

ออกซีเดทีฟไฮโดรจีเนชันของสารประกอบโพรเพน  
โดยใช้วานิลาเนเคียม-แมกนีเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



นางสาว หงษ์สุดา ธรรมนนท์กุล

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี


บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-726-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE OVER V-Mg-O CATALYSTS



Miss Hongsuda Thammanonkul

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-634-726-8

Thesis Title            Oxidative Dehydrogenation of Propane over V-Mg-O Catalysts  
By                            Miss Hongsuda Thammanonkul  
Department            Chemical Engineering  
Thesis Advisor        Mr. Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.  
Thesis Co-Advisor   Prof. Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

*Santi Thoongsuwan*

.....Dean of Graduate School  
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

*Varun Taepaisitphongse*

.....Chairman  
(Varun Taepaisitphongse, Ph.D.)

*Tharathon Mongkhonsi*

.....Thesis Advisor  
(Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

*Piyasan Praserthdam*

.....Thesis Co-Advisor  
(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

*S. Phatanasri*

.....Member  
(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)

## C716950 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: OXIDATIVE DEHYDROGENATION / PROPANE

HONGSUDA THAMMANONKUL : OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE OVER V-Mg-O CATALYSTS. THESIS ADVISOR : THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.,

THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing.

117 pp. ISBN 974-634-726-8

Oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O catalysts and effect of catalyst properties on oxidative dehydrogenation were studied by BET, XRD, FT-IR, thermogravimetric and thermal analysis techniques. The study revealed that V-O-V and VO<sub>3</sub> structures were active and selective structures of V-Mg-O catalysts. The presence of small amount of alkali on the surface of V-Mg-O increased yield of propene and increased activity of catalyst in the temperature range of 550-600 °C. Moreover, the heating of catalyst at 350 °C resulted in releasing water and oxygen molecules from the catalyst surface. This action had effected on the oxidative dehydrogenation of catalyst probably due to the blocking of catalyst active sites by water molecules. The findings from this work served as basic data in further development of the suitable catalyst for oxidative dehydrogenation.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

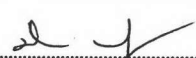
ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2539.....

ลายมือชื่อนิสิต..... พงษ์สิต อรรถนันทกุล.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ทพ มงคล.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... .....





พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

หนังสือตา ธรรมมนท์กุล : ออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของสารประกอบโพรเพนโดยใช้  
วาเนเดียม-แมกนีเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (OXIDATIVE DEHYDROGENATION  
OF PROPANE OVER V-Mg-O CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษา : อ.ดร. ธราธร มงคลศรี,  
อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 117 หน้า. ISBN 974-634-  
726-8

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของสารประกอบโพรเพนไป  
เป็นโพรพีนโดยใช้วาเนเดียม-แมกนีเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และได้ศึกษาสมบัติของตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาชนิดนี้ที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชัน โดยใช้เทคนิคของ BET, XRD, FT-IR,  
thermogravimetric และ thermal analysis จากผลการศึกษาพบว่าโครงสร้างในรูปแบบ V-O-V  
และ VO<sub>3</sub> เป็นโครงสร้างที่ว่องไวและเลือกเกิดสารประกอบโพรพีนในปฏิกิริยานี้ ผลของโลหะอัลคาไลใน  
ปริมาณเล็กน้อยบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะทำให้ค่าผลผลิต (yield) ของโพรพีน และความว่องไวของตัว  
เร่งปฏิกิริยาคีขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 550-600 °C และนอกจากนี้จากการศึกษาถึงผลของความร้อนต่อตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาพบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 350 °C จะมีน้ำและออกซิเจนหลุดออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง  
มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชัน โดยเฉพาะน้ำซึ่งอาจจะเป็นตัวที่ไปปิดกั้นตำแหน่งที่  
ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาดังกล่าวนี้น่าจะไปเป็นข้อมูลพื้นฐานในการศึกษาแนวทางการ  
พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันต่อไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... วิศวกรรมเคมี .....  
สาขาวิชา ..... วิศวกรรมเคมี .....  
ปีการศึกษา ..... 2539 .....

ลายมือชื่อนิสิต ..... ชนวิศา ธรรมมนท์กุล .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... ดร. ธราธร มงคลศรี .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม .....

## ACKNOWLEDGEMENTS

Oxidative dehydrogenation is a new technique in the catalysis field and relatively only few basic data and certain knowledge concerning this process are available at present. Therefore, the research in this topic is relatively a hard work. With these circumstances, the author would like to express her gratitude and deep appreciation to her advisor, Dr. Tharathon Mongkhonsi, for his extreme help and helpful suggestions throughout this study. Special thanks to Professor Dr. Piyasan Praserttham, her co-advisor, for his kind supervision and valuable guidance of this research. In addition, she is also grateful to Dr. Varun Taepaisitphongse, as chairperson, and Dr. Suphot Phatanasri a member of thesis committee.

