### SYNTHESIS AND APPLICATION OF MESOPOROUS AIPO<sub>4</sub>-5 AND SAPO-5 BY ATRANE PRECURSORS VIA MICROWAVE HEATING

Kanchana Utchariyajit

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University in Academic Partnership with The University of Michigan, The University of Oklahoma, and Case Western Reserve University 2010

## I28375609

Thesis Title:	Synthesis and Application of Mesoporous AlPO <sub>4</sub> -5 and
	SAPO-5 by Atrane Precursor via Microwave Heating
By:	Kanchana Utchariyajit
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

..... Dean (Asst. Prof./Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:** 

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

B. Km 

(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

RA

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

aper . . . . . . . . .

(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

Thanyalak Chaisun (Dr. Thanyalak Chaisuwan)

#### ABSTRACT

4892001063: Polymer Science Program
Kanchana Utchariyajit: Synthesis and Application of Mesoporous
AlPO<sub>4</sub>-5 and SAPO-5 by Atrane Precursor via Microwave Heating.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit: xx pp.
Keywords: Alumatrane/ Silatrane/ Mesoporous AFI/ PROX of CO/ Flower-like
SAPO

Alumatrane and silatrane were successfully used as aluminum and silica sources, respectively, for the preparation of mesoporous AlPO<sub>4</sub>-5 and SAPO-5 zeotype with AFI-type structure under microwave heating using triethylamine (TEA) as structure-directing agent. The influences of chemical composition, aging time, and microwave temperature and time were investigated. The results showed that a long hexagonal rod-like structure was formed in the case of mesoporous AIPO<sub>4</sub>-5 zeotype. Amounts of the structure-directing agent and water; reaction temperature and time affected on crystal morphology and crystallinity. The lower microwave temperature can be compensated by the longer crystallization time. The presence of Si in the synthesis mixture forming SAPO-5 zeotype with AFI-type structure disturbed the crystals' growth in the *c*-direction, as a result, becoming a short plate-like hexagon. TEM results showed that the samples contained a classical single crystal and 10–100 nm mesoporous matrix nanostructure having the AFI structure. The synthesis of silicoaluminophosphate (SAPO) without adding the TEA structure-directing agent resulted in flower-like SAPO consisting of six petals due to the generation of trialkanoamines molecules during hydrolysis of alumatrane and silatrane that could be other structure-directing agents in the system. Moreover, the mesoporous AIPO<sub>4</sub>-5, SAPO-5, and flower-like SAPO were also used as catalyst support for Pt catalyst over the preferential oxidation (PROX) of CO reaction, showing a 100% CO conversion, indication that they are useful to completely remove CO contaminated in the  $H_2$ -rich feed gas as a fuel in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) to protect degradation of the platinum electrode.

# บทคัดย่อ

กาญจนา อัจฉริยจิต : การสังเคราะห์และการประยุกต์สารที่มีรูพรุนขนาคกลางชนิด AIPO<sub>4</sub>-5 และ SAPO-5 ด้วยสารตั้งต้นเอเทรน โดยผ่านกระบวนการให้ความร้อนด้วยเครื่อง ไมโครเวฟ (Synthesis and Application of Mesoporous AIPO<sub>4</sub>-5 and SAPO-5 by Atrane Precursors via Microwave Heating) อ. ที่ปรึกษา: รองศาตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 108 หน้า

สารซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง AlPO₄-5 และ SAPO-5 มีโครงสร้างชนิด AFI ถูก สังเคราะห์จากสารตั้งต้นอลูมาเทรน ไซลาเทรน และสารต้นแบบไตรเอทิลเอมีน ผ่านกระบวนการ ให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟ มีการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ ได้แก่ อัตราส่วนของ สาร เวลาการบ่ม อุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยาในเครื่องไมโครเวฟ พบว่า สารซีโอไลต์ที่มีรูพรุ่น ขนาคกลาง AlPO₄-5 ที่สังเคราะห์ได้นี้ มีลักษณะเป็นแท่งยาวทรงหกเหลี่ยม นอกจากนี้ ความ เข้มข้นของสารตั้นแบบ ปริมาณน้ำในระบบ อุณหภูมิและเวลาในการให้ความร้อนส่งผลต่อรูปร่าง และความเป็นผลึกของสาร การลคอุณหภูมิของเครื่องไมโครเวฟสามารถทคแทนได้ด้วยการเพิ่ม ระยะเวลาในการให้ความร้อนนานขึ้น การใส่ซิลิกาลงในระบบ เพื่อสังเคราะห์สาร SAPO-5 มีผล ให้ความขาวของผลึกหกเหลี่ยมสั้นลง เนื่องจากซิลิกาขัดขวางการ โตของผลึกในแกนขาว ผลจาก TEM แสดงว่า สารซีโอไลต์นี้ประกอบด้วยผลึกซีโอไลต์ดั้งเดิม และสารรูพรุนขนาดกลางที่มี ขนาด 10-100 นาโนเมตร และขังคงมีโครงสร้างชนิด AFI การสังเคราะห์สาร SAPO โดยไม่ใช้สาร ต้นแบบไตรเอทิลเอมีน พบว่า เกิคสารที่มีรูปร่างคล้ายคอกไม้ 6 กลีบ เนื่องจากสารไตรอัลคาโนเอ ้มีนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโครไลซิสของอลูมาเทรน และไซลาเทรนสามารถใช้เป็นสารค้นแบบ ในระบบอีกด้วย นอกจากนี้ สารซีโอไลด์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง AIPO₄-5 และ SAPO-5 และ สารประกอบที่มีรูปร่างคล้ายคอกไม้ SAPO ถูกนำมาใช้เป็นสารรองรับสารเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ของก๊าซการ์บอนมอนอกไซค์ในเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบค้วยไฮโครเจน สำหรับเยื่อแลกเปลี่ยน โปรตรอน(PEMFC) จากผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกริยาเหล่านี้สามารถใช้ในการกำจัคก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซค์ที่ปนเปื้อนได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งเป็นการป้องกันการเสื่อมคุณภาพของอิเลค โทรคแพลทินัมได้อย่างคื

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This dissertation would not have been possible without the participation of the following people and organizations. The author would like to thank all for making this research complete.

The author greatly appreciates her research supervisor, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, who gave her an opportunity to study Ph.D. program, for her kind advice, valuable suggestion, motivation, positive criticism, and proof-reading all of her works, manuscripts, and dissertation. She also appreciates for her inspiration, help and encouragement. She also would like to give her best regard to Prof. Anthony K. Cheetham of Cambridge University, United Kingdom, for giving her an opportunity to do some research work in his laboratories. The author would like to give special thanks to Asst. Prof. Pomthong Malakul, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr, and Dr. Thanyalak Chaisuwan for kindly being research committee members.

The author would like to acknowledge the Development and Promotion of Science and Technology Thailand Project (DPST) for providing her a scholarship to continue her Ph.D. study, including expenses during being at Cambridge University.

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (ADB) Fund, Thailand, the Ratchadapisake Sompote Fund, Chulalongkorn University, the Petroleum and Petrochemical College, and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

The author would like to thank all of her friends who continuously encouraged her throughout the study. The author also extends her sincere thanks to all PPC staffs for their laboratory and official supports.

Most of all, the author would like to express her thankfulness to her family, for understanding, encouragement, support, limitless sacrifice, and advice whenever she needs.

#### TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Titl	e Page	i
Abs	stract (in English)	iii
Abs	stract (in Thai)	iv
Acl	knowledgements	v
Tab	ble of Contents	vi
List	of Tables	ix
List	t of Figures	х
Abl	previations	xv
CHAPTI	ER	
Ι	INTRODUCTION	1
II	THEORETICAL AND LITERATURE REVIEW	3
III	EXPERIMENTAL	8
IV	STRUCTURAL ASPECTS OF MESOPOROUS AIPO <sub>4</sub> -5	
	(AFI) ZEOTYPE USING MICROWAVE RADIATION	
	AND ALUMATRANE PRECURSOR	12
	4.1 Abstract	12
	4.2 Introduction	12
	4.3 Experimental	14
	4.4 Results and Discussion	15
	4.5 Conclusions	20
	4.6 Acknowledgements	21
	4.7 References	21

#### CHAPTER

#### PAGE

59

59

59

60

V	MESOPOROUS SAPO-5 WITH AFI-TYPE PREPARED	
	VIA MICROWAVE RADIATION USING	
	ALUMATRANE AND SILATRANE PRECURSORS	36
	5.1 Abstract	36
	5.2 Introduction	36
	5.3 Experimental	37
	5.4 Results and Discussion	40
	5.5 Conclusions	44
	5.6 Acknowledgements	44
	5.7 References	45

# VI MICROWAVE HEATING SYNTHESIS OF FLOWER– LIKE SAPO USING ATRANE PRECURSORS AND ITS ACTIVITY FOR THE PREFERENTIAL OXIDATION OF CO OVER Pt/FLOWER-LIKE SAPO 6.1 Abstract 6.2 Introduction 6.3 Experimental

6.4	Results and Discussion	61
6.5	Conclusions	64
6.6	Acknowledgements	64
6.7	References	64

VII	THE SYNTHESIS AND UTILIZATION OF	
	Pt/MESOPOROUS AIPO <sub>4</sub> -5 AND SAPO-5 PREPARED	
	USING ATRANE PRECURSORS VIA MICROWAVE	
	HEATING ON THE PREFERENTIAL OXIDATION	
	(PROX) OF CO IN H <sub>2</sub> -RICH GAS	72
	7.1 Abstract	72

