60 mL/min) at 450 °C with the heating rate of 10 °C/min for 5 h.

3.4 Catalysts characterization

3.4.1 X-ray Fluorescence (XRF)

The chemical composition of catalysts can be also determined by a wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF). The sample is prepared by mixing 4.5 grams of boric acid and 0.5 grams of catalyst followed by manual grinding. The mixture was packed onto the sample holder and then compressed at 150 kN. The sample was placed in the sample chamber. CuK_α was employed as a source for the measurement with 50 kV, 60 mA.

3.4.2 X-ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction methods are the most effective methods for determining the crystal structure of materials. The sample was packed onto the sample holder and then press surface smooth. X-ray tube Copper is employed as a source for the measurement with 40 kV, 30 mA. Scan range 10-80 deg, step size 0.0200 deg.

3.4.3 Brunauer Emmett Teller technique (BET)

Specific surface area of a catalyst was measured by an Autosorb (Quantachrome) instrument. Each sample (weighed approximately 0.1 g) was degassed at 300 °C for 12 h prior to analysis. After that, nitrogen gas was adsorbed on the surfaces of the sample at -196 °C. The adsorbate pressure was fixed at 1 torr, the equilibration time of 3 min at each point, and the scaled tolerances were set at zero. The surface

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

area was analyzed employing BET equation. The BJH pore size distribution was also calculated.

3.4.4 H₂-Temperature programmed reduction by hydrogen gas (H₂-TPR)

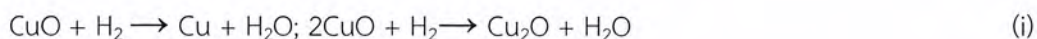
The reducibility property of metal contents can be determined by a temperature programmed reduction by H₂ gas (H₂-TPR). The measurement was performed in a quartz tube connected with a thermal conductivity detector (VICI). Prior to an analysis, the sample (0.03 g approximately) was activated in air (flow rate of 30 mL•min⁻¹) from room temperature to 400 °C at a heating rate 1 °C min⁻¹, the system was naturally cooled down in the atmosphere of nitrogen gas (flow rate of 30 mL•min⁻¹) to room temperature. Then, the gas was switched to 10% H₂ in Ar and purged for 30 min. The temperature reduction profile was performed using 10% H₂ in Ar at the heating rate 10 °C min⁻¹, from 35 to 900 °C The TCD signal was calibrated employing a known mass of CuO as a standard, considering that CuO is reduced stoichiometric ally and completely to Cu and H₂O. The internal TCD calibration was performed after every run by pulsing 10% H₂/Ar in the fixed loop. The reduction profile of CuO and the use of hydrogen is equal to the number of moles of copper. The amount of metal loading is expressed as mmol of H₂ consumed per mass of a catalyst (mmolH₂/g).

3.4.5 N₂O-Temperature programmed reduction by nitrous oxide gas (N₂O-TPR)

The copper dispersion can be determined by consumption of copper metallic on surface. The measurement was performed in a quartz tube connected with a thermal conductivity detector (VICI) Prior to an analysis, the sample (0.03 g approximately) was activated in air (flow rate of 30 mL•min⁻¹) from room temperature to 400 °C at heating rate 1 °C min⁻¹, the system was naturally cooled down in the atmosphere of nitrogen gas (flow rate of 30 mL•min⁻¹) to room temperature Then, the gas was switched to 10% H₂ in Ar and purged for 30 min. The temperature reduction

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นองถาดให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่วารณใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

250 °C hold 1 h. The sample was cooled down to room temperature under nitrogen gas. After that the sample was re-oxidize using nitrous oxide gas 99.00 % at 60 °C for 1 h. The sample was performed the second H₂-TPR, in which the reduction took place only at the surface. The dispersion of copper on the surface could be calculated by the hydrogen consumption of primary and secondary TPR.



The dispersion of metallic copper was calculated by follow equation:

$$D = \frac{2A_1}{A_2} \times 100\%$$

3.5 Catalysts activity

Hydrogenation of heptanoic acid was investigated at atmospheric pressure in a continuous fixed-bed reactor made with glass tube. The catalyst bed was packed in the middle of the reactor and topped with glass wool and glass beads. The reactor was then installed inside a temperature-controlled electrical furnace. The gas flows were controlled by the mass flow controllers and checked by bubble flow meter. Before the catalytic testing, the catalyst was activated by heating at 10 °C/min to its calcination temperature (400 °C) and was hold at that temperature for 2 hours under the stream of air zero grade (60 mL/min). Then N₂ was flowed to eliminate the remaining air in the line. Finally, the gas stream was switched to a flow of H₂ gas for the reduction with a heating of 5 °C/min to 200 °C and hold for 2 hours. After that the reaction was run at 250 – 350 °C under the stream of H₂ 180 mL/min for 6 h. A solution of reactant, 20%wt heptanoic acid in octane, was fed to the reactor by a 25-mL syringe

connected to a syringe-pump as shown in Figure 3.1. นั้น ไม่นอญูถาให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

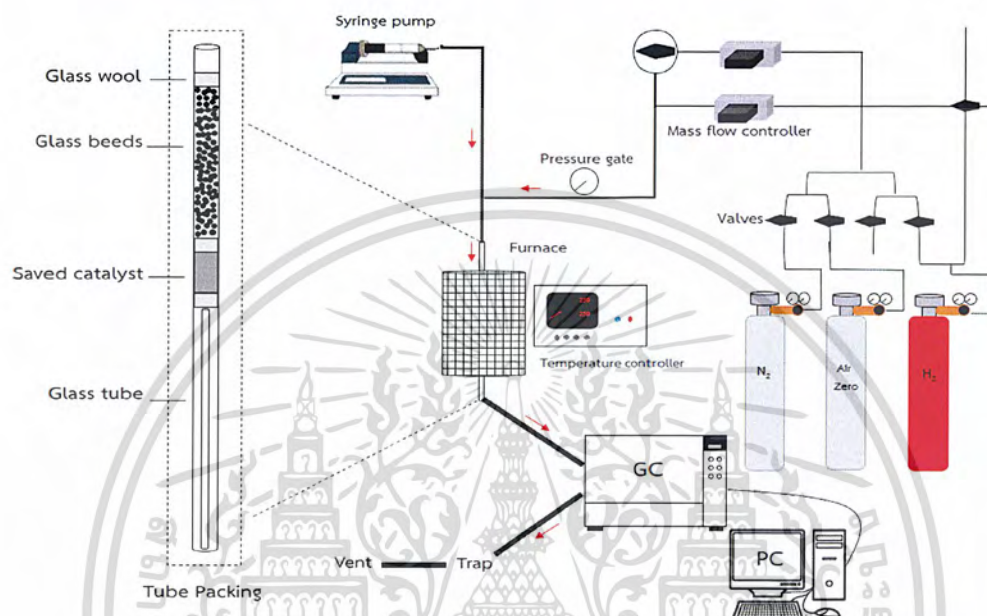


Figure 3.1 Schematic diagram of the catalytic testing rig

In each run, 20%wt heptanoic acid in octane was passed through the catalyst bed under a 180 ml/min flow of H₂. The catalytic testing was continued for at least 6 hours on stream. The reacted gaseous mixture was flowed out of the reactor and passed through a gas sampling loop. In order to prevent condensation of products, the line after reactor was heated by heating tapes. Condition are summarized in Table 3.2.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 3.2 Description of the reactor set up and the reaction condition

Parameters	Condition
Reactant	20% Heptanoic in octane
Feed	25 mL syringe pump (Rate 2.4 mL/hour) 0.647 mmol/hour
Reactor outside diameter (mm)	Glass tube 8 mm (OD)
Bed length (mm)	17
Hydrogen flow (mL/min)	180
Catalyst weight (g)	0.2 - 0.7
Catalyst activation (Before reaction)	Heating rate: 10 °C/min Calcination temperature: 400 °C Gas : air zero (60 mL/min)
Catalyst reduction (Before reaction)	Heating rate: 5 °C/min Reduction temperature: 250 °C Gas : Hydrogen (60 mL/min)
Reaction temperature (°C)	250 - 350 °C
Total reaction pressure	Atmospheric pressure (1 atm)

Online gas chromatograph was used for product's analysis. The gas sample was collected in gas sampling loop, then periodically injected into GC column (Carbowax, 20 m length, 0.32 mm internal diameter, 0.25 μ m film thickness) connected to flame ionized detectors (FID). The following temperature program was used for the analysis: holding at 31 °C for 5 min, followed by the ramping to 80 °C at the rate of 25 °C/min holding for 1.00 min, followed by the ramping to 200 °C at the rate of 25 °C/min holding for 7.24 min. N₂ gas was used as a carrier gas. Each component was separated as passed through the column with an inert carrier N₂ gas and their presence in the effluent were recorded as a chromatogram. Each peak area from the chromatogram was measured and calculated. Then each peak was identified by comparing with standard and

เอกสาร the composition of each product was determined by calibration of standard. ระเบียบขั้นตอนการค้

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 4

Result and Discussion

4.1 Catalyst Characterization

4.1.1 Physiochemical Properties

Copper contents of CuPS prepared by [Cu]:[NH₃] ratio of 1:4 and 1:12, and Cu/SiO₂ are summarized in Table 4.1. The observed metal loadings in all catalysts determined by X-ray Fluorescence (XRF) are in agreement with the desired catalyst preparation.

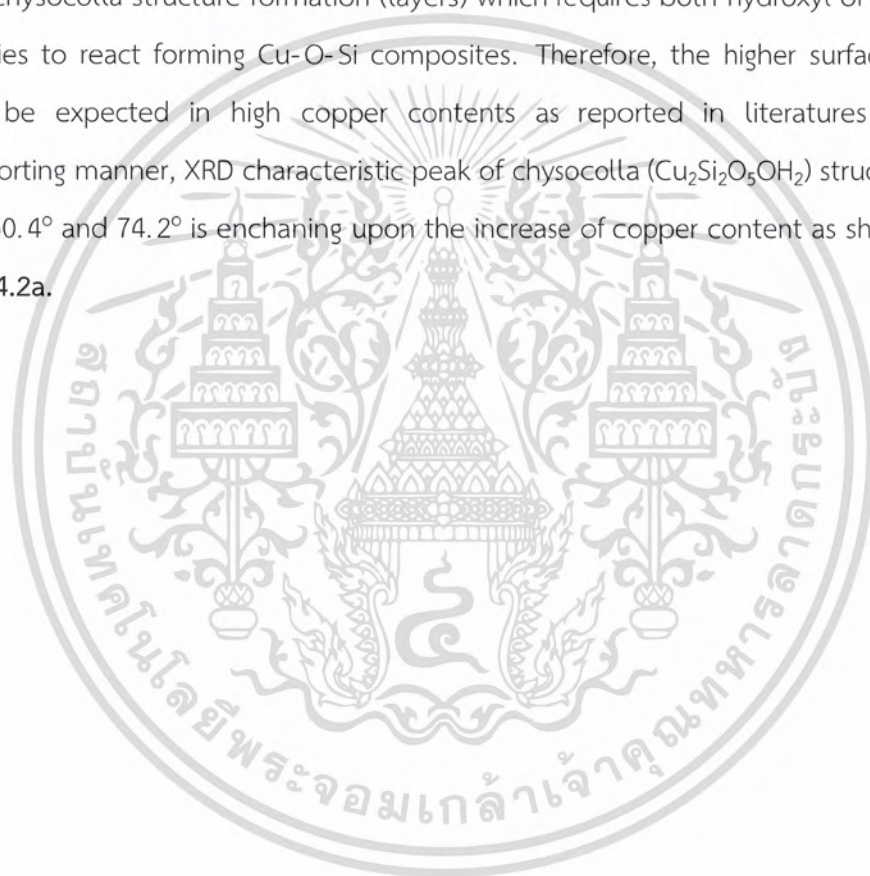
Table 4.1 The amount of copper loading in phyllosilicate.

