TS-1 CRYSTALLIZATION SYNTHESIS UNDER MICROWAVE HYDROTHERMAL CONDITIONS

Ms. Methira Krissanasaeranee

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 Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-57-X

I 21611061

Thesis Title:	TS-1 Crystallization Synthesis Under Microwave Hydrothermal Conditions
By:	Ms. Methira Krissanasaeranee
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
	Prof. Erdogan Gulari
	Prof. Alexander M. Jamieson

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 Bunyakiat)

Thesis Committee:

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

(Prof. Erdogan Gulari)

(Prof. Alexander M. Jamieson)

(Prof. Somchai Osuwan)

(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

ABSTRACT

4572011063: POLYMER SCIENCE
Methira Krissanasaeranee: TS-1 Crystallization Synthesis Under Microwave Hydrothermal Conditions
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Prof. Erdogan Gulari and Prof. Alexander M. Jamieson, 37 pp. ISBN 974-9651-57-X
Keywords: TS-1 Zeolite / Silatrane / Titanium glycolate / OOPS method and Microwave technique

TS-1 zeolite has been known for its high efficiency and molecular selectivity in oxidation with H_2O_2 under mild conditions. The influences of various synthesis parameters such as the mole ratios of Si/Ti, NaOH/Si, TPA/Si, H_2O/Si, the reaction time, the reaction temperature, and the aging time on the crystallization of TS-1 zeolite were investigated using the microwave technique. The moisture-stable and inexpensive titanium glycolate and silatrane, synthesized by the Oxide One Pot Synthesis (OOPS) method, were used as the precursors. The crystalline products were characterized using XRD, SEM, DR-UV, and FTIR. The DR-UV result indicates that the percentage of Ti loading into the TS-1 zeolite can be as high as 19 %. An increase in the aging time decreases the crystal size, whereas an increase in the reaction time produces more uniform crystals. The optimal conditions for our crystal synthesized are: the molar ratios of SiO_2: $0.19TiO_2$: 0.4NaOH: 0.3TPA: $114H_2O$; 110 hr for the aging time; 35 hr for the reaction time; and 150°C for the reaction temperature.

บทคัดย่อ

เมธิรา กฤษณะเศรณี: การเกิดผลึกซีโอไลท์ทีเอส-วันซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้นภายใต้สภาวะการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ (TS-1 Crystallization Synthesis Under Microwave Hydrothermal Conditions) อ. ที่ปรึกษา: ร.ศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ ศ. ดร. เออร์โดแกน กูลารี และ ศ. ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจมิสัน 37 หน้า ISBN 974-9651-57-X

ซีโอไลท์ทีเอส-วันเป็นที่รู้จักกันดี ในด้านของการเป็นโมเลกุลที่มีความจำเพาะและมีประสิทธิภาพสูง ในการทำปฏิริยาออกซิเดชันกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง อิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงตัวแปรที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้แก่ อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่อไททาเนียม โซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อซิลิกอน ทีพีเอต่อซิลิกอน น้ำต่อซิลิกอน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและเวลาที่ใช้ในการเอจต่อการเกิดผลึกของทีเอส-วันได้ถูกนำมาศึกษาวิจัยโดยใช้เทคนิคคลื่นไมโครเวฟ ไททาเนียมไกลโคเลตและไซลาเทรนเป็นสารตั้งต้นที่เสถียรต่อความชื้นและมีราคาถูก ถูกสังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวที่เรียกว่า Oxide One Pot Synthesis (OOPS) ได้นำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ไปตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD SEM DR-UV และ FTIR ผลการวิเคราะห์จาก DR-UV ชี้ให้เห็นว่าปริมาณร้อยละของไททาเนียมที่สามารถบรรจุลงในซีโอไลท์ที่เอส-วันนั้น สูงถึงร้อยละ 19 การเพิ่มขึ้นของเวลาที่ใช้ในการเอจส่งผลทำให้ขนาดของผลึกซีโอไลท์มีความใกล้เคียงกันมากขึ้น สภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ผลึกซีโอไลท์ทีเอส-วัน คือ อัตราส่วนโดยโมลซิลิกอนไดออกไซด์: 0.19 ไททาเนียมไดออกไซด์: 0.4 โซเดียมไฮดรอกไซด์: 0.3 ทีพีเอ: 114 น้ำ โดยใช้เวลาในการเอจ 110 ชั่วโมง เวลาในการทำปฏิกิริยา 35 ชั่งโมง และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 150 องซาเซลเซียส

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been achieved without my Thai Advisor, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, who gave intensive suggestions, useful guidance, laboratory skills, constant encouragement, and vital helps throughout this research work. I also would like to give a great appreciation to my U.S. advisors, Professor Erdogan Gulari and Professor Alexander M. Jamieson for providing useful recommendations and creative comments throughout the course of her work.

I would like to extend my thanks to Ms. Nopphawan Phonthammachai and Mr. Phairat Phairiyawirut for intensive guidance and suggestion throughout this work.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank all 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 my parents and my family for their support, love and understanding.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
CHAPTER		**PAGE**
I	**INTRODUCTION**	1
	1.1 Background	1
	1.2 Zeolite Synthesis	2
	1.3 Objective	4
II	**LITERATURE REVIEW**	5
	2.1 Synthesis of TS-1 Zeolite	5
III	**EXPERIMENTAL**	9
	3.1 Materials	9
	3.2 Experimental Equipment	9
	3.2.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	9
	3.2.2 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	10
	3.2.3 FAB^+-Mass Spectroscopy (FAB^+-MS)	10
	3.2.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)	10
	3.2.5 X-Ray Diffraction (XRD)	10
	3.2.6 UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DR-UV)	11
	3.2.7 Microwave	11

CHAPTER **PAGE**

3.3 Methodology 11
3.3.1 Silatrane Synthesis 11
3.3.2 Titanium Glycolate Synthesis 12
3.3.3 TS-1 Synthesis 12
3.3.4 Characterization 12
3.3.4.1 Characterization of titanium glycolate and silatrane precursors 12
3.3.4.2 Characterization of TS-1 zeolite 12

IV RESULTS AND DISCUSSION 13
4.1 Synthesis of Glycolato Titanium Precursor 13
4.1.1 Characterization of Titanium Glycolate Precursor 13
4.1.1.1 Thermal gravimetric analysis (TGA) 13
4.1.1.2 FAB^+-mass spectroscopy (FAB^+-MS) 14
4.1.1.3 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 15
4.2 Synthesis of Silatrane Precursor 16
4.2.1 Characterization of Silatrane Precursor 17
4.2.1.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 17
4.2.1.2 Thermal gravimetric analysis (TGA) 18
4.2.1.3 FAB^+-mass spectroscopy (FAB^+-MS) 18
4.3 Synthesis of TS-1 zeolite 19
4.3.1 Effect of Aging and Reaction Times 19
4.3.2 Effect of Temperature 22
4.3.3 Effect of Hydroxide Ion 24
4.3.4 Effect of Template 26
4.3.5 Effect of Dilution 27
4.3.6 Effect of Si/Ti Ratio 30

CHAPTER		PAGE
V	CONCLUSIONS	34
	REFFERENCES	35
	CURRICULUM VITAE	37

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The proposed structure and the pattern of fragmentation of glycolato titanium	15
4.2	Assignment of IR spectrum of glycolato titanium	16
4.3	IR spectrum of silatrane	17
4.4	The proposed structure and the pattern of fragmentation of silatrane	19

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic representation of the most relevant oxidation reaction catalyzed by TS-1	5
4.1	TGA profile of glycolato titanium	14
4.2	IR spectrum of glycolato titanium	16
4.3	TGA profile of silatrane	18
4.4	Effect of reaction time on TS-1 morphology after 110 hr aging time at 150°C for reaction heating time of: a) 5; b) 10; c) 15 and d) 20 hr	20
4.5	Effect of aging time on TS-1 morphology of product formed after heating for 15 hr at 150°C: a) 20; b) 60; c) 70; d) 90; e) 110; f) 130; g) 150 and h) 170 hr	21
4.6	Effect of aging time on x-ray diffractograms of product formed after heating for 15 hr at 150°C: a) 20; b) 60; c) 70; d) 90; e) 110; f) 130; g) 150 and h) 170 hr	22
4.7	Effect of reaction temperature on product morphology formed after 110 hr aging time for the reaction time of: a) 120°; b) 150° and c) 180°C	23
4.8	Effect of hydroxide concentration on products formed after aging for 110 hr and reaction temperature and time of 150°C and 15 hr, respectively, using NaOH ratio, x, of: a) 0.1; b) 0.3; c) 0.4; d) 0.5; e) 0.7 and f) 1.0	25
4.9	XRD patterns of products formed from reaction of SiO_2: $0.01TiO_2$: 0.1 TPA: x NaOH: 114 H_2O (x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 1.0) with reaction conditions of 110 and 15 hr aging and reaction time, respectively, 150°C reaction temperature	26
4.10	Effect of TPA concentration on products formed from SiO_2: $0.01TiO_2$: xTPA: 0.4 NaOH: 114 H_2O after aging for 110 hr	

FIGURE **PAGE**

and reaction temperature at 150°C for 15 hr. TPA/Si ratios, x, are: a) 0.05; b) 0.1; c) 0.2; d) 0.3; e) 0.4 and f) 0.5 mol ratio 28

4.11 Effect of dilution on product morphology formed after aging for 110 hr and heating at 150°C for 15 hr at the water ratio ,x, of: a) 114; b) 140; c) 170 mol ratio 29

4.12 IR spectrum of products formed from reaction of SiO_2:xTiO_2: 0.4NaOH:0.3TPA:114H_2O with reaction conditions of 110 hr aging time, 150°C reaction temperature, 15 hr reaction time for a-b, 20 hr reaction time for c-e, 25 hr reaction time for f and 35 hr reaction time for g-h. Si/Ti ratios, x , are: a) 100.00; b) 33.33; c) 20.00; d) 14.29; e) 10.00; f) 7.69; g) 5.88 and h) 5.0 31

4.13 DR-UV pattern of products formed from reaction of SiO_2:xTiO_2: 0.4NaOH:0.3TPA:114H_2O with reaction conditions of 110 hr aging time, 150°C reaction temperature, 15 hr reaction time for a-b, 20 hr reaction time for c-e, 25 hr reaction time for f and 35 hr reaction time for g-h. Si/Ti ratios, x , are: a) 100.00; b) 33.33; c) 20.00; d) 14.29; e) 10.00; f) 7.69; g) 5.88 and h) 5.0 32

4.14. Effect of Si/Ti on product morphology formed after aging for 110 hr and heating at 150°C for 15 hr reaction time for a-b, 20 hr reaction time for c-e, 25 hr reaction time for f and 35 reaction time for g-h. Si/Ti ratios, x , are: a) 100.00; b) 33.33; c) 20.00; d) 14.29; e) 10.00; f) 7.69; g) 5.88 and h) 5.0 33