	7.2 Introduction	72
	7.3 Experimental	74
	7.4 Results and Discussion	77
	7.5 Conclusions	80
	7.6 Acknowledgements	80
	7.7 References	81
VIII	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	94
	REFERENCES	93
	APPENDICES	104
	Appendix A Alumatrane Precursor	104
	Appendix B Silatrane Precursor	105
	CURRICULUM VITAE	107

#### LIST OF TABLES

#### TABLE

#### PAGE

#### **CHAPTER IV**

4.1	%crystallinity of the AFI products synthesized from the	
	mixture of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :3.5TEA:750H <sub>2</sub> O for 1 h at different	
	microwave temperatures	35

# CHAPTER V

5.1	%Crystallinity of the SAPO-5, AFI products synthesized	
	from the mixture of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :1.5TEA:750H <sub>2</sub> O at 190 °C	
	for 1 h using different SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mole ratios	57
5.2	Nitrogen physisorption data of the samples synthesized using different $SiO_2/Al_2O_3$ mole ratios at the reaction	
	temperature of 190 °C for 1 h	58

#### **CHAPTER VII**

7.1	BET surface area of catalysts before and after Pt loading	93

#### **LIST OF FIGURES**

#### FIGURE

#### PAGE

#### **CHAPTER IV**

4.1	XRD pattern of the sample prepared from the mixtures of	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :3.5TEA:750H <sub>2</sub> O at 200 °C for 1 h	24
4.2	SEM images of AFI prepared from the mixture of	
	$Al_2O_3$ : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : xTEA: 750 H <sub>2</sub> O at 200 °C for 1 h where x is a) 1,	
	b) 1.5, c) 2.5, and d) 3.5	25
4.3	SEM images of AFI prepared from the mixture of	
	$Al_2O_3$ : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 3.5TEA: xH <sub>2</sub> O at 200 °C for 1 h where x is a) 500,	
	b) 750, c)1000, d) 750 with HF acid, and e) 1000 with HF	26
	acid.	
4.4	Growth curve of the AFI prepared at different the mole ratios	
	4 H <sub>2</sub> O to Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27
4.5	FTIR spectra of the AIPO <sub>4</sub> -5 samples prepared from the	
	mixture of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :3.5TEA:750H <sub>2</sub> O at 200 °C for 1 h; a)	
	without, and b) with HF acid	28
4.6	SEM images of AFI prepared from the mixture of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :3.5TEA:750H <sub>2</sub> O at 190 °C microwave temperature for	
	a) 1, b) 1.5, and c) 2 h	29
4.7	XRD patterns of the samples prepared from reaction mixtures	
	of the composition $Al_2O_3$ : $P_2O_5$ : 3.5TEA: 750H <sub>2</sub> O with HF acid	
	at reaction temperature of 190 °C for a) 1, b) 1.5, and c) 2h	30
4.8	SEM images of AFI synthesized from the mixture of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :3.5TEA:750H <sub>2</sub> O for 1 h at microwave temperature of a)	
	180°, b) 190°, and c) 200°C	31
4.9	XRD patterns of AFI synthesized from the mixture of	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :3.5TEA:750H <sub>2</sub> O for 1 h at microwave	

temperature of a) 180 °, b) 190 °, and c) 200 °C

- 4.10 SEM images of samples prepared from the mixture of composition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:3.5TEA:750H<sub>2</sub>O with addition of HF at microwave temperature (°C)/time (h) of a) 180°/1, b) 180°/2, c) 190°/1, d) 190°/1.5, e) 200°/0.5, and f) 200°/1
- 4.11 Nitrogen adsorption isotherm of AlPO<sub>4</sub>-5 synthesized from reaction mixture composition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:3.5TEA:750H<sub>2</sub>O at reaction temperature of 200 °C for 1 h. Insert is the corresponding pore size distribution

#### **CHAPTER V**

5.1	SEM images of SAPO-5 prepared from the mixture of	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0.2SiO <sub>2</sub> :1.5TEA:750H <sub>2</sub> O, heated at 190 °C for	
	1 h, and aged for (a) 4, (b) 8, (c) 16, and (d) 24 h	47
5.2	XRD patterns of SAPO-5 synthesized from the mixture of	
	$Al_2O_3{:}2P_2O_5{:}0.2SiO_2{:}1.5TEA{:}750H_2O$ at 190 °C 1h and	
	aged for (a) 4, (b) 8, (c) 16, and (d) 24 h (Note: * refers to	
	tridymite phase)	48
5.3	SEM images of SAPO-5 prepared from the mixture of	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0.2SiO <sub>2</sub> :1.5TEA:750H <sub>2</sub> O at 190 °C microwave	
	heating temperature for (a) 0.5, (b) 1, (c) 1.5, and (d) 2 h	49
5.4	SEM images of SAPO-5 obtained from the mixture of	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0.2SiO <sub>2</sub> :1.5TEA:750H <sub>2</sub> O for 1h reaction time	

32

33

34

xi

50

5.5 XRD patterns of SAPO-5 synthesized from the mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.2 SiO<sub>2</sub>:1.5TEA:750H<sub>2</sub>O for 1h reaction time at reaction temperature of (a) 180 °C, (b) 190 °C, and (c) 200

200 °C

at reaction temperature of (a) 180 °C, (b) 190 °C, and (c)

- 5.6 SEM images of SAPO-5 obtained from the mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:xSiO<sub>2</sub>:1.5TEA:750H<sub>2</sub>O at 190 °C for 1 h where x is the mole ratio of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, and (f) 1.0
- 5.7 XRD patterns of SAPO-5 synthesized from the mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:1.5TEA:xSiO<sub>2</sub>:750H<sub>2</sub>O at microwave temperature of 190 °C for 1 h where x is the mole ratio of SiO<sub>2</sub> to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, and (f) 1.0
- 5.8 XRF and EDX/SEM results of the SiO<sub>2</sub> content in the reactant gels and the products synthesized from the mixture composition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:xSiO<sub>2</sub>:1.5TEA:750H<sub>2</sub>O at 190 °C for 1 h
- 5.9 TEM results of SAPO-5 synthesized from the mixture composition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.2SiO<sub>2</sub>:1.5TEA:750H<sub>2</sub>O at the reaction temperature of 190 °C for 1 h; (a) hexagonal crystal, (b) nonstructural mesoporous, and (c) SAED of the nanostructure of mesoporous
- 5.10 Nitrogen physisorption isotherm of SAPO-5 synthesized from the mixture composition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.2SiO<sub>2</sub>:1.5 TEA:750H<sub>2</sub>O at the reaction temperature of 190 °C for 1 h. Inset is corresponding pore size distribution

#### **CHAPTER VI**

6.1 SEM images of the samples prepared from the mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.2SiO<sub>2</sub>:750H<sub>2</sub>O at 200 °C for 1h, and the pH of (a) 7, (b) 6, (c) 5, and (d) with TPABr loading

6.2 XRD patterns of the flower-like SAPO-PPC prepared from

52

51

53

54

56

67

55

	the mixture of $Al_2O_3$ :1.5P <sub>2</sub> O:0.2SiO <sub>2</sub> :750H <sub>2</sub> O at pH 6,	
	200 °C for 1h, with and without Pt impregnation ( $\blacktriangle$ = peaks	
	of metallic platinum)	68
6.3	TEM micrograph of 3% Pt impregnated flower-like SAPO-	
	PPC	69
6.4	CO chemisorption isotherm of 3 % Pt/flower-like SAPO-	
	PPC	70
6.5	The catalytic activity of 3% Pt/flower-like SAPO-PPC on the	
	PPOX of CO reaction	71

#### **CHAPTER VII**

7.1	SEM micrographs of Pt impregnated on (a) $AIPO_4$ -5 and (b)	
	SAPO-5 using atrane precursors, and (c) Pt prepared via the	
	sol-gel process	84
7.2	XRD patterns of Pt impregnated on AlPO <sub>4</sub> -5 using atrane	
	precursor at various % w/w Pt contents ( $\mathbf{v}$ = peaks of	
	metallic platinum)	85
7.3	XRD patterns of Pt impregnated on SAPO-5 using atrane	
	precursors at various % w/w Pt contents ( $\mathbf{v}$ = peaks of	
	metallic platinum)	86
7.4	TEM micrograph of 3% Pt impregnated on AlPO <sub>4</sub> -5	87
7.5	XRD patterns of Pt impregnated on (a) AlPO <sub>4</sub> -5 and (b)	
	SAPO-5 using atrane precursors, (c) Pt loaded via the sol-gel	
	process on AlPO <sub>4</sub> -5 using atrane precursor and (d) Pt	
	impregnated on AlPO <sub>4</sub> -5 using aluminum isopropoxide	
	precursor at 3% w/w Pt content ( $\mathbf{v}$ = peaks of metallic	
	platinum)	88
7.6	CO Conversion (%), O <sub>2</sub> Conversion (%), and CO Selectivity	
	(%) of Pt impregnated on AlPO <sub>4</sub> -5 using atrane precursor at	
	various % w/w Pt contents	89

- 7.7 CO Conversion (%), O<sub>2</sub> Conversion (%), and CO Selectivity
  (%) of Pt impregnated on SAPO-5 using atrane precursors at various % w/w Pt contents
- 7.8 CO chemisorption isotherms of (a) 3% Pt/mesoporousAlPO<sub>4</sub>-5, and (b) 3% Pt/mesoporous AlPO<sub>4</sub>-5

t,

92

90

91