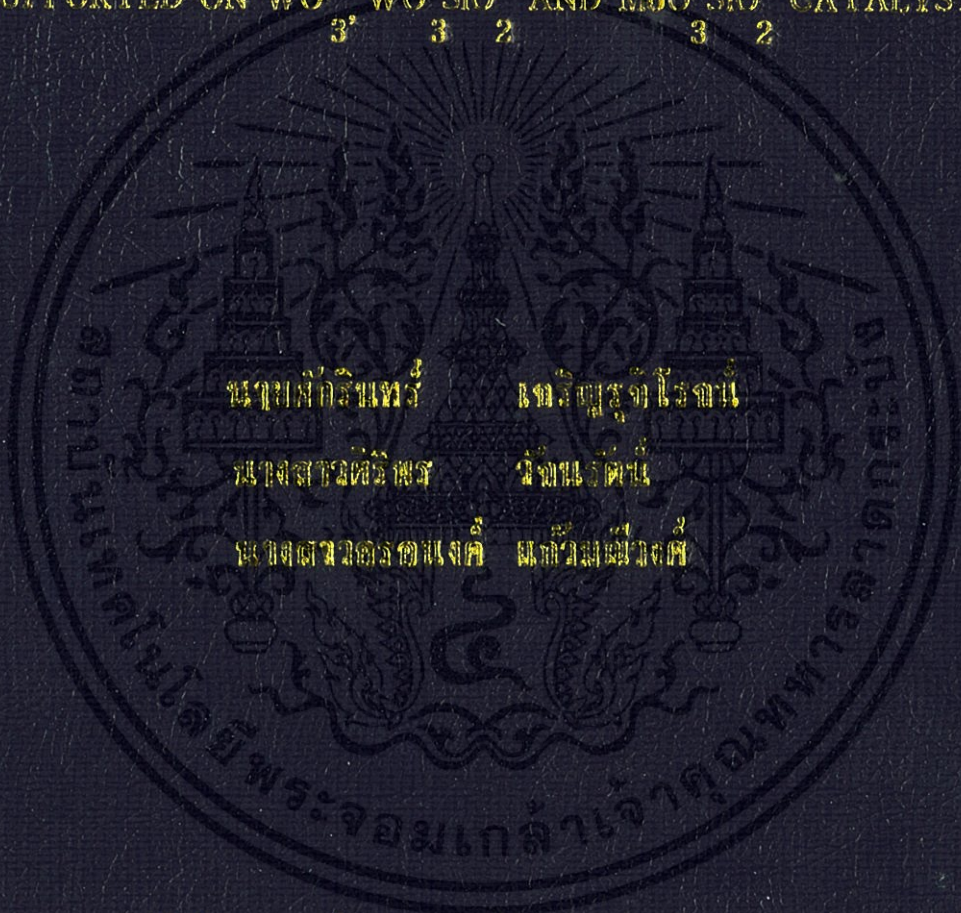


ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันของ ทรานส์-2-เฮกซีน-1-แอล  
 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยามetallic iron บนตัวรองรับที่ประกอบด้วยซิลิกา,  
 ที่งาเตนและซิลิกอนไดออกไซด์ และโมลิบดีนัมบนซิลิกา

HYDROGENATION OF TRANS-2-HEXEN-1-AL OVER Fe  
 SUPPORTED ON WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> AND MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> CATALYSTS



นายศักดิ์รินทร์ เจริญสุภา ไรจัน  
 นางสาวหิรัญพร วิจิตรเวทย์  
 นางสาวฉวีพร ตันเจตน์ ศักดิ์วิมลฉวีวงศ์

โครงการนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศาสตราจารย์ ดร. ศักดิ์วิมลฉวีวงศ์  
 คณะวิทยาศาสตร์

ฉบับนี้เสนอให้พิมพ์โดยพระสหายเกตุบัณฑิตยสภา  
 ปีที่ ๑๕๖๖

ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ ทรานซ์-2-เฮกซีน-1-แอล  
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนตัวรองรับทั้งสแตนออกไซด์,  
ทั้งสแตนออกไซด์ซิลิกา และโมลิบดินัมออกไซด์ซิลิกา  
HYDROGENATION OF TRANS-2-HEXEN-1-AL OVER Pt  
SUPPORTED ON WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> AND MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> CATALYSTS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานในห้องเรียนเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกที่สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังครั้งที่มีการนำไปใช้

ปีการศึกษา 2556

**HYDROGENATION OF TRANS-2-HEXEN-1-AL OVER Pt  
SUPPORTED ON WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> AND MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> CATALYSTS**



**Mr. Sakkarin Jareanrujirod**  
**Miss Siripron Watchanarat**  
**Miss Onanong Kaewmanee Wong**

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE  
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY**

**FACULTY OF SCIENCE**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**ACADEMIC YEAR 2013**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2013**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า




**FACULTY OF SCIENCE**

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

<b>Project Title</b>	Hydrogenation of trans-2-hexen-1-al over Pt supported on WO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> and MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> catalysts		
<b>Student</b>	Mr. Sakkarin	Jareanrujirod	ID.53050359
	Miss Siripron	Watchanarat	ID.53050363
	Miss Onanong	Kaewmanee Wong	ID.53050392
<b>Degree</b>	Bachelor of Science		
<b>Program</b>	Industrial Chemistry		
<b>Year</b>	2013		
<b>Project Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi		
<b>Project co-advisor</b>	Dr. Natthida Numwong		

Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, has approved this special project submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Bachelor of Science in academic year 2013.

Committees	Signatures
Asst. Prof. Dr. Montree Thongkam	
Dr. Amnat Permsubscul	
Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi	
Dr. Natthida Numwong	Natthida N.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลง COPYRIGHT 2013 จึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

<b>Project Title</b>	Hydrogenation of trans-2-hexen-1-al over Pt supported on WO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> and MoO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> catalysts		
<b>Student</b>	Mr. Sakkarin	Jareanrujirod	ID.53050359
	Miss Siripron	Watchanarat	ID.53050363
	Miss Onanong	Kaewmanee Wong	ID.53050392
<b>Degree</b>	Bachelor of Science		
<b>Program</b>	Industry Chemistry		
<b>Project Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi		
<b>Project co-advisor</b>	Dr. Natthida Numwong		

### Abstract

Gas phase hydrogenation of trans-2-hexen-1-al over Pt supported WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> was investigated at ambient H<sub>2</sub> pressure. The supports (WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>) were prepared by sol-gel techniques. The XRD pattern of Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> showed only amorphous phase but XRD of Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> showed crystalline structure of MoO<sub>3</sub> in orthorhombic phase. The surface area of Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> (363 m<sup>2</sup>/g) was higher than that of Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> (158 m<sup>2</sup>/g). Reduction of Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> was relatively difficult as compared to that of Pt/WO<sub>3</sub> and Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>. For all catalysts, trans-2-hexen-1-al could be mainly hydrogenated to hexanal and small amount of trans-2-hexen-1-ol. Over Pt/WO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalysts, hexanol is produced from hydrogenation of trans-2-hexen-1-ol. While over Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst, it was produced by hexanal hydrogenation. The enhance H<sub>2</sub> spill over was observed when the Pt/WO<sub>3</sub> was reduced at > 600°C, while tungsten hydride was generated by reduction of Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> at 400°C. The metallic molybdenum site was generated from the reduced Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> at > 500°C. These reduced species showed higher hydrogenation activity of trans-2-hexen-1-al.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ACKNOWLEDGEMENTS

For the special project completion, the author would like to appreciate my advisors, Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi and Dr. Natthida Numwong for knowledge in catalysis, skill coaching, suggestion of the results, experimental instrument and fund. They are also grateful to examination committees including, Asst. Prof. Dr. Montree Thongkam and Dr. Amnat Permsubscul for judgment and valuable comments.

The work place and public utility are supported from the Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for the equipments, chemicals and facilities.

Unforgettable, we would like to extend my thanks to Mr. Boonyawat Wuttitham, Mr. Thanasak Solos and Mr. Ayut Witsuthammakul for their helps and advices in doing the data analysis, support and encouragement.

Finally, we deeply appreciate and thank our parents and family for their love, supports and encouragements.

Mr. Sakkarin	Jareanrujirod	ID.53050359
Miss Siripron	Watchanarat	ID.53050363
Miss Onanong	Kaewmaneewong	ID.53050392

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# CONTENTS

	Page
English abstract.....	I
Acknowledgement.....	II
Contents.....	III
List of tables.....	VI
List of figures.....	VIII

## CHAPTER 1 INTRODUCTION

1.1 Rational .....	1
1.2 Objectives .....	1
1.3 Scope of study .....	2
1.3.1 Synthesis and modification .....	2
1.3.2 Characterization of the catalysts.....	2
1.3.3 Catalysts testing of the catalysts .....	2
1.4 Analysis and quantification .....	2
1.5 Outputs of the special project .....	2

## CHAPTER 2 THEORY AND LITERATURE REVIEWS

2.1 Reactant information .....	3
2.1.1 $\alpha,\beta$ -Unsaturated aldehyde compound .....	3
2.1.2 Trans-2-Hexen-1-al .....	3
2.2 Hydrogenation .....	4
2.3 Catalyst .....	5
2.3.1 Platinum for hydrogenation .....	6
2.3.2 Supported platinum metal catalysts .....	7
2.4 Oxygen vacancy .....	7
2.4.1 Tungsten oxide .....	8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## CONTENTS (continue)

	Page
2.4.2 Molybdenum oxides .....	9
2.5 Sol-Gel Synthesis .....	10
2.6 Product information .....	13
2.6.1 Trans-2-hexen-1-ol .....	13
2.6.2 Hexanal .....	14
2.6.3 Hexanol .....	15
2.7 Literature review .....	16
 <b>CHAPTER 3 EXPERIMENTAL DETAILS</b>	
3.1 Gases and Chemicals .....	19
3.2 Apparatus and Instruments .....	19
3.3 Experimental .....	20
3.3.1 Synthesis of Molybdenum Oxide Silica Oxide(50%wt./wt.) and Tungsten oxide Silica Oxide(50%wt./wt.) support.....	20
3.3.2 Synthesis of Tungsten oxide support.....	21
3.3.3 Preparation of 0.5wt.% Pt Supported on $WO_3$ , $WO_3SiO_2$ and $MoO_2SiO_2$ .....	21
3.4 Characterization of Catalysts .....	21
3.4.1 X-ray fluorescence.....	21
3.4.2 X-Ray Powder Diffraction .....	22
3.4.3 Surface Area Analysis .....	22
3.4.4 Temperature Programmed Reduction .....	22
3.5 Catalytic testing .....	23
3.6 Product Analysis .....	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## CONTENTS (continue)

	Page
<b>CHAPTER 4 RESULT AND DISCUSSION</b>	
4.1 Characterization of 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> , 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> and 0.5 wt.% Pt/MoO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> Catalysts.....	27
4.1.1 Elemental Analysis and Gas Adsorption Characteristics.....	27
4.1.2 Structure and Morphology of 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> and 0.5 wt.% Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> catalysts.....	28
4.1.3 Temperature Program Reduction Characteristics.....	29
4.2 Study hydrogenation of trans-2-hexen-1-al.....	30
<b>CHAPTER 5 CONCLUSION AND SUGGESTION</b>	
5.1 Conclusion .....	40
5.2 Suggestion for future studies .....	40
<b>References</b> .....	41
<b>APPENDIXES</b>	
Appendix A : Characterization of catalysts .....	45
Appendix B : Calculation .....	52
Appendix C : Gas chromatogram .....	55
Appendix D : Reaction data .....	57

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Properties of tran-2-hexen-1-al .....	4
2.2 hydrogenation catalysts.....	6
2.3 Properties of Trans-2-hexen-1-ol.....	14
2.4 Properties of hexanal.....	14
2.5 Properties of hexanol.....	15
3.1 The composition of chemical reagents used for preparing 5 g. MoO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> and WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	20
3.2 Description of the reactor set up and the reaction conditions.....	24
3.3 GC BUCK SCIENTIFIC:MODEL 910 conditions.....	26
4.1. Elemental analysis and Gas adsorption characteristics.....	27
<b>APPENDIXES</b>	
B1 The summation of the peak area for products.....	52
B2 % Yield of product derived by normalization method.....	53
C1 The GC condition for quantitative analysis.....	55
C2 Chromatogram of standard products.....	56
D1 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time = 252 g.h.mol <sup>-1</sup> .....	57
D2 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time = 385 g.h.mol <sup>-1</sup> .....	58
D3 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time = 500 g.h.mol <sup>-1</sup> .....	59
D4 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time = 719 g.h.mol <sup>-1</sup> .....	60
D5 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation at Temperature reduction 400 °C...	61
D6 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation at Temperature reduction 700 °C...	62
D7 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation Pt support WO <sub>3</sub> .....	63

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## LIST OF TABLES (continue)

Table	Page
D8 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation Pt support $\text{WO}_3\text{SiO}_2$ .....	64
D9 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation Pt support $\text{WO}_3\text{SiO}_2$ .....	65
D10 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation Pt support $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$ .....	66
D11 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation of Temperature reduction 300°C...	67
D12 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation of Temperature reduction 400°C...	68
D13 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation of Temperature reduction 500°C...	69
D14 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation of Temperature reduction 600°C...	70
D15 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation of contact time = 100 g.h.mol <sup>-1</sup> ....	71
D16 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation of contact time = 250 g.h.mol <sup>-1</sup> ....	72
D17 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation of contact time = 300 g.h.mol <sup>-1</sup> .....	73
D18 The yield of Trans-2-hexen-1-al hydrogenation of contact time = 500 g.h.mol <sup>-1</sup> .....	74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Molecular of $\alpha,\beta$ -Unsaturated aldehyde.....	3
2.2 Molecular of tran-2-hexen-1-al.....	3
2.3 Hydrogenation of saturated aldehydes.....	4
2.4 Partway of tran-2-hexen-1-al.....	5
2.5 Sketch of vacancies at different surface oxygen site.....	10
2.6 The sol- gel process.....	11
2.7 Molecules of silicon-oxygen bridges.....	12
2.8 Molecular structure of Trans-2-hexen-1-ol.....	13
2.9 Molecular structure of hexanal.....	14
2.10 Molecular structure of hexanol.....	15
3.1 The schematic diagram of the catalytic testing rig.....	25
4.1 XRD patterns of 0.5wt.%Pt/WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> and 0.5wt.%Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	28
4.2 Temperature program reduction of 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> , 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> and 0.5 wt.% Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	29
4.3 Conversion and yield of trans-2-hexen-1-al over 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> catalyst.....	30
4.4 The reaction pathways for the conversion of trans-2-hexen-1-al over 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> catalyst.....	31
4.5 Conversion and yield of trans-2-hexen-1-al over 0.5wt.%Pt/WO <sub>3</sub> reduction at 400°C and 700°C.....	32
4.6 Conversion and yield of trans-2-hexen-1-al over 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> and 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	34
4.7 Conversion and yield of trans-2-hexen-1-al over 0.5wt.%Pt/WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> and 0.5wt.%Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	35
4.8 Conversion and yield of trans-2-hexen-1-al over 0.5 wt.% Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> function of reduction temperature.....	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## LIST OF FIGURES (continue)

Figure	Page
4.9 Conversion and yield of trans-2-hexen-1-al over 0.5 wt.% Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> function of contact time.....	37
4.10 The reaction pathways for the conversion of trans-2-hexen-1-al over 0.5 wt.% Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> catalyst.....	38
4.11 Effect of reduction temperature on catalytic stability over 0.5 wt.% Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> catalyst.....	39
A1 X-ray diffraction pattern of 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> .....	45
A2 X-ray diffraction pattern of 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	46
A3 X-ray diffraction pattern of 0.5 wt.% Pt/MO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	46
A4 Temperature program reduction of 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> .....	47
A5 Temperature program reduction of 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	47
A6 Temperature program reduction of 0.5 wt.% Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	48
A7 Gas Adsorption of 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> .....	49
A8 Gas Adsorption of 0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	50
A9 Gas Adsorption of 0.5 wt.% Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> .....	51
C1 The GC chromatogram of hydrogenation of trans-2-hexen-1-al.....	56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# CHAPTER 1

## INTRODUCTION

### 1.1 Rational

The unsaturated alcohol is highly valuable intermediate for the pharmaceutical, agrochemical, and fragrance production. For example, the unsaturated alcohol is used as reactant for diol via hydroformylation using Rh as the catalyst and for polyolvia oxidation using  $H_2O_2$  as the catalyst.

Unsaturated alcohol can be prepared from selective hydrogenation at the carbonyl group of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde. However, the saturation of the carbon-carbon double bond is usually preferred and easier as compared to the carbonyl group. This is because thermodynamically saturated aldehyde is more stable than unsaturated alcohol [1]. Therefore, the hydrogenation products are typically saturated aldehyde and saturated alcohol. In order to increase an interaction between carbonyl group and the catalyst. The support with electron deficiency is chosen. This is because the electron deficient supports possess oxygen vacancies when reduced with hydrogen. The oxygen vacancies then allow strong adsorption at lone pair electron of carbonyl group, leading to selective hydrogenation at carbonyl group instead of hydrogenation at carbon-carbon double bond [2]. In this project, 0.5 wt.% Pt/ $WO_3$ , 0.5 wt.% Pt/ $WO_3SiO_2$  and 0.5 wt.% Pt/ $MoO_3SiO_2$  were investigated for the hydrogenation of trans-2-hexen-1-al. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation and sol-gel techniques in order to obtain high dispersion of active site. The role of support, effect of reduction temperature, and contact time were investigated.

### 1.2. Objectives

The specific objectives of this project are as follows:

- 1.1 To understand the role of catalyst in hydrogenation reaction.
- 1.2 To understand the effect of reducible support ( $WO_3$ ,  $WO_3-SiO_2$  and  $MoO_3-SiO_2$ ).
- 1.3 To understand the condition of catalyst in hydrogenation of trans-2-haxen-1-al.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3. Scopes of the study

The scopes of this project are as follows:

#### 1.3.1 Synthesis and modification

1. Synthesis of metal oxide support catalysts ( $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ ) with 50 wt.% mixture of  $\text{MoO}_3$  and  $\text{WO}_3$  by sol-gel method.
2. Preparation of 0.5 wt.% platinum on support metal oxide catalyst (0.5 wt.%  $\text{Pt/WO}_3$ , 0.5 wt.%  $\text{Pt/MoO}_3\text{SiO}_2$  and 0.5 wt.%  $\text{Pt/WO}_3\text{SiO}_2$ ) by incipient wetness impregnation method.

#### 1.3.2 Characterization of the catalysts

1. Investigate the physical properties of the catalyst using conventional techniques such as X-ray Powder Diffraction (XRD) and gas adsorption analysis (Autosorb-1C).
2. Investigate active site of the metal catalysts by Temperature Program Reduction (TPR).

#### 1.3.3 Catalysts testing of the catalysts

1. Investigate the catalytic activity with the conversion of trans-2-haxen-1-al in continuous fixed bed down flow reactor.
2. Study the effect of metal oxide supported Pt catalysts (0.5 wt.%  $\text{Pt/WO}_3$ , 0.5 wt.%  $\text{Pt/MoO}_3\text{SiO}_2$  and 0.5wt.% $\text{Pt/WO}_3\text{SiO}_2$ ) on the activity and yields of product in hydrogenation of trans-2-haxen-1-al.

### 1.4 Analysis and quantification

Identify and determine the amount of each product after the reaction by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID)

### 1.5 Outputs of the special project

This project would provide a guide for the hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde reaction in a continuous fixed bed under atmospheric pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## CHAPTER 2

## THEORY AND LITERATURE REVIEWS

## 2.1 Reactant information

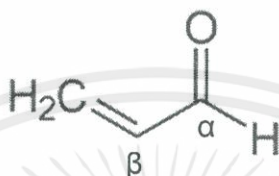
2.1.1  $\alpha,\beta$ -Unsaturated aldehyde

Figure 2.1 Molecular structure of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde

An  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds are an important aldehyde compounds. In these compounds, the carbonyl group is conjugated with an alkene, which provides their special properties. Unlike the case for simple aldehyde,  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde compounds are often attacked by nucleophiles at the  $\beta$ -carbon. This pattern of reactivity is called vinylogous. Examples of unsaturated aldehyde are acrolein (propenal), mesityl oxide and maleic acid. Unsaturated aldehyde can be prepared in the laboratory in an aldol reaction [3].

