

# IRON LOADED MCM-41 VIA SOL-GEL TECHNIQUE AND ITS ACTIVITY

Rattanawadee Thitsartarn

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

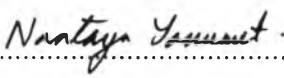
ISBN 974-9937-20-1

T 72243537


**Thesis Title:** Iron Loaded MCM-41 via Sol - Gel Technique and Its Activity  
**By:** Rattanawadee Thitsartarn  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Prof. Erdogan Gulari

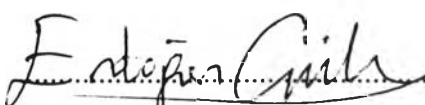
---

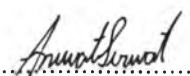
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

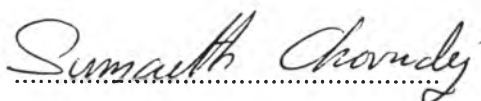
  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

  
.....  
(Prof. Erdogan Gulari)

  
.....  
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

  
.....  
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

## บทคัดย่อ

รัตนวดี ดิษฐ์สถาน: การเติมเหล็กลงในซีโอไลต์ชนิด MCM-41 โดยใช้กระบวนการโซล-เจลและศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Iron loaded MCM-41 via sol-gel process and its activity) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุจิตรา วงษ์เกษมจิตต์ และ ศ. ดร. เออร์โดแกน กุลาริ 52 หน้า ISBN 974-9937-20-1

MCM-41 เป็นสารซีโอไลต์ที่ได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์เป็นอย่างมาก เนื่องจากสมบัติเด่นหลายประการ แต่อย่างไรก็ตามซีโอไลต์ MCM-41 ที่มีแคชิลิกอนมีขีดจำกัดในการใช้งานมากมาย ดังนั้นการเติมโลหะชนิดต่างๆลงในโครงสร้าง ซีโอไลต์ชนิด MCM-41 สามารถทำให้เกิดการใช้งานที่กว้างขวางมากขึ้น เหล็กเป็นโลหะที่สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ดีในหลายปฏิกิริยา ในการศึกษานี้ได้ทำการเติมโลหะเหล็กลงในโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด MCM-41 โดยใช้ Silatrane เป็นสารตั้งต้น โดยผ่านกระบวนการโซล-เจล ปัจจัยที่ศึกษาในงานนี้ได้แก่ อุณหภูมิ, เวลา, อัตราการเพิ่มความร้อนในการกำจัดสารตั้งผิวที่ใช้เป็นแม่แบบ และปริมาณเหล็กที่เติม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะได้รับการตรวจสอบลักษณะจาก XRD, DRUV, ESR, XRF และ วิธีการของ BET. จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมคือ 60 °C และ 7 ชั่วโมง และอัตราการเพิ่มความร้อนในการกำจัดสารตั้งผิวที่ใช้เป็นแม่แบบตามลำดับ คือ 1 °C ต่อ นาที นอกจากนั้น ยังได้มีการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของสไตรีนด้วยไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีสามารถเปลี่ยนสไตรีนไปเป็นสไตรีน ออกไซด์ ได้ถึง 22% โดยความสามารถในการเลือกจำเพาะของสไตรีนออกไซด์ เป็น 65% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเหล็กอยู่ 1%

## ABSTRACT

4672021063: Polymer Science Program

Rattanawadee Thitsartarn: Iron Loaded MCM-41 via Sol-Gel  
Technique and Its Activity

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and  
Prof. Erdogan Gulari, 52 pp. ISBN 974-9937-20-1

Keywords: Fe-MCM-41, Silatrane, Sol-gel process

MCM-41, one of the most important members of the M41S family, has attracted the attention of scientists due to its outstanding characteristics. To provide solids with potential catalytic applications, it is possible to modify the nature of the framework by incorporating heteroelements into MCM-41 structure, and iron is known to be an active center of catalysts for several oxidation reactions. Thus, in this work, iron-containing mesoporous molecular sieve or Fe-MCM-41 was synthesized via sol-gel technique and characterized using XRD, DRUV, ESR, XRF and BET methods. Many factors were investigated, such as, reaction temperature, time, calcinations rate and metal amount in the reaction mixture, and it was found that the optimum condition to synthesize Fe-MCM-41 by using silatrane and FeCl<sub>3</sub> as the silicon and iron sources, respectively, was to carry out the reaction at 60°C for 7 hrs and the calcinations rate of 1°C/min at 550°C calcinations temperature. The catalytic activity and selectivity of styrene epoxidation using hydrogen peroxide were studied, and showed that the selectivity of styrene oxide reached 65% at styrene conversion of 22% over the 1%wt catalyst.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been successful without the assistance of the following funding for financial supports.

- Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (ADB) Fund
- Ratchadapisake Sompote Fund, Chulalongkorn University
- The Thailand Research Fund (TRF).

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, I would like to take this opportunity to thank my advisors, PPC Ph.D. students and all my PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them. Also, I am greatly indebted to my parents and my family for their support, understanding and unconditional love.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
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
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE SURVEY</b>	 <b>4</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Materials	7
3.2 Synthesis	7
3.3 Characterization	7
3.4 Catalytic Reaction	8
 <b>IV IRON LOADED MCM-41 VIA SOL-GEL TECHNIQUE AND ITS ACTIVITY</b>	
4.1 Abstract	9
4.2 Introduction	10
4.3 Experimental	11
4.4 Results and Discussions	13
4.5 Conclusions	19
4.6 Acknowledgements	19

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.7 References	19
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>46</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>47</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>49</b>
<b>Appendix A</b> Characterization of Silatrane Precursor	49
<b>Appendix B</b> Change of Catalytic Performance	50
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>52</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	The BET analysis of Fe-MCM-41 synthesized at different temperatures	21
4.2	The XRF analysis of Fe-MCM-41 synthesized at different temperatures	22
4.3	The XRF analysis of Fe-MCM-41 synthesized at different aging times	23
4.4	The BET analysis of Fe-MCM-41 synthesized at different aging times	24
4.5	The BET analysis of Fe-MCM-41 synthesized at different calcinations rates	25
4.6	The XRF analysis of Fe-MCM-41 synthesized at different calcinations rates	26
4.7	The BET analysis of Fe-MCM-41 synthesized at different amount of loaded Fe	27
4.8	Effect of temperature for epoxidation of styrene at 2 hr	28
4.9	Comparison of catalysts for epoxidation of styrene	29



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	FTIR spectrum of silatrane precursor	30
4.2	TGA result of silatrane precursor	31
4.3	The XRD spectrum of synthesized MCM-41 at different temperatures	32
4.4	The DR-UV sprctra of synthesized Fe-MCM-41 at different temperatures	33
4.5	The XRD spectrum of synthesized MCM-41 at different aging times	34
4.6	The DR-UV sprctra of synthesized Fe-MCM-41 at different aging times	35
4.7	The XRD spectrum of synthesized MCM-41 at different calcinations rates	36
4.8	The DR-UV sprctra of synthesized Fe-MCM-41 at different calcinations rates	37
4.9	The ESR sprctra of synthesized Fe-MCM-41 at different calcinations rates	38
4.10	The XRD spectrum of synthesized MCM-41 at different amount of loaded Fe	39
4.11	The DR-UV sprctra of synthesized Fe-MCM-41 at different amount of loaded Fe	40
4.12	The ESR sprctra of synthesized Fe-MCM-41 at different amount of loaded Fe	41
4.13	Change of catalytic performance with temperature	42
4.14	Change of catalytic performance with reaction time	43
4.15	Change of catalytic performance with amount of catalyst	44

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.16 Change of catalytic performance with amount of loaded Fe	45