ผลของชนิดของโลหะในโครงสร้างเมทัลโลซิลิเกตที่มีต่อสัดส่วนความเป็นผลึกภายใต้สภาวะความร้อนและความชื้น

นางสาว ขนิษฐา วงศ์เทพบุตร

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2546
ลิขสิทธิ์ของ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ISBN 974-17-5174-5

EFFECT OF TYPE OF METALS IN METALLOSILICATE STRUCTURE ON CRYSTALLINITY UNDER HYDROTHERMAL CONDITION

Miss Khanidtha Vongthepabutra

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic year 2003

ISBN 974-17-5174-5

Thesis Title	EFFECT OF TYPE OF METALS IN METALLOSILICATE STRUCTURE ON CRYSTALLINITY UNDER HYDROTHERMAL CONDITION
By	Miss Khanidtha Vongthepabutra
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Professor Piyasan Praserthdam,Dr.Ing.

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

.....Dean of Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon,Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.....Member
(Suphot Phatanasri,D.Eng.)

.....Member
(Pornsawan Kanchanawanichkun,D.Eng.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขนิษฐา วงศ์เทพบุตร : ผลของชนิดของโลหะในโครงสร้างเมทัลโลซิลิเกตที่มีต่อสัดส่วนความเป็นผลึกภายใต้สภาวะความร้อนและความชื้น (EFFECT OF TYPE OF METALS IN METALLOSILICATE STRUCTURE ON CRYSTALLINITY UNDER HYDROTHERMAL CONDITION) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 111 หน้า ISBN 974-17-5174-5

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของชนิดของโลหะในโครงสร้างเมทัลโลซิลิเกตที่มีต่อสัดส่วนความเป็นผลึกภายใต้สภาวะความร้อนและความชื้นที่ทำการทดลองบนภาวะอัตราส่วนโดยอะตอมที่เท่ากันของ $Si/Al = 25, Si/Fe = 25, Si/Ga = 25, Si/Zn = 25$ และ Silicatite โดยได้ทำการศึกษาภายใต้ความเสถียรทางด้านความร้อนและความชื้น ดังนั้นจึงได้มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำไฮโดรเทอมอลทรีทเมนต์ขึ้นมา เพื่อเปรียบเทียบความเป็นผลึก และพบว่า ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาในโครงสร้างผลึกเมทัลซิเกต จะขึ้นอยู่กับความแข็งแรงพันธะเคมีของโลหะแต่ละชนิด ซึ่งโลหะที่มีความแข็งแรงพันธะเคมีที่อ่อนกว่าจะมีค่าความเป็นผลึกน้อยกว่าโลหะที่มีความแข็งแรงพันธะเคมีที่แรงกว่า แสดงให้เห็นว่า ความเสถียรทางความร้อนและความชื้นของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซิลิเกตจะขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะเคมีระหว่างโลหะกับออกซิเจน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2546.....

4470232221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEYWORD : METALLOSILICATE / HYDROTHERMAL
PRETREATMENT / CRYSTALLINITY

KHANIDTHA VONGTHEPABUTRA : EFFECT OF TYPE OF METALS IN METALLOSILICATE STRUCTURE ON CRYSTALLINITY UNDER HYDROTHERMAL CONDITION THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing., 111 pp. ISBN 974-17-5174-5

Effect of type of metals in metallosilicate structure on crystallinity under hydrothermal condition experimented on the same atomic ratio condition of Si/Al, Si/Fe, Si/Ga, Si/Zn at the ratio 25 and Silicalite are under its hydrothermal stability were used for this investigatations. Also, hydrothermal treatment catalysts were prepared for comparison in crystallinity. It was found that crystal size of catalysts in metallosilicate structure have same crystal size and crystallinity of metallosilicate catalysts depend on strength of chemical bond values of each metal which show that metal have weak strength of chemical bond values have crystallinity less than metal which have hard strength of chemical bond values. This indicated that the crystallinity of metallisolicate catalysts depend on chemical bond strength during Metal-Oxygen.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemical Engineering. Student's signature.....V. Khanidtha.....
Field of Study....Chemical Engineering. Advisor's signature.....P. Prasertdam.....
Academic year...2003.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to give special recognition to Professor Piyasan Praserthdam, her advisor, for his invaluable suggestions and highly constructive comments. In particular, she also appreciated for their kind cooperation she has had with Professor Wiwut Tanthapanichakoon who was the chairman of the committee, Dr. Suphot Phatanasri and Dr. Pornsawan Kanchanawanichkun who were members of the committee.

Finally, she would like to manifest her greatest gratitude to her parents, her family, Dr. Bongkot Ngamsom, Dr. Choowong Chaisuk, Mr. Somyod Sombatchaisak, all center of excellence on catalysis and catalytic Reaction engineering Catalysis Laboratory members for their tremendous support and overwhelming encouragement which gradually embodied the completion of this thesis.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI)..... IV
ABSTRACT (IN ENGLISH) V
ACKNOWLEDGEMENTS..... VI
CONTENTS..... VII
LIST OF TABLES..... IX
LIST OF FIGURES..... X
CHAPTERS
I INTRODUCTION..... 1
II LITERATURE REVIEWS..... 3
III THEORY..... 8
3.1 Molecular Sieves for Use in Catalysis..... 8
3.2 Zeolites..... 11
3.3 Zeolites as Catalysts..... 20
3.4 Zeolite Active Sites..... 24
3.5 Shape-Selective Catalysis..... 29
3.6 Non-aluminosilicate Molecular Sieves..... 35
3.7 Acidity of Metallosilicate..... 37
3.8 Thermal stability..... 39
IV EXPERIMENTAL..... 41
4.1 Catalyst Preparation..... 41
4.2 Pretreatment condition..... 43
4.3 Characterization of the catalysts..... 46
V RESULTS AND DISCUSSION..... 48
5.1 Characterization of metallosilicate Structure by XRD..... 48
5.2 The study of crystallite size, Chemiczl Composition and ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR structure in framework of catalyst. 54
5.3 Effect of hydrothermal treatment of the catalyst on Crystallinity..... 77

CONTENTS (Cont.)

PAGE

5.4 Infrared Spectroscopy (FT-IR) technique to illustrate the Species of metallosilicates..... 79
5.5 FT-Raman Spectroscopy technique..... 90
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 100
6.1 Conclusions..... 100
6.2 Reccommendations..... 100
REFERENCES..... 101
APPENDICES
APPENDIX A. Sample of calculations..... 107
A-1 Calculation of Si/Metal Atomic Ratio for Metallosilicates Preparation..... 107
A-2 Calculation of % Crystallinity..... 109
B. Vapor Pressure of Water..... 110
VITA..... 111

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Classification of molecular sieve meterials indicating extensive Variation in composition	9
3.2	Zeolites and their secondary building units	14
3.3	Correlation between zeolite properties and catalytic functionallity	21
3.4	Kinetic diameters of various molecules based on the Lennard-Jones relationship	31
3.5	Shape of the pore mouth opening of known zeolite structure	33
3.6	Product distribution of the conversion of 1-butene over H-ZSM/5, H-[B]-ZSM-5 and Zn-[B]-ZSM-5	38
4.1	Reagents used for the preparation of Na-ZSM-5	44
5.1	Zeolite and Metallosilicate synthesized and used in this work	61

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	SiO_4 or AlO_4 tetrahedra	12
3.2	Secondary building units (SBU'S) found in zeolite structure	13
3.3	Typical Zeolite pore geometries	14
3.4	Small pore zeolites	17
3.5	ZSM-5 and ZSM-11 channel system	17
3.6	Large pore zeolite	18
3.7	The chain-type building block formed from the secondary building units	19
3.8	Schematic diagram of silicalite layer	19
3.9	Three dimensional structure of Silicalite (ZSM-5)	20
3.10	Diagram of the surface of a zeolite framework	26
3.11	Water molecules co-ordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Bronsted acidity	27
3.12	Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site	28
3.13	Steam dealumination process in zeolite	28
3.14	The enhancement of the acid strength of OH group	29
3.15	Diagram depicting the three type of selectivity	30
3.16	Correlation between pore size(s) of various zeolites and kinetic diameter of some molecules	32
3.17	A comparison of the natural zeolites known and the number of zeolites synthesized	36
3.18	Temperature programmed desorption of ammonia from metallosilicate	37
4.1	The preparation procedure of ZSM-5 by rapid crystallization method	45
4.2	XRD patterns for catalysts	49

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
5.2	SEM Photographs of the catalysts.....	55
5.3	^{29}Si and ^{27}Al NMR Structure in framework of catalysts.....	63
5.4	TPD (NH_3) curve of metallosilicate catalysts.....	75
5.5	Infrared Spectroscopy (FT-IR) technique.....	80
5.6	FT-Raman Spectroscopy of metallosilicate catalysts.....	91

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย