


การย่อยสลายพอลิโพรพิลีนโดยใช้อะลูมิเนียม-เอ็มซีเอ็ม-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



นางสาว อรุณรัตน์ เฟื่องวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2239-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**POLYPROPYLENE DEGRADATION USING Al-MCM-41 AS CATALYST**



**Miss Aroonrat Fuengworatham**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements**

**for the Degree of Master of Science in Chemistry**

**Department of Chemistry**

**Faculty of Science**

**Chulalongkorn University**

**Academic Year 2002**

**ISBN 974-17-2239-7**

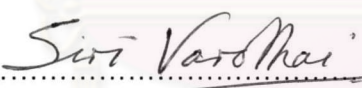
**Thesis Title**                    **Polypropylene Degradation Using Al-MCM-41 as Catalyst**  
**By**                                    **Miss Aroonrat Fuengworatham**  
**Field of Study**                **Chemistry**  
**Thesis Advisor**                **Aticha Chaisuwan, Ph.D.**


---

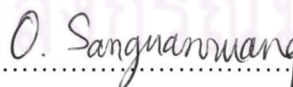
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment  
of the Requirements for the Master's Degree


  
.....Dean of Faculty of Science  
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

  
.....Chairman  
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

  
.....Thesis Advisor  
(Aticha Chaisuwan, Ph.D.)

  
.....Member  
(Oravan Sanguanruang, Ph.D.)

  
.....Member  
(Aroonsiri Shitangkoon, Ph.D.)

อรุณรัตน์ เพื่อวรรณกรรม : การย่อยสลายพอลิโพรพิลีนโดยใช้อะลูมิเนียม-เอ็มซีเอ็ม-41  
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (POLYPROPYLENE DEGRADATION USING AI-MCM-41  
AS CATALYST) อ.ที่ปรึกษา: ดร.อริษา ฉายสุวรรณ, 131 หน้า,  
ISBN 974-17-2239-7

ได้ศึกษาวิธีสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มซีเอ็ม-41 ที่มีอะลูมิเนียมอยู่ด้วยสามวิธีคือ การสังเคราะห์ภายใต้ภาวะที่เป็นกรด การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิเดียวภายใต้ภาวะที่เป็นเบส และการสังเคราะห์ที่สองอุณหภูมิภายใต้ภาวะที่เป็นเบส ได้สังเคราะห์อะลูมิเนียม-เอ็มซีเอ็ม-41 โดยตรงด้วยการตกผลึกแบบไฮโดรเทอร์มอลจากของผสมของสารตั้งต้นที่มีอะลูมิเนียมด้วย เพื่อกำหนดหาวิธีสังเคราะห์ที่เหมาะสมจึงได้แปรค่าตัวแปร เช่น ความเป็นกรดของเจล ชนิดของสารต้นแบบ (เซทิลไทรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์และโบรไมด์) ชนิดของสารตั้งต้นที่เป็นซิลิกอน (เททระเอทิลออร์โทซิลิเกต และแก้วเหลว) ชนิดของสารตั้งต้นที่เป็นอะลูมิเนียม (โซเดียมอะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์) และอัตราส่วนในเจลของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (20-80) ผลึกภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ การคายรังสีจากอะตอมโดยใช้พลาสมาเหนี่ยวนำ อะลูมิเนียมนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สำหรับสถานะของแข็ง การดูดซับไนโตรเจน และการคายแอมโมเนียโดยใช้อุณหภูมิที่ตั้งโปรแกรมได้ของแข็งสีขาวที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบสูงสุดของเอ็มซีเอ็ม-41 ได้จากการตกผลึกจากเจลภายใต้ภาวะที่เป็นเบสที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วันและต่อมาที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 วัน ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิ (350-550 องศาเซลเซียส) ต่อความว่างไว้ในการเร่งปฏิกิริยาของอะลูมิเนียม-เอ็มซีเอ็ม-41 ในการแตกย่อยพอลิโพรพิลีนภายใต้ไนโตรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพอลิโพรพิลีน 40:100 ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ได้ผลึกภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นแก๊สจากการแตกย่อยพอลิโพรพิลีนพร้อมด้วยค่าการเปลี่ยนพอลิโพรพิลีน 100 เปอร์เซ็นต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม-เอ็มซีเอ็ม-41 การเกิดไอโซบิวเทนเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสในขณะที่การเปลี่ยนไอโซบิวเทนต่อไปเป็นโพรพิลีนจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงขึ้น เกิดมีเทนในปริมาณเล็กน้อยและเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น การกระจายตัวอย่างดีของตำแหน่งกรดบรอนสเตดบนผิวขนาดใหญ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อะลูมิเนียม-เอ็มซีเอ็ม-41 มีความว่างไวสูงต่อการเร่งปฏิกิริยา ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนและความเลือกจำเพาะต่อผลึกภัณฑ์ที่เป็นโพรพิลีนเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดไอ้กสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา

หลักสูตร...เคมี.....ลายมือชื่อนิสิต..... *อรุณรัตน์ ฉายสุวรรณ* ที่ปรึกษา.....  
สาขาวิชา...เคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *ดร.อริษา ฉายสุวรรณ*  
ปีการศึกษา...2545.....

# # 4272469923 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: ALUMINOSILICATE / ALUMINIUM-CONTAINING MCM-41

CATALYST / CATALYTIC DEGRADATION / POLYPROPYLENE

AROONRAT FUENGWORATHAM : POLYPROPYLENE

DEGRADATION USING Al-MCM-41 AS CATALYST

THESIS ADVISOR: ATICHA CHAISUWAN, Ph.D. 131 pp., ISBN 974-17-2239-7

Three methods for synthesis of aluminum-containing MCM-41 catalysts were investigated: synthesis under acidic condition, single-temperature synthesis under basic condition, and two-temperature synthesis under basic condition. Al-MCM-41 was directly synthesized by hydrothermal crystallization from a mixture of starting substance including aluminum compounds. To define an appropriate synthesis method, several parameters were varied such as acidity of the gel, type of templates (cetyltrimethylammonium chloride and bromide), type of silicon source (tetraethyl orthosilicate and water glass), type of aluminum source (sodium aluminate and aluminum isopropoxide), and silicon to aluminum ratios in gel (20-80). The synthesized products were characterized using X-ray diffraction, X-ray fluorescence, inductively coupled plasma-atomic emission, solid state  $^{27}\text{Al}$ -nuclear magnetic resonance, nitrogen adsorption, and ammonia-temperature programmed desorption techniques. White solids with the highly ordered structure of MCM-41 were obtained from the gel in basic condition at the temperature of 100°C for 2 days and subsequently at 125°C for 6 days. Effect of temperatures (350 to 550°C) on catalytic activity of Al-MCM-41 in polypropylene degradation under nitrogen was studied using a ratio of catalyst to polypropylene of 40:100. At the temperature of 550°C, gas products are mainly obtained from polypropylene degradation with 100% conversions of polypropylene. Formation of *iso*-butane is favored at the temperature of 350°C while further conversion of *iso*-butane to propylene takes place effectively at higher temperatures. Methane is formed in a small amount but increases at higher temperatures. Highly dispersion of Brønsted acid sites on the large catalyst surface is accounted for the high catalytic activity of Al-MCM-41. Values of percent conversion and product selectivity are slightly changed with increasing Si/Al ratio in catalyst. Formation of coke deposited in catalyst is significantly decreased with increasing Si/Al ratio in catalyst.

Program Chemistry..... Student's signature... Aroonrat Fuengworatham

Field of study Chemistry..... Advisor's signature... A. Chaisuwan

Academic year 2002

## ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her deepest appreciation to her thesis advisor, Dr. Aticha Chaisuwan, for the assistance in conducting this research. Thanks are also extended to Dr. Soamwadee Chaianansutcharit and Dr. Duangamol Nuntasri for their assistance. In addition, she is also grateful to Dr. Oravan Sanguanruang and Dr. Aroonsiri Shitangkoon for serving as member of the thesis committee, whose comments are especially helpful. The author would like to thank Thai Olefins Company for supporting standard mixtures for GC analysis. She also thanks the Faculty of Science, Chulalongkorn University for the research grant. She deeply appreciates the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for supporting the facilities in the laboratory.

She would like to express her deepest gratitude to her parents and family members for their kindness. Finally she thanks all her friends for their friendship and assistance during her graduate study.



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENTS

	Page
<b>Abstract in Thai</b> .....	iv
<b>Abstract in English</b> .....	v
<b>Acknowledgement</b> .....	vi
<b>Contents</b> .....	vii
<b>List of Figures</b> .....	xi
<b>List of Schemes</b> .....	xiv
<b>List of Tables</b> .....	xv
<b>List of Abbreviations</b> .....	xvi
<b>Chapter I Introduction</b> .....	1
<b>Chapter II Theory</b> .....	16
2.1 Zeolites.....	16
2.1.1 Acidic Zeolites.....	19
2.1.2 Properties of Zeolites.....	21
2.2 MCM-41.....	24
2.2.1 Structure and Properties of MCM-41.....	25
2.2.2 Structure and Properties of Al-MCM-41.....	26
2.2.3 Synthesis of Al-MCM-41.....	26
2.2.4 Mechanism of the Crystal Formation.....	29
2.2.4.1 Liquid Crystal Templating Mechanism.....	29
2.2.4.2 Silicate Rod Assembly.....	31
2.2.4.3 Silicate Layer Puckering.....	31
2.2.4.4 Charge Density Matching.....	32
2.2.4.5 Folding Sheets.....	33

## CONTENTS (CONTINUED)

2.2.4.6 Silicatropic Liquid Crystals.....	33
2.2.4.7 Silicate Rod Clusters.....	35
2.2.4.8 Generalized Liquid Crystal Templating Mechanism: Electrostatic Interaction.....	35
2.2.5 Parameters on the Crystal Formation.....	39
2.2.5.1. Effect of Template Concentration.....	39
2.2.5.2 Effect of pH Adjustment.....	40
2.2.5.3 Effect of Temperature.....	40
2.3 Characterization of Al-MCM-41.....	41
2.3.1 X-ray Diffraction (XRD).....	41
2.3.2 Nitrogen Adsorption.....	43
2.3.3 Solid-State $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR.....	44
2.3.4 $\text{NH}_3$ -TPD.....	44
2.4 Cracking Reaction.....	45
2.4.1 Thermal Cracking.....	45
2.4.2 Catalytic Cracking.....	47
2.5 Catalytic Cracking Mechanisms.....	49
2.5.1 Formation of Carbenium Ions.....	49
2.5.2 Primary Products from Carbenium Ions.....	50
2.5.2.1 H-Atom Shift.....	50
2.5.2.2 Double-Bond Shift.....	51
2.5.2.3 Alkyl-Group Shift via the Cyclopropane Transition State.....	52
2.5.2.4 Formation of Saturated Products from Alkenes.....	54
2.5.3 Secondary Cracked Products from Alkenes.....	54
2.5.3.1 Alkene Oligomerization.....	54



## CONTENTS (CONTINUED)

	2.5.3.2 C-C Bond Scission Reactions.....	55
	2.5.4 Tertiary Products from Alkenes.....	56
<b>Chapter III</b>	<b>Experiments.....</b>	<b>58</b>
	3.1 Equipment.....	58
	3.2 Chemicals and Gases.....	60
	3.3 Investigation for Synthesis Methods of Al-MCM-41.....	61
	3.3.1 Synthesis of Al-MCM-41 under Acidic Condition.....	61
	3.3.2 One-Temperature Synthesis of Al-MCM-41 under Basic Condition.....	61
	3.3.3 Two-Temperature Synthesis of Al-MCM-41 under Basic Condition.....	65
	3.4 Preparation of Al-MCM-41 with Various Si/Al Ratios.....	65
	3.5 Removal of Organic Template from the Al-MCM-41 Catalysts.....	67
	3.6 Sample Preparation for ICP-AES Analysis.....	68
	3.7 Catalytic Test for Degradation of Polypropylene over Al-MCM-41.....	68
	3.7.1 Effect of Temperature on the Activity of Al-MCM-41.....	68
	3.7.2 Effect of Si/Al Ratio on the Activity of Al-MCM-41.....	69
	3.8 Catalyst Regeneration.....	73
<b>Chapter IV</b>	<b>Results and discussion.....</b>	<b>74</b>
	4.1 Materials Obtained from Various Synthesis Methods.....	74
	4.2 Al-MCM-41 with Various Si/Al Ratios.....	77
	4.2.1 XRD Results.....	77
	4.2.2 XRF and ICP-AES Data.....	77
	4.2.3 Solid-State <sup>27</sup> Al-NMR Spectra.....	79
	4.2.4 NH <sub>3</sub> -TPD Profiles.....	81

## CONTENTS (CONTINUED)

4.2.5 Nitrogen Adsorption.....	83
4.2.6 Template-free Al-MCM-41.....	85
4.3 Activity of Al-MCM-41 in Degradation of Polypropylene.....	86
4.3.1 Effect of the Temperature on the Catalytic Activity.....	86
4.3.1.1 The Values of %conversion and Product Yield...86	
4.3.1.2 Product Distribution of the Gaseous Phase.....88	
4.3.1.3 Product Distribution of the Volatile Liquid Fraction.....	88
4.3.2 Effect of Si/Al Ratio on the Activity of Al-MCM-41.....	93
4.3.2.1 The Values of %conversion and Product Yield...93	
4.3.2.2 Product Distribution of the Gaseous Phase.....94	
4.3.2.3 Product Distribution of the Volatile Liquid Fraction.....	94
4.4 Regenerated Catalysts.....	94
4.5 Proposed Mechanism for Catalytic Cracking of Polypropylene over Al-MCM-41.....	98
4.5.1 Mechanism of Oligomer Formation.....	98
4.5.2 Mechanism of Gas Formation.....	99
<b>Chapter V Conclusion.....</b>	<b>103</b>
<b>References.....</b>	<b>105</b>
<b>Appendices.....</b>	<b>112</b>
<b>Vitae.....</b>	<b>116</b>

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 Zeolite framework.....	8
2.1 Example of the three types of pore openings in the zeolite molecular sieves.....	17
2.2 Secondary building units found in zeolite structures.....	18
2.3 Some zeolite structures (a) zeolite A and (b) faujasite.....	18
2.4 Brønsted acid sites of a zeolite.....	19
2.5 Brønsted and Lewis acid sites of a zeolite.....	20
2.6 Diagram depicting the three types of selectivity: reactant, product, and transition-state shape selectivities.....	22
2.7 A schematic presentation of three inorganic-surfactant mesostructures: (a) the hexagonal phase, (b) the cubic phase, and (c) the lamellar phase.....	25
2.8 Hexagonal packing of unidimensional cylindrical pores.....	25
2.9 The comparison of the formation processes of the mesoporous materials in basic and acidic conditions.....	28
2.10 Schematic representation of the various types of inorganic-surfactant head group interactions.....	37
2.11 Diffraction of X-rays by a crystal.....	43
3.1 Apparatus for synthesis of Al-MCM-41.....	63
3.2 Apparatus for catalytic cracking of polypropylene.....	70
3.3 Evacuated line.....	71
4.1 XRD patterns of the as-synthesized products obtained from three different methods: (A) Synthesis under acidic condition; (B) one-temperature synthesis under basic condition; (C) two-temperature synthesis under basic condition.....	76

## LIST OF FIGURES (CONTINUED)

4.2 XRD patterns of the as-synthesized products with different Si/Al ratio in gel: (A) 17; (B) 20; (C) 40; (D) 60; (E) 80.....	78
4.3 Solid state <sup>27</sup> Al-NMR spectra of calcined Al-MCM-41 with different Si/Al ratio in gel: (A) 20; (B) 40; (C) 60; (D) 80.....	80
4.4 NH <sub>3</sub> -TPD profiles of calcined Al-MCM-41 samples with different Si/Al ratio in gel: (A) 20; (B) 40; (C) 60.....	82
4.5 Adsorption-desorption isotherm of nitrogen on Al-MCM-41 at -196°C.....	84
4.6 Pore size distribution of Al-MCM-41 (Si/Al = 20) obtained by nitrogen adsorption at -196°C.....	84
4.7 XRD patterns of the as-synthesized (A) and calcined (B) Al-MCM-41.....	85
4.8 Distribution of gaseous products obtained from the catalytic degradation of polypropylene over the Al-MCM-41 with Si/Al ratio of 20 at various reaction temperatures.....	89
4.9 Product distribution of volatile liquid fraction obtained from catalytic degradation of polypropylene over Al-MCM-41 with the Si/Al of 20 at various reaction temperatures.....	90
4.10 Reaction pathways in the conversion of the polypropylene.....	92
4.11 Composition of gaseous products from the catalytic degradation of polypropylene over the Al-MCM-41 catalysts with different Si/Al ratios at 550°C.....	94
4.12 Yield of volatile liquid products in the catalytic degradation of polypropylene over the Al-MCM-41 with various Si/Al ratios at 550°C.....	95
4.13 XRD patterns of the freshly calcined unused and the regenerated catalyst.....	97
A-1 Gas chromatogram of standard mixture gas.....	114

**LIST OF FIGURES (CONTINUED)**

A-2 Gas chromatogram of gas product from catalytic cracking reaction on Al-MCM-41 (Si/Al = 20) at 450°C.....	115
---	-----



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
2.1 Two possible pathways for the LCT mechanism.....	30
2.2 Assembly of silicate-encapsulated rods.....	31
2.3 Puckering of silicate layers in the direction shown.....	32
2.4 Curvature induced by charge density matching mechanism. The arrow indicates the reaction coordinate.....	32
2.5 Folding of silicate sheets around intercalated surfactant molecules. a) Ion exchange b) calcination.....	33
2.6 Formation of a silicatropic liquid crystal phase.....	34
2.7 Cooperative templating of the generalized LCT mechanism.....	38
3.1 The GC heating program for gas analysis.....	60
3.2 The GC heating diagram for liquid analysis.....	60
3.3 Diagram of the procedure in preparation of Al-MCM-41 under acidic condition.....	62
3.4 Diagram of the procedure of one-temperature synthesis of Al-MCM-41 under basic condition.....	64
3.5 Diagram of the procedure of two-temperature synthesis of Al-MCM-41 under basic condition.....	66
3.6 A heating program for removal of organic template from the pores of Al-MCM-41.....	67
3.7 Catalytic degradation of polypropylene using Al-MCM-41 as catalyst.....	72

## LIST OF TABLES

Table	Page
1.1 Commodity plastics and their uses.....	2
1.2 Selected data on waste generation and disposal.....	3
1.3 Average weight composition of plastics in MSW in Western Europe.....	5
1.4 Properties of the catalysts.....	13
2.1 Information contained in a powder diffraction pattern.....	42
3.1 Required amounts of sodium aluminate in the preparation of Al-MCM-41 with various Si/Al ratios in gel of 17, 20, 40, 60, and 80.....	67
4.1 Si/Al ratios in gel and in product of Al-MCM-41 samples.....	77
4.2 Some physicochemical properties of Al-MCM-41.....	83
4.3 Values of %conversion and product yield obtained in the catalytic degradation of polypropylene using Al-MCM-41 with Si/Al of 20 at various temperatures .....	86
4.4 Values of %conversion and product yield obtained in the catalytic degradation of polypropylene using the Al-MCM-41 catalysts with various Si/Al ratios at the temperature of 550°C.....	93

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF ABBREVIATIONS

HDPE	=	High-density polyethylene
LDPE	=	Low-density polyethylene
PP	=	Polypropylene
MSW	=	Municipal solid waste
XRD	=	X-ray diffraction
XRF	=	X-ray fluorescence
ICP	=	Inductively coupled plasma
MAS-NMR	=	Magic-angle-spinning-nuclear magnetic resonance
BET	=	Brunauer, Emmett, and Teller
BJH	=	Barret, Joyner, and Halenda
DH	=	Dollimore-Heal
TPD	=	Temperature programmed desorption
GC	=	Gas chromatography
TEOS	=	Tetraethylorthosilicate
AIP	=	Aluminum isopropoxide
CTMACl	=	Cetyltrimethylammonium chloride
EtOH	=	Ethanol
CTAB	=	Cetyltrimethylammonium bromide

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย