

ผลของอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Ag-ZSM-5 ต่อการเกิด ซิลเวอร์คลัสเตอร์



นาย วรณ วิมลสถิตย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-3510-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF SILICON TO ALUMINIUM RATIO OF Ag-ZSM-5 ZEOLITE CATALYST ON SILVER
CLUSTER FORMATION

Mr. Waroon Vimolsathit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-17-3510-3

481732

Thesis Title EFFECT OF SILICON TO ALUMINIUM RATIO OF Ag- ZSM-5
 ZEOLITE CATALYST ON SILVER CLUSTER FORMATION

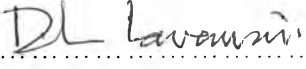
By Mr. Waroon Vimolsathit

Field of Study Chemical Engineering

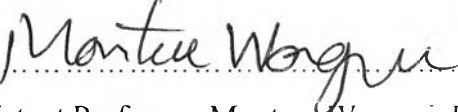
Thesis Advisor Suphot Phatanasri, D.Eng.

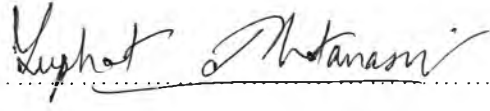
Thesis Co-advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.

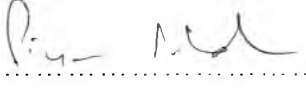
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

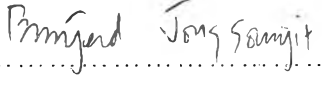
..... Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

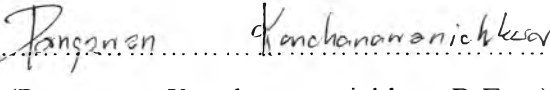
THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Assistant Professor Montree Wongsri, D.Sc.)

..... Thesis Advisor
(Suphot Phatanasri, D.Eng.)

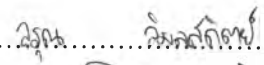
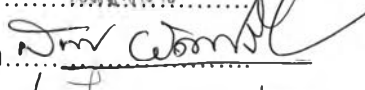
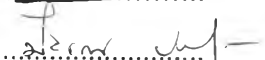
..... Thesis Co-advisor
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.)

..... Member
(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

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

วรรณ วัฒนสถิตย์ : ผลของอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Ag-ZSM5 ต่อการเกิดซิลเวอร์คลัสเตอร์ (Effect of Silicon to Aluminium ratio of ZSM-5 zeolite catalyst on silver cluster formation) อ. ที่ปรึกษา : อ.ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม 77 หน้า ,ISBN 974-17-3510-3

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการศึกษาดังผลของอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Ag-ZSM5 ต่อการเกิดซิลเวอร์คลัสเตอร์โดยงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-ZSM-5 ที่อัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 20,22,28,32,60,110 และ150 จากนั้นจะทำการเตรียมซิลเวอร์คลัสเตอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการรีดิวซ์ Ag-ZSM-5 ที่อัตราส่วน Si/Al ต่างๆ ด้วยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการศึกษาโดยใช้ XRD,XRF,SEM,NH₃TPD และการศึกษาถึงสถานะของซิลเวอร์คลัสเตอร์จะทำการศึกษาโดยใช้ UV-Vis spectroscopy จากผล UV-Vis ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C พบว่าที่อัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 22,28,32 จะเกิดคลัสเตอร์ Ag₄²⁺ ขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีช่วงการดูดซับของ UV-Vis ระหว่าง 310-340 นาโนเมตร เมื่อทำการศึกษาดังผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนต่อการเกิดซิลเวอร์คลัสเตอร์พบว่าเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนในการรีดิวซ์จะทำให้การเกิดคลัสเตอร์ Ag₄²⁺ มีปริมาณลดลงแต่จะเกิดสปีชีส์ของ Ag อื่นๆที่มีช่วงการดูดซับของ UV-Vis ระหว่าง 350-480 นาโนเมตร มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นและพบว่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่เหมาะสมต่อการเกิดคลัสเตอร์ Ag₄²⁺ คือที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ 3% เมื่อทำการศึกษาดังปริมาณของการเติม Ag ต่อการเกิดคลัสเตอร์ Ag₄²⁺ พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของการเติม Ag บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้คลัสเตอร์ Ag₄²⁺ clusters มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... .....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... .....
 ปีการศึกษา.....2548..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... .....

WAROON VIMOLSATHIT: EFFECT OF SILICON TO ALUMINIUM RATIO OF Ag- ZSM-5 ZEOLITE CATALYST ON SILVER CLUSTER FORMATION THESIS ADVISOR: SUPOT PHATANASRI, D .Eng, THESIS CO-ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, DR.Ing .77 pp., ISBN 974-17-3510-3

This research has the objective to study the effect of Si/Al ratio of Ag-ZSM5 zeolite catalyst on silver cluster formation. In this research, Ag-ZSM5 was prepared at Si/Al ratios of 20,22,28,32,60,100 and 150. The silver cluster ,then, was prepared on catalyst by Ag-ZSM5 reduction at different Si/Al ratios with hydrogen at 300°C. The characterization of catalyst was performed by means of XRD,XRF,SEM and NH₃TPD. The study of the oxidation state of silver cluster was done by UV-Vis spectroscopy. From the result of UV-Vis of catalyst after the reduction with hydrogen at 300°C, it was found that at Si/Al ratios of 22,28 and 30 , Ag₄²⁺ cluster was formed on catalyst which had the range of absorption between 310-340 nm.. When studying the result of hydrogen concentration to silver cluster formation , it was observed that when increasing hydrogen concentration in the reduction, Ag₄²⁺ cluster apparently decreased. However, other Ag species having the range of UV-Vis absorption between 350-480 nm. increased. It was also found that the suitable hydrogen concentration to Ag₄²⁺ cluster formation was at 3% of hydrogen concentration. When studying the amount of Ag loading to Ag₄²⁺ cluster formation, it was observed that when increasing the amount of Ag loading on catalyst ,Ag₄²⁺ cluster was increased.

Department.....Chemical Engineering...

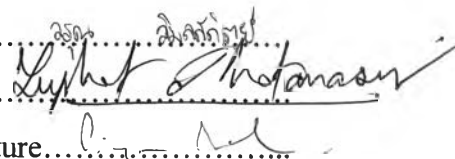
Field of study...Chemical Engineering...

Academic year.....2005.....

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Co-Advisor's signature.....

359


ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to Dr.Suphot Phatanasri, his advisor, for his continuous guidance, enormous number of invaluable discussion, helpful suggestions and warm encouragement. He wishes to give his gratitude to Professor Piyasan Prasertdam, the thesis co-advisor, for his kind guidance and encouragement. Additionally, he is also grateful to Assistant Professor Dr.Montree Wongsri, as chairman, Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit and Dr.Pornsawan Kanchanawanichkun, as the thesis committee.

Many thanks for kind suggestions and useful help to Dr.Suphot Phatanasri, and many best friends in Chemical Engineering Department who have provided encouragement and co-operation throughout this study.

Most of all, the author would like to express his highest gratitude to his parents for their inspiration and encouragement during his research.

CONTENTS

	page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 The objective of this work.....	2
1.2 The scopes of this study.....	2
II LITERATER REVIEWS.....	4
III THEORY.....	12
3.1 Structure of Zeolite.....	13
3.2 Category of Zeolite.....	17
3.3 Zeolite Active sites.....	23
3.3.1 Acid sites.....	23
3.3.2 Generation of Acid Centers.....	24
3.3.3 Basic sites.....	27
3.4 Shape Selective.....	28
3.5 Zeolite Synthesis.....	29
3.6 ZSM-5 zeolite.....	31
3.7 Silver cluster.....	31
IV EXPERIMENTS.....	33
4.1 Catalyst preparation.....	33
4.1.1 Preparation of Na-ZSM-5.....	33
4.1.1.1 Preparation of Gel Precipitation and Decantation Solution.....	33
4.1.1.2Crystallization.....	36
4.1.1.3 First Calcination.....	36
4.1.1.4 Ammonium Ion-exchange of Na-form Crystal.....	36
4.1.1.5 Second Calcination.....	37
4.1.1.6 Metal loading by Ion-Exchange.....	37

