ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดง สำหรับการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนมากเกินพอ

นางสาว วรรัตน์ ปัตรประกร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-508-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I20503726

Cu ION-EXCHANGED COPPER ALUMINOSILICATE CATALYSTS FOR NITRIC OXIDE REMOVAL UNDER EXCESS OXYGEN ATMOSPHERE

Miss Woraratana Pattaraprakorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-634-508-7

Thesis Title	Cu Ion-Exchanged Copper Aluminosilicate Catalysts for Nitric Oxide Removal under Excess Oxygen Atmosphere
By	Woraratana Pattaraprakorn
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.
Co-advisor	Suphot Phatanasri, Dr. Eng.

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

.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman
(Varun Taepaisitphongse, Ph.D.)

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

.....Thesis Co-Advisor
(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

.....Member
(Tharathorn Mongkhonsi, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

วรรัตน์ ปัตรประกร : ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงสำหรับการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนมากเกินพอ (Cu ION-EXCHANGED COPPER ALUMINOSILICATE CATALYSTS FOR NITRIC OXIDE REMOVAL UNDER EXCESS OXYGEN ATMOSPHERE)
อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม,
อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. สุพจน์ พัฒนะศรี, 137 หน้า., ISBN 974-634-508-7

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของแก๊สไนตริกออกไซด์ด้วยแก๊สโพรเพนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนมากเกินพอบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกต (Cu,Al-silicate catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดง (Cu/Cu,Al-silicate catalyst) แก๊สผสมที่ใช้ทดสอบ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ โพรเพน ออกซิเจน และฮีเลียม อัตราการไหล 50 ลูกบาศ์เซนติเมตรต่อนาที อุณหภูมิตั้งแต่ 150-600 °ซ พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกตขึ้นกับปริมาณทองแดงและชนิดของไอออนบวก เช่น โซเดียม แอมโมเนียม หรือไฮโดรเจนที่มีอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา และยังพบว่าโลหะทองแดงที่อยู่ในโครงสร้างทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวลดลงแต่ช่วยเพิ่มช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนแก๊สไนตริกออกไซด์ การแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกตจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น แต่เมื่อมีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงหลายครั้งจะทำให้ความว่องไวลดลงซึ่งอาจเกิดจากการรวมตัวกันเป็นชั้นๆ (microcluster) ของสารประกอบออกไซด์ของทองแดงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ไปปิดกั้นพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดง(Cu/ZSM-5) กับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดง พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองใกล้เคียงกัน โดยอุณหภูมิที่มีค่าการเปลี่ยนแก๊สไนตริกออกไซด์ 50 เปอร์เซนต์ เป็น 225 °ซ และ 228 °ซ ตามลำดับ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงจะมีช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนแก๊สไนตริกออกไซด์กว้างกว่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ในสภาวะออกซิ-ไดซ์ เมื่อมีแก๊ส ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ปริมาณ 300 ส่วนในล้านส่วนพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองลดลงใกล้เคียงกัน อาจเกิดจากแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เลขออกซิเดชันของทองแดงเปลี่ยนไป ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความว่องไวลดลง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงไปเคลือบบนวัสดุที่มีโครงสร้างแบบรังผึ้งหรือโมโนลิธ โดยมีน้ำหนักทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงเท่ากัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบบนโมโนลิธมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัดเม็ด และเมื่อมีการเปลี่ยนอัตราส่วนของทองแดงอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงกับอะลูมินาที่ใช้สำหรับช่วยเคลือบบนวัสดุที่มีโครงสร้างแบบรังผึ้ง จาก 50:50 ไปเป็น 70:30 จะมีผลต่อความว่องไวของปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต วรรัตน์ ปัตรประกร

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C717222 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: NO REMOVAL / NITROGEN MONOXIDE / ZEOLITE
WORARATANA PATTARAPRAKORN : Cu ION-EXCHANGED COPPER ALUMINOSILICATE CATALYSTS FOR NITRIC OXIDE REMOVAL UNDER EXCESS OXYGEN ATMOSPHERE.
THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM ,Dr. Ing.,
THESIS CO-ADVISOR : DR. SUPHOT PHATANASRI, Dr. Eng.
137 pp. ISBN 974-634-508-7

The selective catalytic reduction of NO by propane in the presence of excess oxygen atmosphere was studied with Cu,Al-silicate and Cu ion-exchanged Cu,Al-silicate (Cu/Cu,Al-silicate) catalysts. The reaction was carried out in a 0.6 cm quartz tube reactor. A gas mixture containing NO (1000 ppm), C_3H_8(3000 ppm), O_2 (10 vol.%), and He balance was fed at flow rate of 50 cc/min (GHSV~4000 h^{-1}). The catalytic activity of the catalysts was tested at the temperature range from 150-600 ^{0}C. It was found that the activity of Cu,Al-silicate depended on the amount of copper content and form of cation (Na, NH_4 or H-form) on Cu,Al-silicate. Furthermore, it was found that Cu in Cu,Al-silicate, which Cu was in crystals, revealed high light-off temperature, but broad temperature window, which was one of the important factor for NO reduction. Thus, to apply this catalyst at lower light-off temperature, copper ion-exchanged was conducted on Cu,Al-silicate. Experimental results showed that, the resulting catalyst, Cu/Cu,Al-silicate had higher activity; however, several times of Cu ion-exchanged decreased activity , which was due to the formation of microcluster of Cu_xO_y on surface of the catalyst and these oxides blocked active sites for the reaction. Catalytic activity testing showed that Cu/Na-Cu,Al-silicate showed high activity close to Cu/Na-ZSM-5. The light-off temperatures of Cu/Na-Cu,Al-silicate and Cu/Na-ZSM-5 were 228 ^{0}C and 225 ^{0}C,respectively. However, Cu/Na-Cu,Al-silicate revealed wider temperature window for NO conversion than that of Cu/Na-ZSM-5. Therefore, Cu/Na-Cu,Al-silicate was a potential catalyst for NO removal under oxidizing condition. The activities of both catalysts, Cu/Na-Cu,Al-silicate and Cu/Na-ZSM-5, with 300 ppm SO_2 were declined almost at the same rate. The declining was ascribed to the change of oxidation state of copper by adsorbed SO_2 or the competitive adsorption of SO_2 and NO on adsorption sites. Coated Cu/Na-Cu,Al-silicate on monolith demonstrated higher activity than the pelleted catalyst when the same amount of Cu/Na-Cu,Al-silicate was used. The light-off temperatures of the coated catalyst and the pelleted catalyst were 312 ^{0}C and 380 ^{0}C, respectively. In addition, changing ratio of Cu/Na-Cu,Al-silicate to Al_2O_3 from 50:50 to 70:30 slightly affected the activity of NO removal.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต วรัตน์ ปัทรประกร

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ปิยสรร ประเสริฐธรรม

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม สุพจน์

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express her greatest gratitude to Professor Dr. Piyasan Praserthdam, her advisor, for his invaluable guidance, suggestions, and supervision during her study. She wishes to give her sincere gratitude to Dr. Suphot Phatanasri, her thesis co-advisor, for his initiative guidance and encouragement. Furthermore, she is also grateful to Dr. Varun Taepaisitphongse and Dr. Tharathorn Mongkhonsi for serving as chairman and member of the thesis evaluating committee, whose comments have been especially helpful.

She also would like to thank Miss Janthawan Pincharoenthaworn for her valuable help and wonderful team of the Catalysis Research Laboratory at Department of Chemical Engineering, who had instantly provided encouragement and cooperation throughout this study.

The author is very grateful to the Department of Environmental Pollution Control, Ministry of Science, Technology and Environment for financial support of this work.

Finally, she would like to deeply thank her friends and her parents for their continuous support and encouragement throughout this study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) iv

ABSTRACT (IN ENGLISH) v

ACKNOWLEDGMENTS vi

LIST OF TABLES xi

LIST OF FIGURES xii

CHAPTER

I. INTRODUCTION 1

1.1 The Objective of This Study 3

1.2 The Scope of This Study 3

II. LITERATURE REVIEWS 5

III. THEORY 13

3.1 Molecular Sieves for Use in Catalysis 13

3.2 Classification of Molecular Sieves 14

3.1.1 Zeolites 16

3.2.2 Non - aluminosilicate Molecular Sieves 19

3.3 Acidity of Zeolite 21

3.4 Generation of Acid Centers 22

3.5 Shape Selectivity 27

3.6 Reduction of NO_x 30

3.6.1 Nonselective Catalytic Reduction of NO_x 30

3.6.2 Selective Catalytic Reduction of NO_x 38

CHAPTER PAGE

3.6.2.1 The Reduction of NO_x using Ammonia.....38

3.6.2.2 The Reduction of NO_x using Hydrocarbons.....43

3.7 X-ray Powder Diffraction..... 47

IV. EXPERIMENTS 51

4.1 Preparation of Na-ZSM-5 and Cu,Al-Silicate.....51

4.1.1 Preparation of Decantation Solution and Gel Precipitation 51

4.1.2 Crystallization 55

4.1.3 First Calcination 56

4.1.4 Ammonium Ion-exchange.....56

4.1.5 Second Calcination.....56

4.2 Cu Loading by Ion-exchange..... 56

4.3 Preparation of Coated Cu/Cu,Al-silicate on Monolith.....58

4.4 Nitric Oxide Reduction 58

4.4.1 Chemicals and Reagents 58

4.4.2 Instruments and Apparatus 58

4.4.3 Procedure 59

4.5 Characterization of the Catalysts 62

4.5.1 X-ray Diffraction Patterns 62

4.5.2 Specific Surface Area and Pore Size Distribution Measurement 62

4.5.3 Chemical Analysis 64

CHAPTER PAGE

V. RESULTS AND DISCUSSIONS 67

5.1 Effect of Copper Content on Cu,Al-silicate Catalysts for the Selective Reduction of NO under the Reaction Condition of Excess Oxygen with the a Small Amount of Propane.....68

5.1.1 Na-form of Cu,Al-silicate (Na-Cu,Al-silicate).....68

5.1.2 NH_4-form of Cu,Al-silicate (NH_4-Cu,Al-silicate).....73

5.1.3 H-form of Cu,Al-silicate (H-Cu,Al-silicate).....73

5.2 Effect of Number of Cu ion-exchanged on Cu,Al-silicate for the Selective Reduction of NO by Propane in the Presence of Excess Oxygen..... 79

5.2.1 Cu/Na-Cu,Al-silicate (Cu exchanged on Na-Cu,Al-silicate).....79

5.2.2 Cu/H-Cu,Al-silicate (Cu exchanged on H-Cu,Al-silicate).83

5.3 Comparison of the Catalytic Activity among Cu/Na-ZSM-5, and Cu/Na-Cu,Al-silicate for the Selective Reduction of NO by Propane in Oxidizing Atmosphere.....87

5.4 Effect of SO_2 Addition on NO Reduction by Propane in the Presence of Excess Oxygen.....94

5.5 Effect of Coated Cu/Na-Cu,Al-silicate on Monolith.....98

5.5.1 Effect of Ratio of Cu/Na-Cu,Al-silicate to Al_2O_3 on Monolith.....98

5.5.2 Comparison of Activity for NO Reduction on Pelleted Catalyst and Coated Catalyst on Monolith with the same WHSV.....101

CHAPTER PAGE

V. RESULTS AND DISCUSSIONS 67

5.1 Effect of Copper Content on Cu,Al-silicate Catalysts for the Selective Reduction of NO under the Reaction Condition of Excess Oxygen with the a Small Amount of Propane.....68

5.1.1 Na-form of Cu,Al-silicate (Na-Cu,Al-silicate).....68

5.1.2 NH_4-form of Cu,Al-silicate (NH_4-Cu,Al-silicate).....73

5.1.3 H-form of Cu,Al-silicate (H-Cu,Al-silicate).....73

5.2 Effect of Number of Cu ion-exchanged on Cu,Al-silicate for the Selective Reduction of NO by Propane in the Presence of Excess Oxygen..... 79

5.2.1 Cu/Na-Cu,Al-silicate (Cu exchanged on Na-Cu,Al-silicate).....79

5.2.2 Cu/H-Cu,Al-silicate (Cu exchanged on H-Cu,Al-silicate).83

5.3 Comparison of the Catalytic Activity among Cu/Na-ZSM-5, and Cu/Na-Cu,Al-silicate for the Selective Reduction of NO by Propane in Oxidizing Atmosphere.....87

5.4 Effect of SO_2 Addition on NO Reduction by Propane in the Presence of Excess Oxygen.....94

5.5 Effect of Coated Cu/Na-Cu,Al-silicate on Monolith.....98

5.5.1 Effect of Ratio of Cu/Na-Cu,Al-silicate to Al_2O_3 on Monolith.....98

5.5.2 Comparison of Activity for NO Reduction on Pelleted Catalyst and Coated Catalyst on Monolith with the same WHSV.....101

CHAPTER PAGE

5.6 Characterization of the Catalyst.. 104

5.6.1 X-ray Diffraction Pattern. 104

5.6.2 Specific Surface Area and Pore Size Distribution ..109

VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 118

REFERENCES 121

APPENDIX 127

A : Sample of Calculations 128

B : Physical and Chemical Properties of Nitric Oxide 134

C : Ambient Air Quality Standard of Thailand (1981) 135

D : Sample of Chromatograms 136

VITA 137

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

3.1 Kinetic diameters of various molecules based on the Leonard-Jones relationship 31

3.2 Shape of the pore mouth opening of known zeolite structures 32

3.3 SCR NO_x catalyst technologies..... 44

4.1 Reagents used for the preparation of Na-ZSM-5 53

4.2 Reagents used for the preparation of Cu,Al-silicate 54

4.3 Operating conditions of gas chromatograph 60

5.1 The light-off temperature of various catalysts..... 71

5.2 Copper content by Cu ion exchange in Na-Cu,Al-silicate, which Cu in structure equal 2.23 wt.% 82

5.3 Copper content by Cu ion exchange in H-Cu,Al-silicate, which Cu in structure equal 0.46 %..... 86

5.4 Copper content by ion exchange in various catalysts 90

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

3.1 Classification of molecular sieve materials indicating extensive variation in composition. 15

3.2 Basic building blocks of zeolites-molecular sieves. 15

3.3 Typical zeolite pore geometries. 18

3.4 Schematic diagram of silicalite layers, formed by linking of the chains through sharing of oxygen in linked SiO_4 tetrahedra.....18

