ตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มเอฟไอที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบสำหรับการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟิน

นางสาว อินทิรา สังวราภรณ์

IRON-CONTAINING MFI CATALYSTS FOR CONVERSION OF METHANOL TO OLEFINS

Miss Intira Sangvaraporn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

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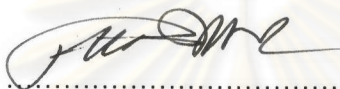
Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

Thesis Title   IRON-CONTAINING MFI CATALYSTS FOR CONVERSION
                      OF METHANOL TO OLEFINS
By   Miss Intira Sangvaraporn
Field of Study   Chemistry
Thesis Advisor   Aticha Chaisuwan, Ph.D.

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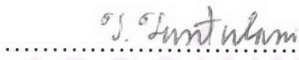of the Requirements for the Master 's Degree

…………………………………. Dean of Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

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

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

…………………………………… Member
(Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.)

…………………………………… Member
(Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)

นางสาวอินทิรา สังวราภรณ์ : ตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มเอฟไอที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบสำหรับ
การเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟิน. (IRON-CONTAINIG MFI CATALYSTS FOR
CONVERSION OF METHANOL TO OLEFINS)
อ. ที่ปรึกษา : ดร.อธิชา ฉายสุวรรณ, 134 หน้า. ISBN 974-17-3757-2.

ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มเอฟไอที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่อ
เหล็กหลายอัตราส่วน (10 ถึง90) โดยตรงภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล ได้ศึกษาผลของพีเอชเจล
ผสมเริ่มต้น (8.0 ถึง 11.0) ต่อความเป็นผลึกของเหล็ก-เอ็มเอฟไอ (อัตราส่วนซิลิกอนต่อเหล็กในเจล
90) และตำแหน่งของเหล็กในเฟรมเวิร์คหรือนอกเฟรมเวิร์คด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์
และ การคายรังสีของอะตอม พบว่าพีเอชของเจลมีผลต่อขนาดของอนุภาค รูปร่าง และ ปริมาณเหล็ก
แต่ละตำแหน่ง ข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวมีโครงสร้างแบบ
เอ็มเอฟไอ และความเป็นผลึกของเหล็ก-เอ็มเอฟไอลดลงเมื่อปริมาณเหล็กเพิ่มขึ้น ได้เตรียม
ไฮโดรเจน เหล็ก-เอ็มเอฟไอโดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายแอมโมเนีม คลอไรด์ ที่
อุณหภูมิจุดเดือดด้วยการคนข้ามคืนตามด้วยการเผา และทำซ้ำทั้งหมดอีกหนึ่งครั้ง การมีโซเดียม
ไอออน อุณหภูมิ (300 ถึง 500 องศาเซลเซียส) อัตราส่วนซิลิกอนต่อเหล็ก และรูปร่างมีผลต่อ
เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเม-ทานอล การทำให้เกิดและการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ โซเดียม ไอออนมี
ผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากโซเดียม ไอออนบดบังตำแหน่งความเป็นกรด ได้
การเปลี่ยนเมทานอลเกือบสมบูรณ์และความเลือกจำเพาะต่อพรอพิลีนสูงสุดที่ 450 องศาเซลเซียสบน
เหล็ก-เอ็มเอฟไอ (อัตราส่วนซิลิกอนต่อเหล็ก 87) ขณะที่การเกิดโค้กสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยใน
การผ่านการเกิดปฏิกิริยาหนึ่งครั้ง การลดปริมาณเหล็กทำให้ได้การเลือกจำเพาะต่อโอเลฟินชนิดเบา
เพิ่มขึ้น และลดการเกิดโค้กสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ได้การเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สสูงสุดเมื่อใช้
เหล็ก-เอ็มเอฟไอทรงกลมเมื่อเทียบกับเหล็ก-เอ็มเอฟไอเครื่องหมายบวก

ภาควิชา.........เคมี................................ลายมือชื่อนิสิต.........อินทิรา สังวราภรณ์.............
สาขาวิชา.........เคมี.............................ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา............................
ปีการศึกษา......2546.....................

The iron-containing-MFI catalysts with various Si/Fe ratios (10 to 90) were synthesized by direct synthesis under hydrothermal condition. The effect of pH (8.0 to 11.0) of the starting gel mixture on the crystallinity of the selected Fe-MFI (Si/Fe ratio in gel of 90), and sites of framework or non-framework sites incorporated irons, were investigated using X-ray diffractometer, scanning electron microscope, particle size analyzer, electron spin resonance and atomic absorption. It was found that the pH of gel affects the particle size, morphology, and the amount of iron in each site. XRD data show that all products have MFI structure and the crystallinity of Fe-MFI decreases with the increase in iron content. Hydrogen Fe-MFI was prepared by ion exchange with ammonium chloride solution at boiling temperature with stirring overnight followed by calcinations, and the treatment was repeated once more. The present sodium ions, temperature (300-500°C), Si/Fe ratio, and morphology have strong influence on the %conversion of methanol, yield and selectivity of products. Sodium ions affect the activity of the catalyst because they blocked the acid sites. Nearly complete conversions of methanol and highest selectivity to propylene are obtained at 450°C over Fe-MFI (Si/Fe ratio = 87), where coke deposition on the single-run catalysts was a low. Decreasing of iron content leads to higher selectivity to light olefins and less coke deposited on the catalyst. The highest yield of gas products was obtained using spherically-shape compared to plus-like Fe-MFI.

Department........Chemistry...........................Student's signature...............................
Field of study.....Chemistry...........................Advisor's signature...............................
Academic year....2003................................

ACKNOWLEDGEMENT

CONTENTS

CHAPTER I   INTRODUCTION

CHAPTER II   THEORY

CONTENTS (continued)

CONTENTS (continued)

CONTENTS (continued)

CONTENTS (continued)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES (continued)

LIST OF FIGURES (continued)

LIST OF FIGURES (continued)

LIST OF SCHEMES

LIST OF TABLES

LIST OF TABLES (continued)

LIST OF ABBREVIATIONS

AAS   =   Atomic Absorption Spectrometer

BET   =   Brunauer, Emmett, and Teller

ESR   =   Electron Spin Resonance

Fe-MFI   =   Iron-containing Mobil Five

GC   =   Gas Chromatograph

GC-MS   =   Gas Chromatograph- Mass Spectrometer

GHSV   =   Gas–Hourly Space Velocity

MTO   =   Methanol to Olefins

SEM   =   Scanning Electron Microscope

TOS   =   Time on Stream

TPABr   =   Tetrapropyl ammonium bromide

XRD   =   X-ray diffraction or diffractometer

ZSM-5   =   Zeolite Socony Mobil Five