4.2 Preparation of silver cluster.....	38
4.3 Characterization of the catalysts.....	38
4.3.1 X-Ray Diffraction analysis (XRD).....	38
4.3.2 Scanning Electron Microscope (SEM).....	38
4.3.3 X-Ray Fluorescence analysis (XRF).....	38
4.3.4 Acidity Measurement.....	39
4.3.5 UV-Vis Spectroscopy.....	39
V RESULTS AND DISCUSSION.....	40
5.1 Catalyst Characterization.....	40
5.1.1 X-ray Diffraction Pattern.....	40
5.1.2 Morphology.....	49
5.1.3 Chemical composition.....	54
5.1.4 Temperature Pregramed Desorption of Ammonia (NH ₃ -TPD).....	55
5.2 UV-Vis spectroscopy.....	58
5.2.1 The study of the effect of Si/Al of Ag-ZSM-5 to the silver cluster formation.....	59
5.2.2 The effect of the concentration of Hydrogen to the silver cluster formation.....	63
5.2.3 The effect of Ag loading for the Ag cluster formation.....	66
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	69
REFERENCES.....	71
APPENDICES.....	73
Appendix A-1 Calculations of Si/Al Atomic Ratio for ZSM-5.....	74
Appendix A-2 Calculation of the amount of metal ion-exchanged ZSM-5.....	75
Appendix A-3 Calculations of total acid sites.....	76
VITA.....	77

LIST OF TABLES

	page
Table	
3.1 Zeolites and their secondary building units.....	16
3.2 Structural characteristics of selected zeolites.....	18
4.1 Reagent used for the preparation of Na-ZSM-5: Si/Al 50.....	34
5.1 Si/Al ratio in Ag-ZSM-5 catalysts.....	54
5.2 Ag contents in Ag-ZSM-5 catalysts.....	55
5.3 The amount of acid of the 3.5 wt % Ag-ZSM-5 in the different Si/Al ratio from 20 to 150.....	57
5.4 The amount of acid of the 5 wt % Ag-ZSM-5 in the different Si/Al ratio from 20 to 150.....	57

LIST OF FIGURES

Figure	page
3.1 TO4 tetrahedra (T=Si or Al).....	15
3.2 Secondary building units (SBU's) found in zeolite structures.....	15
3.3 Structure of ZSM-5.....	19
3.4 Structure of Faujasite.....	20
3.5 Structure of Beta zeolite.....	20
3.6 Structure of zeolite ZSM-12.....	21
3.7 Structure of Mordenite.....	22
3.8 Framework structure of MCM-22.....	23
3.9 Diagram of the surface of a zeolite framework.....	25
3.10 Water molecules co-ordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Bronsted acidity.....	26
3.11 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site	26
3.12 Steam dealumination process in zeolite.....	27
3.13 The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species.....	28
3.14 Diagram depicting the three type of selectivity.....	29
4.1 The preparation procedure of H-ZSM-5 by rapid crystallization method.....	35
4.2 Diagram of apparatus used for preparation of metal ion-exchange on catalyst.....	37
5.1 Comparison of XRD pattern of H-ZSM-5 Si/Al from 20 to150.....	41
5.2 Comparison of XRD pattern of 3%Ag-ZSM-5 Si/Al from 20 to150.	41
5.3 Comparison of XRD pattern of 5%Ag-ZSM-5 Si/Al from 20 to150.	42
5.4 Comparison of XRD pattern of 3.5 %Ag-ZSM-5 Si/Al from 20-150 under the reduction with Hydrogen at 300 °C	42
5.5 Comparison of XRD pattern of 5 %Ag-ZSM-5 Si/Al from 20-150 under the reduction with Hydrogen at 300 °C.....	46
5.6 SEM photographs of H-ZSM-5 Si/Al from 20-150.....	50
5.7 SEM photographs of 3.5% Ag-ZSM-5 Si/Al from 20-150.....	51
5.8 SEM photographs of 5% Ag-ZSM-5 Si/Al from 20-150.....	52
5.9 TPD profiles of 3.5% Ag-ZSM-5 SI/Al from 20-150.....	56
5.10 TPD profiles of 5% Ag-ZSM-5 SI/Al from 20-150.....	56
5.11 UV-Vis spectra of 3.5% Ag-ZSM-5 Si/Al from 20-150.....	58
5.12 UV-Vis spectra of 5% Ag-ZSM-5 Si/Al from 20-150.....	59

5.13 Comparison of UV-Vis spectra of 3.5%Ag-ZSM-5 after reduced with 3%Hydrogen at 300 °C.....	60
5.14 Comparison of UV-Vis spectra of 3.5%Ag-ZSM-5 after reduced with 100%Hydrogen at 300 °C.....	60
5.15 Comparison of UV-Vis spectra of 3.5% Ag-ZSM-5 Si/Al from 20-60 after the reduction 3% and 100%	63
5.16 Comparison of Ag loading for Ag-ZSM-5 Si/Al 22 reduced with 3% Hydrogen at 300 °C.....	67
5.17 Comparison of Ag loading for Ag-ZSM-5 Si/Al 28 reduced with 3% Hydrogen at 300 °C.....	67