SYNTHESIS OF ORDER MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE MCM-41 BY ATRANE ROUTE

Ms. Sutara Sadthayanon

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institute Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-65-0

Thesis Title:	Synthesis of Order Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 by Atrane Route
By:	Ms. Sutara Sadthayanon
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
	Prof. Erdogan Gulari

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

K. Bunyakiat.

College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Boonyakiat)

Thesis Committee:

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

(Prof. Erdogan Gulari)

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

บทคัดย่อ

สุตารา เศรษฐยานนท์: การสังเคราะห์โครงสร้างขนาดกลางเอ็มซีเอ็ม-41 โดยผ่านวิธีเอเทรน (Synthesis of Order Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 by Atrane Route) อ. ที่ปรึกษา: ศ ดร เออร์โดแกน กูลารี่ และ รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 45 หน้า ISBN 974-9651-65-0

สารประกอบไซลาเทรนซึ่งสังเคราะห์จากสารตั้งต้นซิลิกาและไตรเอทาโนลามีนที่มีราคาถูก ได้ถูกนำมาใช้เป็นสารเริ่มต้นในการสังเคราะห์ซิลิกาเอ็มซีเอ็ม-41 ที่มีพื้นที่ผิวสูงโดยใช้อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากความเสถียรในสารสารละลายที่ประกอบด้วยน้ำ ซิทริลไตรเมธิลแอมโมเนียมโบรไมด์ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกถูกใช้เป็นตัวต้นแบบเพื่อจำลองการเกิดโครงสร้างขนาดกลาง (mesoporous) ผ่านผลึกเหลว การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ความเข้มข้นของประจุ และอุณหภูมิของระบบนั้น มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกเหลว โดยทำให้ได้รูปร่างของช่องว่างและพื้นที่ผิวที่แตกต่างกันออกไปหลังจากการให้ความร้อนเพียงเล็กน้อย การตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติของซิลิกาที่มีช่องว่างขนาดกลางและมีพื้นที่ผิวสูง กระทำโดยใช้เครื่องมือ XRD, BET และ TEM ผลจาก XRD และ TEM แสดงถึงโครงสร้างที่เป็นหกเหลี่ยม และมีพื้นที่ผิวสูงถึง 2400 m^2/g ในขณะที่ปริมาตรของช่องว่างนั้นสูงถึง 1.72 cc/g นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษาวาเนโดซิลิเดตที่มีช่องว่างขนาดกลาง ซึ่งถูกตรวจสอบโดยใช้ XRD, DR-UV และ TPR พบว่าสารที่เป็นของแข็งนี้มีโครงสร้างที่เป็นเอ็มซีเอ็ม-41 และมีวาเนเดียมกระจายอยู่ที่ผนังของเอ็มซีเอ็ม-41 ในรูปของโมโนเมอริคเตตระฮีดรอลโคออดิเนชั่น จากผลของการวิเคราะห์ด้วย TPR พบว่า มีเพียงหนึ่งพีคที่อุณหภูมิในช่วง 500 – 560 องศาเซลเซียส ซึ่งบอกได้ว่าพีคนี้เกิดจากการเพิ่มไฮโดรเจนให้แก่ผิวของวาเนเดียมที่มีรูปร่างเป็น เตตระฮีดรอลโคออดิเนชั่น

ABSTRACT

4572021063: POLYMER SCIENCE
Sutara Sadthayanon: Synthesis of Order Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 by Atrane Route
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Prof. Erdogan Gulari, 45 pp. ISBN 974-9651-65-0
Keywords: Silatranes / Mesoporous silica / Sol-gel process / VMCM-41

Silatrane synthesized from inexpensive precursors, silica and TEA, was used as the precursor for MCM-41 synthesis at low temperature because of its stability in aqueous solutions. Using cationic surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as a template, the resulting meso-structure mimics the liquid crystal phase. Varying the surfactant concentration, ion concentration and temperature of the system, changes the structure of the liquid crystal phase, resulting in different pore structures and surface area. After heat treatment, very high surface area mesoporous silica was obtained and characterized using XRD, BET and TEM. XRD and TEM results show a clear picture of hexagonal structure. The surface area is extraordinarily high, up to more than 2400 m^2/g while the pore volume is as high as 1.72 cc/g. A series of mesoporous vanadosilicate V-MCM-41 molecular sieves with various vanadium concentrations was investigated by XRD, DR-UV and TPR. XRD and DR-UV show that the solid products have the MCM-41 structure and dispersed on the wall of MCM-41 in the state of monomeric tetrahedral coordination. TPR profiles of V-MCM exhibit only a single reduction peak at temperature range 500°-570°C. It is suggested that the reduction peak is due to the reduction of surface vanadia, which has been ascribed to the tetrahedral coordination of the V ions.