Many thanks for his kind suggestions and help on XRD analysis to Mr. Prasert Keawpimpa, and furthermore to Miss Atchara Saengpoo, Miss Bualom Jaikaew, her friends and the other people at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, who had provided encouragement and cooperation throughout this study.

Finally, she also would like to dedicate this thesis to her parents who have always been the source of her support and encouragement.

## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	i
ABSTRACT (IN THAI) .....	ii
ACKNOWLEDGEMENTS .....	iii
LIST OF TABLES .....	vi
LIST OF FIGURES .....	vii
CHAPTER	
I INTRODUCTION .....	1
II LITERATURE REVIEWS .....	4
2.1 Review of Works on ODH Reaction.....	5
2.2 Comments on Previous Work .....	21
III THEORETICAL CONSIDERATIONS .....	22
3.1 Oxidative Dehydrogenation .....	23
3.2 Important Reaction .....	36
3.3 Characterization of Oxide Catalyst .....	38
IV EXPERIMENT .....	42
4.1 Preparation of Catalysts .....	43
4.2 Catalyst Characterization .....	44
4.3 Oxidative Dehydrogenation Reaction .....	48
V RESULTS AND DISCUSSIONS .....	52
5.1 Catalyst Compositions and Surface Area .....	52
5.2 Catalytic Test .....	54
5.3 TGA and Thermal Analysis .....	70

	PAGE
5.4 Catalyst Characterization .....	82
VI CONCLUSIONS AND RECOMMEDATIONS .....	93
6.1 Conclusions .....	93
6.2 Recommendations .....	94
REFERENCES .....	95
APPENDIX	
A. CALCULATION OF DESIGNED METAL LOADING CATALYST .....	100
B. CALCULATION OF FLOW RATE AND EXPLOSIVE LIMIT .....	101
C. CHEMISORPTION AT OXIDE SURFACES .....	103
D. POSITION OF THE VIBRATIONAL BANDS FOR THE MAGNESIUM VANADATE POWDERS .....	109
E. DATA OF EXPERIMENTS .....	110
VITA .....	117

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Classification of catalysed reactions of hydrocarbons with oxygen .....	24
3.2 Equilibrium constants for each temperature of dehydrogenation and oxidation reaction .....	35
4.1 Operating condition of gas chromatograph (GC-8AIT) .....	46
4.2 Operating condition of gas chromatograph (GOW-MAC) .....	49
5.1 Chemical compositions of catalysts .....	52
5.2 The BET surface area of catalysts .....	53
5.3 X-ray diffraction lines from catalysts and their assignments .....	82

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The model of aqueous solution on the surface oxide support under ambient condition .....	18
2.2 The vanadium oxide species on supported vanadium oxide surface .....	19
3.1 Best yields of ethene reported in literature vs. ethene productivity on the various catalytic systems .....	26
3.2 Summary of the mechanisms proposed in the literature .....	29
3.3 Best yields of propene reported in literature vs. propene productivity on the various catalytic systems .....	30
3.4 Selectivity vs. conversion plot for various catalysts .....	30
4.1 Flow diagram of thermal analysis.....	47
4.2 Flow diagram of the propane ODH system.....	51
5.1 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on blank run .....	58
5.2 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on MgO .....	59
5.3 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	60
5.4 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on 4V-Mg-O .....	61
5.5 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on 21V-Mg-O .....	62
5.6 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on 28V-Mg-O .....	63
5.7 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on 28V-Mg-O (repeat run) .....	64
5.8 Stability of V-Mg-O catalyst .....	65
5.9 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on 28V-Mg-O(3%Na)..	66

	PAGE
5.10 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on 28V-Mg-O(3%K)..	67
5.11 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on 28V-Mg-O(2%K)..	68
5.12 Effect of temperature on conversion vs. selectivity on 28V-Mg-O(1%K)..	69
5.13 TGA measurement of MgO .....	73
5.14 TGA measurement of 4V-Mg-O .....	74
5.15 TGA measurement of 21V-Mg-O .....	75
5.16 TGA measurement of 28V-Mg-O .....	76
5.17 TGA measurement of 28V-Mg-O(K) .....	77
5.18 GC chromatogram of effluent gas from TGA of MgO .....	79
5.19 GC chromatogram of effluent gas from TGA of 28V-Mg-O.....	80
5.20 X-ray diffraction patterns of $V_2O_5$ .....	84
5.21 X-ray diffraction patterns of MgO .....	84
5.22 X-ray diffraction patterns of V-Mg-O catalysts .....	85
5.23 X-ray diffraction patterns of spent and heated 28V-Mg-O .....	85
5.24 Infrared spectra of $V_2O_5$ .....	88
5.25 Infrared spectra of MgO .....	88
5.26 Infrared spectra of 4V-Mg-O .....	89
5.27 Infrared spectra of 21V-Mg-O .....	89
5.28 Infrared spectra of 28V-Mg-O .....	90
5.29 Infrared spectra of V-Mg-O heated in the air .....	90
5.30 Infrared spectra of spent V-Mg-O .....	91
5.31 Infrared spectra of 28V-Mg-O(Na) .....	91
5.32 Infrared spectra of 28V-Mg-O(K) .....	92