## 2.1.2 Trans-2-Hexen-1-al



Figure 2.2 Molecular structure of trans-2-hexen-1-al.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

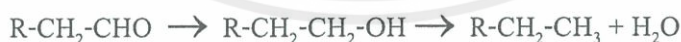
**Table 2.1** Properties of tran-2-hexen-1-al [3].

Properties	
Molecular Formula	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O
Formula Weight	98.14
Boiling Point	146 - 149° C
Flash Point	37.8° C
Density	0.846 g/mL at 25 °C
Vapor density	3.4 in air
Vapor pressure	10 mmHg at 20 °C
Solubility	Insoluble in water, soluble in alcohol

## 2.2 Hydrogenation

Hydrogenation of carbonyl groups occurs readily over most catalysts. However, care must be exercised in preventing hydrogenolysis of the resulting hydroxyl group.

Aldehydes are hydrogenated to the corresponding alcohols over platinum metal catalysts (**Figure 2.3**) with little danger of over hydrogenation under ordinary conditions. Pt has been the most used catalyst, but from limited data it appears that Ru may frequently be a more active catalyst. Pd usually is a poor catalyst and can be used in those case in which hydrogenation of another functional group is desired, leaving the aldehyde group unhydrogenated. However, if enough steric congestion occurs around the other functional group, for example, a highly substituted carbon-carbon double bond, the aldehyde group will be hydrogenated preferentially. Under elevated temperatures decarbonylation may occur [4].



**Figure 2.3** Hydrogenation of saturated aldehydes.

Hydrogenation of unsaturated aldehydes to saturated aldehydes is readily achieved over most metal catalysts under mild conditions in various solvents, in the liquid or the vapor phase. However, the selective conversion of unsaturated carbonyl compounds into unsaturated alcohols is much more difficult to achieve by heterogeneous catalysis.

The  $\alpha,\beta$ -unsaturated alcohols form an important class in the fine chemicals industries; thus the selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds to their corresponding alcohols has considerable industrial relevance. Due to the importance of unsaturated alcohols as intermediates in the preparation of various fine chemicals, several attempts have been made to develop a suitable catalytic system. Most catalysts first reduce the alkene double bond and then the carbonyl group, leading to poor selectivity and the formation of the saturated alcohols [5].

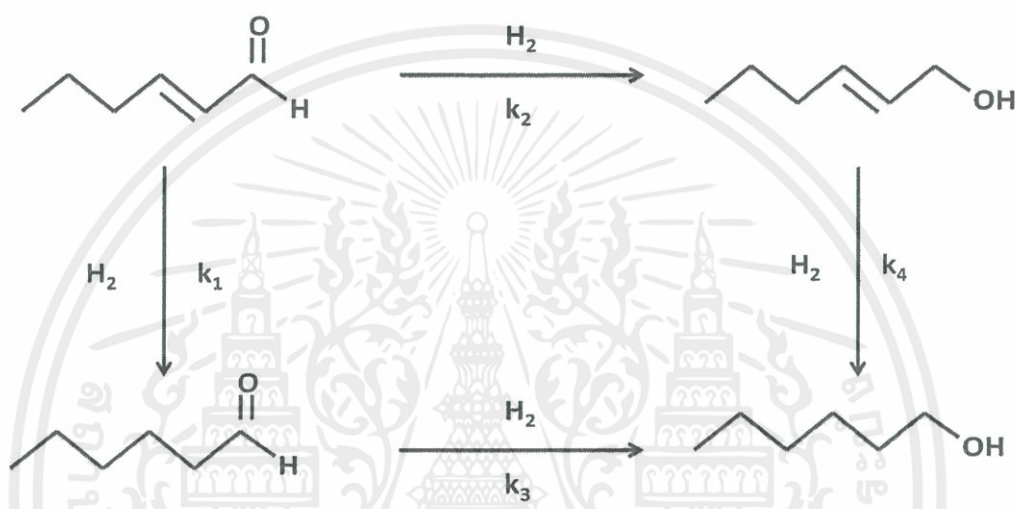


Figure 2.4 Pathways of trans-2-hexen-1-al hydrogenation.

### 2.3 Catalyst

A hydrogenation catalyst should have sufficient active surface area, adsorb hydrogen and the reducible functional group in reactive forms, spatially orient adsorbed reactants for forming the desired product, be sufficiently stable, contain minimum poisons itself, unless incorporated intentionally for controlling selectivity, and allow easy desorption of the product from the catalyst surface. Hydrogenation catalysts vary widely in activity and selectivity. Functionality depends on crystal structure, electronic configuration and surface atomic orbital occupancy.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.1 Platinum for hydrogenation

The six elements in the platinum metals group (**Table 2.2**) are all hydrogenation catalysts. Palladium and platinum catalysts have been widely used for decades. Rhodium and ruthenium also make excellent hydrogenation catalysts, but their merits are not yet so widely appreciated. Iridium and osmium have found still less use. Osmium hydrogenation catalysts do not appear to have exceptional merit; whether this is due to some intrinsic property of osmium or to inadequate procedures in the catalyst preparation is not yet known. Iridium, on the other hand, makes a fair catalyst and its lack of use stems partly from neglect and partly from the fact that some platinum metal has usually proved more suitable whenever a comparison was made.

**Table 2.2** Hydrogenation catalysts

Element	Symbol	Atomic number	Atomic weight
Ruthenium	Ru	44	101.07
Rhodium	Rh	45	102.905
Palladium	Pd	46	106.4
Osmium	Os	76	190.2
Iridium	Ir	77	192.2
Platinum	Pt	78	195.09

The platinum metals make exceptionally active hydrogenation catalysts, and most functional groups can be reduced under mild conditions over one or another of these catalysts. Many industrial hydrogenation processes are carried out at elevated pressure and/or temperature, however, to make more efficient use of the metal and hydrogenation equipment. The most effective metal varies with each substrate, but enough data have accumulated to permit a satisfactory selection of catalyst and conditions for successful reduction of most substrates without undue difficulty.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.2 Supported platinum metal catalysts

Supported platinum metal catalysts have a number of advantages over unsupported catalysts. The support permits greater efficiency in use of the metal by increasing the active metal surface and by facilitating metal recovery. Also, supported catalysts have a greater resistance to poisoning. Perhaps the greatest value of a support is that it provides a further control over selectivity.

Platinum metal have been supported on a variety of materials, including such diverse substances as carbon, alumina, silica, alkaline earth carbonates and sulfates, zinc, asbestos, and silk. The list could be extended greatly. One gathers that almost any material of suitable form and stability can be used as a catalysts support. The relationship between performance and support is extremely complex for, among other things, performance is related to the particular sample of support examined [6], to the precise method of metal deposition, and to the system in which the catalyst is used. Among the physical properties of a support that may influence performance are total surface area, average pore size, pore size distribution, and particle size, as these properties affect the metal dispersion and control the transport of reactants and products to and from the catalyst surface [7].

### 2.4 Oxygen vacancy

The oxygen vacancy catalysts are substituted by oxygen on surface catalyst. It is suggested that a diatomic species of peroxide ( $O_2^{2-}$ ) ion is also an active species on catalyst surface. The oxygen vacancy catalysts are one of the most industrially interesting oxides because oxygen vacancy defects can be rapidly formed and eliminated, giving it a high “oxygen storage capacity”. The metal oxide catalysts, which possess oxygen vacancies are transition metal oxide such as  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$  and  $MoO_3$ . They are useful in a wide variety of applications involving oxidation or partial oxidation of hydrocarbons.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.4.1 Tungsten oxide

Tungsten (VI) oxide, also known as tungsten trioxide,  $\text{WO}_3$ , is a chemical compound containing oxygen and the transition metal tungsten. It is obtained as an intermediate in the recovery of tungsten from its minerals. Tungsten ores are treated with alkalis to produce  $\text{WO}_3$ . Further reaction with carbon or hydrogen gas reduces tungsten trioxide to the pure metal [8]. The crystal structure of tungsten trioxide is temperature dependent. It is tetragonal at temperatures above  $740^\circ\text{C}$ , orthorhombic from  $330$  to  $740^\circ\text{C}$ , monoclinic from  $17$  to  $330^\circ\text{C}$ , and triclinic from  $-50$  to  $17^\circ\text{C}$ . The most common structure of  $\text{WO}_3$  is monoclinic [9].

Tungsten trioxide is used for many purposes in everyday life. It is frequently used in industry to manufacture tungstates for x-ray screen phosphors, for fireproofing fabrics and in gas sensors. Due to its rich yellow color,  $\text{WO}_3$  is also used as a pigment in ceramics and paints. In recent years, tungsten trioxide has been employed in the production of electrochromic windows, or smart windows. These windows are electrically switchable glass that change light transmission properties with an applied voltage. This allows the user to tint their windows, changing the amount of heat or light passing through [3].

The  $\text{WO}_2$  is a basic oxide, having excellent redox properties owing to the very fast reduction of  $\text{W}^{3+}$  to  $\text{W}^{2+}$  associated with the formation of oxygen vacancies at the surface and in the solid. The catalyst surface with a high basicity leads to the adsorption and activation of carbon dioxide to produce oxygen active species. Relative to other oxide supports, tungsten also enhances the performance of transition metal catalysts in a variety of reactions.

Surface oxygen vacancies are proposed to participate in many chemical reactions catalyzed by metal oxides. For example, when an adsorbate is oxidized at the surface, the oxidant is often surface lattice oxygen atom, thus creating a surface oxygen vacancy. Vacancies also bind adsorbents more strongly than normal oxide sites and assist in their dissociation [10].

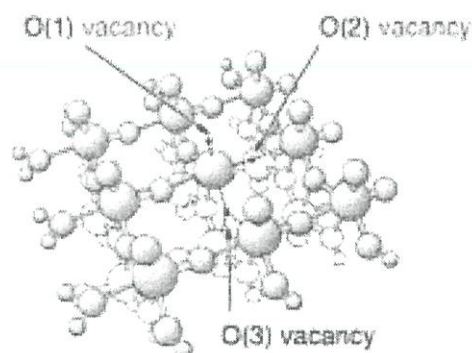
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.4.2 Molybdenum oxides

Molybdenum oxides from a large group of materials resulting from the ability of molybdenum to possess different formal oxidation states as well as different local coordination [11,12]. Of particular importance is the coexistence of different oxidation states of molybdenum that leads to mixed valency oxides,  $\text{MoO}_3$  ( $\text{MoO}^{6+}$ ) (low-pressure orthorhombic  $\alpha$ -phase [13] as well as high-pressure monoclinic  $\beta$ -phase [14]) and monoclinic  $\delta$ - $\text{MoO}_2$  ( $\text{Mo}^{4+}$ ) [15]. Successive reduction of  $\text{MoO}_3$  to  $\text{MoO}_2$  gives rise to intermediate mixed valency oxides which are based on the formation of crystallographic shear (CS) planes [16,17]. These oxides have been suggested to play an important role in catalysis. During high-temperature reduction, removal of oxygen from  $\text{MoO}_3$  creates oxygen vacancies that can interact to order into equally spaced parallel CS planes across which the  $\text{MoO}_6$  octahedral share edges rather than corners. These extended defects exist even at modest temperature due to the large mobility of oxygen vacancies. Further, the defects are stabilized by relaxation as a result of Mo cation displacement from their centers of symmetry to interstices. Homologous series of molybdenum oxide [7-9,13] include  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$  and  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-2}$  systems.

The oxidation of organic molecules at the surface of a molybdenum oxide catalyst, which involves surface oxygen, creates surface oxygen vacancies. Here the initial state of the catalyst may be restored by molecular oxygen from gas phase (reoxidation) or the density of oxygen vacancies may grow and give rise to extended (rather than point) defects [9,18]. These defects may lead to the annihilation of oxygen vacancies by formation of CS planar. For  $\text{MoO}_3$  surface this process is postulated to be essential for the ability of the oxide to insert oxygen in to the adsorbed species in a selective oxidation process [19,20]. This is supported by quantum chemical calculation on  $\text{Mo}_2\text{O}_{10}$  clusters [21] where changes in topology by transforming  $\text{MoO}_6$  octahedral from corner-sharing (with vacancy) to edge-sharing favor the edge-linked geometry. However, formation of CS planes cannot exclude the existence of oxygen vacancies at  $\text{MoO}_3$  surface [22]. Therefore, studies on electronic properties in the presence of surface oxygen vacancies are of a great importance.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Figure 2.5** Sketch of vacancies at different surface oxygen site O(1-3) in the  $\text{Mo}_{15}\text{O}_{56}\text{H}_{22}$  cluster. Cluster atom of the top (bottom) part of bi-layer are shown as shaded (white) balls where the ball size decreases from Mo to O to H. The vacancies are sketched as black dots.

## 2.5 Sol-Gel Synthesis

The sol-gel process, as the name implies, involves the evolution of inorganic networks through the formation of a colloidal suspension (sol) and gelation of the sol to form a network in a continuous liquid phase (gel). Typical precursors are metal alkoxides, which undergo hydrolysis and polycondensation reactions to form a colloid. The basic structure or morphology of the solid phase can range anywhere from discrete colloidal particles to continuous chain-linked polymer networks [23,24]. Metal alkoxides are most popular because they react readily with water. The most widely used metal alkoxides are the alkoxy silanes, such as tetramethoxysilane (TMOS) and tetraethoxysilane (TEOS) [25].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

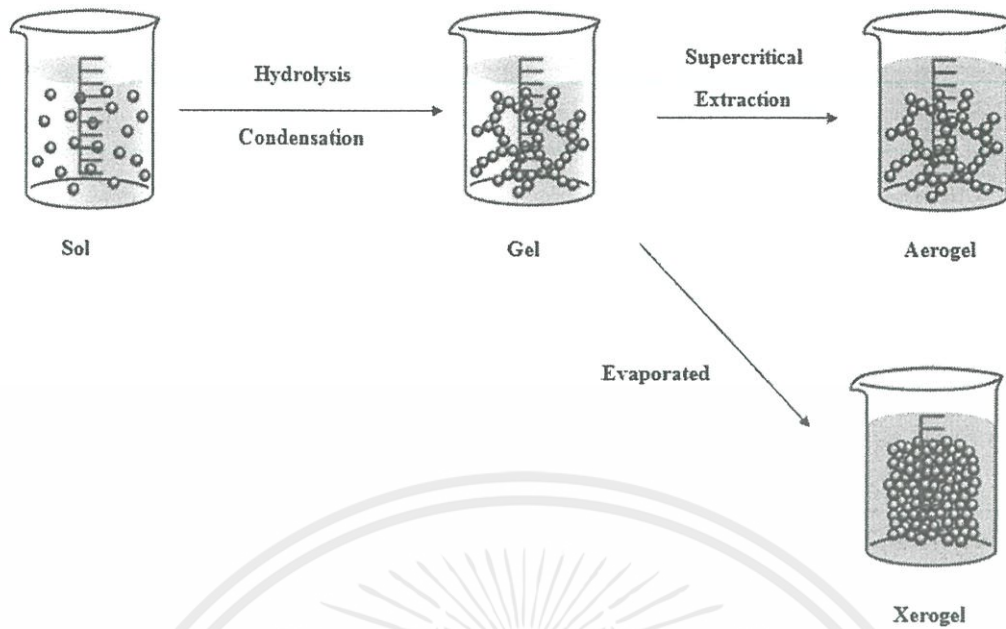


Figure 2.6 The sol- gel process.

The sol-gel process refers to the hydrolysis and condensation of alkoxide-based precursors. The sol-gel process can be characterized by a series of distinct steps.

**Step 1 Alkoxide technique:** Formation of different stable solutions from reaction of alkoxide with water, resulting in the formation of silica particles (sol).



R = alkyl group (such as  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ )

**Step 2 Gelation:** Resulting from the formation of an oxide- or alcohol- bridged network (gel) by apolycondensation reaction.

**Step 3 Aging of the gel:** (Syneresis), during which the polycondensation reactions continue until the gel transforms into a solid mass, accompanied by contraction of the gel network and expulsion of solvent from gel pores.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Step 4 Drying of the gel:** when water and other volatile liquids are removed from the gel network. This process is complicated due to fundamental changes in the structure of the gel [26].

The first step of this reaction is hydrolysis, in which a silicon alkoxide reacts with water to form silinol (Si-OH). These silinol groups can then react either with each other or an alkoxide group (Si-OR) to form a siloxane bridge (Si-O-Si), resulting in the joining of two molecules into one large molecule. Each silicon atom can form up to four siloxane bridges (silicon is tetravalent, meaning that it is most stable forming four chemical bonds), allowing for many small molecules to connect together into giant molecules, which contain thousands of silicon-oxygen bridges (Figure 2.7).

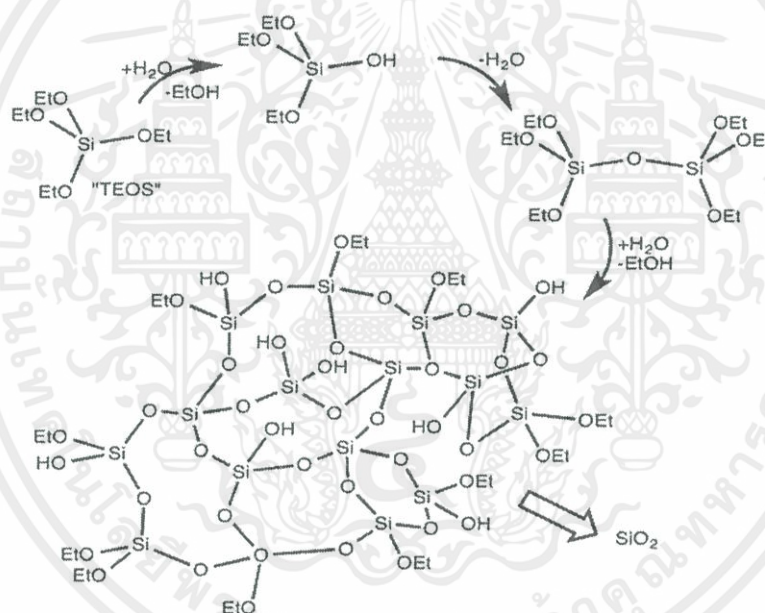


Figure 2.7 Molecules of silicon-oxygen bridges.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### Purifying and aging of silica gel

Once a silica gel has been formed, the liquid within the pores of the gel (or the “gel liquor”) usually contain lots stuff other than just solvent. Gels produced through the alkoxide technique will contain alcohol, water, catalyst and other random organic compounds.

If the gel are to be supercritically dried to produce aerogels, these miscellaneous components (especially water) are not supercritically extracted as easily as the solvent being extracted(CO<sub>2</sub>, ethanol, etc.), meaning they will be stuck in the pores of the resulting aerogel.

The gel liquor must be purified. This is done by simply soaking the gel in a pure solvent, usually an organic solvent such as methanol, ethanol or acetone. As the gel soaks in the pure solvent, impurities will diffuse out and pure solvent will diffuse in until an equilibrium concentration of species is reached. Depending on the size and shape of the gel, this can take anywhere from hours to days. The process is repeated with fresh solvent a number of times to ensure adequate removal of impurities from the gel.

During this purification process, some final chemical reactions, which contribute to the strengthening of the gel’s structural framework may occur as well. This is referred to as aging. Once the gel is purified it can be drying or subcritical drying to produce silica aerogel.

## 2.6 Products information

### 2.6.1 Trans-2-hexen-1-ol

The unsaturated alcohols are an important fine chemicals in industries; thus the selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds to their corresponding alcohols has considerable industrial relevance. Due to the importance of unsaturated alcohols as intermediates in the preparation of various fine chemicals, several attempts have been made to develop a suitable catalytic system. Most catalysts first reduce the alkene double bond and then the carbonyl group, leading to poor selectivity and the formation of the saturated alcohols



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้ **Figure 2.8** Molecular structure of trans-2-hexen-1-ol นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table 2.3** Properties of trans-2-hexen-1-ol[3]

Properties	
CAS number	928-95-0
IUPAC Name	Trans-2-hexen-1-ol
Empirical formula	$C_6H_{12}O$
Molar mass	100.16 g/mol
Appearance	Clear liquid
Density	$0.815 \text{ g/cm}^3$
Melting point	$< -20 \text{ }^\circ\text{C}$
Boiling point	$130\text{--}131 \text{ }^\circ\text{C}$

### 2.6.2 Hexanal

Hexanal or hexanaldehyde, is an alkylaldehyde used in the flavor industry to produce fruity flavors.

