SCR ACTIVITY STUDY OF Fe-MFI ZEOLITE

Nuttaphong Kritchayanon

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
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2005

ISBN 974-9937-17-1

I 22243598

Thesis Title:	SCR Activity Study of Fe-MFI Zeolite
By:	Nuttaphong Kritchayanon
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
	Prof. Alexander M. Jamieson
	Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka

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

Nantaya Yanumet. College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit) (Prof. Alexander M. Jamieson)

(Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka) (Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

482157

ABSTRACT

4672013063: Polymer Science Program
Nuttaphong Kritchayanon: SCR Activity Study of Fe-MFI Zeolite
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka and Prof Alexander M. Jamieson, 59 pp. ISBN 974-9937-17-1
Keywords: Fe-loaded MFI zeolite, Sol-gel process, SCR of NO and CO

Fe-MFI zeolite was successfully synthesized using silatrane precursor and tetrapropyl ammonium bromide (TPA) template via sol-gel process and microwave technique. The effects of aging time, heating temperature, heating time and iron concentration were investigated, and it was found that Fe-MFI synthesis favored a higher heating temperature, but was limited by the degradation of a template molecule. Moreover, the longer aging and heating times promote the higher amount of iron atom into MFI structure. However, too long aging time decreases the incorporation of iron. The higher Si/Fe ratio provides the more percentage of Fe^{3+} ions incorporated into MFI framework. The catalytic properties of Fe-MFI catalyst were studied in the selective catalytic reduction (SCR) of NO using CO as a reducing gas, and it was found that the synthesized Fe-MFI zeolite could not catalyze the reduction reaction of SCR of NO by CO. Instead, these catalysts could catalyze the oxidation of CO in this reaction.

บทคัดย่อ

ณัฐพงษ์ กริชยานนท์: การศึกษาความสามารถของซีโอไลท์เอ็มเอฟไอที่มีเหล็กในโครงสร้างในปฏิกิริยาเอสซีอาร์ของก๊าซไนตริกออกไซด์ (SCR Activity Study of Fe-MFI Zeolite) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุจิตตรา วงศ์เกษมจิตต์ ศ. ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจไมสัน และ ผศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า 59 หน้า ISBN 974-9937-17-1

การสังเคราะห์ซีโอไลท์เอ็มเอฟไอที่มีเหล็กในโครงสร้าง โดยผ่านกระบวนการโซล-เจล และให้ความร้อนโดยเทคนิคไมโครเวฟได้ประสบความสำเร็จ จากการใช้ไซลาเทรนเป็นสารตั้งต้น ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของเวลาที่ใช้บ่มสารที่อุณหภูมิห้อง เวลาการสังเคราะห์สาร อุณหภูมิการสังเคราะห์สาร และความเข้มข้นของเหล็กที่ใส่ระหว่างการสังเคราะห์ จากการทดลองพบว่าการใช้อุณหภูมิที่สูงในการสังเคราะห์มีผลทำให้เหล็กเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลท์มากขึ้น แต่ถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้โมเลกุลของสารต้นแบบถูกทำลายด้วยความร้อน นอกจากนี้ถ้าให้เวลาในการบ่มและการสังเคราะห์สารมากขึ้นจะทำให้เหล็กเข้าไปในโครงสร้างมากขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามถ้าให้เวลามากเกินไปจะทำให้ปริมาณเหล็กลดลง และถ้าใช้สารตั้งต้นในอัตราส่วนของซิลิกาต่อเหล็กที่สูงขึ้นจะมีผลทำให้มีปริมาณเหล็กในโครงสร้างมากขึ้นด้วย จากการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพบว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชั่นของก๊าซไนตริกออกไซด์ได้ แต่สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ในปฏิกิริยาเดียวกันได้

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledges Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Assist. Prof. Sirirat Jitkarnka and Prof. Alexander M. Jamieson his advisor, for several enlightening suggestions, discussions, and problem solving throughout the course of his work.

The author is grateful for all the partial scholarship and the partial funding of this thesis work Provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium), Ratchadapisake Sompote Fund, Chulalongkorn University and The Thailand Research Fund (TRF).

The author would like to express his sincere appreciation to Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej for being on his thesis committee.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank all his friends for their friendly help and suggestions. The author is also greatly indebted to his parents and his 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		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	4
III	**EXPERIMENTAL**	14
IV	**SCR ACTIVITY STUDY OF IRON-LOADED MFI ZEOLITE**	18
	4.1 Abstract	18
	4.2 Introduction	18
	4.3 Experimental	19
	4.4 Results and Discussion	21
	4.5 Conclusions	26
	4.6 Acknowledgements	26
	4.7 References	27
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	50
	REFERENCES	51

CHAPTER **PAGE**

APPENDICES 53

Appendix A Calculation of CO Conversion 53

Appendix B Raw data 54

CURRICULUM VITAE 59

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	Classification of zeolites based on size of windows (Kanchanachinto *et al,* 2004).	8
	CHAPTER IV	
4.1	Effect of aging time on the Si/Fe ratio of Fe-MFI samples determined using XRF analysis	28
4.2	Effect of the heating temperature on the Si/Fe ratio of Fe-MFI samples aged and heated for 84 and 10 h, respectively, using XRF analysis	29
4.3	Effect of the heating time on the Si/Fe ratio of iron-MFI samples aged for 84 h and heated at 150oC using XRF analysis	30
4.4	Effect of iron concentration on the Si/Fe ratio of iron-MFI samples aged for 84 h and heated at 150oC for 10 h using XRF analysis	31
4.5	Ion-exchange over Fe-MFI zeolites	32

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	Schematic diagram of a faujasite-type zeolite. M^+ is a charge-balancing cation (Davis, 2002).	8
2.2	Structure-type MFI: (A) crystals of silicalite-1; (B) overview of the channel system; (C) csheme of the location of the TPA^+ cations at the channel intersection (Soler-Illia *et al*, 2002)	9
	CHAPTER III	
3.1	Schematic flow diagram of experimental equipments (Rochanutama *et al*, 2003).	17
	CHAPTER IV	
4.1	Schematic flow diagram of experimental equipments (Rochanutama *et al*, 2003).	33
4.2	IR spectrum of silatrane	34
4.3	TGA analysis of silatrane	35
4.4	Effect of the aging time on the product morphology at 150°C for 10 h: (a) 36, (b) 60, (c) 84, (d) 108 and (e) 132 h.	36
4.5	XRD spectra of Fe-MFI at various aging times: (a) MFI, (b) 36, (c) 60, (d) 84, (e) 108 and (f) 132 h.	37
4.6	DR-UV spectra of Fe-MFI at various aging times of: (a) 108, (b) 84, (c) 60, (d) 132, (e) 36 and (f) MFI.	38
4.7	Effect of heating temperature on the product morphology with aging and heating times of 84 and 10 h, respectively: (a) 110°, (b) 130°, (c) 150° and 170°C.	39

FIGURE **PAGE**

4.8	XRD spectra of Fe-MFI at various heating temperatures: (a) MFI, (b) 110°, (c) 130°, (d) 150° and (e) 170°C.	40
4.9	DR-UV spectra of Fe-MFI at various heating temperatures: (a) 170°, (b) 150°, (c) 110°, (d) 130°C and (e) MFI.	41
4.10	Effect of heating time on the product morphology with aging for 84 h and heating at 150°C: (a) 5, (b) 10, (c) 15 and (d) 20 h.	42
4.11	XRD spectra of Fe-MFI at various heating times: (a) MFI, (b) 5, (c)10, (d) 15 and (e) 20 h.	43
4.12	DR-UV spectra of Fe-MFI at various heating times: (a) 10, (b) 20, (c)15, (d) 5 h and (e) MFI.	44
4.13	Effect of the iron concentration at various Si/Fe ratios on product morphology aged at room temperature for 84 h, and heated at 150°C for 10 h: (a) MFI: (b) 100, (c) 50, (d) 33, (e) 25, (f) 20 and (g) 16.	45
4.14	XRD sprectra of Fe-MFI at various Si/Fe ratios: (a) MFI: (b) 100, (c) 50, (d) 33, (e) 25, (f) 20 and (g) 16.	46
4.15	ESR spectra of Fe-MFI at various Si/Fe ratios: (a) 100, (b) 50, (c) 33, (d) 25 and (e) 20.	47
4.16	CO conversion profile for the SRC of NO by CO over Fe-MFI at various Si/Fe ratios: (a) 100, (b) 33 and (c) 20.	48
4.17	CO conversion profiles for the SRC of NO by CO over: (a) pure silicalite, (b) Fe-MFI at the Si/Fe ratio of 20 and (c) Fe2O3/silicalite.	49