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium). This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, the author is deeply indebted to Professor Erdogan Gulari and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, her thesis advisors, for providing useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of her work.

The author would like to thank Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Asst. Prof. Pramoch Rangsunvijit for his kind advice and for being on the thesis committee.

Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who helped with typing various reports.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank Ms. Nopporn Thanabodeekij and all her PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. The author had the most enjoyable time working with all of them. Also, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
CHAPTER		**PAGE**
I	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	1
	1.1 Introduction	1
	1.2 Synthesis	4
	1.3 The Sol-Gel Process	6
	1.4 Characterization	10
	1.5 Literature Review	14
	1.6 Objectives	16
II	**EXPERIMENTAL**	17
	2.1 Materials	17
	2.2 Instrumental	17
	2.3 Silatrane Synthesis	18
	2.4 Synthesis of MCM-41	21
	2.5 Synthesis of VMCM-41	21
III	**RESULTS AND DISCUSSION**	22
	3.1 MCM-41	22
	3.2 Effect of Ion Concentration	22

CHAPTER		PAGE
	3.3 Effect of Temperature	24
	3.4 Effect of Aging Time	29
	3.5 Effect of Surfactant Concentration	31
	3.6 VMCM-41 Synthesis	35
IV	**CONCLUSIONS**	40
	REFERENCES	41
	CURRICULUM VITAE	46

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The BET analysis of MCM-41 synthesized at different NaOH ratio 0.5 and 0.7	24
3.2	The BET analysis of MCM-41 synthesized at different temperature	28
3.3	The BET analysis of MCM-41 synthesized at different aging time	31
3.4	The BET analysis of MCM-41 synthesized at different surfactant ratio and two different temperatures	32

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	TEM micrograph of MCM-41.	2
1.2	TEM micrograph of MCM-41 (along the channel).	2
1.3	Complete Process of Ceramic and Glass Production	8
1.4	X-ray diffractogarm of MCM-41.	11
1.5	Nitrogen isotherm for all-silica MCM-41.	13
2.1	FTIR result of silatrane precursor.	19
2.2	TGA result of silatrane precursor.	20
2.3	FAB^{+}-MS of silatrane precursor.	20
2.4	Structure of silatrane precursor.	21
3.1	XRD spectrum of synthesized MCM-41 at different ion concentration.	23
3.2	XRD spectrum of synthesized MCM-41 at different temperature.	25
3.3	TEM image of hexagonal arrangement, MCM-41, at 60°C (a) along the channel (b) perpendicular the channel	26
3.4	Effect of temperature on TEM image of MCM-41 at (a) 60°C (b) 100°C	27
3.5	Effect of aging time on XRD spectrum of MCM-41 synthesized at 60°C	30
3.6	Effect of surfactant concentration on XRD spectrum of MCM-41 synthesized at 60°C	32
3.7	TEM images of the hexagonal arrangement of MCM-41 at the surfactant ratio of 0.6	34
3.8	Effect of temperature on XRD spectrum of MCM-41 at the surfactant ratio of 0.6 and different mixing temperature of (a) 60°C and (b) 100°C	35
3.9	X-ray diffraction pattern of VMCM-41 catalysts having V content of (a) 0.5%, (b) 1.5%, (c) 2.5%, (d) 3.5% and (e) 4.5% (f) 10%, (g) 20%, and (h) 25%	36
3.10	Diffuse reflectance UV-vis spectra of V-MCM-41 at difference Vanadium concentration of (a) 0.5% (b) 1.5% (c) 2.5% (d) 3.5%	

FIGURE **PAGE**

(e) 4.5% (f) 10% (g) 20% and (h) 25% 37

3.11 H2-TPR of V-MCM-41 at different vanadium concentration of (a) 0.5% (b) 1.5% (c) 2.5% (d) 3.5% (e) 4.5% (f) 10% (g) 20% and (h) 25% 38