Entry	Catalyst	XRF (wt%)	H ₂ -TPR			N ₂ -adsorption				Surface area (m ² /g)
			H ₂ consumption (mmol/g)	Copper content ^a (wt%)	Cu Dispersion ^b	Large pore size (Å)	Small pore size (Å)	Large pore volume (cc/g)	Small pore volume (cc/g)	
1	6%CuPS(1:4)	5.8%	0.78	5.0	74.3	316	0.58	30	0.06	182
2	8%CuPS(1:4)	7.9%	1.16	7.4	70.7	305	0.89	38	0.07	223
3	12%CuPS(1:4)	12.0%	1.73	11.0	70.5	308	1.06	30	0.08	305
4	20%CuPS(1:4)	20.6%	2.99	19.0	64.9	310	0.67	30	0.19	428
5	6%CuPS(1:12)	5.6%	0.94	5.9	71.8	308	0.92	30	0.08	218
6	10%CuPS(1:12)	10.1%	1.57	8.6	66.2	316	0.87	30	0.09	272
7	30%CuPS(1:12)	29.5%	4.20	26.7	51.4	120	0.68	30	0.17	475
8	12%Cu/SiO ₂	11.5%	1.86	11.8	19.3	123	0.88	-	-	298
9	SiO ₂ (devisil)	-	-	-	-	150	0.43	-	-	330

^acalculated by using H₂-TPR, ^b calculated by using N₂O-TPR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The N_2 adsorption-desorption isotherms of all prepared CuPS catalysts are illustrated in **Figure 4.1** showing type-IV isotherm which indicates typical characteristics of mesoporous materials. The BET surface areas and total pore volumes of those catalysts are summarized in **Table 1**. It can be seen that for both CuPS syntheses (1:4 and 1:12), the surface area is increased upon the increment of copper content (182, 223, 305, and 428 m^2/g for 6%, 8%, 12%, and 20% of CuPS(1:4) and 218, 272, and 475 m^2/g for 6%, 10%, and 30% of CuPS(1:12), respectively). This could contribute to the chrysocolla structure formation (layers) which requires both hydroxyl of Cu and Si species to react forming Cu-O-Si composites. Therefore, the higher surface area would be expected in high copper contents as reported in literatures [26] . In supporting manner, XRD characteristic peak of chrysocolla ($Cu_2Si_2O_5OH_2$) structure at 43.2° , 50.4° and 74.2° is enhancing upon the increase of copper content as shown in **Figure 4.2a**.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

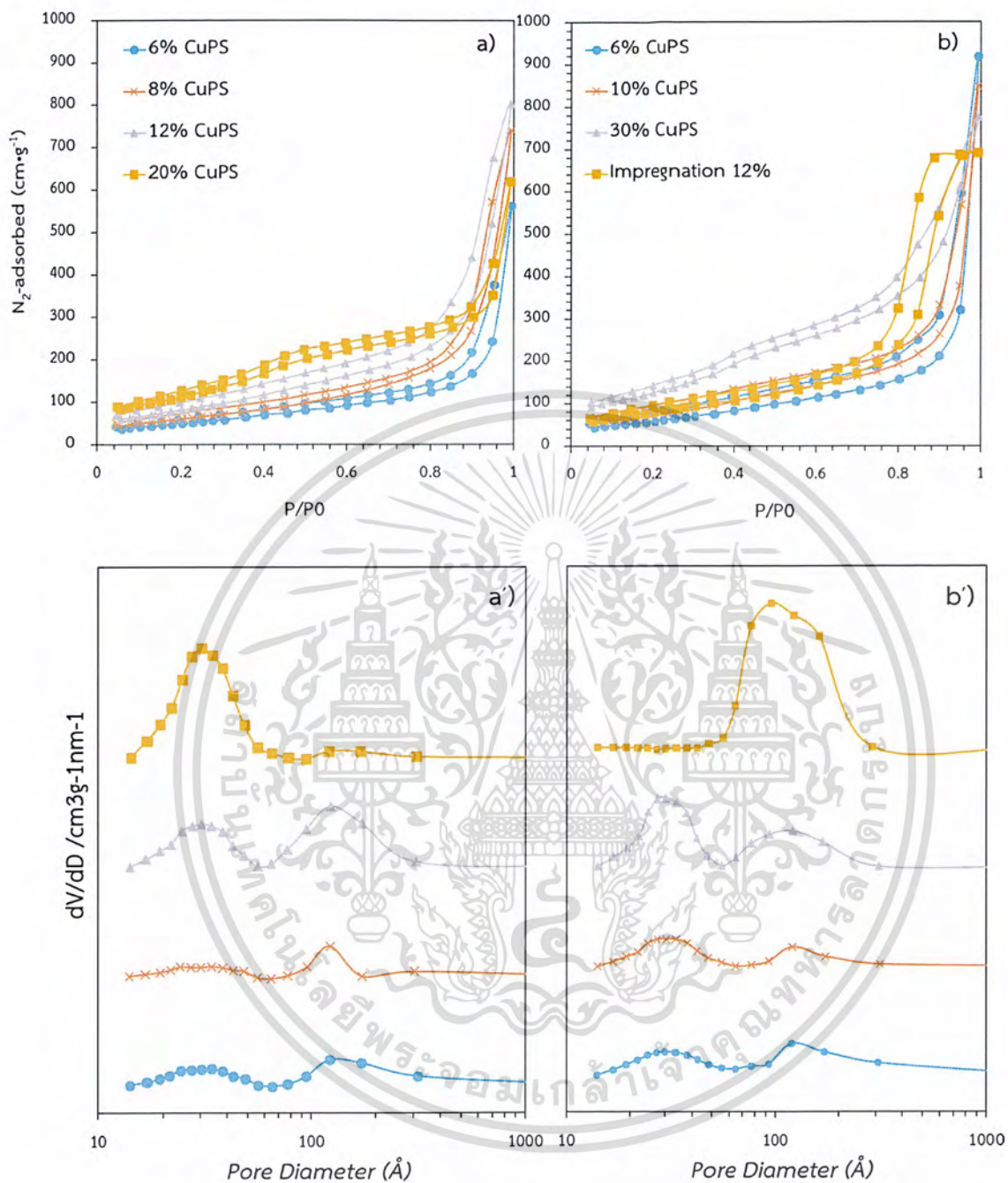
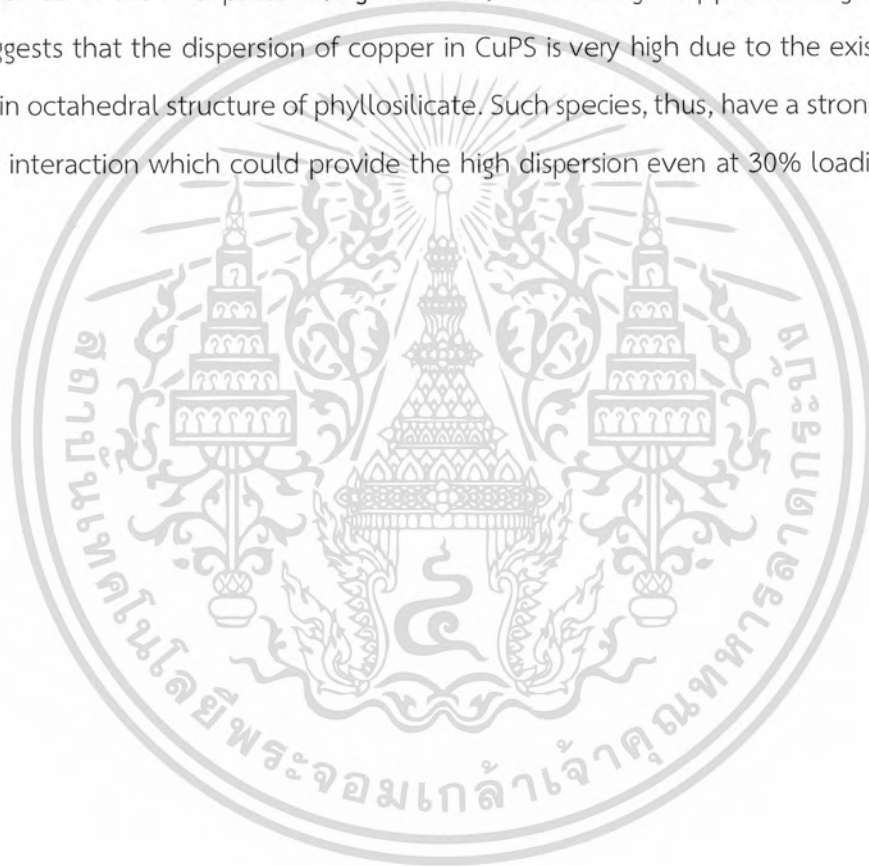


Figure 4.1 N_2 – adsorption & desorption isotherms and pore size distribution of tested catalyst a) and a') Copper phyllosilicate (1:4) and b) and b') Copper phyllosilicate (1:12)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

In similar manner, the pore volume at ~ 3 nm corresponding to the narrow parallel plates of CuPS is enhanced upon the increase of the copper content (Table 1, entry 1-4 for Cu/NH₃ ratio 1:4 and entry 5-6 for Cu/NH₃ ratio 1:12) [26]. While, the larger pore at ~ 30 nm of CuPS catalysts is in the range of 0.60-1.1 cm³/g, similarly reported by Jia-Wei Jiang [26]. Noted that for 30%CuPS(1:12), the larger pore is at 120 Å which is lower than other. While, this could be the result of the larger agglomeration of CuO due to its high copper loading. However, the peak of CuO was not observed in the XRD pattern (Figure 4.2a.) even at high copper loading at 30%. This suggests that the dispersion of copper in CuPS is very high due to the existent of copper in octahedral structure of phyllosilicate. Such species, thus, have a strong metal support interaction which could provide the high dispersion even at 30% loading.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

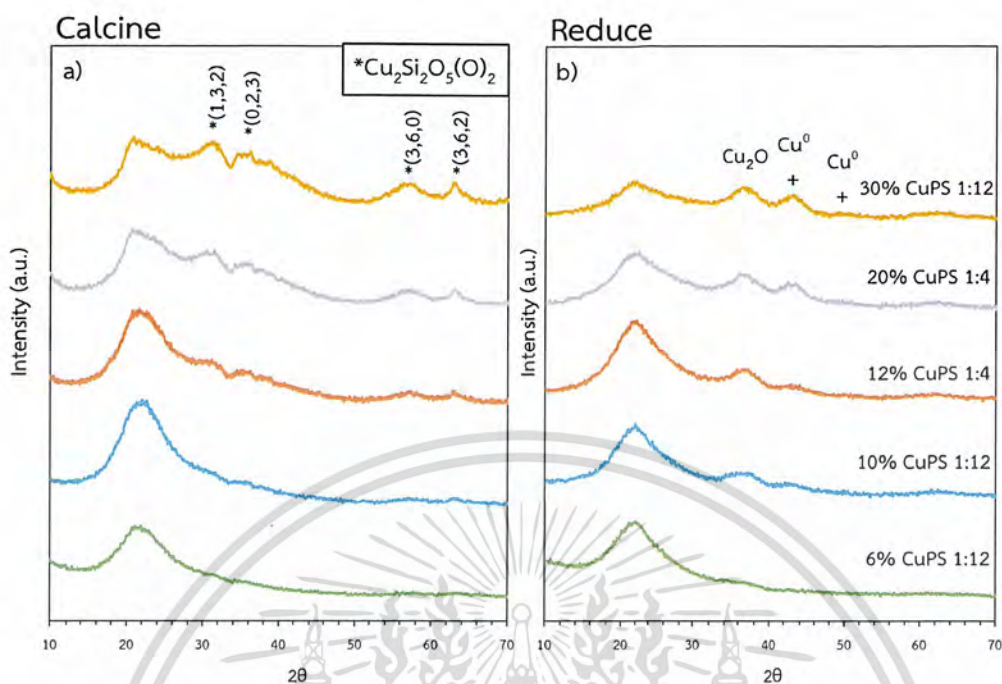


Figure 4.2 XRD patterns of as-synthesized copper phyllosilicates and their respective passivated Cu-based catalysts derived from reduction of copper phyllosilicates. a) The catalyst after calcine and b) The catalyst after reduction

Upon the reduction at 250 °C for 2 h, the chrysocolla peak at 43.2°, 50.4°, and 74.2° disappeared; while, the mixture of metallic copper and Cu₂O (Cu(I) species) was observed as shown in Figure 4.2b. This suggests that the reduction causes the destruction of chrysocolla structure [26]. Furthermore, the presence of Cu₂O after reduction emphasizes the SMSI of copper and silica. Considering the CuPS (1:12), the Cu₂O and Cu⁰ intensity increase along with the % loading (6%, 10%, and 30%wt.). For CuPS(1:4), the similar trend is also observed (10% and 20%wt.).

For 12% Cu/SiO₂ prepared impregnation, the similar type-IV isotherm was also observed in BET. However, this mesoporous character is due to the desilica used

เอกสาร as a support as listed in Table 4.1, entry 9. Upon the impregnation, the BET surface of
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

this catalyst is slightly lower than its parent because of the pore blocking resulting from the loaded metal as typically observed [26].

4.1.2 Reducibility

The reducibility of all CuPS catalysts and Cu/SiO₂ was investigated by the hydrogen temperature program reduction (H₂-TPR) as shown in Figure 4.3. The hydrogen consumption obtaining from the peak area of H₂-TPR profile calibrated using CuO as a standard is summarized in Table 4.1.