3.5 Three-dimensional structure of silicalite (ZSM-5). 20

3.6 Typical zeolites pore sizes compared to the diameter of various molecules.....20

3.7 Diagram of the surface of a zeolite framework. 23

3.8 Water molecules coordinated to polyvalent cation are dissociated by heat treatment yielding Bronsted acidity. 24

3.9 Lewis acid site developed by dehydroxylation of Bronsted acid site. 24

3.10 Steam dealumination process in zeolite. 26

3.11 The enhancement of the acid strength of OH groups by their interaction with dislodged aluminum species. 27

3.12 Schematic representation of the types of shape selectivity exhibited by zeolites. 28

FIGURE PAGE

3.13 Correlation between pore size(s) of various zeolites and kinetic diameter of some molecles. 31

3.14 Emissions of natural gas fueled stationary engine as a function of air-to-fuel ratio.....34

3.15 Major equipment in NSCR system for stationary engines.....34

3.16 Emissions of natural gas fueled stationary engine with an NSCR system.....36

3.17 Effect of NH_3/NO_x feed ratio on NO_x conversion and NH_3 slip for V_2O_5/TiO_2 SCR catalyst on 2000 cpsi.....40

3.18 Effect of temperature on NO_x conversion and NH_3 slip for V_2O_5/TiO_2 SCR catalyst on 2000 cpsi.....40

3.19 Reaction network-catalytic reaction scheme of NH_3, NO_x ,and O_2..41

3.20 Operation temperature windows for different SCR catalyst formulations.....41

3.21 Lean NO_x conversion with propylene for a Pt and a Cu/ZSM-5 catalyst.....46

3.22 X-ray powder diffraction used to identify phase in synthesis of zeolites. 49

4.1 Preparation procedure of ZSM-5 and Cu,Al-silicate by rapid crystallization method. 52

4.2 A diagram for metal ion-exchanged on catalyst. 57

4.3 Flow diagram of the nitric oxide reduction system. 61

4.4 Schematic of an x-ray diffractometer.....63

4.5 Continuous flow gas adsoption apparatus.....65

FIGURE PAGE

4.6 Schematic of an atomic absorption spectrophotometer.....65

5.1 Effect of copper content in Na-Cu,Al-silicate on NO reduction 69

5.2 Temperature dependence of C_3H_8 conversion on Na-Cu,Al-silicate..... 70

5.3 Effect of copper content in NH_4-Cu,Al-silicate on NO reduction.....74

5.4 Temperature dependence of C_3H_8 conversion on NH_4-Cu,Al-silicate.....75

5.5 Effect of copper content in H-Cu,Al-silicate on NO reduction..... 76

5.6 Temperature dependence of C_3H_8 conversion on H-Cu,Al-silicate..... 77

5.7 Effect of number of Cu ion-exchange in NO reduction on Na-Cu,Al-silicate.....80

5.8 Temperature dependence of C_3H_8 conversion Cu/Na-Cu,Al-silicate..... 81

5.9 Effect of number of Cu ion-exchange in NO reduction on H-Cu,Al-silicate.....84

5.10 Temperature dependence of C_3H_8 conversion on Cu/H-Cu,Al-silicate..... 84

5.11 Comparison of NO conversion between Cu/Na-ZSM-5 and Cu/Na-Cu,Al-silicate catalysts.....88

5.12 Temperature dependence of C_3H_8 conversion on Cu/Na-ZSM-5 and Cu/Na-Cu,Al-silicate..... 89

5.13 Comparison of NO conversion between Cu/Na-ZSM-5 and Cu/Na-ZSM-5 with CuO.....91

FIGURE PAGE

5.14 Temperature dependence of C_3H_8 conversion on Cu/Na-ZSM-5 and Cu/ZSM-5 with CuO..... 92

5.15 Effect of SO_2 in NO reduction on Cu/Na-ZSM-5 and Cu/Na-Cu,Al-silicate.....95

5.16 Temperature dependence of C_3H_8 conversion on Cu/Na-ZSM-5 and Cu/Na-Cu,Al-silicate..... 96

5.17 Effect of coated Cu/Na-Cu,Al-silicate on monolith in NO reduction.....99

5.18 Temperature dependence of C_3H_8 conversion coated Cu/Na-Cu,Al-silicate on monolith.....100

5.19 Comparison of NO conversion between coated catalyst on monolith and pelleted catalyst.....102

5.20 Temperature dependence of C_3H_8 conversion on coated Cu/Na-Cu,Al-silicate on monolith and pelleted Cu/Na-Cu,Al-silicate.....103

5.21 X-ray Diffraction patterns for

a) H-ZSM-5 of Mobil Oil Corporation.....105

b) Cu,Al-silicate 106

5.22 BET surface areas of Cu,Al-silicate catalysts.....110

5.23 Pore size distribution of Na-Cu,Al-silicate with various copper content.....111

5.24 Pore size distribution of NH_4-Cu,Al-silicate with various copper content.....112

FIGURE PAGE

5.25 Pore size distribution of H-Cu,Al-silicate with various copper content....113

5.26 Pore size distribution of forms of cation of Cu,Al-silicate (Cu=0.50% wt)....114

5.27 Pore size distribution of forms of cation of Cu,Al-silicate (Cu=0.71% wt)....115

5.28 Pore size distribution of forms of cation of Cu,Al-silicate (Cu=1.91% wt)....116

5.29 Pore size distribution of forms of cation of Cu,Al-silicate (Cu=2.23% wt)....117