**Figure 2.9** Molecular structure of hexanal**Table 2.4** Properties of hexanal[3]

Properties	
CAS number	<u>66-25-1</u>
IUPAC Name	Hexanal
Empirical formula	$C_6H_{12}O$
Molar mass	100.15888g/mol
Appearance	Clear liquid
Density	$0.815 \text{ g/cm}^3$
Melting point	$< -20 \text{ }^\circ\text{C}$
Boiling point	$130\text{--}131 \text{ }^\circ\text{C}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรนำข้อมูลนี้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.6.3 Hexanol

1-Hexanol is an organic alcohol with a six-carbon chain and a condensed structural formula of  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ . This colorless liquid is slightly soluble in water, but miscible with ether and ethanol. Two additional straight chain isomers of 1-hexanol, 2-hexanol and 3-hexanol exist, both of which differing by the location of the hydroxyl group. Many isomeric alcohols have the formula  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ . It is used in the perfume industry.



Figure 2.10 Molecular structure of hexanol

Table 2.5 Properties of hexane [3]

Properties	
CAS number	<u>66-25-1</u>
IUPAC Name	Hexanol
Empirical formula	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$
Molar mass	102.175 g/mol
Appearance	Clear liquid
Density	$0.815 \text{ g/cm}^3$
Melting point	$-52 \text{ }^\circ\text{C}$
Boiling point	$156.5 - 157 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubility in water	5900 mg/L (25°C),

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.7 Literature reviews

The hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes is an important reaction in the production of many pharmaceuticals, agrochemicals and fragrance production. There is desirable to produce unsaturated alcohol in high selectivity in a manner which can suitably be employed in a commercial process.

Most of researchers [27,28] use impregnation method but some groups report the use of the sol-gel method as an alternative and superior route for preparing well dispersed metal on silica. M. El Doukkali, and co-worker(2012) [29] investigated the effect of preparation method, nature of active phase and possible cooperative effect between Pt and Ni in catalytic performance for reaction. The results showed that sol-gel catalysts present better catalytic properties.  $H_2$ -TPR, XPS and XRD showed that sol-gel PtNiAl catalyst contains well dispersed active phases and presents high resistance against sintering leading to better and more stable catalytic activities, especially at moderate temperature/pressure conditions. As a result, sol-gel PtNi catalysts allowed higher reforming rates (3-8 times) to gaseous products than PtNi catalysts prepared by incipient wetness impregnation.

P.N.Rylander [30] found that platinum metals make exceptionally active hydrogenation catalysts, and most functional groups can be hydrogenated under mild conditions compare to other metal. It is found that supported platinum metal catalysts have a number of advantages over unsupported catalysts. The support permits greater efficiency in use of the metal by increasing the active metal surface and by facilitating metal recovery. Also, supported catalysts have a greater resistance to poisoning and perhaps the greatest value of a support is its ability to high selectivity. Platinum metals have been supported on a variety of materials, including carbon, alumina, silica, alkaline earth carbonates (i.e.).

M. Abid and R. Touroudei (2000) [31] have paid attention to the effects of Pt precursors with different composition of chlorine on the selective hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/CeO<sub>2</sub>. They found that high crotylalcohol selectivity (83-87%) was obtained on the Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared from Pt precursor with chlorine after reduction at high temperature. This was different from the catalysts prepared from Pt precursor without chlorine where the selectivity never exceeds 30%. This can be explained from the moving of Cl<sup>-</sup> atom from Pt precursor on CeO<sub>2</sub> support during reduction treatment, and replace O<sup>2-</sup> in CeO<sub>2</sub> support to from CeOCl. At this state, Ce<sup>4+</sup> will be reduced to Ce<sup>3+</sup>. These CeOCl species are proposed to block the oxygen vacancies created at the catalyst surface during the high-temperature

reduction. Therefore, they give rise to the C=C hydrogenation reaction. Unlike crotylalcohol caused interaction between metal and support where the carbonyl group of crotonaldehyde is activated due to the presence of  $O^{2-}$  vacancies.

C. Hoang-Van and O. Zegaoui (1995, 1997) [32, 33] have explained the preparation of Pt/MoO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub>. The particles of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> were prepared in a flame reactor and the oxide obtained from this reactor was treated at 500°C in air for 24 h. After that, the Pt/MoO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub> catalysts were prepared by impregnation of MoO<sub>3</sub> or WO<sub>3</sub> with solution of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Evaporation of the solvent was carried out at 70°C and the powder was then dried at 100°C overnight. The decomposition of catalyst was heated under vacuum at 200°C for 2 h. They found that there are two crystalline phases presented in the structure of MoO<sub>3</sub>: orthorhombic phase and metastable polymorphic  $\lambda$ -MoO<sub>3</sub>, whereas the structure of WO<sub>3</sub> is pseudo-orthorhombic. In addition, they also studied the role of the reduction temperature of the catalysts on the catalytic activity for selective hydrogenation. The results show that the hydrogenation of acrolein over Pt/MoO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub> catalysts previously reduced in the temperature range of 50–500°C for 3 h resulted in the increasing of activities with the increasing reduction temperature range 50–400°C but clearly decreased for reduction in the temperature of 500°C for both Pt/MoO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub> catalysts. However, it was found that if the reduction temperature increased from 400–500°C, the selectivity to allyl alcohol will increase from 4% to 8% for Pt/MoO<sub>3</sub> and from 12% to 67% for Pt/WO<sub>3</sub>. **Synopsis**, the enhancement in selective hydrogenation of  $\alpha, \beta$ -unsaturated aldehydes over platinum catalysts can be achieved by using reducible oxide supports (TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>). As carbonyl groups are adsorbed on electron-deficient species via the oxygen atom, and consequently hydrogenated by adsorbed H atoms on the Pt atoms.

Paál and Zoltán (1988) [34] found that the reduction temperature of numerous metal oxides can be lowered by addition of a transition metal and has been attributed to spillover. The groups of metal oxide that can be reduced by spillover from Pt or Pd on silica are as follows: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, UO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and CrO<sub>4</sub>. There is easy reduction catalytically and stepwise by small amount of Pt metals. All metal in these groups were in their highest oxidation vacancy state. In general, these catalyzed reductions proceeded without evidence of an induction period. However, for H<sub>2</sub> reduction, the process may be autocatalytic. Spillover has been invoked to explain the reduction. Spillover H atoms are known to react with non-refractory metal oxides very rapidly even at low temperature.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำไปใช้

M. Takeshi and co-workers (2001) found that Pt/MoO<sub>3</sub> reduced at 400°C exhibited a high surface area (220–250 m<sup>2</sup>/g). In contrast, the surface area of MoO<sub>3</sub> support changed little after reduction. The high surface area of the reduced Pt/MoO<sub>3</sub> catalyst, indicating an important role of spilled-over hydrogen in the enlargement of surface area. The surface area was raised only when the Pt/MoO<sub>3</sub> was heated in a stream of H<sub>2</sub>. XRD measurements showed that the H<sub>2</sub>-reduced Pt/MoO<sub>3</sub> catalyst contained MoO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> phase, which was derived probably from hydrogen molybdenum bronze, H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>, when the Pt/MoO<sub>3</sub> was heated in H<sub>2</sub>. The pentane isomerization activity of H<sub>2</sub>-reduced Pt/MoO<sub>3</sub> was also affected by heating atmosphere. The Pt/MoO<sub>3</sub> heated in H<sub>2</sub> was much more active and selective for pentane isomerization than Pt/MoO<sub>3</sub> heated in N<sub>2</sub>. They suggested that the enlargement of surface area and the generation of active sites for pentane isomerization can be related to the formation of the MoO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> phase, which is derived presumably from a H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> phase.

The aim of the present study is to understand the effect of supports: Pt/WO<sub>3</sub>, Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> and Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> on the reaction pathway for the hydrogenation of trans-2-hexen-1-al.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## CHAPTER 3

### EXPERIMENTAL DETAILS

#### 3.1 Gases and Chemicals

1. Ammonium metatungstate hydrate ( $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ),  $\geq 99.0\%$  purity, Fluka.
2. Ammonium molybdate powder ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Reagent, UNIVAR
3. Cyclohexane ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ), ACS for analysis, CARLO ERBA
4. Chloroplatinic acid hexahydrate ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ ), SIGMA-ALDRICH
5. Deionized water
6. Isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ )
7. Liquid Nitrogen
8. Precipitated silica ( $\text{SiO}_2$ ), 99.9% purity, CARLO ERBA
9. Tetraethyl orthosilicate ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ),  $\geq 98.0\%$  purity, Fluka
10. Trans-2-hexen-1-ol ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ ), 98.0% purity, SIGMA-ALDRICH
11. Air zero gas, high purity(99.99%), PRAXAIR
12. Hydrogen gas, high purity(99.99%), PRAXAIR
13. Nitrogen gas, high purity(99.9%), PRAXAIR

#### 3.2 Apparatus and Instruments

1. Heating mantle and stirrer
2. Magnetic stirrer
3. Catalytic testing rig
4. Laboratory glassware
5. Heating tape with a programmable temperature controller
6. Mass flow controller (GFC 17, Aalborg)
7. Quartz tube
8. Gas chromatograph (Model 910, Buck scientific)
9. Temperature programmed reduction (TPR) system
10. Surface area analyzer (Autosorb-1C, Quantachrome)
11. X-ray powder diffractometer (D8 Advance, Bruker AG)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คิดแปลลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 Experimental

#### 3.3.1 Synthesis of Molybdenum Oxide-Silica Oxide(50% wt./wt.) and Tungsten oxide-Silica Oxide(50%wt./wt.) support

A series of supports:  $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$  (50%wt./wt.) and  $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  (50%wt./wt.) were prepared by sol-gel method. Ammonium molybdate powder ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ammonium metatungstate hydrate ( $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), tetraethyl orthosilicate ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ) and isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) were used as molybdenum source, tungsten source, silica source and solvent, respectively. The composition of each chemical reagents used for the preparation of 5g.  $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$  and  $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  is show in **Table 3.1**. The  $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$  (50%wt/wt) support was synthesized by dissolving ammonium molybdate powder in distilled water. After that, the solution of tetraethyl orthosilicate in isopropanol was immediately added in to the first prepared solution with a constant stirring rate. After the complete addition, the stirring was continued for 2 hours. The resultant yellow gel was dried in an oven at  $80^\circ\text{C}$  for 24 hours. The obtained solid was calcined in a horizontal tube furnace under a flow of air zero (60 ml/min) at  $300^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  and hold at those temperature for 6 hours. Similarly,  $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  (50%wt./wt.) was also prepared with the same procedure. However, after complete addition of tetraethyl orthosilicate solution, the stirring was continued for 4 hours. The resultant transparent gel was dried in oven at  $80^\circ\text{C}$  for 30 hours. The obtained solid was calcined in a horizontal tube furnace under a flow of air zero (60 ml/min) at  $300^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  and hold at that temperature for 6 hours.

**Table 3.1** The composition of chemical reagents used for preparing 5 g  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$

Support Chemical reagents (g)	$\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$	$\text{WO}_3\text{-SiO}_2$
	1. Ammonium molybdate powder	4.756
2. Ammonium metatungstate hydrate	-	3.333
3. Tetraethyl orthosilicate	18.445	18.445
4. Isopropanol	18.445	18.445
5. Deionized water	50	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรณีไปใช้

### 3.3.2 Synthesis of Tungsten oxide support

A tungsten oxide support ( $\text{WO}_3$ ) was obtained by calcination of ammonium metatungstate hydrate ( $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) source a horizontal tube furnace under a flow of air zero (60 ml/min) at  $600^\circ\text{C}$  for 7 hours with a heating rate of  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.3.3 Preparation of 0.5 wt.% Platinum Supported Tungsten Oxide (0.5 wt.% Pt/ $\text{WO}_3$ ), 0.5 wt.% Platinum Supported Molybdenum Oxide-Silica Oxide (0.5 wt.% Pt/ $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$ ) and 0.5 wt.% Platinum Supported Tungsten Oxide-Silica Oxide (0.5 wt.% Pt/ $\text{WO}_3\text{SiO}_2$ )

The 0.5 wt.% Pt/ $\text{WO}_3$ , 0.5 wt.% Pt/ $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  and 0.5 wt.% Pt/ $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$  catalysts were prepared by impregnation technique, by dissolving chloroplatinic acid hexahydrate ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ ), which is a Pt precursor in distilled water. The Pt precursor solution was dropped into  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  and  $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$  until getting wet. The process was repeated until all Pt precursor solution was consumed. Then, the prepared catalyst was dried in over at  $70^\circ\text{C}$  for 24 hours. The obtained solid catalyst was calcined in a horizontal tube furnace under a flow of air zero (60 ml/min) at  $400^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  and hold at that temperature for 6 hours. After that, the catalyst was pressed, crushed and sieved into 600–850 micron.

## 3.4 Characterization of Catalysts

### 3.4.1 X-ray fluorescence

X-ray fluorescence (XRF) is the emission of characteristic "secondary" (or fluorescent) X-rays from a material that has been excited by bombarding with high-energy X-rays or gamma rays. Each element has electronic orbitals of characteristic energy. Following removal of an inner electron by an energetic photon provided by a primary radiation source, an electron from an outer shell drops into its place and released energy call secondary electron or fluorescent. The released energy is characteristic radiation that you can know the composition of the sample. This technique was done by mixing 0.5 g catalyst with 4.5 g boric acid. After that it was compressed in alumina pan, before place into sample holder of the XRF instrument.

### 3.4.2 X-Ray Powder Diffraction

The catalysts structures were checked by X-ray diffraction technique (XRD). The sample was finely grinded to a permit packing of the sample into an XRD sample holder. The XRD pattern was obtained by scanning over the angle range of  $2\theta$  from  $5^\circ$  to  $80^\circ$  with a step angle of 0.04 degree per step and detection time 1.0 second. The X-ray source is Cu-K $\alpha$  generated at a voltage of 30 kV, 30mA.

### 3.4.3 Surface Area Analysis

Surface area analysis is the technique generally used for determining surface area and pore size distribution of solid catalysts. This technique can be done according to the following procedure: the catalyst sample was weighed about 60–70 mg and transferred to a cleaned and dried sample cell. This sample cell was attached to the out gassing station and outgases at  $300^\circ\text{C}$  for 24 hour. After that, the residual gas was removed by heating under vacuum and nitrogen adsorbate was filled by opening the gas inlet valve. Then, the sample cell was attached to the sample station. Initially a dewar flask of liquid nitrogen was placed around the sample cell. Nitrogen adsorbate pressure was regulated by 2 torr transducer with 3 minutes equilibration time and 0 scaled tolerances. When the adsorption was completed, the sample cell was removed from the sample station, dried thoroughly and reweighed.

### 3.4.4 Temperature Programmed Reduction

Temperature programmed reduction (TPR) provides information on the active site species of the catalysts by monitoring their reducibility. The temperature programmed reduction was measured using thermal conductivity detector (TCD). The sample of 0.2 g was placed into a quartz tube reactor, which was located inside a temperature-regulated furnace. Prior to the H<sub>2</sub>-TPR, each sample was heated to its calcinations temperature in air zero (30 ml/min) for 1 hour and cooled to  $50^\circ\text{C}$ . The 10% H<sub>2</sub> in Ar with 30 ml/min flow rate and  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  heating rate, were applied for TPR analysis. Water produced during the reaction process was removed in a U-shap glass trap at  $-77^\circ\text{C}$  (vapor of liquid N<sub>2</sub>) before entering the TCD.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 Catalytic testing

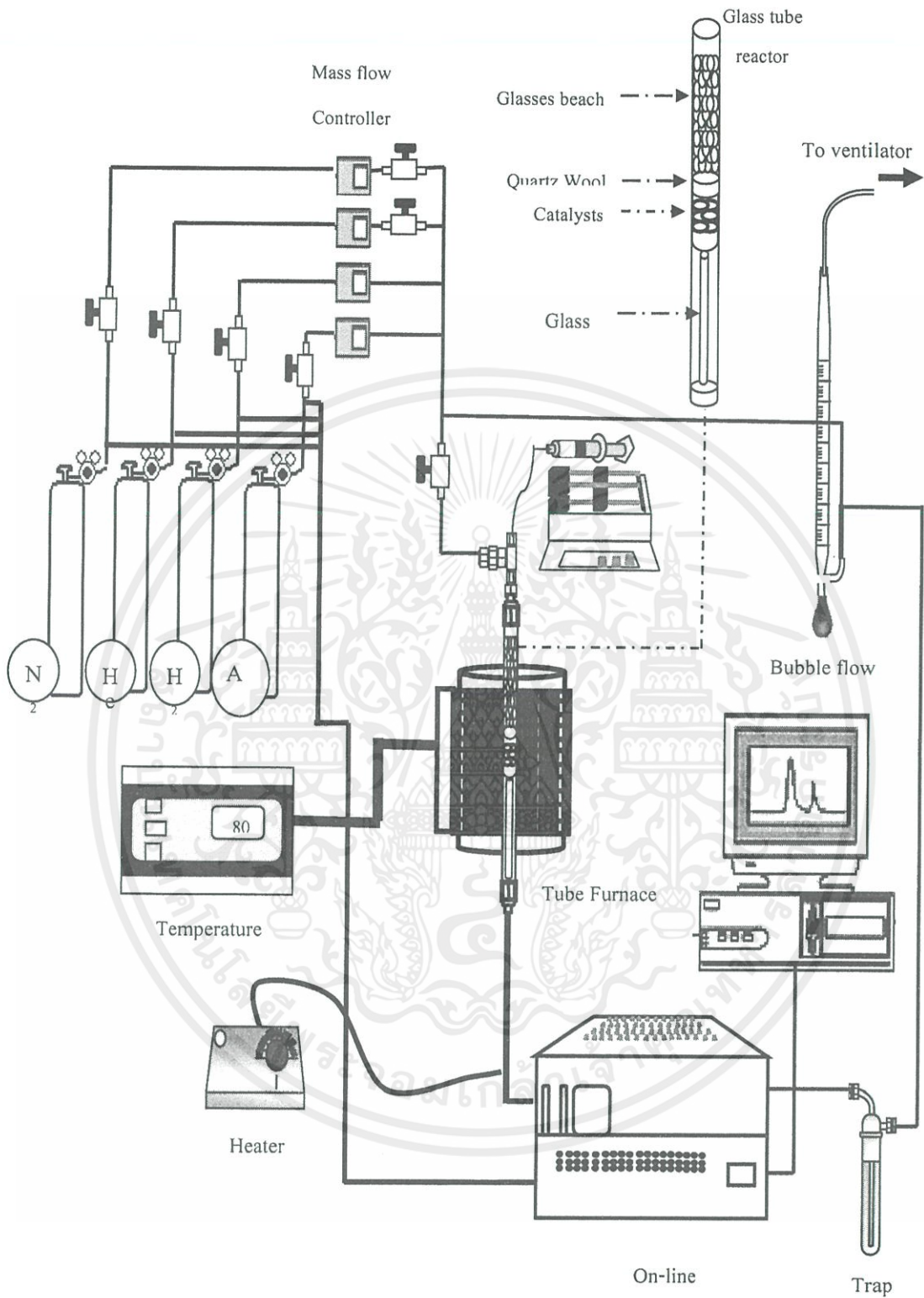
Gas phase catalytic conversion of trans-2-hexene-1-al was investigated at atmospheric pressure in a continuous fixed bed down flow reactor made with quartz tube(8 mm O.D.). The catalysts bed was packed in the middle of the reactor and close with glass wood. The reactor was installed onto the catalytic test rig, which is located inside a temperature-controlled electrical furnace. The gas flow was controlled by mass flow controllers and checked by bubble flow meter. Prior to the reactions, the catalyst was activated by calcination under a flow of air zero (30 ml/min) at 400°C with a heating rate of 5°C/min and hold at those temperature for 3 hours. After that, the reactor was cooled down to 300°C under a flow of nitrogen (30 ml/min) for half an hour and then reduced at 600°C for 2 hours under 30 ml/min of hydrogen gas. For the reaction, the temperature was brought down to 80°C and trans-2-hexen-1-al was passed through the catalyst bed by a 30 ml/min flow of hydrogen. The catalytic test was continued for at least 6 hours on stream. In order to prevent condensation of products, the line after reactor was heated by heating tape and at controller temperature of 140–145°C. Description of the reactor set up and the reaction conditions are summarized in **Table 3.2**. The schematic diagram of the experimental setup is shown in **Figure 3.1**.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table 3.2** Description of the reactor set up and the reaction conditions

Parameters	Value
Reactor inside diameter (mm)	6
Reactor outside diameter (mm)	8
Total flow (ml/min)	30
Bed length (mm)	20
Catalyst weight (g)	0.136–0.356
Contact time: W/F (g.h/mol)	100–500
Catalyst size ( $\mu\text{m}$ )	600–850
Catalyst activation (before reaction)	Heating rate: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Heat treatment: $400^{\circ}\text{C}$ hold 3 h Gas: air zero (30 ml/min)
Carrier gas	Nitrogen
Reaction temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	$80^{\circ}\text{C}$
Total reaction pressure	Atmospheric pressure (1 atm)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ภายในมหาวิทยาลัยเท่านั้นนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
**Figure 3.1** Schematic diagram of the catalytic testing rig  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6 Product Analysis

The product analysis was generally performed using an on-line gas chromatograph. The gas sample was collected in gas sampling loop, then periodically injected into GC column (Carbowax 0.32 mm x 30 m) connected to flame ionized detectors (FID GC BUCK SCIENTIFIC:MODEL 910). Each components were separated as they pass through the column with an inert He carrier gas and their presence in the effluent was recorded as a chromatogram. The peak area from the chromatogram was measured and calculated as the peak area percentage. Then the unknown peak was identified using standard and the composition of product was determined by the normalization method. The condition of product analysis by GC is shown in **Table3.3**.