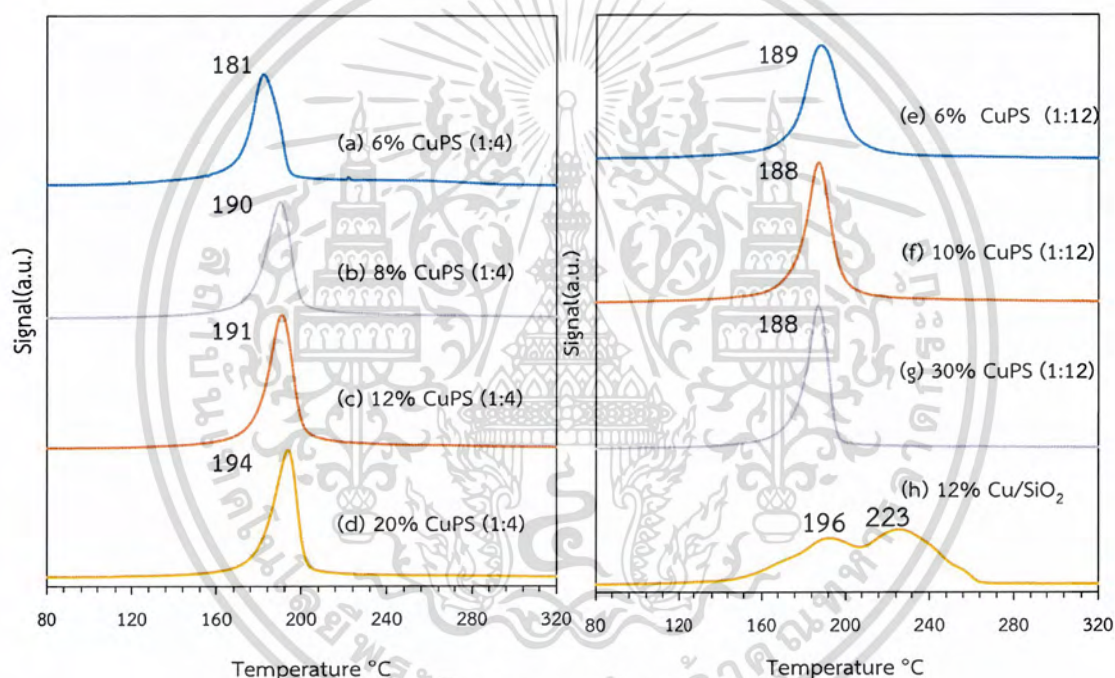


Figure 4.3 Temperature program reduction of CuPS catalyst and Cu/SiO₂

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

According to Figure 4.2, 12% Cu/ SiO₂ prepared by impregnation has two reduction temperatures at 196 and 223 °C. While, CuPS catalysts have a sharp single peak at ~180- 190 °C. Even at higher copper content in CuPS (20% CuPS(1: 4), 30%CuPS(1:12)) as compared to 12%Cu/SiO₂, the reduction temperature is lower than those of impregnation. This result suggests that the CuO in CuPS has higher dispersion than 12%Cu/SiO₂. Furthermore, once considering CuPS(1:4), the reduction temperature increases from 181, 190, 191, and 194 °C for 6, 8, 12, and 20%wt., respectively. This could also attribute to the lower dispersion as the increase of copper loading in CuPS prepared by 1:4. In comparison between CuPS prepared by 1:4 and 1:12, 6%CuPS(1:4) has the lower reduction temperature (181°C) than 6%CuPS(1:12) (189 °C). This result suggests that the dispersion in CuPS(1:4) is of different than those in CuPS(1:12).

To prove the difference in dispersion of copper in those catalysts, the N₂O temperature program reduction were performed. The result is shown and summarized in Figure 4.4 and Table 4.1.

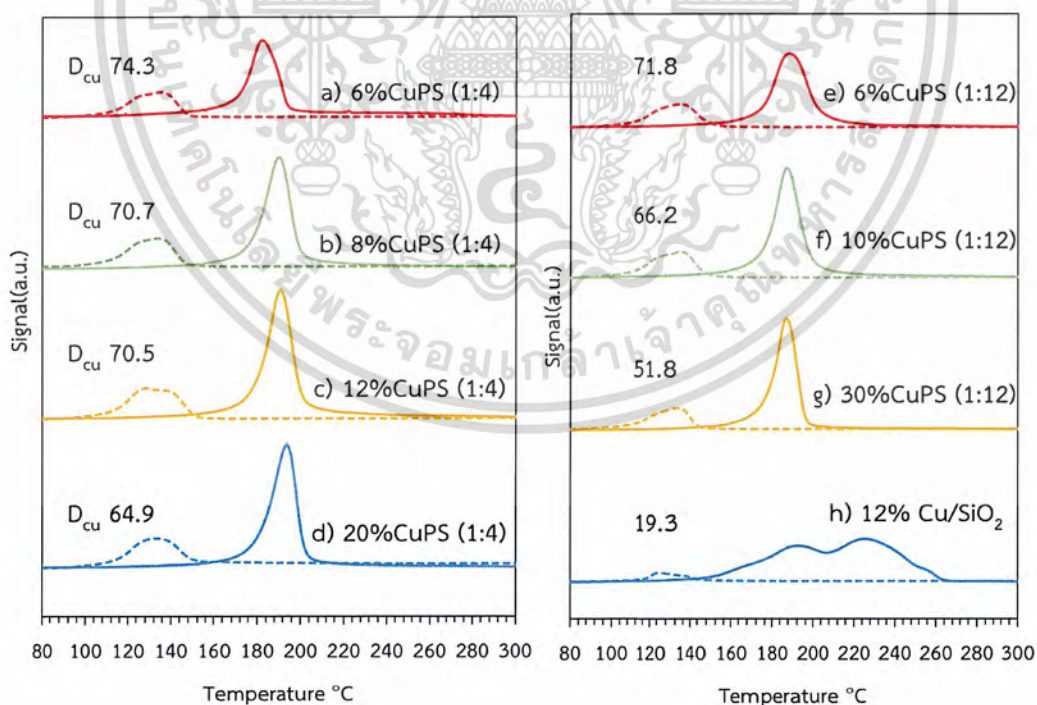


Figure 4.4 N₂O-TPR of all catalyst.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

In general, only metallic copper on surface will be oxidized by N_2O to form Cu_2O . Thus, the different of H_2 -consumption between first and second H_2 -TPR would indicate the metal dispersion. It can be seen in **Figure 4.4**, all CuPS catalysts have higher dispersion than impregnation (50–70% for CuPS and 19% for Cu/SiO_2). This clearly indicates that CuPS provides higher copper dispersion than the impregnation which could be the result of SMSI. Considering CuPS(1:4), the dispersion is in the order of 6%CuPS(1:4) > 8%CuPS(1:4) > 12%CuPS(1:4) > 20%CuPS(1:4) (74.3, 70.7, 70.5, and 64.9%, respectively). This could contribute to the higher agglomeration as the amount of copper content increase. In similar manner, the copper dispersion in CuPS(1:12) decreases from 6% to 30%CuPS(1:12).

In comparison of copper dispersion in CuPS catalyst prepared by both syntheses, the dispersion of 6%CuPS(1:4) is 74.3% which is higher than 6%CuPS(1:12) (71.8%). This could attribute to the higher amount hydroxide concentration ($[OH^-]$) in 1:12 as compared to those in 1:4 causing the precipitation of $Cu(OH)_2$ and/or CuO as reported by Toupance, T. *et. al.* [22]. Therefore, the agglomeration of CuO in CuPS prepared by molar ratio of 1:12 could be more resulting in the lower copper dispersion.

Considering H_2 consumption, copper content 12% Cu/SiO_2 calculated from H_2 -TPR of is similar to those determining by XRF. In sharp contrast, for all CuPS catalysts prepared by both syntheses, their H_2 consumptions are lower than that of XRF. Though, the hydrogen consumption in these catalysts increase as the copper content enhance as shown in **Figure 4.5**. This could attribute to the strong interaction between copper and silica as evidenced by the XRD where Cu_2O was remained after the reduction. Thus, the lower hydrogen consumption could be expected. Thus, the lower hydrogen consumption could be expected.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

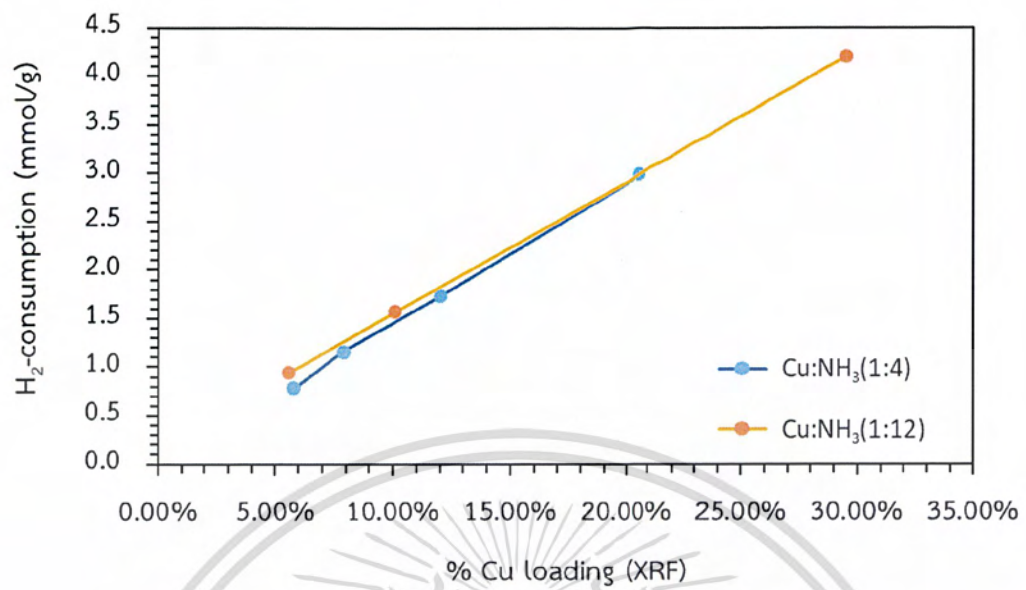


Figure 4.5 H₂-consumption copper loading versus of CuPS catalyst

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 Catalysts Activity

4.2.1 Comparison of copper phyllosilicate (CuPS) and Cu/SiO₂ prepared by impregnation

The heptanoic acid conversion using 12%CuPS(1:4) compared with 12% Cu/SiO₂ was performed in a continuous fixed-bed reactor at 250 °C under atmospheric pressure with H₂ flow of 180 mL/min. The results are depicted and summarized in Figure 4.6 and Table 4.2, respectively.

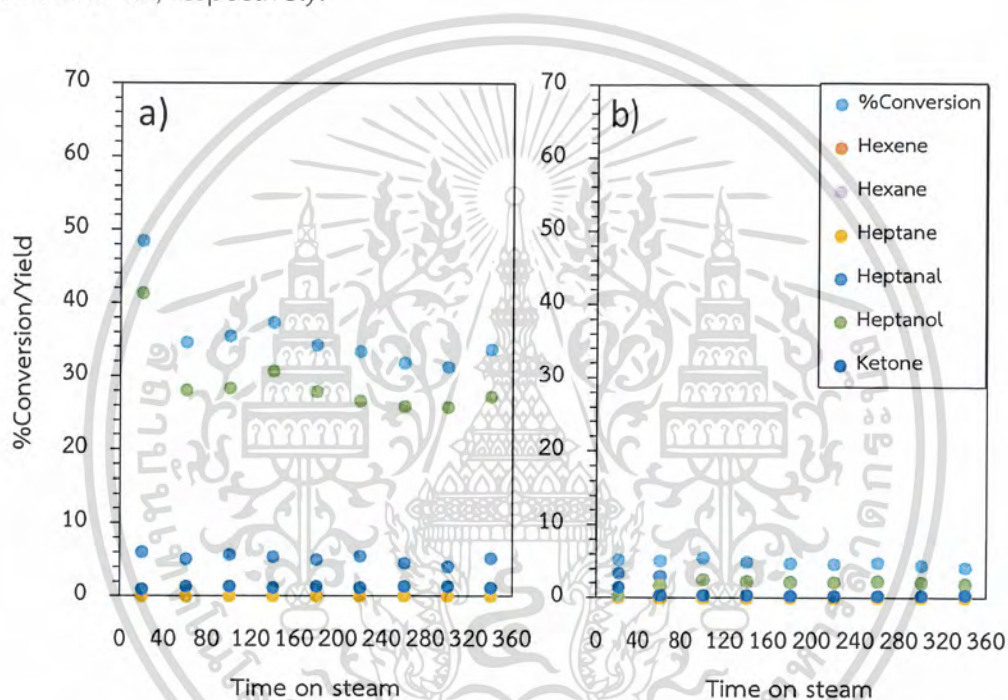


Figure 4.6 heptanoic acid conversion and yield using of a) copper phyllosilicate (CuPS) and b) Cu/SiO₂ (Reaction Condition: 20 wt% heptanoic acid in octane, contact time 86.4 g³h/mol, basis on catalyst, reaction temperature 250 °C, activation temperature 400 °C, reduction temperature 250 °C, 1 atm, and 180 mL/min of H₂. The activity is at 1 h on stream.)

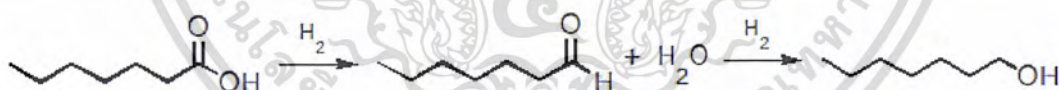
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table. 4.2 Catalytic performance on hydrogenation of heptanoic acid using CuPS and Cu/SiO₂ as a catalyst at TOS of 60 min.

Catalysts	%Conversion	Yield (%)					
		Hexene	Hexane	Heptane	Heptanal	Heptanol	Ketone
12%Cu/SiO ₂	5.09	0	0	0.01	2.98	1.72	0.38
12%CuPS(1:4)	34.65	0.02	0.01	0.02	5.13	28.08	1.40

(Condition: 20 wt% heptanoic acid in octane, contact time 86.4 g-h/mol, basis on catalyst, reaction temperature 250 °C, activation temperature 400 °C, reduction temperature 250 °C, 1 atm, and 180 mL/min of H₂. The activity is at 1 h on stream.)

As seen Figure 4.5a, 12%CuPS(1:4) provides the steady conversion at ~35%. Over this catalyst, heptanol can be produced as a main product presumably via the hydrogenation of heptanal that can be produced from the reduction of heptanoic acid as shown in Scheme 4.1.



Scheme 4.1 The hydrogenation of heptanoic acid.

7-tridecanone was observed as a minor product presumably via the ketonization of heptanoic acid as depicted in Scheme 4.2. Hexane and hexene were slightly observed (~0.02% yield, Table 4). which could be produced via

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

decarbonylation and decarboxylation, respectively. This indicates that 12%CuPS(1:4) would be active towards hydrogenation rather than other reactions.



Scheme 4.2 Ketonization of heptanoic acid

In comparison with impregnation catalyst (12%Cu/SiO₂), 12%CuPS(1:4) gives roughly seventh times higher activity as demonstrated in **Table 4.4**. This could attribute to the higher dispersion of 12%CuPS(1:4) (70.7%) as compared to Cu/SiO₂ (19.3%). Hence, this causes the higher active site in CuPS catalysts. In term of product distribution of 12%Cu/SiO₂, heptanal was observed as a major product and heptanol and 7-tridecanone were minor product. While, hexene and hexane were not detected. This could due to the low conversion of 12%Cu/SiO₂ catalyst.

Since, 12%CuPS(1:4) shows both high activity and selectivity in hydrogenation reaction, the different copper loadings in CuPS(1:4) were thus further investigated.

4.2.2 Effect of %copper loading and synthesis method towards CuPS catalyst

The heptanoic acid conversion using 6%, 8%, 12%, and 20%CuPS(1:4) as a catalyst were investigated with the similar contact time and condition. The results are shown in **Figure 4.7**.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

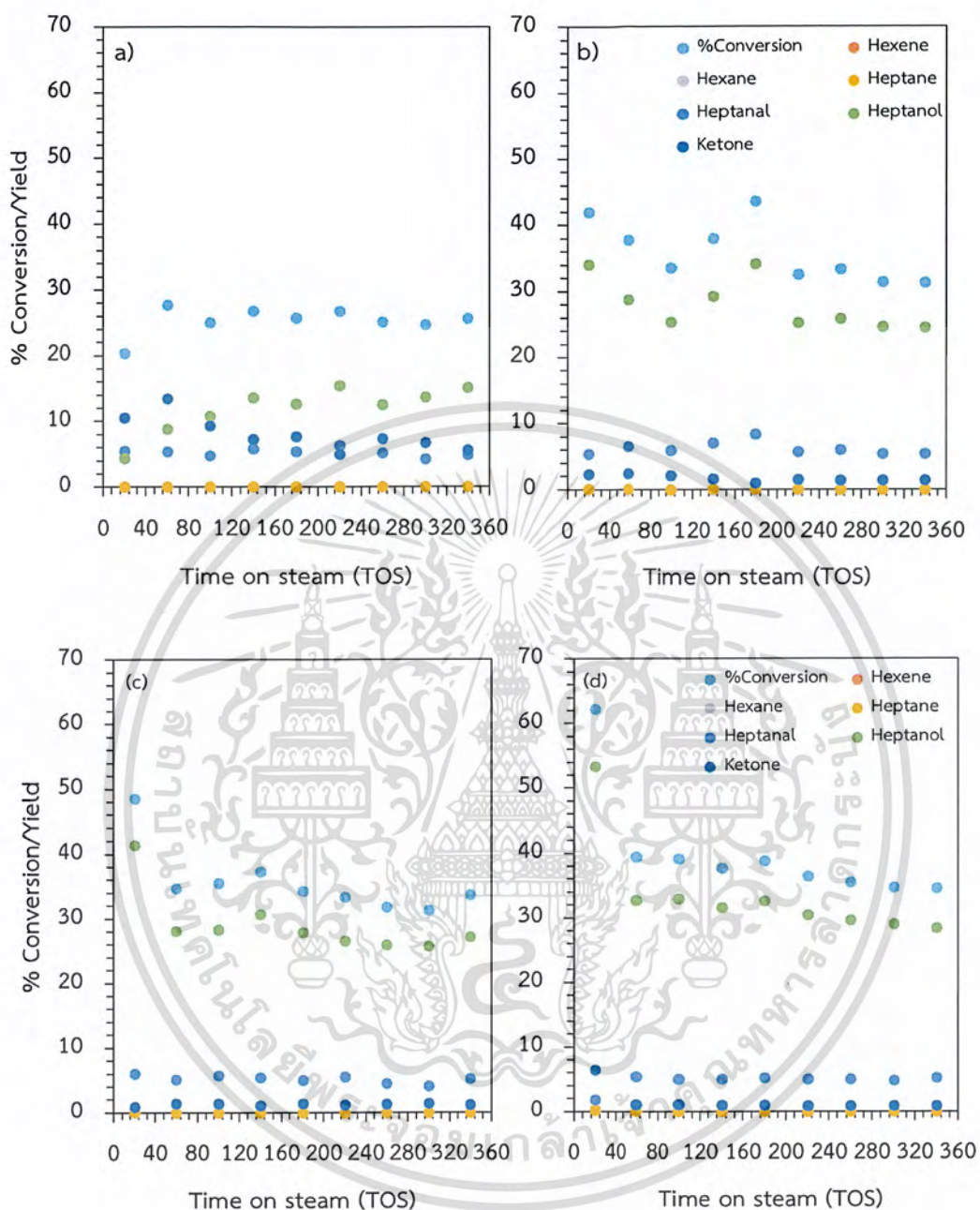


Figure 4.7 Heptanoic acid conversion and yield in using CuPS(1:4) a) 6% CuPS(1:4), b) 8% CuPS(1:4), c) 12% CuPS(1:4), d) 20% CuPS(1:4). (Condition: 20 wt% heptanoic acid in octane, contact time 86.4 g³/h/mol, basis on catalyst, reaction temperature 250 °C, activation temperature 400 °C and reduction temperature 250 °C, 1 atm, and 180

เอกสารนี้เผยแพร่โดยศูนย์วิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

As expected, the conversion is increased in the order of 6% CuPS(1:4) < 8%CuPS(1:4) < 12%CuPS(1:4) < 20%CuPS(1:4). This could due to the higher amount of active site. The relation between the conversion and copper loading is shown in CuPS(1:4) is shown in Figure 4.8.

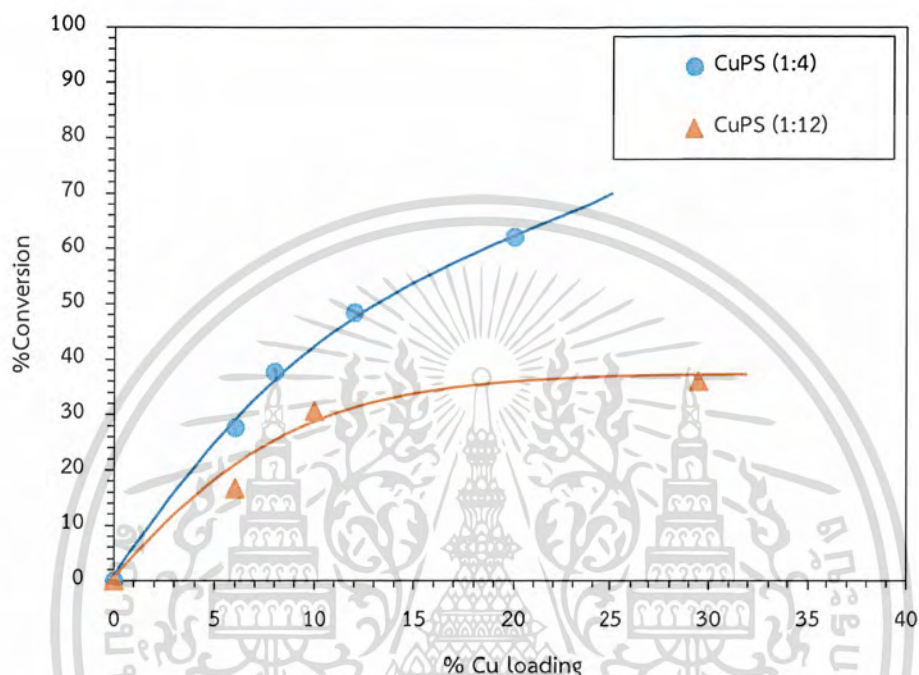


Figure 4.8 Plot of heptanoic acid conversion and %copper loading in CuPS. (Condition: 20 wt% heptanoic acid in octane, contact time 86.4 g·h/mol, basis on catalyst, reaction temperature 250 °C, activation temperature 400 °C, reduction temperature 250 °C, 1 atm, and 180 mL/min of H₂. The activity is at 1 h on stream.)

It can be seen in Figure 4.8 that plot between the heptanoic acid conversion is not linear with the copper loading in CuPS(1:4). For example, in when loading increases twice (6%CuPS(1:4) and 12%CuPS(1:4)), the conversion increase only from 27.7% to 34.7% (at TOS of 60 min). This could be the result of the lower dispersion as the copper loading increase as discussed earlier.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Considering the product distribution, all CuPS(1:4) catalysts give heptanol as a major product. Though, 6%CuPS(1:4) catalyst provides 7-tridecanone higher than others even at lowest conversion. Typically, 7-tridecanone producing from ketonization due to the Lewis acid of metal. This, thus, suggests that 6%CuPS has a high $\text{Cu}^{\text{n+}}$ which due to the strong interaction with silica. For 8%, 12%, and 20%CuPS, heptanol was significantly observed as a major product and the yield of heptanol was increased as the %loading enhance. While, %yield of heptanal was quite similar. This suggests that heptanal is the primary product which could be further hydrogenated to be heptanol. To prove this, the contact time of 20%CuPS(1:4) at 30, 55, 86, and 151 g·h/mol were investigated under similar condition. The result is shown in Figure 4.9.

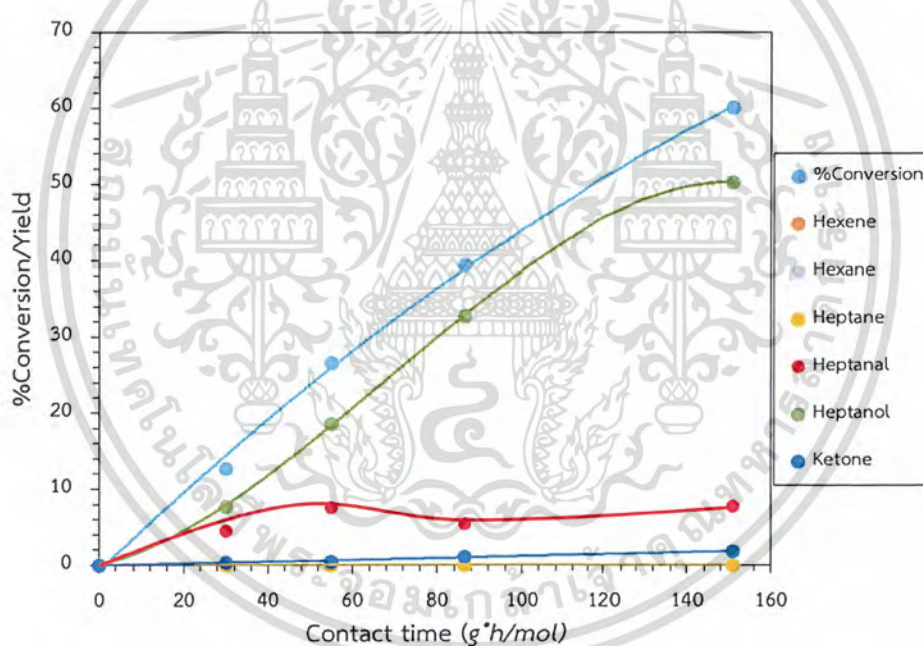


Figure 4.9 Heptanoic acid conversion and yield at various contact time using 20%CuPS(1:4) as a catalyst (Condition: 20 wt% heptanoic acid in octane, contact time 86.4 g·h/mol, basis on catalyst, reaction temperature 250 °C, activation temperature 400 °C, reduction temperature 250 °C, 1 atm, and 180 mL/min of H_2 . The activity is at 1 h on stream.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

It can be seen in **Figure 4.9** that %yield of heptanal was initially increased at low contact time (<55 g.h/mol), then it was dropped at the high contact time (>55 g.h/mol). In different manner, heptanol yield was increased along with the conversion. This clearly indicates that heptanal is the primary product; while, heptanol is the secondary product. Furthermore, upon increasing contact time - in other word increasing %conversion, 7-tridecanone is also enhanced.

In similar manner to CuPS(1:4), the conversion of CuPS(1:12) increases when copper loading increases (16.72%, 30.58%, 36.03% for 6%, 10% and 30%CuPS(1:12), respectively) as shown in **Figure 4.10**. However, these catalysts give the lower conversion as compared to those CuPS(1:4) as shown in **Figure 4.8**. This could attribute to the lower dispersion as evidenced by N_2O -TPR. Furthermore, the more severe metal dispersion was observed in CuPS(1:12) more than that of CuPS(1:4) as shown in **Figure 4.8**. Especially in 10%CuPS(1:12) and 30%CuPS(1:12), they provided only 6% difference in conversion (30.6% to 36.0% at TOS of 100 min). Thus, the molar ratio of copper and ammonia plays a significant role in copper dispersion causing such different activity.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

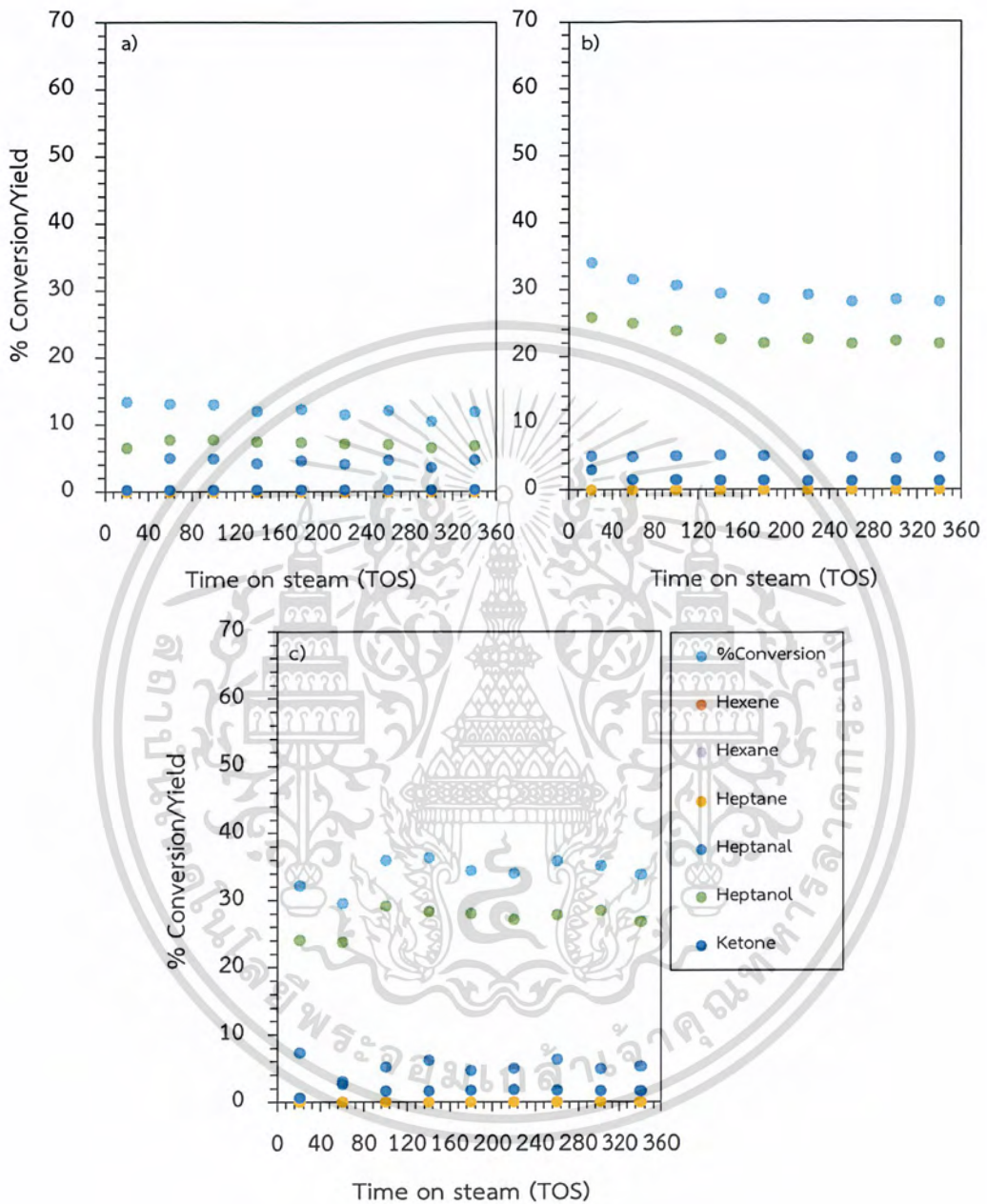


Figure 4.10 Heptanoci acid conversion and yield using CuPS(1:12) as a catalyst a) 6%CuPS(1:12) b) 10%CuPS(1:12) c) 30%CuPS(1:12) (Condition: 20 wt% heptanoic acid in octane, contact time 86.4 g·h/mol, basis on catalyst, reaction temperature 250 °C, activation temperature 400 °C, reduction temperature 250 °C, 1 atm, and 180 mL/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า of H₂. The activity is at 1 h on stream.)

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Turning to consider the product distribution of 6%, 10%, and 30%CuPS(1:12), heptanol was observed as a major product similarly to those of CuPS(1:4). While, heptanal %yield was quite similar. In order to compare the product selectivity between CuPS(1:4) and CuPS(1:12), the similar conversions of heptanoic acid compared as shown in **Table 4.3**.

Table 4.3 Catalytic performance on hydrogenation of heptanoic acid using by 6%CuPS(1:4) and 10%CuPS(1:12)

Catalysts	%Conversion	Yield (%)					
		Hexene	Hexane	Heptane	Heptanal	Heptanol	Ketone
6%CuPS(1:4)	27.71	0.02	0.01	0.02	5.37	8.80	13.49
10%CuPS(1:12)	28.15	0.01	0.01	0.01	4.91	21.85	1.37

It can be seen in **Table 4.3** that heptanol is significantly obtained more in CuPS(1:12) as compared to CuPS(1:4). This indicate the more metallic nature of copper species in CuPS(1:12) than CuPS(1:4). This could contribute to the lower SMSI and the dispersion.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 Effect of reduction temperature

The effect reduction temperature of CuPS was evaluated by using 20%CuPS(1:4) as a catalyst under similar condition but different reduction temperatures (250 °C, 300 °C, and 350 °C). The result is shown in Figure 4.11.

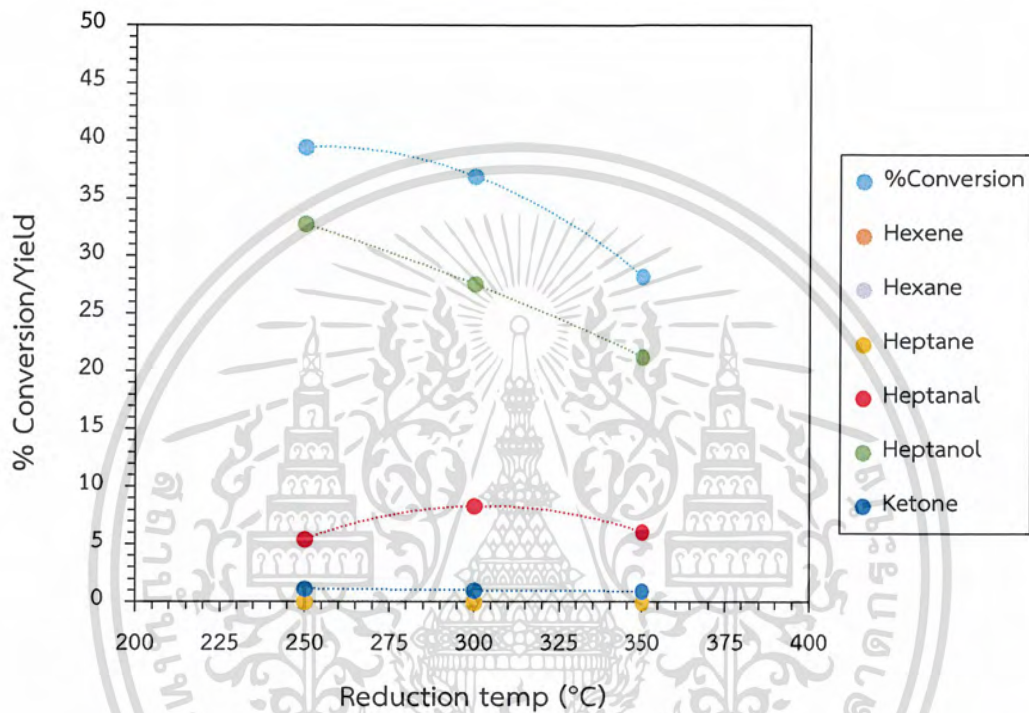


Figure 4.11 Temperature reduction of 20% CuPS (Condition: 20 wt% heptanoic acid in octane, contact time 86.4 g³/h/mol, basis on catalyst, reaction temperature 250 °C, activation temperature 400 °C and reduction temperature 250, 300, and 350 °C, 1 atm, and 180 mL/min of H₂. The activity is at 1 h on stream.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

According to **Figure 4.11**, the conversion of heptanoic acid decreases from 39.4%, 36.9%, 28.2% for the reduction temperature at 250°C, 300°C, and 350°C, respectively. Such decrease in conversion in the same catalyst represents the different copper species formed during the different reduction temperature. One could be think that this is due to the copper agglomeration at high temperature. This agglomeration could cause the decrease in metal dispersion. To validate this assumption, N₂O-TPR of the reduced 20%CuPS(1:4) was studied. The result is shown in **Figure 4.12**.

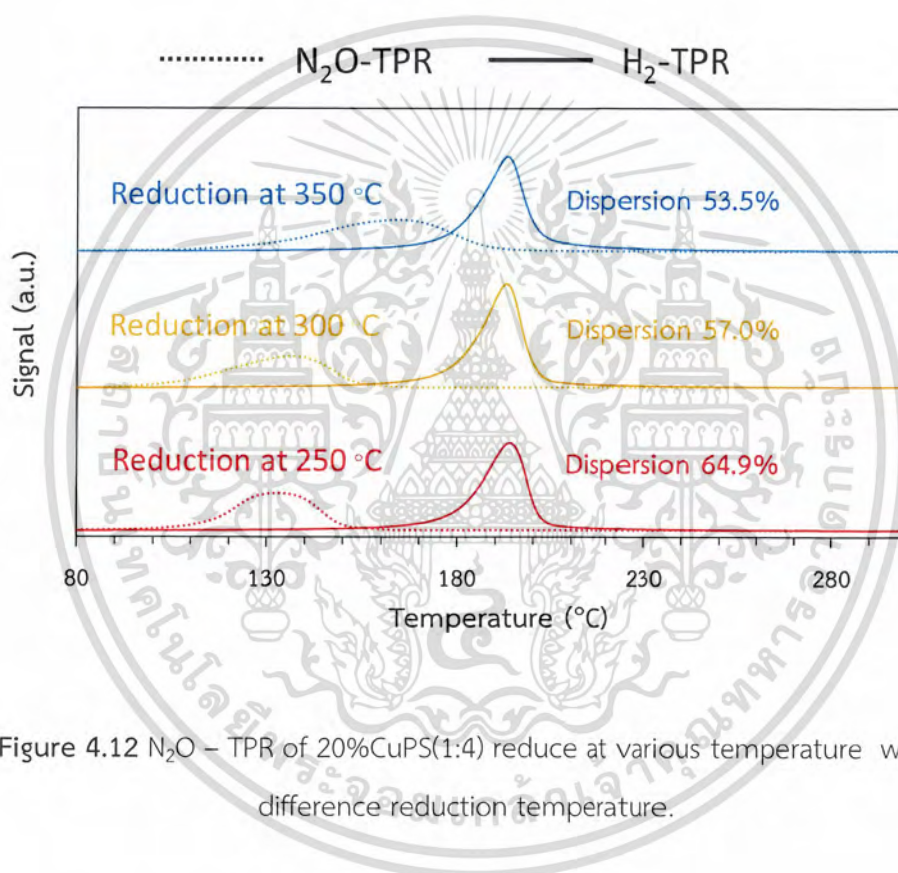


Figure 4.12 N₂O – TPR of 20%CuPS(1:4) reduce at various temperature with difference reduction temperature.

As can be seen in **Figure 4.12**, the dispersion of copper in 20%CuPS(1:4) increase from 53.54%, 57.01%, and 62.63% for the reduction temperature at 350 °C, 300 °C, and 250 °C, respectively. This clearly indicates the agglomeration of copper particle upon high reduction temperature.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Turning to consider their product distribution, all catalysts produce heptanol as a major product. However, once compared the conversion of catalysts reduced at 300 and 350 °C with the same conversion using those reduced at 250 °C, %yield of heptanol is increased indicating the higher activity in hydrogenation. This could attribute to the more metallic copper formed at the high reduction temperature. In supporting manner, the ketone product is decreased as the reduction temperature increase. This emphasizes the more metallic copper resulting is the lower Cu^{n+} upon the reduction. Accordingly, the hydrogenated products would be expected from the high reduction temperature.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 5

Conclusion and Suggestion

5.1 Conclusion

The conversion of fatty acid to renewable feedstock for biochemical is investigated using heptanoic acid as a model reaction over copper phyllosilicate (CuPS) and Cu/SiO₂ prepared by impregnation. All CuPS catalysts show high surface area

(182-475 m²/g) and small pore size increases upon the Cu loading due to the formation chysocolla structure as seen in XRD. The XRF results show copper loading as expected. H₂-TPR of CuPS catalysts show the reduction temperature at 180-190 °C. However, the H₂ consumption of CuPS is relatively lower than XRF indicating the strong metal support interaction. In supporting manner, Cu₂O and Cu⁰ were observed in XRD after reduction with the destruction of chysocolla structure. The copper metal (Cu⁰) dispersion was calculated from the N₂O-TPR. CuPS catalysts have higher dispersion than Cu/SiO₂ impregnation (50–70% for CuPS and 19% for Cu/SiO₂). The dispersion decreases upon the increase of copper content because the agglomeration at high Cu loading. In comparison between two syntheses of CuPS catalysts, the dispersion of CuPS(1:12) is lower than those of CuPS(1:4) due to the higher hydroxide amount in the synthesis method causing more aggregate of CuO.

The hydrogenation of heptanoic acid over 12%CuPS have higher activity than 12%Cu/SiO₂ with the similar product distribution. The conversion is increased in the order of 6%CuPS(1:4) < 8%CuPS(1:4) < 12%CuPS(1:4) < 20%CuPS(1:4) due to the higher amount of active site yielding heptanol as a major product. In similar manner, the increase of conversion is observed for CuPS(1:12); the conversion of CuPS increases when copper loading increases (16.72%, 30.58%, 36.03% for 6%, 10% and 30%CuPS, respectively). CuPS(1:4) shows higher activity than CuPS(1:12). This corresponds to the copper dispersion where 1:4 provides higher than 1:12.

Upon increase the contact time of 20%CuPS(1:4), haptanal is the primary product; while, heptanol is the secondary product. Futhermore, 7-tridecanone is also enhanced. The effect reduction temperature of CuPS was evaluated using 20%CuPS(1:4) reduced at 250 °C, 300 °C, and 350 °C. The conversion of heptanoic acid decreases as the reduction temperature increase. This is due to the

เอกสารนี้เป็นเอกสารตัวอย่างที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

agglomeration of copper particle at high reduction temperature as confirmed in N_2O -TPR. The dispersion of copper in 20%CuPS(1:4) increases from 53.54%, 57.01%, and 64.9% for the reduction temperature at 350 °C, 300 °C, and 250 °C, respectively. This clearly indicates the agglomeration of copper particle at high reduction temperature.

5.2 Suggestion

5.2.1 The copper particle should be further investigated by transmission electron microscope (TEM) to confirm the agglomeration and dispersion

5.2.2 The copper active site (Cu^+/Cu^0) on surface should be further investigated by X-Ray Photoemission spectroscopy (XPS) to evaluate the ratio of Cu^+ and Cu^0

5.2.3 The causing of deactivation should be further investigated by the catalyst regeneration

5.2.4 The catalyst stability should be further investigated by long time on steam (approximately 24 h.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Reference

- [1] Jeong-Geol Na, Bo Eun Yi, Ju Nam Kim, Kwang Bok Yi, Sung-Youl Park, Jong-Ho Park, Jong-Nam Kim, Chang Hyun Ko, 2010. "Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen" *Catalysis Today* 156, 44-48.
- [2] Jerome Le Notre, Elinor L. Scott, Maurice C. R. Franssen, Johan P. M. Sanders, 2010. "Selective preparation of terminal alkenes from aliphatic carboxylic acids by a palladium-catalysed decarbonylation-elimination reaction" *Tetrahedron Letters* 51, 3712-3715.
- [3] Shiwei Liu, Shuang Tan, Weixue Li, Jie Song, Hailong Yu, Yue Liu, Qiong Wu, Shitao Yu, Fusheng Liu, Zhanqian Song, 2010. "Hydrogenation of fatty acid methyl ester over Pd nanoparticles stabilized by thermoregulated ionic liquid" *Molecular Catalysis*, 106-111.
- [4] James Pritchard, Aysegul Ciftci, M.W.G.M. (Tiny) Verhoeven, Emiel J.M. Hensen, Evgeny A. Pidko, 2017. "Supported Pt-Re catalysts for the selective hydrogenation of methyl and ethyl esters to alcohols" *Catalysis Today* 10-18.
- [5] V.I. Komarewsky, David Miller, 1957. "Hydrogenation with metal oxide catalysts" *Advances in Catalysis Volume 9*, 707-715.
- [6] R. Pestman, R. M. Koster, J. A. Z. Pieterse, and V. Ponec, 1997. "Reactions of carboxylic acids on oxides" *Journal of catalysis* 168, 255-264.
- [7] Wei Di Jihong, Cheng Shuxun, Tian Jing, Li Jingyun, Chen Qi Sun, 2015. "Synthesis and characterization of supported copper phyllosilicate catalysts for acetic ester hydrogenation to ethanol" *Applied Catalysis A, General*, 5-24.
- [8] Xun Wang, Shanhui Zhu, Sen Wang, Jianguo Wang, Weibin Fan, Yongkang Lv, 2018. "Ni nanoparticles entrapped in nickel phyllosilicate for selective hydrogenation of Guaiacol to 2-Methoxycyclohexanol" *Applied Catalysis A: General*.
- [9] J. Ashok, Y. Kathiraser, M. L. Ang and S. Kawi, 2015. "Ni and/or Ni-Cu alloys supported over SiO₂ catalysts synthesized via phyllosilicate structures for steam reforming of biomass tar reaction" *The Royal Society of Chemistry*.
- [10] C.J.G. VAN DER GRIFT, P.A. ELBERSE, A. MULDER and J.W. GEUS, 1990. "Preparation of silica-supported copper catalysts by means of deposition-precipitation" *Applied Catalysis*, 59, 275-289.
- [11] Xiaohuan Dong, Xiangang Ma,a, Hengyong Xua and Qingjie Ge, 2013. "Comparative study of silica-supported copper catalysts prepared by different methods: Formation and transition of copper phyllosilicate" *The Royal Society of Chemistry*.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ดานการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] Shanhui Zhu, Xiaoqing Gao, Yulei Zhu, Weibin Fan, Jianguo Wang and Yongwang Li, 2014. "A highly efficient and robust Cu/SiO₂ catalyst prepared by the ammonia evaporation hydrothermal method for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol" The Royal Society of Chemistry.
- [13] Ploynisa Phichitsurathaworn, 2018. "Deoxygenation of heptanoic acid over cobalt supported silica catalysts" Faculty of science. King Mongkut's Institute Technology of Ladkrabang.
- [14] PubChem. "Heptanoic acid" [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Heptanoic-acid>.
- [15] Wikipedia. "Heptanoic acid" [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Heptanoic_acid
- [16] Ryo Watari and Yoshihito Kayaki, 2018. "Copper Catalysts Unleashing the Potential for Hydrogenation of Carbon–Oxygen Bonds" Asian Journal of Organic Chemistry.
- [17] Bailey, A. E., 1952. "Nickel Catalysts In Hydrogenation of Fats and Oils" Industrial & Engineering Chemistry, 44(5), 990–994.
- [18] Cervený, L., 1989. "Palladium catalysts in hydrogenation reactions" Chemical Engineering Communications, 83(1), 31–63.
- [19] G. c. Bond, B.S., Ph.D., A.R.I.C., 1957. "Platinum Metals as Hydrogenation Catalysts" Department of Chemistry, The University, Hull.
- [20] Pestman, R., Koster, R. M., Pieterse, J. A. Z., & Ponec, V., 1997. "Reactions of Carboxylic Acids on Oxides" Journal of Catalysis, 168(2), 255–264.
- [21] Hélio A. Duarte, Maicon P. Lourenço, Thomas Heine and Luciana Guimarães, 2012. "Clay Mineral Nanotubes: Stability, Structure and Properties" Stoichiometry and Materials Science.
- [22] Toupance, T., Kermarec, M., Lambert, J.-F., & Louis, C., 2002. "Conditions of Formation of Copper Phyllosilicates in Silica-Supported Copper Catalysts Prepared by Selective Adsorption" The Journal of Physical Chemistry B, 106(9), 2277–2286.
- [23] Irina Simakova, Olga Simakova, Paivi Maki-Arvela, Dmitry Yu. Murzin, 2010. "Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon" Catalysis Today 150, 28–31.
- [24] Song Song, Dong Wang, Lu Di, Chuanming Wang, Weili Dai, Guangjun Wu, Naijia Guan, Landong Li, 2018. "Robust cobalt oxide catalysts for controllable hydrogenation of carboxylic acids to alcohols" Chinese Journal of Catalysis 39, 250–257.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [25] R. Pestman, R. M. Koster, E. Boellaard, A. M. van der Kraan, V. Ponc, 1998. "Identification of the active sites in the selective hydrogenation of acetic acid to acetaldehyde on iron oxide catalysts" *Journal of catalysis* 174(2), 142–152.
- [26] Jiang, J.-W., Tu, C.-C., Chen, C.-H., & Lin, Y.-C., 2018. "Highly selective silica-supported copper catalysts derived from copper phyllosilicates in the hydrogenation of adipic acid to 1,6-hexanediol" *ChemCatChem*.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX A

ADSORPTION-DESORPTION ISOTHERM

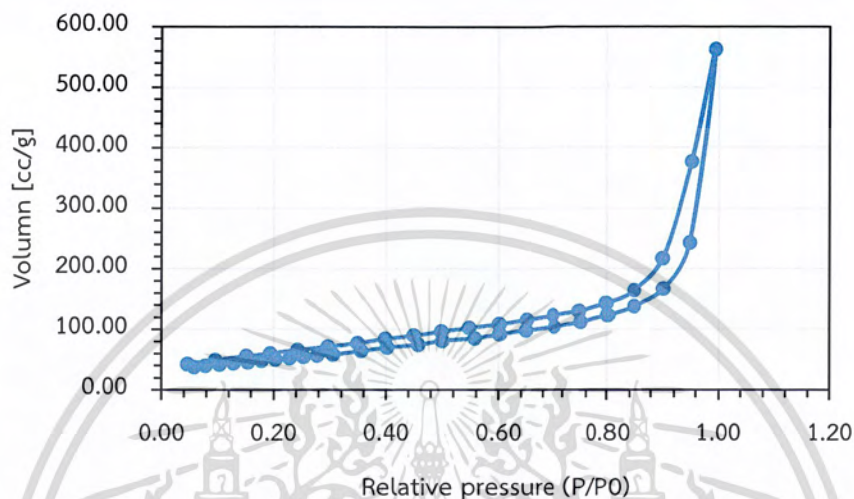


Figure A1 Adsorption-desorption isotherm of 6% CuPS (1:4)

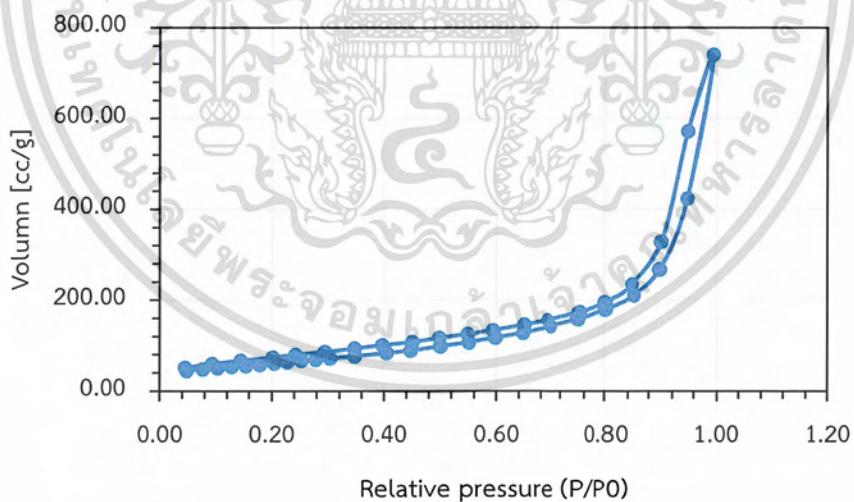


Figure A2 Adsorption-desorption isotherm of 8% CuPS (1:4)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

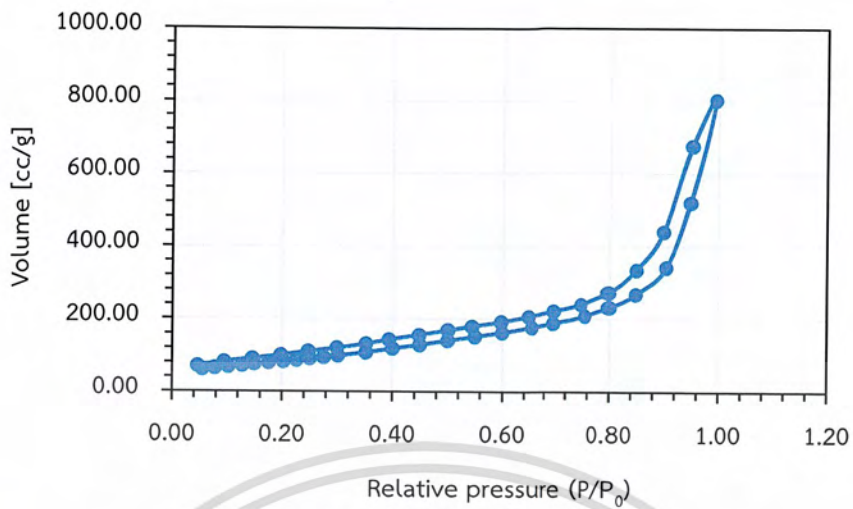


Figure A3 Adsorption-desorption isotherm of 12% CuPS (1:4)

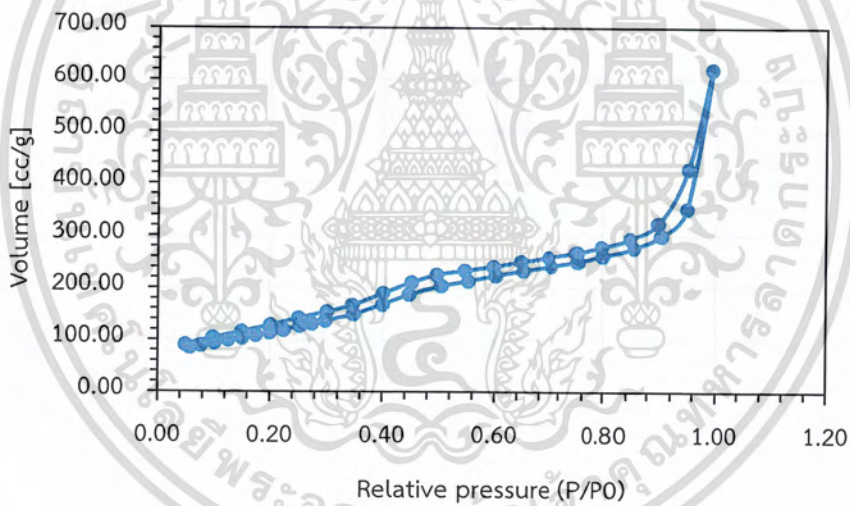


Figure A4 Adsorption-desorption isotherm of 20% CuPS (1:4)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

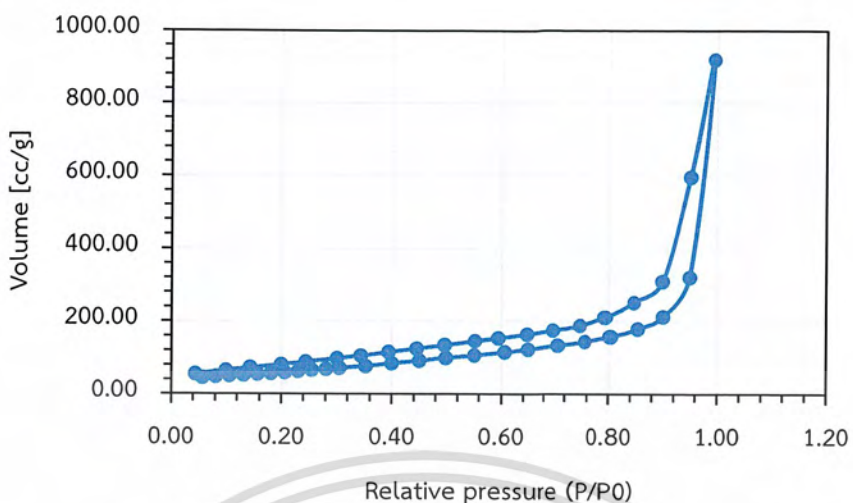


Figure A5 Adsorption-desorption isotherm of 6% CuPS (1:12)

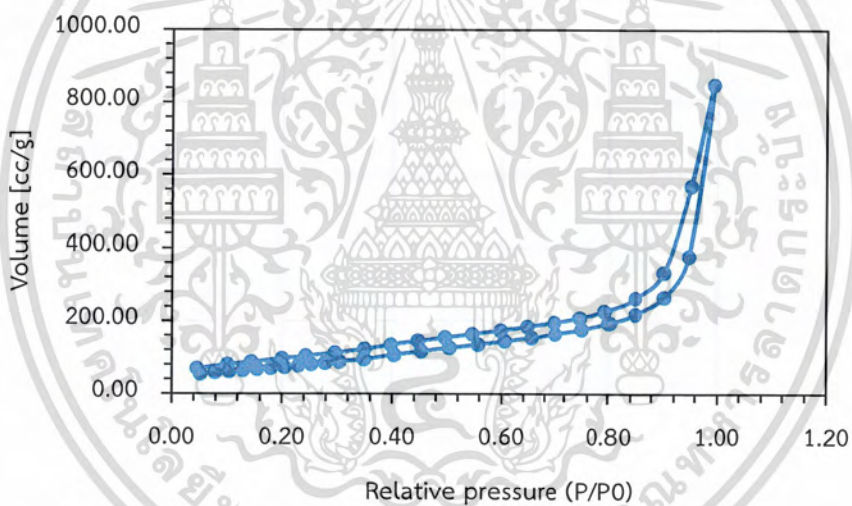


Figure A5 Adsorption-desorption isotherm of 10% CuPS (1:12)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

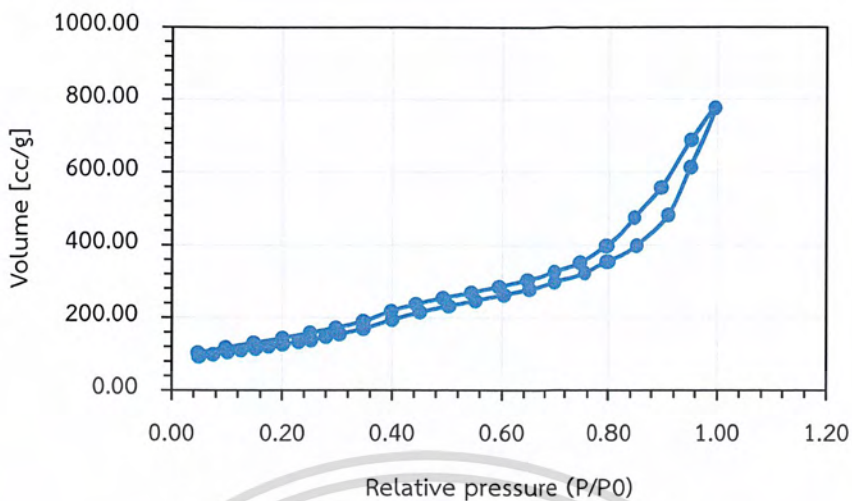


Figure A5 Adsorption-desorption isotherm of 30% CuPS (1:12)

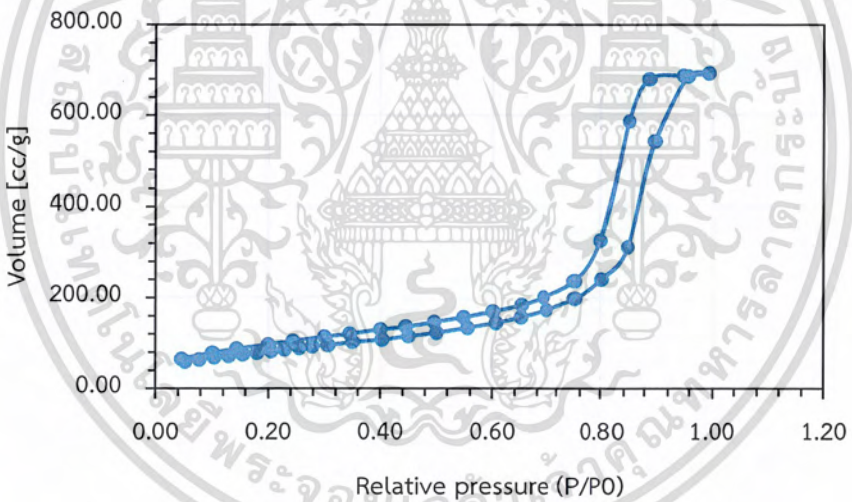


Figure A6 Adsorption-desorption isotherm of 12% Cu/SiO₂

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX B

TPR SIGNAL EVALUATION

Calculations of reducibility

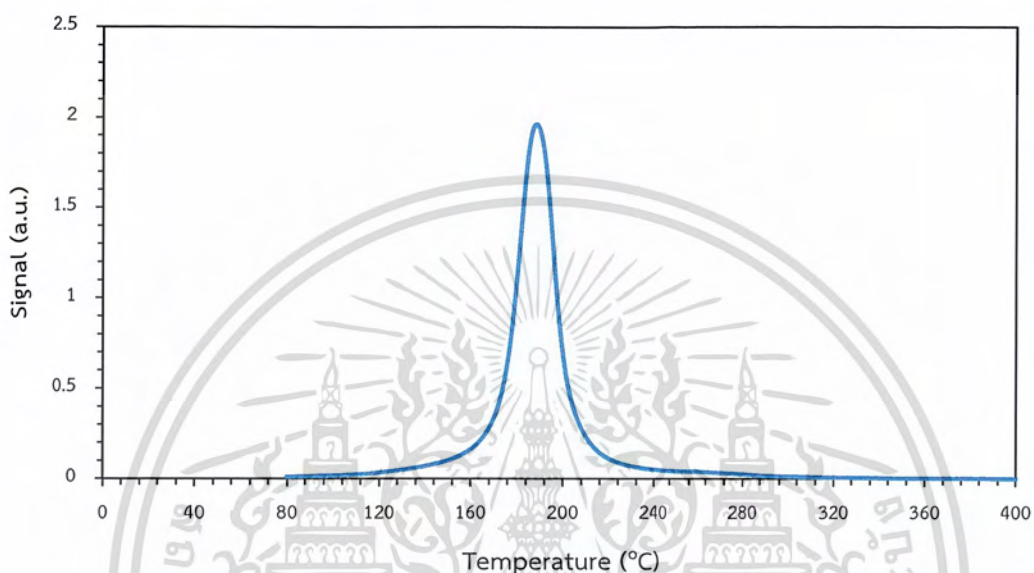


Figure B1. TPR profile of 6% CuPS molar ratio [Cu:NH₃ (1:12)]

From the figure B1, TPR results of 6% CuPS (1:12) weight 0.053 g catalyst gives the peak area of 4.7138 /g_{cat}. The number of mmol of H₂ consumption equals 0.9404 mmol/g_{cat} as well. So, the reducibility of 6% CuPS (1:12) is;

$$\begin{aligned} \text{Cu} &= 0.9404 \text{ mmol/g}_{\text{cat}} \times 63.546 \text{ g/mol} \\ &= 59.7587 \text{ mg/g}_{\text{cat}} \end{aligned}$$

$$= 0.0598 \text{ g/g}_{\text{cat}}$$

$$= 5.9759 \text{ \%wt.}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX C

GC-CONDITION

Conditions

The products from hydrogenation of heptanoic acid were identified by GC-MS (Gas Chromatography equipped with Mass Spectrometer detector). Then, quantitative analysis was carried out with GC-FID (Gas Chromatography equipped with Flame Ionization Detector). The analytical conditions of products from the hydrogenation of heptanoic acid is shown in Table C1.