**Table 3.3** GC BUCK SCIENTIFIC:MODEL 910 conditions

Parameter	Value
Column	Carbowax
Diameter(mm)	0.32
Length(m)	30
Carrier gas	Nitrogen
Detector	FID
Detector temperature (°C)	250
Injector temperature (°C)	180
Detector gases pressure (psi)	
Hydrogen	24
Air-zero	6
Column head pressure (psi)	11
Linear velocity (cm/s)	33
Oven temperature	
Initial temperature (°C)	50
Initial time (min)	2
Rate (°C)	10
Final temperature (°C)	160
Final time (min)	7
Total time (min)	20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## CHAPTER 4

## RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Characterization of 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>, 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> and 0.5 wt.% Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> Catalysts

## 4.1.1 Elemental Analysis and Gas Adsorption Characteristic

Table 4.1. Elemental analysis and gas adsorption characteristics of catalysts

Catalyst	<sup>a</sup> Composition (wt.%)				BET surface (m <sup>2</sup> /g)	Average pore diameter (nm)	Pore volume (mL/g)
	Pt	WO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>			
0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub>	N/A	N/A	N/A	N/A	9.9	19.3	0.04
0.5 wt.% Pt/WO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	0.454	51.2	-	47.8	363.1	34.3	0.29
0.5 wt.% Pt/MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	0.496	-	55.1	44.5	158.1	23.1	0.31

<sup>a</sup>Determined by XRF

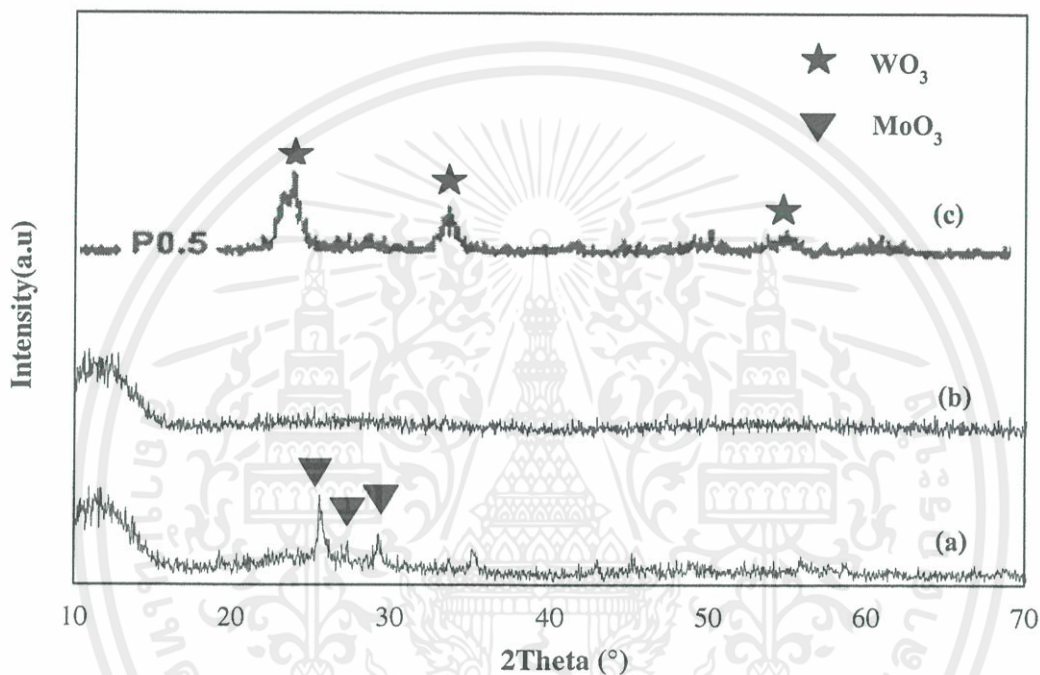
The elemental composition of the catalysts was determined by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). It can be seen from Table 4.1 that the composition of Pt, WO<sub>3</sub> or MoO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> loading in the catalysts are similar to the actual amount of loading; that are 0.5 wt.%, 50 wt.% and 50 wt.%, respectively.

Surface area of catalyst has a direct effect on its catalytic activity and the amount of adsorbed reactant. N<sub>2</sub> gas adsorption analysis is the most widely used technique for the measurement of surface area of the catalyst. Knowing the surface area of a single molecule of the adsorbate N<sub>2</sub> gas, the total surface area of the catalyst can be calculated from the amount of N<sub>2</sub> gas adsorbed as monolayer by using the method of Brunauer-Emmett-Teller (BET). All catalysts present mesoporous structure with an average pore diameter in the range of 2-50 nm. A noticeable higher surface area of Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method, than that of Pt/WO<sub>3</sub> (calcined at 700°C) can be observed, due to a high dispersion of WO<sub>3</sub> on SiO<sub>2</sub> support. In addition, Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst also shows quite high surface area.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2 Structure and Morphology of 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>, 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> and 0.5 wt.% Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalysts

The diffraction pattern of catalysts was obtained by X-ray powder diffraction technique (XRD). The CuK $\alpha$  was used as a radiation source. In order to identify their crystal structure,  $2\theta$  angles of the catalyst were compared with those of the reference. The diffraction patterns of Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>, Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method after calcined at 400°C are shown in **Figure 4.1(a)** and **Figure 4.1(b)**, respectively.



**Figure 4.1** XRD patterns of (a) 0.5 wt.% Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>, (b) 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> and (c) referenced 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>[38]

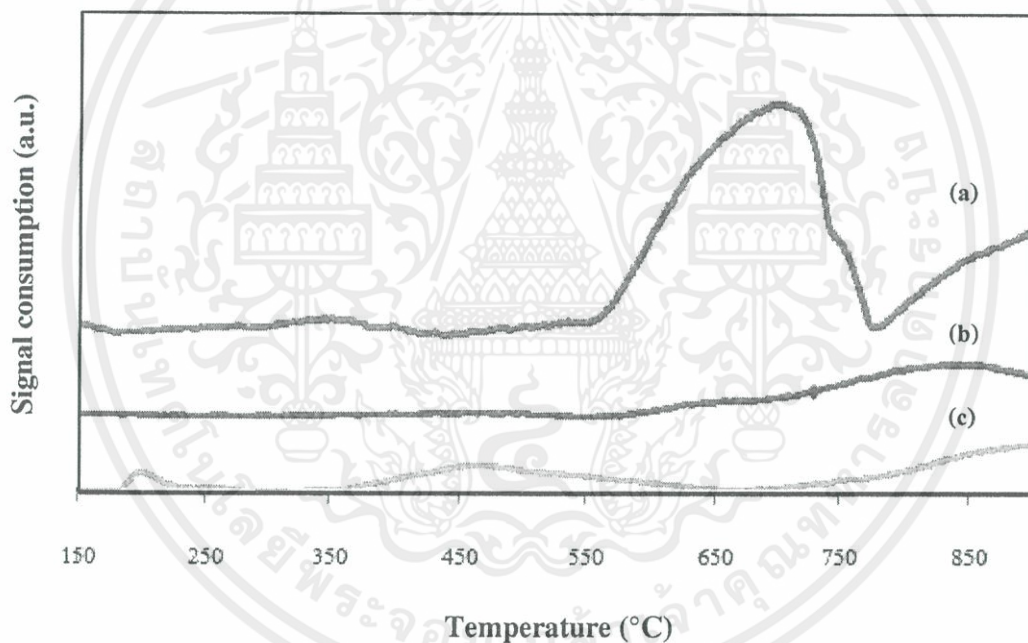
As shown in **Figure 4.1**, the diffraction peaks of Pt are not found in all catalysts. This absence should be due to the fact that concentrations of Pt are very low and XRD does not have sufficient sensitivity to detect it. The Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst shows the crystalline structure with intense peaks at 25.7°, 27.3° and 29.3° corresponding to MoO<sub>3</sub> in the orthorhombic phase[35] (**Figure 4.1(a)**). This result consistency with the work done of Amol P. Amrute and co-workers [36], where a uniform distribution of MoO<sub>3</sub> in orthorhombic phase on the amorphous silica was found in 10 wt. % loading of MoO<sub>3</sub> in SiO<sub>2</sub>.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

As shown in **Figure 4.1(c)**, the Pt/WO<sub>3</sub> referenced catalyst [37] presents the diffraction peaks at 24°, 34° and 57° corresponding to WO<sub>3</sub> in the monoclinic structure. However, only an amorphous phase of SiO<sub>2</sub> support can be observed in Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst. This due to the well dispersion of monomeric/polymeric WO<sub>3</sub> on SiO<sub>2</sub> surface obtains from sol-gel method. This dispersion can be confirmed from the BET surface area results.

#### 4.1.3 Temperature Program Reduction Characteristics

The reducibility behavior of the catalyst 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>, Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> and Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalysts were investigated by H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR). The H<sub>2</sub>-TPR profiles of those catalysts prepared by impregnation method and sol-gel method are shown in **Figure 4.2**.



**Figure 4.2** TPR profiles of (a) Pt/WO<sub>3</sub>, (b) Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> and (c) Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>

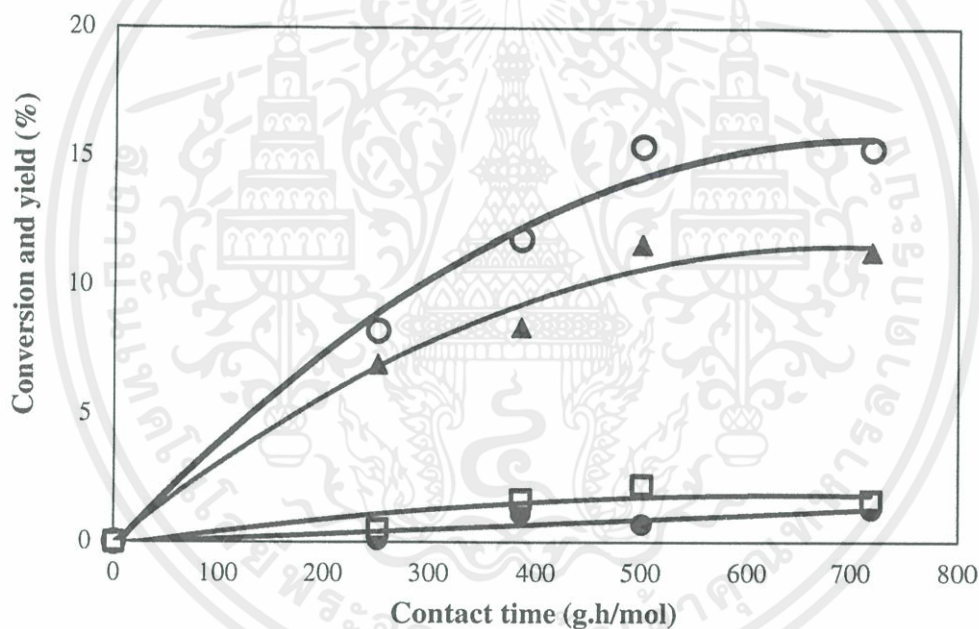
The TPR profile of Pt/WO<sub>3</sub> exhibits four reduction peaks at 150-200°C, 300-450°C, 600-800°C and 850-900°C, which show the reduction of Pt<sup>2+</sup> → Pt<sup>0</sup>, WO<sub>3</sub> surface, WO<sub>3</sub> structure and WO<sub>2</sub> to tungsten metal, respectively [38]. In contrast, reduction of Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> is relatively difficult as compared to that of Pt/WO<sub>3</sub>, presumably due to a high dispersion of monomeric/polymeric WO<sub>3</sub> on the SiO<sub>2</sub> surface.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

However, the TPR profile of Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> shows the reduction peak between 175-300°C, which corresponds to the reduction of Pt<sup>2+</sup>→Pt<sup>0</sup>. In addition, the reduction peaks between 400-500°C and 700-900°C correspond to the reduction of Mo<sup>6+</sup> surface species and bulk MoO<sub>3</sub> to MoO<sub>2</sub> and Mo, respectively [39]. It is believed that the number of reduced surface site (Mo<sup>5+</sup>) and oxygen vacancies can be generated depending on the reduction temperature.

#### 4.2 Study of trans-2-hexen-1-al hydrogenation.

The conversion of trans-2-hexen-1-al and products distribution over 0.5wt.%Pt/WO<sub>3</sub> catalyst at various contact times (W/F of 252-719 g.h/mol) are shown in **Figure 4.3**



**Figure 4.3** Conversion (○) and yield of products (hexanal (▲), trans-2-hexen-1-ol (□) and hexanol (●)) over 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub> catalyst

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>, Reduction temperature: 400°C,

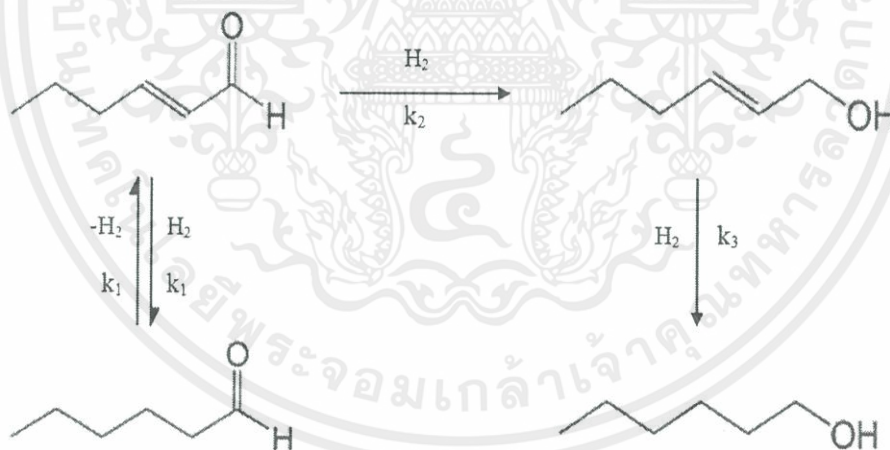
Reaction temperature: 80°C, Carrier gas: 30 ml/min, Pressure: 1 atm,

The results is an average of the fourth and the sixth hour of time on stream (steady state)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

It can be seen that the conversion of trans-2-hexen-1-al is increased with contact time. This result is generally expected since an increasing contact time allows a better chance for the interaction between reactants and active sites. At low contact time, hexanal is formed as a major product via hydrogenation at the carbon-carbon double bond, whereas trans-2-hexen-1-ol is observed as a minor product via hydrogenation at the carbonyl group. This is because an interaction of the carbon-carbon double bond on the Pt surface is higher than that of carbonyl group.

As the contact time increased, yield of trans-2-hexen-1-ol is slowly decreased while small amount of hexanol is increased. This suggested that hexanol was formed from the hydrogenation of trans-2-hexen-1-ol. In addition, the conversion together with yield of hexanal is quite stable at higher contact time (>500 g.h/mol). This indicates that the reaction is approaching an equilibrium between hydrogenation of trans-2-hexen-1-al and dehydrogenation of hexanal, presumably due to competitive adsorption between hexanal and hydrogen on the active surface. The overall reaction pathways for the conversion of trans-2-hexen-1-al over 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub> catalyst is proposed as shown in **Figure 4.4**.



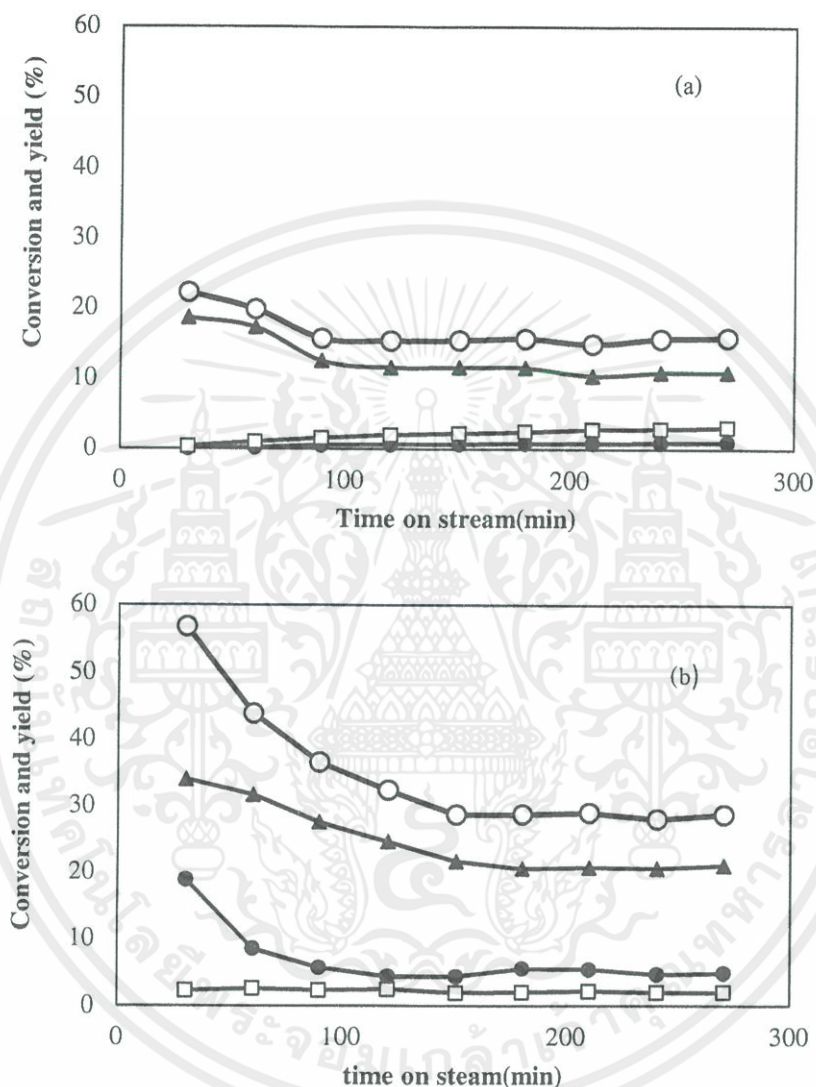
**Figure 4.4** The reaction pathways for the conversion of trans-2-hexen-1-al over 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub> catalyst

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

It appears that Pt catalyst promote hydrogenation selectively at the carbon-carbon double bond, while the  $\text{WO}_3$  support seems to play no role in hydrogenation.

Hence, the reaction over the Pt/ $\text{WO}_3$  catalyst reduced at high temperature is investigated.

The result is shown in **Figure 4.5**



**Figure 4.5** The trans-2-hexen-1-al conversion (O) and yield of product (hexanal(▲), trans-2-hexen-1-ol (□) and hexanol (●)) over 0.5 wt.% Pt/ $\text{WO}_3$  catalyst reduced at 400°C(a) and 700°C(b)

\*Reaction condition; Contact time: 500 g.h/mol, Reaction temperature: 80°C,

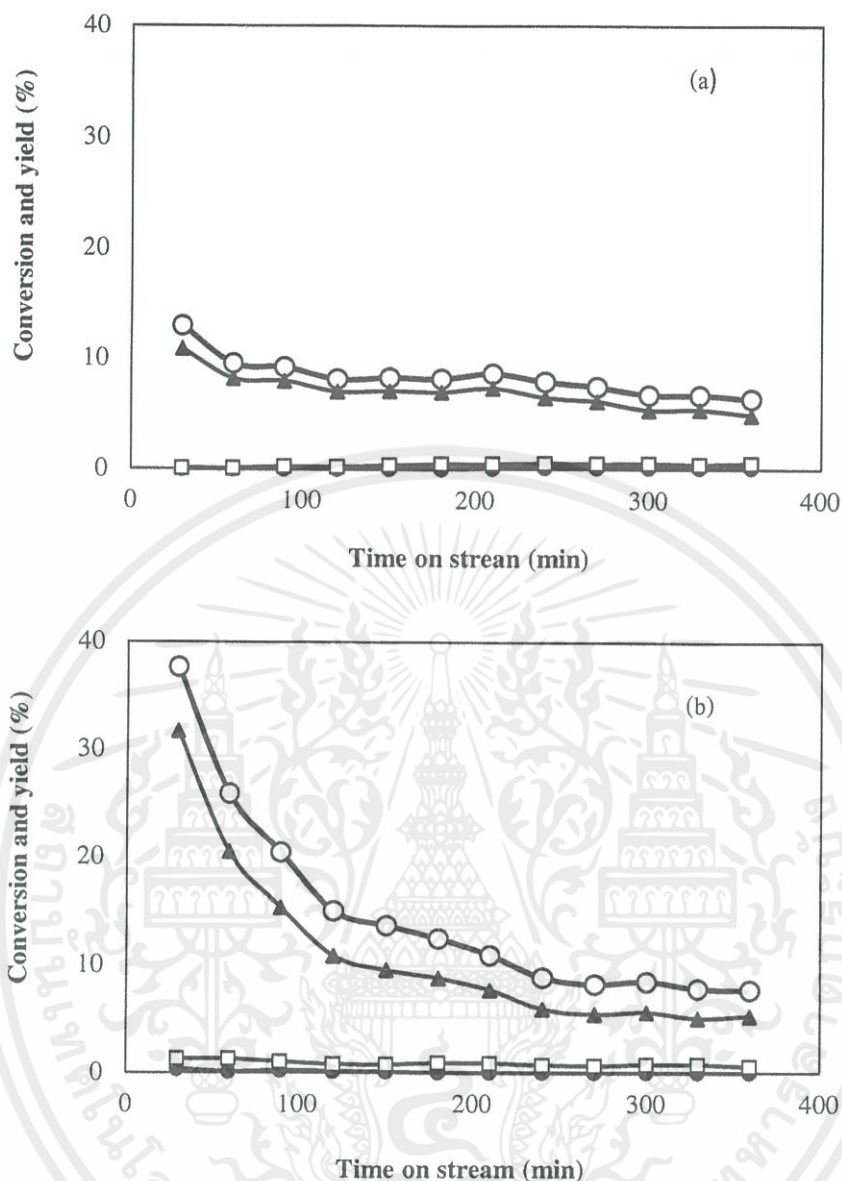
Carrier gas: 30 ml/min, Pressure: 1 atm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในงานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

It can be seen that both catalysts show high activity at the initial. However, the activity decrease with time on stream and reached a steady state at 90 and 150 min for the catalyst reduce at 400°C and 700°C, respectively. It can be suggested that the saturation of H<sub>2</sub> take place on the catalyst surface at the beginning of the reaction. Hence, high hydrogenation activity is initially observed. The competitive adsorption between reactant and H<sub>2</sub> then leads to a decline activity until a steady state is reached. It is clear that the catalyst reduced at 700°C shows a higher activity. This is because at 700°C, the WO<sub>3</sub> can be reduced to W<sup>5+</sup>, as evidenced by TPR (**Figure 4.2**). Accordingly, surface hydroxyls can be expected and H<sub>2</sub> spill over on the reduced support can be enhanced. Nevertheless, yield of hexanal and hexanol are increased suggesting that the enhanced H<sub>2</sub> spill over favor hydrogenation at the carbon-carbon double bond, while yield of trans-2-hexen-1-ol does not increase. Accordingly, high reduction temperature is not suitable for selective hydrogenation at the carbonyl group.

In order to improve activity without reduction at high temperature, WO<sub>3</sub> was dispersed into SiO<sub>2</sub> to increase surface area. The result is compared with WO<sub>3</sub> as shown in **Figure 4.6**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



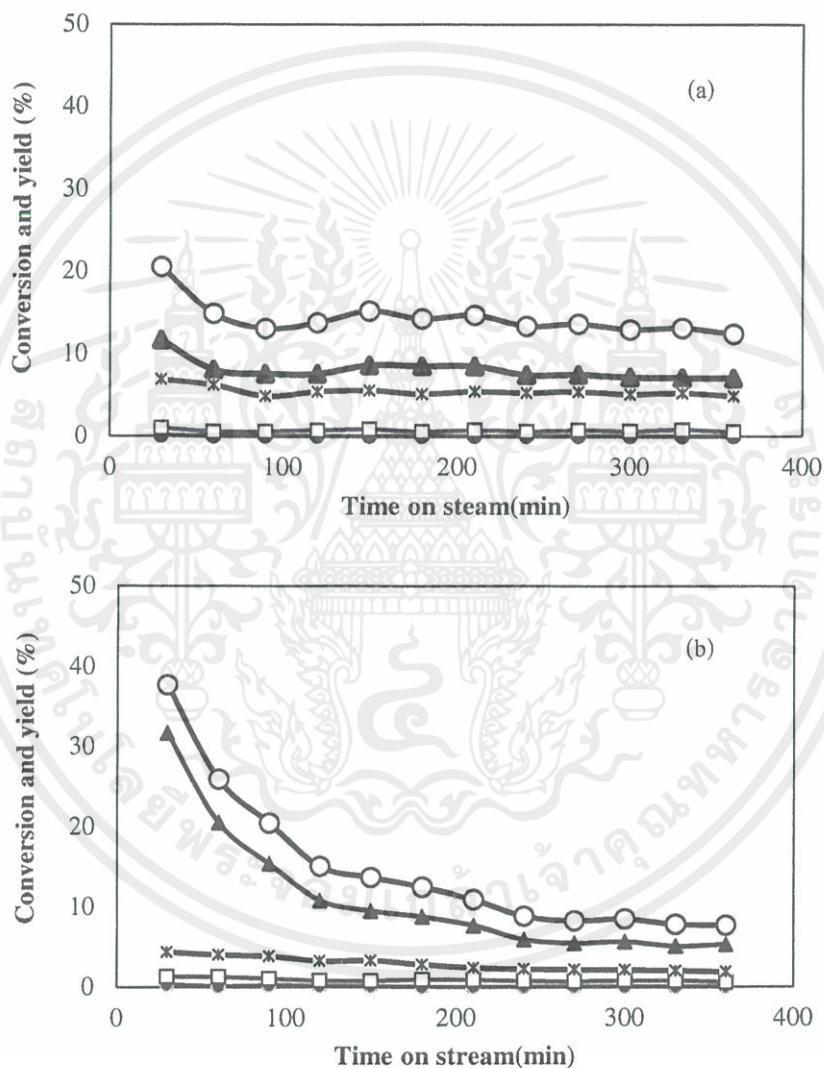
**Figure 4.6** The trans-2-hexen-1-al conversion (O) and yield of products (hexanal (▲), trans-2-hexen-1-ol (□) and hexanol (●)) over 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>(a) and 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>(b) catalysts as a function of time on stream

\*Reaction condition; Contact time: 250 g.h/mol, Reduction temperature: 400°C,

Reaction temperature: 80°C, Carrier gas: 30 ml/min, Pressure: 1 atm

As expected, conversion of trans-2-hexen-1-al over 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> is higher than that of 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>. This is because 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> possesses relatively higher active surface of Pt on the dispersed monomeric/polymeric WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (as confirmed by XRD). This provides higher opportunity for the interaction between reactant and the active site, as compared to Pt on bulk WO<sub>3</sub>.

In addition, the reduction of dispersed monomeric/polymeric  $\text{WO}_3$  at surface (as indicated by TPR result) creates the additional catalytic site, presumably tungsten hydride from  $\text{H}_2$  spill over. Accordingly, yield of hexanal and hexanol are increased (**Figure 4.6**). However, tungsten hydride can be rapidly deactivated, leaving only Pt as hydrogenation site. The remaining activity of the  $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{SiO}_2$  is hence similar to that of  $\text{Pt}/\text{WO}_3$ . This suggests that  $\text{WO}_3$  plays no effect to the Pt active site. Accordingly,  $\text{Pt}/\text{MoO}_3\text{SiO}_2$  was investigated in comparison with  $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{SiO}_2$  as shown in **Figure 4.7**



**Figure 4.7** The trans-2-hexen-1-al conversion (O) and yield of products (hexanal(▲),

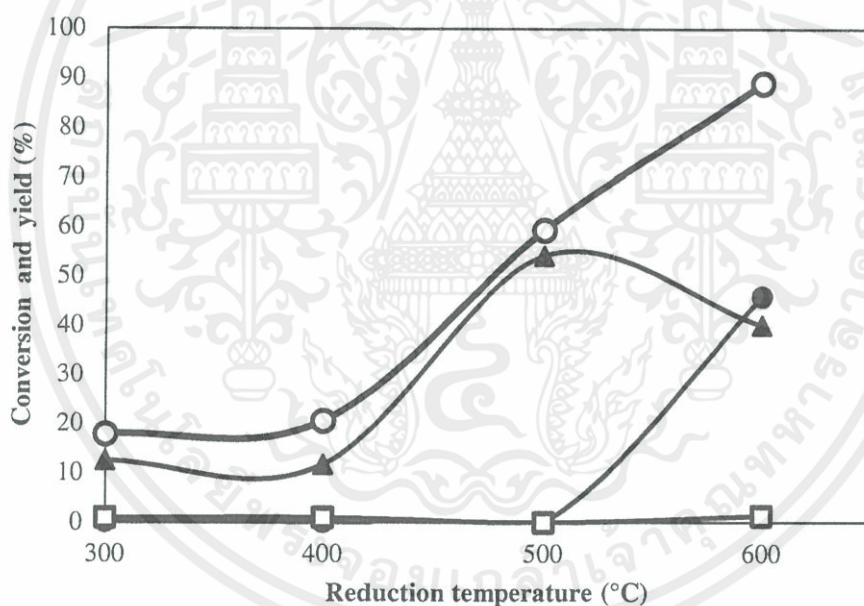
trans-2-hexen-1-ol (□), hexanol (●) and isomer of trans-2-hexen-1-al (\*) over  $0.5 \text{ wt.}\% \text{ Pt}/\text{WO}_3\text{SiO}_2$ (a) and  $0.5 \text{ wt.}\% \text{ Pt}/\text{MoO}_3\text{SiO}_2$ (b) catalysts as a function of time on stream

\*Reaction condition; Contact time:  $250 \text{ g.h/mol}$ , Reduction temperature:  $400^\circ\text{C}$ ,

Reaction temperature:  $80^\circ\text{C}$ , Carrier gas:  $30 \text{ ml/min}$ , Pressure:  $1 \text{ atm}$

From **Figure 4.7**, Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> exhibits higher hydrogenation activity, as compared to Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst. However, Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> is more stable than Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>. Both catalysts produce hexanal as major product via hydrogenation at the carbon-carbon double bond. It is interesting that Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> also promotes isomerization products of trans-2-hexen-1-al reactant. This can be explained from TPR (**Figure 4.2**) that, by reducing at 400°C, the Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> possesses some of oxygen vacancy. Such species behave like Lewis acid that lead to the strong adsorption of trans-2-hexen-1-al on the support and promote isomerization. Moreover, no additional catalytic site was generated over Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> leading to high stability of the catalyst.

As seen from the result of reduced Pt/WO<sub>3</sub> catalyst, reduction temperature of Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> may play an important role on the conversion of trans-2-hexen-1-al and yield of the products. **Figure 4.8** shows the effect of reduction temperature on conversion over Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>.



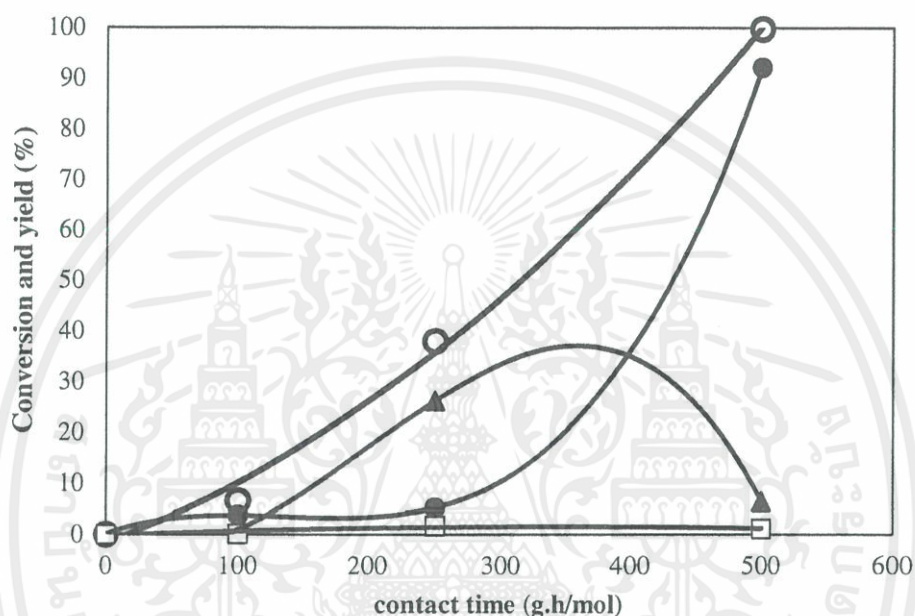
**Figure 4.8** The trans-2-hexen-1-al conversion (○) and yield of products (hexanal (▲), trans-2-hexen-1-ol (□) and hexanol (●)) over 0.5 wt.% Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst as a function of reduction temperature

\*Reaction condition; Contact time: 250 g.h/mol, Reaction Temperature: 80°C,

Carrier gas: 30 ml/min, Pressure: 1 atm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

It can be seen that the higher conversion of trans-2-hexen-1-al was obtained when catalysts is reduced at higher temperature. This is presumably due to the formation of additional active hydrogenation site, i.e. metallic molybdenum, as evidenced by TPR result. In consistent with a rapid increase in hexanol yield, a decrease in hexanal for the catalyst reduced at 600°C it observed, This suggests that metallic molybdenum is active for hydrogenation of hexanal to hexanol, as confirmed by a study of contact time shown in **Figure 4.9**

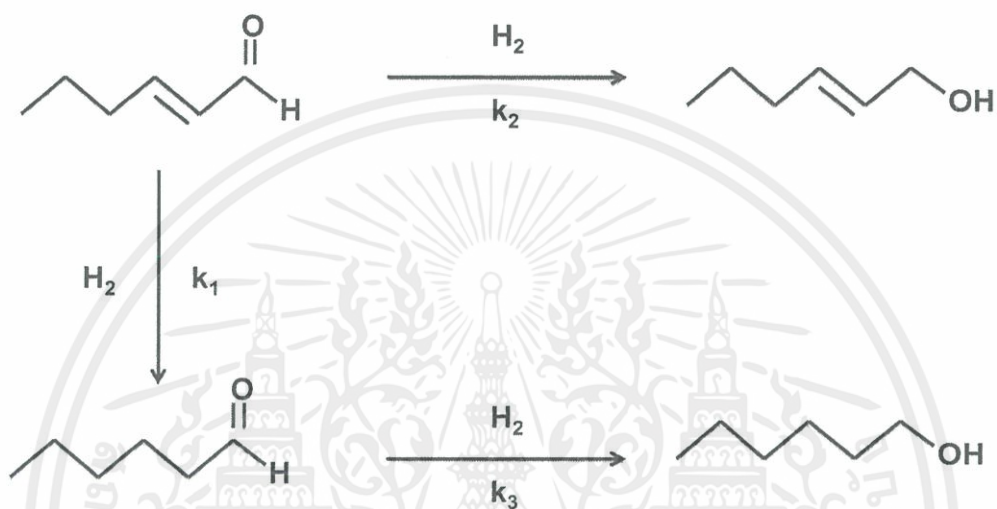


**Figure 4.9** Conversion (O) and yield of products (hexanal(▲), trans-2-hexen-1-ol(□) and hexanol (●)) over 0.5 wt.% Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst as a function of contact time  
 \*Reaction condition; Catalyst: 0.5 wt.%Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, Reduction temperature: 600°C,  
 Reaction temperature: 80°C, Carrier gas: 30 ml/min , Pressure: 1 atm,  
 The result is an average of the fourth and the sixth hour of time on stream (steady state)

It can be seen that the conversion of trans-2-hexene-1-al is increased with contact time. At low contact time, trans-2-hexen-1-al can be converted to hexanal as a major product via hydrogenation at the carbon-carbon double bond. However, it was observed that the yield of hexanal is suddenly decreased with an increased in yield of hexanol, suggesting that hexanol was formed from the hydrogenation of hexanal, as discussed earlier.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Only few trans-2-hexen-1-ol is converted from trans-2-hexen-1-al via hydrogenation at the carbonyl group. Unlike Pt/WO<sub>3</sub>, hexanal is totally hydrogenated to hexanol over Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>. Hence, no equilibrium between hydrogenation of trans-2-hexen-1-al and dehydrogenation of hexanal can be obtained for this catalyst. The overall reaction pathway for 0.5 wt.% Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst can be proposed in **Figure 4.10**.



**Figure 4.10** The overall reaction pathways for trans-2-hexen-1-al over 0.5 wt.%Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

However, a significant decline in hydrogenation activity can be observed for the catalyst reduced at 600°C. This suggests that the metallic molybdenum site is also deactivated, (Figure 4.11). In contrast, the catalyst reduced at low temperature (300-400°C) retains similar activity over time on stream. This is because MoO<sub>3</sub> cannot be reduced at 300-400°C (from TPR result). The observed activity for the catalyst reduced at 300-400°C is derived only from the Pt incorporated.

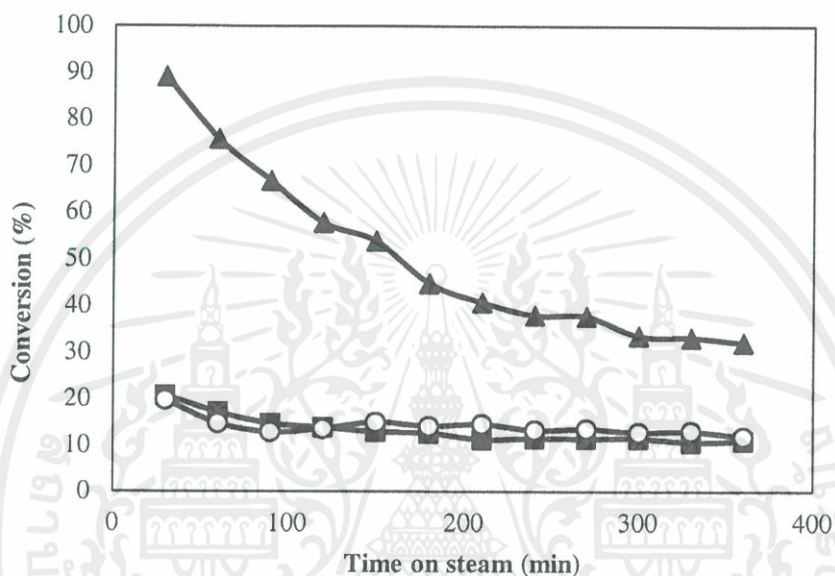


Figure 4.11 Effect of reduction temperature on catalytic stability (600°C (▲), 400°C (○) and 300°C (■))

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## CHAPTER 5

# CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS

### 5.1 Conclusion

The hydrogenation of trans-2-hexene-1-al was investigated over Pt supported  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  and  $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$ . The supports ( $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  and  $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$ ) prepared by sol-gel method reveal a higher dispersion of  $\text{WO}_3$  or  $\text{MoO}_3$  on  $\text{SiO}_2$ . The diffraction pattern of the  $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$  shows crystalline structure of  $\text{MoO}_3$  phase. However, the  $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  shows only amorphous phase because the  $\text{WO}_3$  can be dispersed as monomeric/polymeric  $\text{WO}_3$  on  $\text{SiO}_2$ . Therefore, reduction of Pt/ $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  is relatively difficult compared to that of Pt/ $\text{WO}_3$  and Pt/ $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$ , respectively. Over the catalysts investigated, trans-2-hexen-1-al can be hydrogenated mainly at the carbon-carbon double bond to hexanal. Only small amount of trans-2-hexen-1-ol is generated by hydrogenation at the carbonyl group. Hence, trans-2-hexen-1-ol can also be hydrogenated to hexanol over Pt/ $\text{WO}_3$  and Pt/ $\text{WO}_3\text{SiO}_2$ . An equilibrium between the hydrogenation of trans-2-hexene-1-al and dehydrogenation of hexanal is found over Pt/ $\text{WO}_3$ . The Pt/ $\text{WO}_3$  reduced at high temperature ( $>600^\circ\text{C}$ ) shows higher activity, presumably due to the enhanced  $\text{H}_2$  spill over on the reduced support ( $\text{W}^{5+}$ ). In addition, the hydrogenation activity of Pt/ $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  is higher than that of Pt/ $\text{WO}_3$  and Pt/ $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$  due to the formation of unstable tungsten hydride on the  $\text{WO}_3\text{SiO}_2$  surface. Pt/ $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$  is more stable than Pt/ $\text{WO}_3\text{SiO}_2$ . At low reduction temperature, Pt/ $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$  possesses oxygen vacancy that behaves like Lewis acid, promoting isomerization of trans-2-hexen-1-al. At high reduction temperature, additional metallic molybdenum site is formed and promotes hydrogenation of hexanal to hexanol.

### 5.2 Suggestions for Future Studies

5.2.1. It is interesting to increase % loading Pt on  $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$ , which may increase rate of hydrogenation and suppress isomerization.

5.2.2. It is interesting that increasing  $\text{H}_2$  partial pressure will provide higher opportunity for the  $\text{H}_2$  adsorption of on metal surface.

## REFERENCES

- [1] Xiao-Xi a Wang, Hai-Ying Zheng, Xi-Jing Liu, Guan-Qun Xie, Ji-Qing Lu, Ling-Yun Jin and Meng-Fei Luo., **Effects of NaCl on Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde**, Applied Catalysis A: General, vol.388, 2010, p.134-140.
- [2] S. Bhogeswararao, D. Srinivas., **Intramolecular selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Ceo<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-supported Pt Catalysts**, Journal of catalysis, vol.285, 2010, p.31-40
- [3] <http://en.wikipedia.org>
- [4] Gerand V. Smith and Ferenc Notheisz., **Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry**
- [5] LAIQI ZHANG., 1997, **Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde towards clean synthesis over noble metal catalysts in mass transfer efficient three phase reactors**, Ph.D. Thesis, School of Chemical Engineering the University of Birmingham.
- [6] E. B. Maxted and J. S. Elkins., **The role of supports in catalytic hydrogenation. Part II. Further effects of various oxide supports on the activity of platinum**, J. Chem. Soc., 1961, p.5086-5090
- [7] Paul Rylanber., **Catalytic hydrogenation over Platinum metal**, Academic pree.INC, 1967.
- [8] Patnaik, Pradyot., **Handbook of Inorganic Chemical Compounds**, McGraw-Hill, 2003.
- [9] Lassner, Erik and Wolf-Dieter Schubert., **Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds**. New York: Kluwer Academic, 1999.
- [10] Taweesin,S., 2010, **Linar Long Chain Hydrocarbons from Deoxygenation of Palmtic acid over Metal Oxides**, M.S. Thesis, King Mongkut's Institute of technology Ladkrabang.
- [11] V.E. Henrich and P.A. Cox., **The Surface Science of Metal Oxide**, University Press, Cambridge, 1994.
- [12] A.M. Chippindele, A.K. Cheetham., **The Oxide Chemistry of Molybdenum**, Studies in Inorganic Chemistry 19, Elsevier, Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo, 1994
- [13] L. Kihlborg, Ark. Kemi, **Acta Chem Scand.**, 1948, p. 861.
- [14] McCarron III., J.C. Calabrese., **The growth and single crystal structure of high pressure phase of molybdenum trioxide**, J. Sol. Stae Chem., vol.91, 1984, p.121-125.

- [15] B.G. Brant, A.C. Skapsi., A Refinement of the Crystal Structure of Molybdenum Dioxide, **Acta Chem Scand**, vol.21, 1967, p.661.
- [16] L.A. Bursill, Proc. R. Soc. (London), A311, 1969, p.267.
- [17] J.B. Goodenough, Prog., **Metal oxide**, Solid Statr Chem., vol.5, 1971, p.145.
- [18] A. Bielanski and J. Haber, "**Oxygen in Catalysis**", Marcel Dekker, New York, 1991.
- [19] B.Grzybowska-Swierkosz, **Active centers on vanadia-based catalyst for selective oxidation of hydrocarbons**, Appl. Catal. A General, vol. 157, 1997, p. 409
- [20] B.Delmom and G.F.Froment., Catalyst Deactivation, Scientific Press,1998,
- [21] E. Broclawik., **The Role of Solid State Chemistry in Catalysis**, J. Haber, J. Catal., vol. 72, 1981, p.117.
- [22] E. Serwicka., **ESR evidence for structural rearrangements occurring upon MoO<sub>3</sub>**, J. Solid State Chem., 51 (1984) 300.
- [23] Klein, L.C. and Garvey, G.J., **Kinetics of the Sol-Gel Transition" Journal of Non-Crystalline Solids**, Vol. 38, 1980, p.45
- [24] Brinker, C.J., et al., **Sol-Gel Transition in Simple Silicates**, J. Non-Crystalline Solids, Vol.48, 1982, p.47
- [25] <http://www.aerogel.org>
- [26] <http://www.gitam.edu/eresource/nano/nanotechnology/bottamup%20app.htm>
- [27] Ma X., Gong J., Wang S., Gao N., Wang D., Yang X. and He F., Catalysis Communication., 2004.
- [28] Lietti.L., Ramis G.,Busca G., Bregani F. and Forzatti P., **Characterization and reactivity of MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts in the selective catalytic oxidation of ammonia to N<sub>2</sub>**, Catalysis Today, vol61, 2000, p.187-195.
- [29] M. El Doukkalia,\*, A. Iriundoa, P.L. Ariasa, J. Requiesaa, I. Gandariasb, L. Jalowiecki-Duhamelb, F. Dumeignilbc., **A comparison of sol-gel and impregnated Pt or/and Ni based-alumina catalysts for bioglycerol aqueous phase reforming**, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 125, 2012, p.516– 529
- [30] Paul N. Rylander., **Platinum metal in catalytic hydrogenaion**, Engelhard Industries, Newark, N. J.

เอกสารนี้เป็นของทรัพย์สินทางปัญญาของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่ควรนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากทางมหาวิทยาลัยฯ หากมีข้อสงสัยหรือต้องการข้อมูลเพิ่มเติม กรุณาติดต่อฝ่ายวิชาการ โทร. 02-232-4321

- [31] M. Abid and R. Touroude., **Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts in selective hydrogenation of crotonaldehyde : high performance of chlorine-free catalysts**, *Catalysis Letters*, vol.69, 2000, p.139-144
- [32] C. Hoang-Van, O. Zegaoui., **Studies of high surface area Pt/MoO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub> catalysts for selective hydrogenation reaction I. Preparation and characterization of catalysts by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, hydrogen consumption and carbon monoxide chemisorptions**, *Applied Catalysis A: General*, vol.130, 1995, p.89-103.
- [33] C. Hoang-Van, O. Zegaoui., **Studies of high surface area Pt/MoO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub> catalysts for selective hydrogenation reaction II. Reaction of acrolein and ally alcohol**, *Applied Catalysis A: General*, vol.164, 1997, p.91-103.
- [34] Paál and Zoltán, **Hydrogen effect in catalysis**, New York: MARCEL DEKKER, INC. page 317
- [35] Takeshi Matsuda, Ayako Hanai, Fumiko Uchijima, Hirotohi Sakagami, Nobuo Takahashi., **Formation of MoOx with a large surface area by H<sub>2</sub> reduction of MoO<sub>3</sub> in the presence of Pt**, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol51, 2002 ,p.155–164
- [36] K. Leenawat., 2011, **Synthesis, charactzation and catalytic activity of molybdenum(VI) oxide supported silica catalysts**, M.S. Thesis, King Mongkut's Institute of technology Ladkrabang.
- [37] Amol P. Amrute, Ankur Bordoloi, Nishita Lucas, K. Palraj and S. B. Halligud., **Sol–Gel Synthesis of MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Composite for Catalytic Application in Condensation of Anisole with Paraformaldehyde**, *Catal Lett*, vol.126, 2008, p.286–292
- [38] S.Thanittha, L.Chaikarn, W.Anurat, T.Adisorn, K.Chanitpa, P.Sukon., **Selectivity towards H<sub>2</sub> gas by flame-made Pt-loaded WO<sub>3</sub> sensing films**, *Sensors and Actuators B*, vol.157, 2011, p.290-297
- [39] M.G. Falco, S.A. Canavese, N.S. Figoli., **Preparation of tungsten oxide promoted zirconia by different method**, *Catalysis today*, 2005, p.778-784
- [40] J. B. de Jr, W. R. Monteiro, M. A. Zacharias'J, A. J. Rodrigue, G. G. Cortez., **Characterization and catalytic behavior of MoO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems in isopropanol decomposition**, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23,2006, p. 517– 524



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## APPENDIX A

### CHARACTERIZATION OF CATALYSTS

#### 1. X-ray diffraction pattern of catalysts

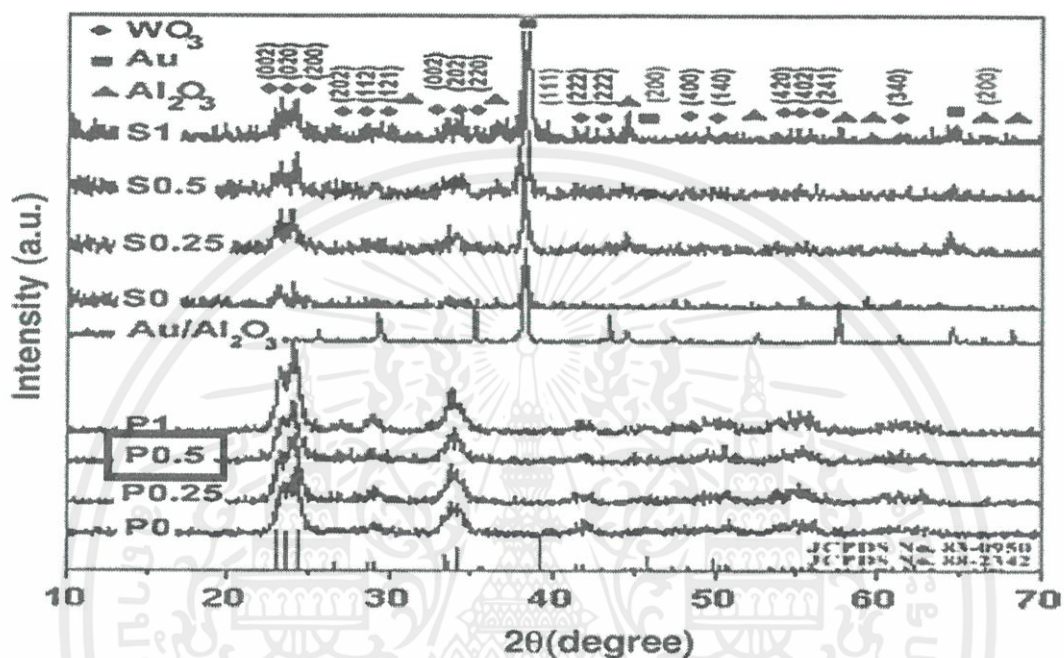


Figure A1 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub> [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

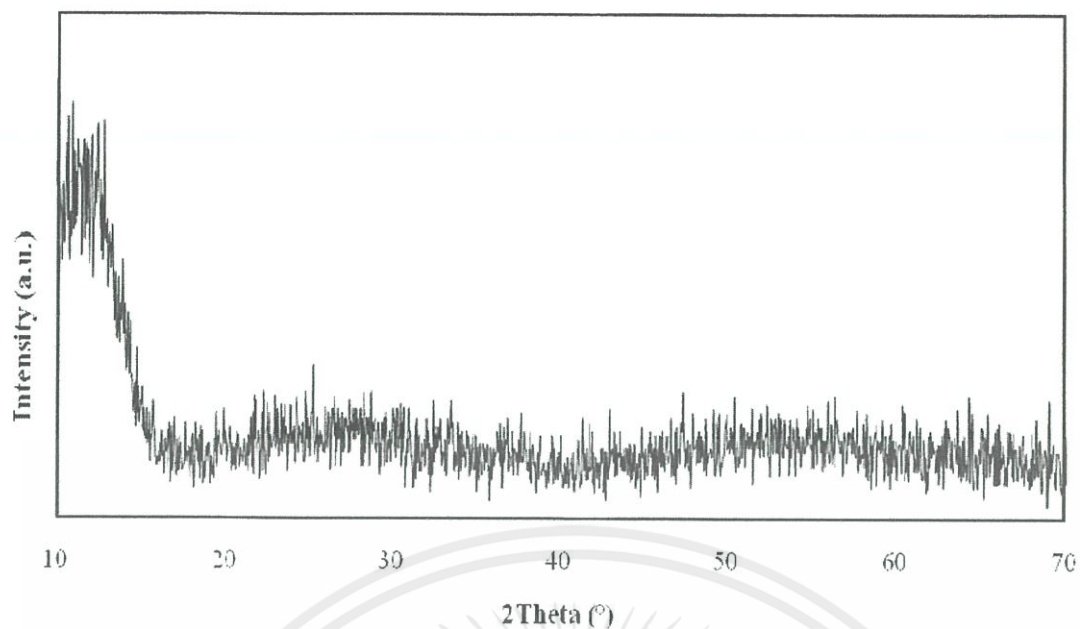


Figure A2 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>

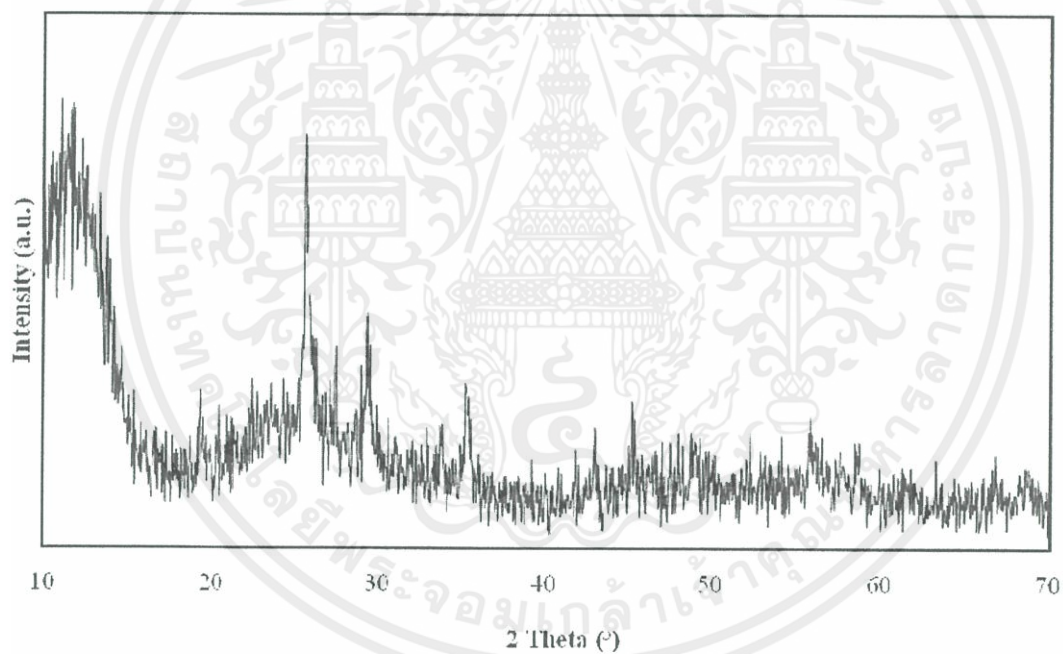


Figure A3 0.5 wt.% Pt/MO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2. TPR profiles of catalysts

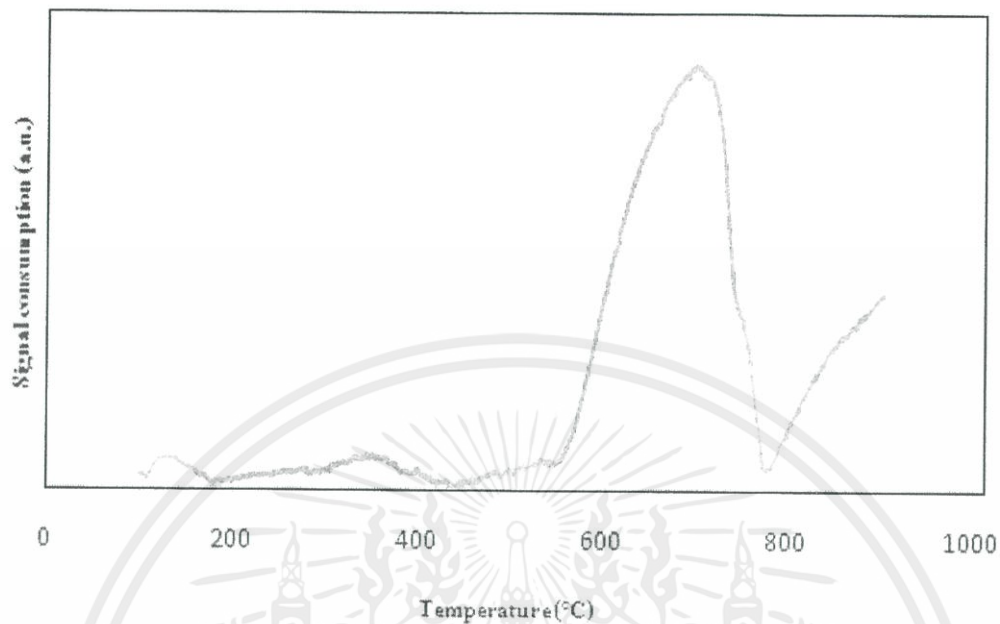


Figure A4 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>

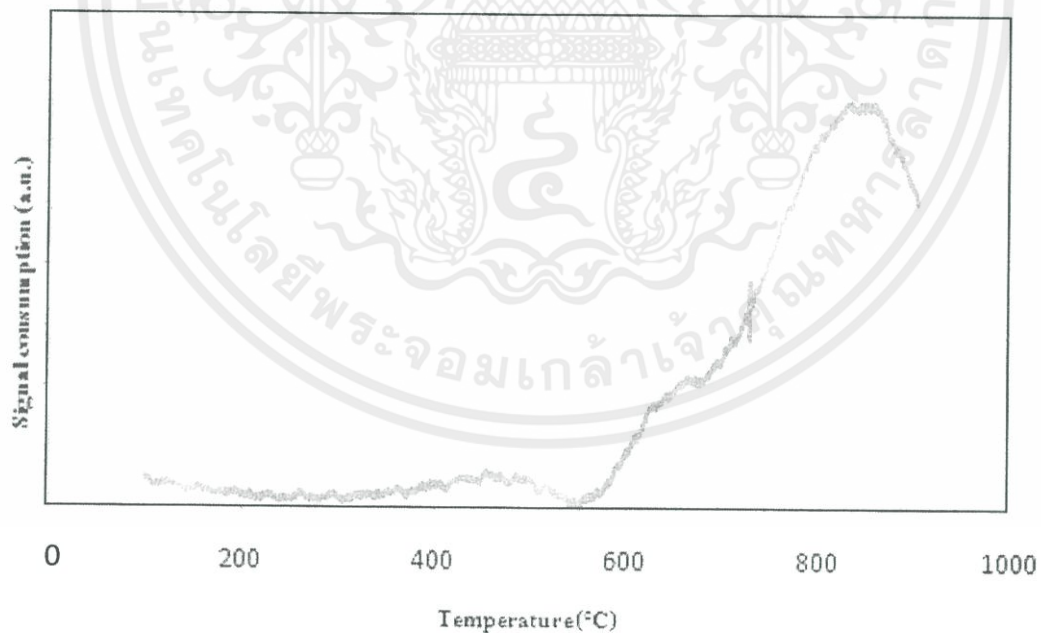


Figure A5 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

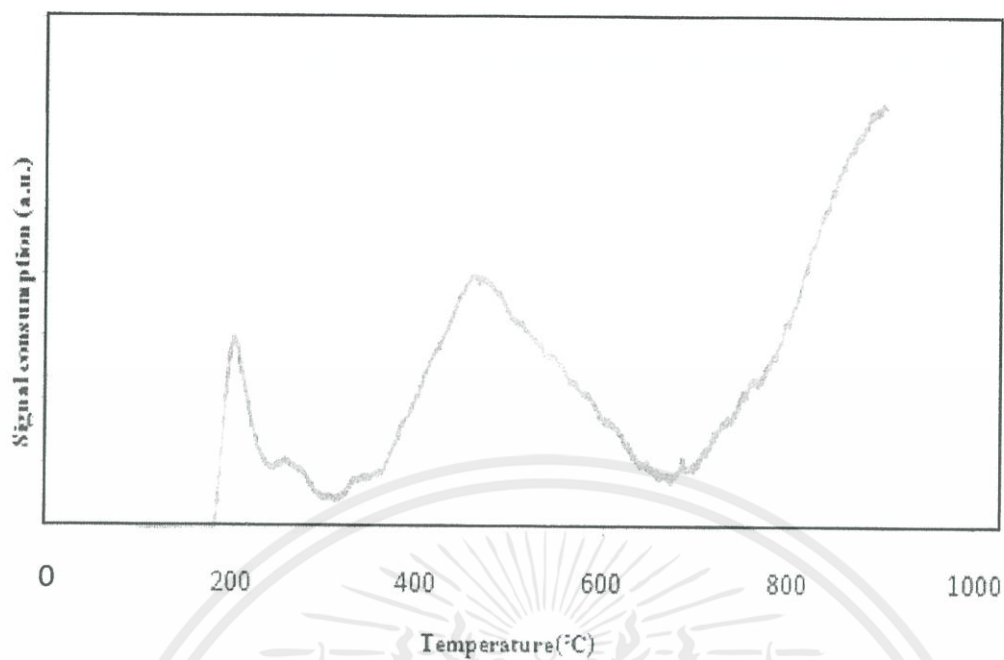
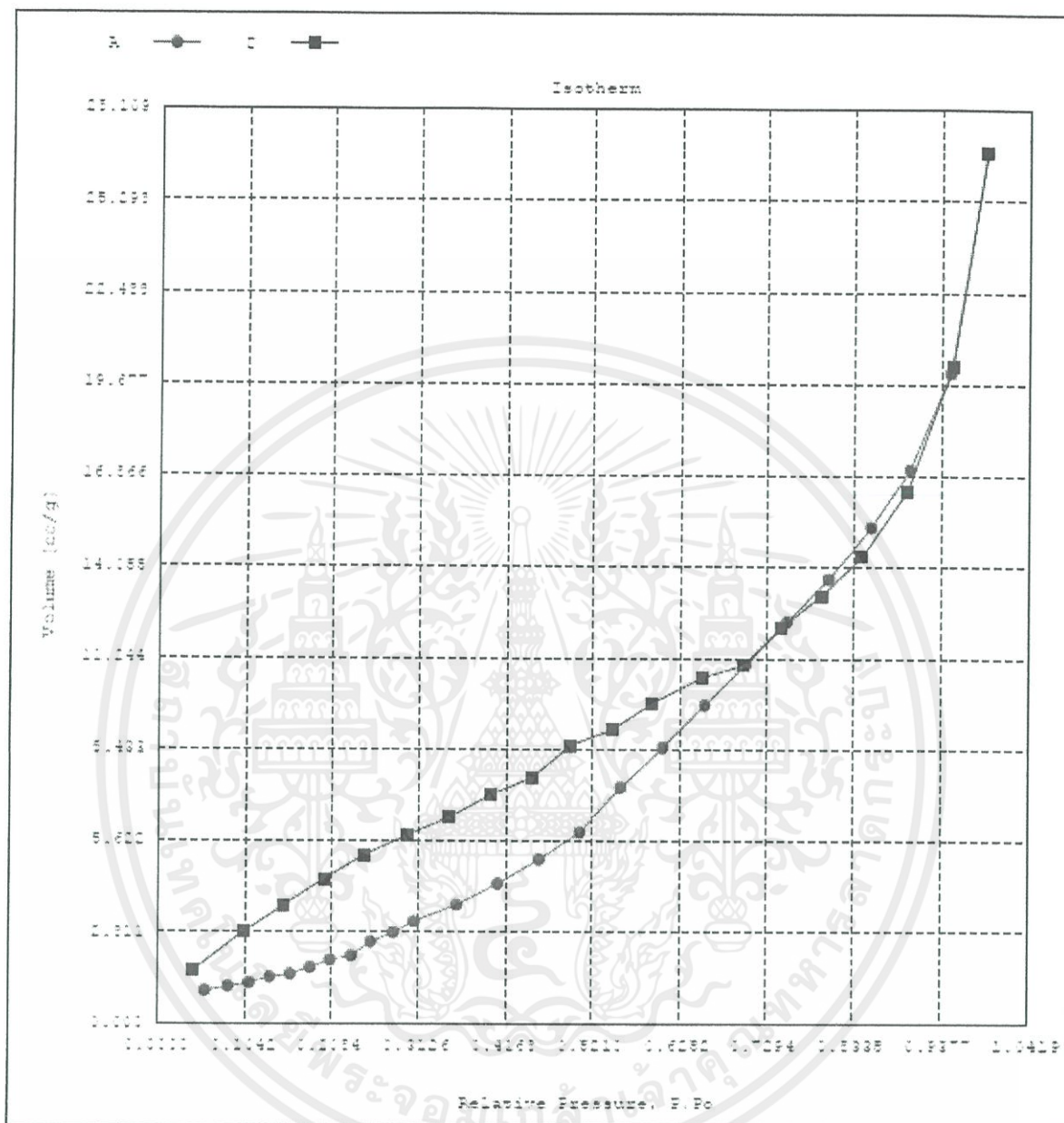


Figure A6 0.5 wt.% Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3. N<sub>2</sub>-adsorption analysis



Area 9.86 m<sup>2</sup>/g

Figure A7 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

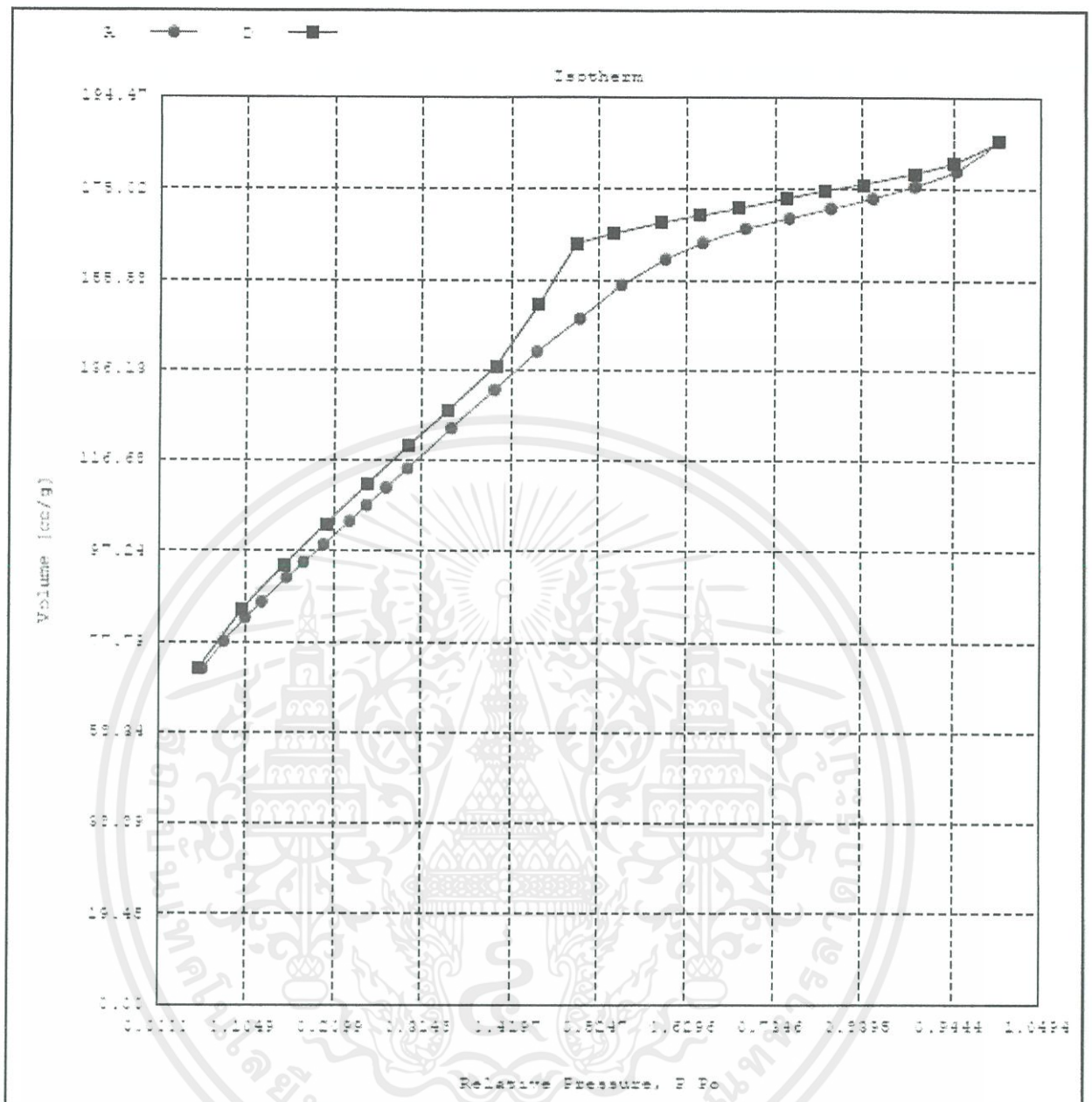
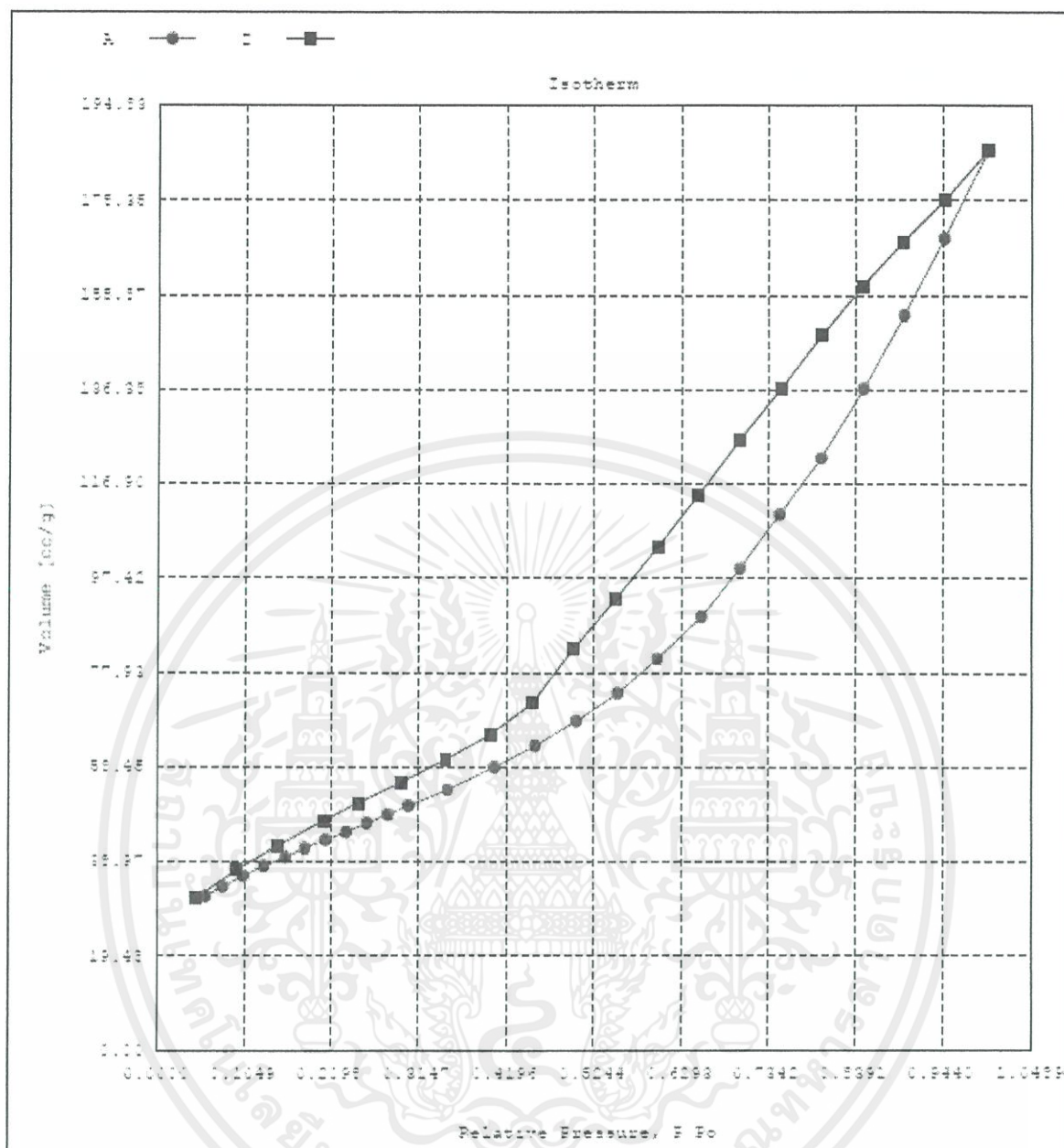


Figure A8 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Area 158.08 m<sup>2</sup>/gFigure A9 0.5 wt.% Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## APPENDIX B

### CALCULATION

#### Calculation of catalytic parameter

##### Contact time, W/F

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

In the reaction using 0.00082 mol/h of trans-2-hexen-1-al in feed and 0.41 grams of catalyst, the W/F is calculated as follow:

$$\begin{aligned} W/F &= [0.41 \text{ (g)}/0.00082 \text{ (mol/h)}] \\ &= 500 \text{ g.h/mol} \end{aligned}$$

W/F of reaction with different catalyst weight and feed rate are calculated in a similar manner.

#### Calculation of % yield from gas chromatography

From the chromatogram, the peaks of each product were identified using reference standard for comparison. The summation of peak area obtained from chromatogram of a mixture product is shown in **Table B1**.

**Table B1** The summation of the peak area of products.

Product	Peak area
Hexanal	244.578
Hexanol	16.985
Trans-2-hexen-1-ol	51.876
Isomer of feed	17.937
Trans-2-hexen-1-al (Feed)	1784.69
<b>Total</b>	<b>2116.06</b>

\* 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub> in cyclohexane solvent, Contact time = 500 g.h/mol,

time on stream = 180 min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือมีการขออนุญาตใช้โดยไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหากับและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

In normalization method, the areas of all eluted peaks were computed areas for differences in the detector response to different compound types. The concentration of the analyzed was found from the ratio of its area to the total area of all peaks.

The percent yield of each component in the sample was calculated as follows:

$$\% \text{Yield of each product} = \frac{\text{Peak area of A} \times 100}{\text{Total area}}$$

Where A is the each product

For example;

$$\begin{aligned} \% \text{Yield of hexanal} &= \frac{244.578 \times 100}{2116.06} \\ &= 11.55 \end{aligned}$$

The percent product yield of each product sample, in the sample which is obtained from above calculation is shown in **Table B2**.

**Table B2** % Yield of product derived by normalization method.

Product	%Yield
Hexanal	11.55
Hexanol	0.8
Trans-2-hexen-1-ol	2.45
Isomer of feed	0.847
<b>Total</b>	<b>15.6</b>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Conversion

%Conversion can be calculated from the following equation:

$$\% \text{Conversion} = \frac{\text{Area total} - \text{Area feed}}{\text{Area total}}$$

For example;

$$\begin{aligned} \% \text{Conversion} &= \frac{(2116.06 - 1784.69) \times 100}{2116.06} \\ &= 15.659 \end{aligned}$$

## Selectivity

%Selectivity can be obtained from the following equation:

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

For example;

$$\begin{aligned} \% \text{Selectivity of hexanal} &= \frac{11.55 \times 100}{15.659} \\ &= 73.759 \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## APPENDIX C

### GAS CHROMATOGRAM

#### Analysis of gas product from gas chromatography

Prior to analysis, the structure of each products in the sample was identified the by GC-MS (gas chromatography with mass spectrometer detector). Then, the quantitative analysis of products was carried out by GC-FID (gas chromatography with flam ionization detector) with the condition expressed in **Table C1**.

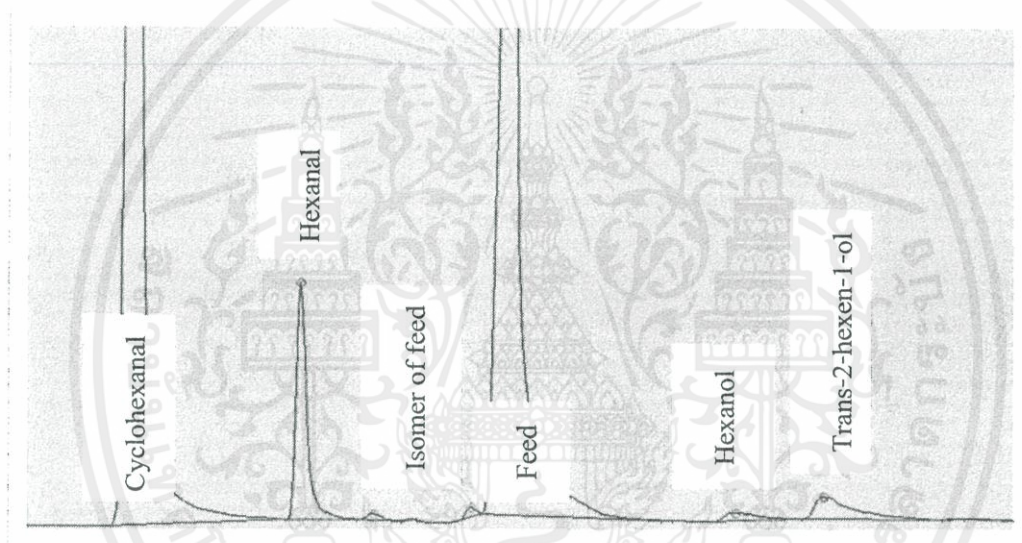
**Table C1** The GC condition for quantitative analysis

Column	Carbowax, 30 m x 0.32 mm x 0.25 $\mu$ m
Temperature program	50°C (2 min hold) to 160°C (7 min hold) at 10°C/min
Carrier gas	Nitrogen at 30 ml/min
Injection	50°C
Detector	FID at 250° C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table C2** Chromatogram data of standard product and feed

Products or feed	Retention time (min)
Hexanal	2.9
Isomerization 1	3.5
Isomerization 2	4.4
Trans-2-hexen-1-al	4.7
Hexanol	6.6
Trans-2-hexen-1-ol	7.4



**Figure C1** The GC chromatogram of product after hydrogenation of trans-2-hexen-1-al  
Over 0.5%Pt/WO<sub>3</sub> at 360 min on stream, Contact time =500 g.h/mol.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## APPENDIX D

### Reaction Data

#### 1. Effect of contact time over 0.5%Pt/WO<sub>3</sub>

**Table D1** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time 252 g.h/mol

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	12.95416	10.85395	0	0.094351	1.895546	0.110316
60	9.538455	8.18028	0	0.073817	1.193822	0.090536
90	9.186898	7.952245	0	0.224767	0.93048	0.079405
120	8.109082	6.995497	0	0.199496	0.82603	0.08806
150	8.233161	7.051056	0	0.334002	0.758314	0.089788
180	8.141497	6.950826	0	0.452518	0.640291	0.097862
210	8.642141	7.329892	0.087015	0.482662	0.6464	0.096173
240	7.906779	6.497525	0.178004	0.557065	0.582319	0.091865
270	7.445721	6.156219	0.148946	0.512452	0.536691	0.091413
300	6.745264	5.377753	0.164777	0.548009	0.556083	0.098643
330	6.717391	5.432227	0.158784	0.468914	0.554343	0.103123
360	6.372585	4.92448	0.165045	0.5618	0.616164	0.105094

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5%Pt/WO<sub>3</sub>, Temperature: 80 °C, Reduction Temperature 400 °C, Catalyst weight: 0.31 g, 15% feed, Feed rate: 0.6 ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D2** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time 385 g.h/mol

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	13.777	12.1577	0.128147	0.193646	1.053616	0.243582
60	12.73	11.36151	0.16113	0.371496	0.757863	0.078485
90	11.637	10.06688	0.247186	0.601224	0.63803	0.083965
120	11.545	9.413734	0.642695	0.872681	0.616195	0
150	11.989	9.518563	0.789013	1.097602	0.517833	0.065716
180	11.68	8.957935	0.838033	1.171407	0.539457	0.173525
210	11.544	8.622013	0.868953	1.301113	0.564443	0.187506
240	11.816	8.564223	0.922094	1.613946	0.548363	0.167721
270	11.684	8.29312	1.109183	1.608374	0.505248	0.16822
300	11.891	8.2328	1.267929	1.746966	0.492288	0.151033
330	11.578	7.482885	1.459574	1.908632	0.408267	0.318625
360	11.61	7.037975	1.65104	2.130068	0.452369	0.338342

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5%Pt/WO<sub>3</sub>, Temperature: 80 °C, Reduction Temperature 400 °C, Catalyst weight: 0.41 g, 13% feed, Feed rate: 0.6 ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D3** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time 500 g.h/mol

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	22.176411	18.58137	0.062169	0.335862	3.197012	0
60	19.7655126	17.20827	0.198559	0.976203	1.382481	0
90	15.6570887	12.48358	0.524786	1.528166	1.120555	0
120	15.3307638	11.56053	0.624941	1.977709	1.056874	0.110713
150	15.3957441	11.58104	0.688063	2.213956	0.912687	0
180	15.6600326	11.55817	0.80267	2.451535	0.847659	0
210	14.8948846	10.41715	0.835124	2.798114	0.844494	0
240	15.6471982	10.88524	0.880725	2.875936	0.906433	0.098867
270	15.8321728	10.93545	0.984854	3.109841	0.802023	0
300	15.5101447	10.27267	1.078178	3.326175	0.715467	0.11765
330	15.6347821	10.13237	1.152832	3.503784	0.694288	0.151504
360	15.3534371	9.893925	1.075216	3.541767	0.685624	0.156905

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5%Pt/WO<sub>3</sub>, Temperature: 80 °C, Reduction Temperature 400 °C, Catalyst weight: 0.41 g, 10% feed, Feed rate: 0.6 ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D4** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time 719 g.h/mol

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	19.61738	15.39044	1.114472	0.406481731	2.407377	0.29861
60	16.02117	13.53005	0.216318	0.567814559	1.578161	0.128832
90	15.04806	12.53995	0.305908	0.663877717	1.431457	0.106866
120	15.08615	12.31184	0.471519	0.946178355	1.24634	0.110282
150	15.27049	12.16116	0.61379	1.214711168	1.184008	0.096821
180	15.17183	11.86753	0.737672	1.432009231	1.052112	0.0825
210	15.39011	11.07733	1.521321	1.638180864	1.06699	0.086287
240	15.38747	11.01554	1.565459	1.78689003	0.944075	0.075507
270	14.91992	10.29565	1.672717	1.985327004	0.91075	0.055477
300	14.81638	10.00174	1.747824	2.074573362	0.952236	0.04001
330	14.36468	9.710129	1.627185	2.176011631	0.819121	0.032237

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5%Pt/WO<sub>3</sub>, Temperature: 80 °C, Reduction Temperature 400 °C, Catalyst weight: 0.41 g, 7% feed, Feed rate: 0.6 ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2. Effect of reduction temperature over 0.5 wt.% Pt/WO<sub>3</sub> catalyst

**Table D5** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation at reduction temperature of 400 °C

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	22.176411	18.58137	0.062169	0.335862	3.197012	0
60	19.7655126	17.20827	0.198559	0.976203	1.382481	0
90	15.6570887	12.48358	0.524786	1.528166	1.120555	0
120	15.3307638	11.56053	0.624941	1.977709	1.056874	0.110713
150	15.3957441	11.58104	0.688063	2.213956	0.912687	0
180	15.6600326	11.55817	0.80267	2.451535	0.847659	0
210	14.8948846	10.41715	0.835124	2.798114	0.844494	0
240	15.6471982	10.88524	0.880725	2.875936	0.906433	0.098867
270	15.8321728	10.93545	0.984854	3.109841	0.802023	0
300	15.5101447	10.27267	1.078178	3.326175	0.715467	0.11765
330	15.6347821	10.13237	1.152832	3.503784	0.694288	0.151504
360	15.3534371	9.893925	1.075216	3.541767	0.685624	0.156905

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5%Pt/WO<sub>3</sub>, Temperature: 80 °C, contact time = 500 g.h/mol, Catalyst weight: 0.41 g, 10% feed, Feed rate: 0.6ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D6** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation at reduction temperature of 700 °C

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	86.4404847	24.18878	54.69632	5.817171465	1.738213	0
60	56.7601661	33.95132	18.82882	2.258665152	1.721353	0
90	43.8097876	31.60302	8.465007	2.537794865	1.203962	0
120	36.4862811	27.52277	5.610703	2.26722834	1.085576	0
150	32.2972938	24.55458	4.301697	2.414313358	1.026703	0
180	28.614217	21.55021	4.289489	1.898893932	0.875629	0
210	28.6614316	20.4907	5.452406	1.995107129	0.723217	0
240	28.9111763	20.65144	5.322919	2.130648123	0.806169	0
270	27.9340743	20.5069	4.596449	1.937353477	0.893367	0
300	28.6287863	20.94021	4.772757	1.962914363	0.952909	0

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5%Pt/WO<sub>3</sub>, Temperature: 80 °C, contact time = 500 g.h/mol, Catalyst weight: 0.41 g, 10% feed, Feed rate: 0.6ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3. Effect of $\text{WO}_3$ and $\text{WO}_3\text{SiO}_2$ supported Pt catalysts

**Table D7** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation over Pt supported on  $\text{WO}_3$

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	12.95416	10.85395	0	0.094351	1.895546	0.110316
60	9.538455	8.18028	0	0.073817	1.193822	0.090536
90	9.186898	7.952245	0	0.224767	0.93048	0.079405
120	8.109082	6.995497	0	0.199496	0.82603	0.08806
150	8.233161	7.051056	0	0.334002	0.758314	0.089788
180	8.141497	6.950826	0	0.452518	0.640291	0.097862
210	8.642141	7.329892	0.087015	0.482662	0.6464	0.096173
240	7.906779	6.497525	0.178004	0.557065	0.582319	0.091865
270	7.445721	6.156219	0.148946	0.512452	0.536691	0.091413
300	6.745264	5.377753	0.164777	0.548009	0.556083	0.098643
330	6.717391	5.432227	0.158784	0.468914	0.554343	0.103123
360	6.372585	4.92448	0.165045	0.5618	0.616164	0.105094

\*Reaction condition; Temperature: 80 °C, Reduction Temperature 400 °C,  
Contact time = 250 g.h/mol, Catalyst weight: 0.31 g, 15% feed, Feed rate 0.6ml/h,  
Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D8** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation over Pt supported on  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	37.679	31.68629	0.348854	1.291651	4.352398	0
60	25.905	20.49492	0.113222	1.280829	4.015584	0
90	20.428	15.33933	0.22916	1.031424	3.828408	0
120	14.997	10.81315	0.13963	0.798434	3.24553	0
150	13.635	9.498698	0.087952	0.756687	3.291737	0
180	12.423	8.752629	0	0.895363	2.775496	0
210	10.88	7.666142	0	0.851318	2.362908	0
240	8.8076	5.904368	0	0.71106	2.192178	0
270	8.192	5.430549	0	0.641029	2.120441	0
300	8.4406	5.611064	0	0.75229	2.077288	0
330	7.7642	5.049349	0	0.742951	1.97193	0
360	7.2078	4.788936	0	0.568009	1.850833	0

\*Reaction condition; Temperature: 80 °C, Reduction Temperature 400 °C,  
 Contact time = 250 g.h/mol, Catalyst weight: 0.205 g, 10% feed, Feed rate 0.6ml/h,  
 Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4. Effect of $\text{WO}_3\text{SiO}_2$ and $\text{MoO}_3\text{SiO}_2$ supported Pt catalysts

**Table D9** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation over Pt supported on  $\text{WO}_3\text{SiO}_2$

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	37.679	31.68629	0.348854	1.291651	4.352398	0
60	25.905	20.49492	0.113222	1.280829	4.015584	0
90	20.428	15.33933	0.22916	1.031424	3.828408	0
120	14.997	10.81315	0.13963	0.798434	3.24553	0
150	13.635	9.498698	0.087952	0.756687	3.291737	0
180	12.423	8.752629	0	0.895363	2.775496	0
210	10.88	7.666142	0	0.851318	2.362908	0
240	8.8076	5.904368	0	0.71106	2.192178	0
270	8.192	5.430549	0	0.641029	2.120441	0
300	8.4406	5.611064	0	0.75229	2.077288	0
330	7.7642	5.049349	0	0.742951	1.97193	0
360	7.2078	4.788936	0	0.568009	1.850833	0

\*Reaction condition; Temperature: 80 °C, Reduction Temperature 400 °C, Contact time = 250

g.h/mol, Catalyst weight: 0.205 g, 10% feed, Feed rate: 0.6 ml/h,

Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D10** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation over Pt supported on MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	20.501568	11.6463	0.0902	0.984293181	6.864525	0.916282
60	14.843692	8.040161	0	0.527254859	6.190764	0.085512
90	13.022218	7.546763	0	0.533486323	4.824412	0.117556
120	13.699466	7.542299	0	0.684209501	5.380482	0.092475
150	15.165116	8.590177	0	0.81262416	5.537779	0.224536
180	14.202044	8.495287	0	0.512516343	5.103339	0.090902
210	14.642746	8.467689	0	0.705040102	5.388774	0.081243
240	13.329708	7.417753	0	0.55241792	5.262897	0.09664
270	13.580353	7.44813	0	0.692063303	5.374946	0.065214
300	12.91166	7.137836	0	0.587454437	5.072001	0.114368
330	13.090151	7.060624	0	0.751550079	5.212078	0.065899
360	11.887616	6.503455	0	0.510320058	4.873841	0

\*Reaction condition; Temperature: 80 °C, Reduction Temperature 400 °C, Contact time = 250 g.h/mol, Catalyst weight: 0.205 g, 10% feed, Feed rate: 0.6 ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5. Effect of Reduction Temperature over 0.5 wt.% Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst.

**Table D11** The yield of each product after Trans-2-hexen-1-al hydrogenation over Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst reduced at 300°C

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	20.76984	16.15163	0.133725	0.784374	18.85572	0
60	17.15159	11.43046	0.115021	1.140134	14.63213	0
90	14.74613	9.164657	0.090722	1.139838	12.21524	0
120	13.87587	8.561682	0.106391	0.91581	11.62457	0
150	12.96011	7.699945	0.097995	0.89112	10.70809	0
180	12.6147	7.228686	0.091183	1.056812	10.22008	0
210	11.28754	6.42807	0	0.946111	9.117108	0
240	11.54617	6.491585	0.087199	0.975186	9.256886	0
270	11.44916	6.540942	0.072067	0.923887	9.324001	0
300	11.5022	6.53962	0.080637	0.996921	9.224498	0
330	10.66998	6.503702	0	0.798052	8.673337	0
360	10.964	6.893607	0	0.844185	8.955741	0

\*Reaction condition; Temperature: 80 °C, Contact time = 250 g.h/mol, Catalyst weight: 0.205 g, 10% feed, Feed rate: 0.6ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D12** The yield of each product after Trans-2-hexen-1-al hydrogenation over Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst reduced at 400°C

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	20.50157	11.6463	0.090171	0.984293	6.865	0.9162821
60	14.84369	8.040161	0	0.527255	6.191	0.0855123
90	13.02222	7.546763	0	0.533486	4.824	0.1175565
120	13.69947	7.542299	0	0.68421	5.38	0.0924754
150	15.16512	8.590177	0	0.812624	5.538	0.224536
180	14.20204	8.495287	0	0.512516	5.103	0.0909022
210	14.64275	8.467689	0	0.70504	5.389	0.0812427
240	13.32971	7.417753	0	0.552418	5.263	0.09664
270	13.63305	7.443588	0.06098	0.691641	5.372	0.0651743
300	12.91166	7.137836	0	0.587454	5.072	0.1143681
330	13.09015	7.060624	0	0.75155	5.212	0.0658994
360	11.88762	6.503455	0	0.51032	4.874	0

\*Reaction condition; Temperature: 80 °C, Contact time = 250 g.h/mol, Catalyst weight: 0.205 g, 10% feed, Feed rate: 0.6ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D13** The yield of each product after Trans-2-hexen-1-ol hydrogenation over Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst reduced at 500°C

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	59.29069	54.11461	0	0	3.962201	2.938824
60	33.72582	30.41414	0	0.210642	3.101039	0
90	29.60575	25.16355	0.563525	0.524421	3.043979	0.31027
120	26.65732	21.9231	0.354581	1.03396	3.105251	0.240435
150	24.54581	19.80655	0.438071	0.987661	3.04002	0.273508
180	23.47515	19.33858	0.326599	0.524283	2.932199	0.353497
210	23.62778	19.30389	0.622456	0.313885	3.039796	0.347758
240	22.67119	18.18383	0.452158	0.529992	3.126257	0.378955
270	21.59626	16.53094	0.426756	0.847018	3.35948	0.432062
300	20.00028	15.46854	0.457335	0.330892	3.388717	0.354801
330	18.70628	14.13932	0.416262	0.237943	3.51113	0.401619
360	17.97175	13.667	0.387553	0.196452	3.309268	0.411479

\*Reaction condition; Temperature: 80 °C, Contact time = 250 g.h/mol, Catalyst weight: 0.205 g, 10% feed, Feed rate: 0.6ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D14** The yield of each product after Trans-2-hexen-1-al hydrogenation over Pt/MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst reduced at 600°C

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	89.1402918	40.04812	45.84897	1.298755	1.754595	0.18985
60	75.7816732	43.66893	26.69875	2.495543	2.579288	0.339162
90	66.8379067	40.18959	19.64047	3.312605	3.436014	0.259236
120	57.8450864	36.94714	13.48309	3.110005	4.043942	0.260905
150	53.9819732	35.13316	11.29368	2.644555	4.570373	0.340207
180	44.9047128	30.55778	7.752504	1.826119	4.538348	0.229966
210	40.8703283	27.32716	6.46166	2.186278	4.677828	0.217399
240	38.1395018	26.20544	5.204803	1.728133	4.734479	0.266647
270	37.8590318	26.26013	4.929261	1.578085	4.851113	0.240446
300	33.6458608	22.58979	3.755662	1.071841	5.937892	0.290677
330	33.2835395	22.13568	3.815307	1.040719	6.010127	0.281705
360	32.2034312	22.51318	3.649964	1.089579	4.807905	0.1428

\*Reaction condition; Temperature: 80 °C, Contact time = 250 g.h/mol, Catalyst weight: 0.205 g, 10% feed, Feed rate: 0.6ml/h, Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 6. Effect of contact time over 0.5 wt.% Pt/MoO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst

**Table D15** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time 100 g.h/mol

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	17.517	14.17864	0.338733	0.550553	2.449399	0
60	11.982	8.627883	0.391659	0.48371	2.237049	0.241217
90	11.178	7.213424	0.1058	0.620589	2.871127	0.366826
120	8.5694	5.803542	0.155205	0.345882	1.99154	0.273256
150	7.5623	5.133783	0.149188	0.271394	2.007946	0
180	6.8604	4.166378	0.120257	0	1.895513	0.678258
210	6.8358	4.127302	0.124195	0.085031	1.901042	0.598268
240	6.2889	3.805355	0.096055	0.170936	1.565743	0.650829
270	6.3039	3.749477	0.123473	0.296967	1.63053	0.503476
300	6.5586	3.702631	0.149777	0.495914	1.564899	0.645392
330	6.3353	3.281854	0.174328	0.594634	1.261186	1.023344
360	6.5786	3.684131	0.14753	0.871568	1.398972	0.476349

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5% Pt/ MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>, Temperature: 80 °C,  
Catalyst weight: 0.069 g, Reduction Temperature 600°C, 5% feed, Feed rate: 1 ml/h,  
Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D16** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time 250 g.h/mol

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	89.14	40.04812	45.84897	1.298755	1.754595	0.18985
60	75.782	43.66893	26.69875	2.495543	2.579288	0.339162
90	66.838	40.18959	19.64047	3.312605	3.436014	0.259236
120	57.845	36.94714	13.48309	3.110005	4.043942	0.260905
150	53.982	35.13316	11.29368	2.644555	4.570373	0.340207
180	44.905	30.55778	7.752504	1.826119	4.538348	0.229966
210	40.87	27.32716	6.46166	2.186278	4.677828	0.217399
240	38.14	26.20544	5.204803	1.728133	4.734479	0.266647
270	37.859	26.26013	4.929261	1.578085	4.851113	0.240446
300	33.646	22.58979	3.755662	1.071841	5.937892	0.290677
330	33.284	22.13568	3.815307	1.040719	6.010127	0.281705
360	32.203	22.51318	3.649964	1.089579	4.807905	0.1428

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5% Pt/ MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>, Temperature: 80 °C,  
Catalyst weight: 0.2049 g, Reduction Temperature 600°C, 10% feed, Feed rate: 0.6 ml/h,  
Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D17** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time n  
300 g.h/mol

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	97.3723	3.572434	88.90868	0	4.891189	0
60	98.6505	5.977111	90.96383	0	1.709565	0
90	97.77787	12.21185	84.01931	0	1.546705	0
120	95.62231	20.40707	73.87372	0	1.34152	0
150	94.79877	27.32579	65.91021	0	1.56278	0
180	93.27532	39.04983	53.04299	0	1.1825	0
210	91.57593	40.91886	49.27835	0	1.095192	0.283537
240	92.70871	41.90049	49.38802	0	1.09095	0.329261
270	90.58582	45.68623	42.97668	0.903154	0.664603	0.355155
300	91.80036	45.46986	43.29859	1.754281	0.914249	0.363383
330	92.53149	44.75317	45.59435	1.436903	0.404336	0.342727
360	92.11677	44.51676	45.04495	1.441513	0.629854	0.483685

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5% Pt/ MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>, Temperature: 80 °C,  
Catalyst weight: 0.206 g, Reduction Temperature 600°C, 5% feed, Feed rate: 1ml/h,  
Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table D18** The yield of each product after trans-2-hexen-1-al hydrogenation at contact time 500 g.h/mol

Time on Stream (min)	%Conversion	%Yield				
		Hexanal	Hexanol	Trans-2-hexen-1-ol	Isomer of feed	Adol
30	100	0.103484657	98.50052209	1.395993254	0	0
60	99.783	0.216670202	99.04887458	0.51739078	0	0
90	99.801	0.528278505	98.73109125	0.541741728	0	0
120	99.71	1.068241731	98.07431034	0.567029522	0	0
150	99.656	1.975473226	97.03990402	0.640932921	0	0
180	99.761	3.517826872	95.59758607	0.645455059	0	0
210	99.776	4.725986551	94.12251948	0.927101113	0	0
240	99.767	6.461759223	92.18900415	1.115742398	0	0
270	99.766	8.932284854	89.56086812	1.272896161	0	0
300	99.803	9.855545182	88.61971125	1.32762632	0	0

\*Reaction condition; Catalyst: 0.5% Pt/ MoO<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>, Temperature: 80 °C,  
Catalyst weight: 0.205 g, Reduction Temperature 600°C, 5% feed, Feed rate: 0.6 ml/h,  
Carrier gas: 30 ml/min of hydrogen

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้