Table C1 GC conditions for product analysis

Column	Carbowax, 20 m length, 0.32 mm internal diameter, 0.25 μm film thickness
Temperature program	31 °C for 5 min to 80 °C rate of 25 °C/min for 1.00 min to 200 °C rate of 25 °C/min for 7.24 min
Carrier gas	Nitrogen gas
Injector temperature	250°C (split ratio 70:1)
Detector temperature	FID (280°C)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX D

1. Contact time, W/F

$$W/F = \frac{\text{Weight of catalyst (g)}}{\text{Reactant feed rate } \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}}\right)}$$

In the reaction using 0.002635 mol/h of heptanoic acid, dodecane, and octane in feed and using 0.2289 grams of catalyst, the W/F is calculated as follow:

$$\begin{aligned} W/F &= \frac{0.2289 \text{ (g)}}{0.002635 \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}}\right)} \\ &= 86.86 \text{ g.h/mol} \end{aligned}$$

2. % Yield

The example of the peak area obtained from chromatogram of a mixture reactor outlet is shown in Table D1.

Table D1 The example of the peak area for reactor outlet.

Chemicals	Peak area	Corrected peak area	RF
Hexene	17.75	13.57	1.31
Hexane	20.08	13.49	1.49
Heptane	25.33	16.90	1.50
Heptanal	4324.65	4593.03	0.94
Heptanol	34039.30	28739.24	1.18
7-tridecanone	887.50	942.58	0.94
Heptanoic acid	54188.18	54188.18	1.00
Total	93502.79	88506.99	-

$$\text{Corrected peak area in each product} = \frac{\text{Peak area of sample}}{\text{RF}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Where RF is the response factor of the analyzed sample showing in Table D1.

For example;

$$\begin{aligned}\text{Corrected peak area of heptanal} &= \frac{4324.65}{0.94} \\ &= 4593.03\end{aligned}$$

Calculate the percent yield of each component in sample as follows:

$$\% \text{Yield in each product} = \frac{\text{Corrected peak area of sample} \times 100}{\text{Total corrected area}}$$

For example;

$$\begin{aligned}\% \text{Yield of heptanal} &= \frac{4593.03 \times 100}{88506.99} \\ &= 5.19\end{aligned}$$

The percent yield of each sample which is obtained from above calculation is shown in Table D2.

Table D2 % Yield derived by normalization method.

Chemicals	% Yield of sample
Hexene	0.015
Hexane	0.015
Heptane	0.019
Heptanal	5.189
Heptanol	32.476
7-tridecanone	1.065
Heptanoic acid	61.225
Total	100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. Conversion

%Conversion can be calculated from the following equation.

$$\%Conversion = \frac{\text{Total corrected area} - \text{corrected area heptanoic} \times 100}{\text{Total corrected area}}$$

$$\%Conversion = \frac{88506.99 - 54188.18 \times 100}{88506.99}$$

$$\%Conversion = 38.78$$

4. Selectivity

%Selectivity can be calculated from the following equation.

$$\%Selectivity = \frac{\%Yield \text{ in each product} \times 100}{\%Conversion}$$

For example;

$$\%Selectivity \text{ of heptanal} = \frac{5.19 \times 100}{38.78}$$

$$\%Selectivity \text{ of heptanal} = 13.38$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX E

REACTION DATA

Table E1 The heptanoic acid conversion and yield of products over 12%Cu/SiO₂

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	5.21	5.10	5.47	4.96	4.75	4.62	4.79	4.45	4.13
Yield (%)									
Hexene	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hexane	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Heptane	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptanal	3.37	2.98	2.48	2.19	2.12	2.09	2.31	2.00	1.78
Heptanol	0.32	1.72	2.56	2.37	2.27	2.18	2.19	2.14	1.98
Ketone	1.48	0.38	0.42	0.40	0.34	0.33	0.28	0.30	0.36

Reaction condition: W/F 86 g.h/mol, T_{reaction} 250°C, T_{activate} 400°C, $T_{\text{reduction}}$ 250°C, Flow H₂ 180 ml/min, atmospheric pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table E2 The heptanoic acid conversion and yield of products over 6%CuPS (1:4)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	20.37	27.71	24.98	26.75	25.80	26.84	25.14	24.74	25.68
Yield (%)									
Hexene	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
Hexane	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Heptane	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
Heptanal	5.46	5.37	4.79	5.83	5.44	6.33	5.19	4.26	4.85
Heptanol	4.34	8.80	10.82	13.54	12.60	15.40	12.49	13.66	15.14
Ketone	10.53	13.49	9.32	7.31	7.69	5.03	7.39	6.76	5.63

Reaction condition: W/F 86 g.h/mol, $T_{reaction}$ 250°C, $T_{activate}$ 400°C, $T_{reduction}$ 250°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

Table E3 The heptanoic acid conversion and yield of products over 8%CuPS (1:4)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	41.97	37.73	33.52	37.96	43.61	32.54	33.35	31.45	31.27
Yield (%)									
Hexene	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Hexane	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Heptane	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01
Heptanal	5.45	6.51	5.97	7.01	8.37	5.69	6.00	5.42	5.38
Heptanol	34.10	28.72	25.38	29.29	34.18	25.26	25.90	24.59	24.47
Ketone	2.36	2.44	2.12	1.61	0.99	1.53	1.42	1.41	1.40

Reaction condition: W/F 86 g.h/mol, $T_{reaction}$ 250°C, $T_{activate}$ 400°C, $T_{reduction}$ 250°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table E4 The heptanoic acid conversion and yield of products over 12%CuPS (1:4)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	48.49	34.65	35.52	37.28	34.25	33.38	31.83	31.25	33.67
Yield (%)									
Hexene	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Hexane	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
Heptane	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptanal	6.08	5.13	5.73	5.44	4.99	5.53	4.53	4.09	5.22
Heptanol	41.37	28.08	28.34	30.66	27.85	26.61	25.92	25.77	27.20
Ketone	0.95	1.40	1.42	1.16	1.39	1.22	1.36	1.37	1.22

Reaction condition: W/F 86 g.h/mol, T_{reaction} 250°C, T_{activate} 400°C, $T_{\text{reduction}}$ 250°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

Table E5 The heptanoic acid conversion and yield of products over 20%CuPS (1:12)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	63.35	60.02	52.10	52.88	49.93	47.89	49.27	47.28	45.51
Yield (%)									
Hexene	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Hexane	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptane	0.06	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptanal	9.56	7.80	5.95	6.15	6.21	6.84	7.54	7.36	5.89
Heptanol	51.20	50.29	42.68	43.60	40.63	38.08	39.04	37.22	37.26
Ketone	2.46	1.83	3.40	3.09	3.05	2.94	2.66	2.67	2.33

Reaction condition: W/F 151 g.h/mol, T_{reaction} 250°C, T_{activate} 400°C, $T_{\text{reduction}}$ 250°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table E6 The heptanoic acid conversion and yield of products over 20%CuPS (1:4)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	62.17	39.42	39.15	37.69	38.85	36.42	35.56	34.72	34.57
Yield (%)									
Hexene	0.30	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Hexane	0.16	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptane	0.17	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptanal	1.80	5.43	5.06	5.01	5.26	5.03	5.00	4.79	5.21
Heptanol	53.31	32.76	32.93	31.63	32.59	30.44	29.63	29.02	28.45
Ketone	6.43	1.14	1.13	1.01	0.98	0.91	0.91	0.89	0.88

Reaction condition: W/F 86 g.h/mol, T_{reaction} 250°C, T_{activate} 400°C, $T_{\text{reduction}}$ 250°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

Table E7 The heptanoic acid conversion and yield of products over 20%CuPS (1:4)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	
Conversion	32.93	22.92	21.67	21.33	22.24	19.75	20.45	20.72	
Yield (%)									
Hexene	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Hexane	0.01	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Heptane	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	
Heptanal	5.19	4.58	4.60	4.81	4.78	4.57	4.90	4.73	
Heptanol	24.35	16.78	15.80	15.39	16.41	14.30	14.69	15.26	
Ketone	3.35	1.55	1.26	1.12	1.03	0.88	0.85	0.72	

Reaction condition: W/F 55 g.h/mol, T_{reaction} 250°C, T_{activate} 400°C, $T_{\text{reduction}}$ 250°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table E8 The heptanoic acid conversion and yield of products over 6%CuPS (1:12)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	13.43	13.09	12.99	11.95	12.32	11.53	12.07	10.47	11.90
Yield (%)									
Hexene	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hexane	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Heptane	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptanal	6.53	5.03	4.91	4.22	4.65	4.09	4.73	3.66	4.70
Heptanol	6.58	7.74	7.77	7.43	7.36	7.14	7.01	6.52	6.86
Ketone	0.26	0.31	0.30	0.29	0.29	0.28	0.32	0.28	0.32

Reaction condition: W/F 30 g.h/mol, T_{reaction} 250°C, T_{activate} 400°C, $T_{\text{reduction}}$ 250°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

Table E9 The heptanoic acid conversion and yield of products over 10%CuPS (1:12)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	14.90	14.28	15.67	19.49	15.42	11.41	8.46	14.24	11.68
Yield (%)									
Hexene	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Hexane	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Heptane	0.04	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01
Heptanal	5.30	5.44	5.57	6.31	5.37	3.54	2.30	4.82	3.74
Heptanol	9.10	8.27	9.76	12.76	9.61	7.38	5.65	8.92	7.46
Ketone	0.42	0.54	0.32	0.40	0.41	0.47	0.50	0.48	0.46

Reaction condition: W/F 86 g.h/mol, T_{reaction} 250°C, T_{activate} 400°C, $T_{\text{reduction}}$ 250°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table E10 The heptanoic acid conversion and yield of products over 30%CuPS (1:12)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	32.18	29.57	36.03	36.38	34.50	34.09	35.91	35.16	33.85
Yield (%)									
Hexene	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Hexane	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptane	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptanal	7.36	3.08	5.24	6.23	4.68	5.04	6.30	4.95	5.31
Heptanol	24.14	23.80	29.14	28.42	28.05	27.11	27.86	28.46	26.83
Ketone	0.62	2.68	1.63	1.70	1.76	19.2	1.73	1.72	1.70

Reaction condition: W/F 86 g.h/mol, T_{reaction} 250°C, T_{activate} 400°C, $T_{\text{reduction}}$ 250°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

Table E11 The heptanoic acid conversion and yield of products over 20%CuPS (1:4)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	35.54	36.89	46.56	34.58	34.41	33.64	34.00	35.00	33.61
Yield (%)									
Hexene	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Hexane	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptane	0.05	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptanal	7.82	8.31	8.65	6.82	7.80	7.71	6.24	6.93	6.66
Heptanol	25.91	27.53	37.04	26.65	25.45	24.82	26.61	27.07	25.93
Ketone	1.70	0.99	0.80	1.08	1.13	1.08	1.13	0.98	1.00

Reaction condition: W/F 86 g.h/mol, T_{reaction} 250°C, T_{activate} 400°C, $T_{\text{reduction}}$ 300°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table E12 The heptanoic acid conversion and yield of products over 20%CuPS (1:4)

	Time on steam (min)								
	20	60	100	140	180	220	260	300	340
Conversion	33.83	30.55	30.36	29.99	29.62	28.83	27.93	25.88	28.09
Yield (%)									
Hexene	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Hexane	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptane	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptanal	4.86	5.17	5.06	4.66	4.41	4.69	4.90	5.30	4.76
Heptanol	28.01	24.50	24.44	24.49	24.36	23.26	22.17	19.78	22.56
Ketone	0.92	0.85	0.84	0.82	0.83	0.86	0.85	0.78	0.75

Reaction condition: W/F 86 g.h/mol, $T_{\text{reacción}}$ 250°C, T_{activate} 400°C, $T_{\text{reduction}}$ 350°C, Flow H_2 180 ml/min, atmospheric pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้