

ผลของโภคภัณฑ์ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแนวเดิม-แมกนีเซียมออกไซด์
ในปฏิกิริยาออกซิเดทฟ์ไฮไดรจ์เนชันของไพรเทน

นางสาว อรุณรัณ กนกรัตน์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-109-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**EFFECT OF ALKALI METALS ON V-Mg-O CATALYST
IN THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE**

Miss Orawan Kanokrattana

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

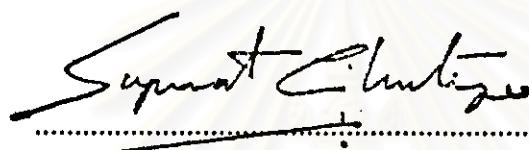
Academic year 1997

ISBN 974-638-109-1

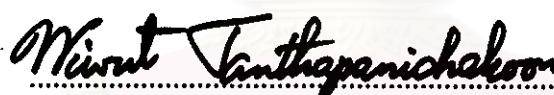
Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Effect of Alkali Metals on V-Mg-O Catalyst in the Oxidative Dehydrogenation of Propane
By Miss Orawan Kanokrattana
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Dr.Tharathon Mongkhonsi

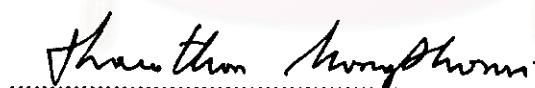
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements the Master's Degree.


.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse,M.D.)

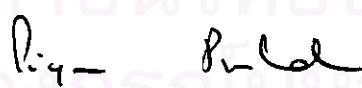
Thesis Committee

Chairman

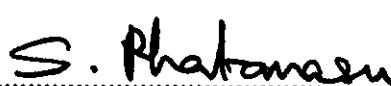
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon,Ph.D.)

Thesis Advisor

(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

Member

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

Member

(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

C817087 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: OXIDATIVE DEHYDROGENATION / V-Mg-O CATALYST / PROPANE

ORAWAN KANOKRATTANA : EFFECT OF ALKALI METALS ON V-Mg-O CATALYST IN THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE. THESIS ADVISOR : ASSIST.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D. 142 pp. ISBN 974-638-109-1.

The effect of alkali metals on V-Mg-O catalyst in the oxidative dehydrogenation of propane to propene is investigated. It has been found that alkali loading affects the structure and catalytic performance of V-Mg-O catalyst. Comparison between unpromoted 28V-Mg-O and alkali loaded 28V-Mg-O, the increasing propene selectivity is observed with the expense of propane conversion when alkali metals are added. In addition, the catalyst pretreated in non-oxidizing atmosphere shows an improvement in the catalytic property. The catalyst pretreated in Ar shows high propene selectivity without any significant change in propane conversion. It is found that for the catalyst loaded with alkali metals, alkali metals can form V-O-M and/or M-O-M structure on the catalyst surface apart from V-O-V species, where M is alkali metal.

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา..... 2540

ลายมือชื่อนักศึกษา..... ธนากร กนกภัต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Thanakorn Mongkhon*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

วิจัยที่ลับๆ ทางวิทยาศาสตร์ วิทยานิพนธ์ภาษาไทยในกรุงเทพฯ เรื่อง ผลกระทบของโซเดียมและโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อการถ่ายเทสารกําจุลของโลหะอัลคาไลเมทัลส์ในปฏิกิริยาความเสียบ-แรมกนีเซียม

อรุณรัตน กนกอรัตน : ผลของโลหะอัลคาไลเมทัลส์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาความเสียบ-แรมกนีเซียม ออกไซด์ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพร์เพน (EFFECT OF ALKALI METALS ON V-Mg-O CATALYST IN THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ธรรมรงค์ มงคลศรี, 142 หน้า. ISBN 974-638-109-1.

จากการศึกษาผลของโลหะอัลคาไลเมทัลส์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาความเสียบ-แรมกนีเซียมของออกไซด์โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพร์เพนไปเป็นโพร์พิน พบว่าการใส่โลหะอัลคาไลเมทัลส์ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างและพฤติกรรมทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาความเสียบ-แรมกนีเซียมของออกไซด์ จากการเปรียบเทียบ 28 วาระเดียน-แรมกนีเซียมของออกไซด์ที่มีและไม่มีโลหะ อัลคาไลน์ พบว่าเมื่อใส่โลหะอัลคาไลเมทัลส์เลือกเกิดของโพร์พินจะมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านบรรยายกาศที่ไม่มีออกซิไดซ์ จะมีคุณสมบัติทางเคมีซึ่ง ชึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านอาร์กอน จะให้ค่าเลือกเกิดของโพร์พินสูงขึ้นโดยที่การเปลี่ยนของโพร์เพนมีการเปลี่ยนแปลงไม่เด่นชัดนักและยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะอัลคาไลเมทัลส์เป็นองค์ประกอบหนึ่ง โลหะอัลคาไลสามารถทำให้เกิดโครงสร้าง V-O-M และ / หรือ M-O-M บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในตำแหน่งของ V-O-V โดยที่ M คือ โลหะอัลคาไล

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincere gratitude to Assistant Professor Dr. Tharathon Mongkhonsi, my advisor, for his great contribution. I do appreciate his friendship and continuous encouragement throughout my study. I would be grateful to Professor Dr. Piyasan Praserthdam for his kind supervision and valuable guidance of this research. In addition, I would also grateful to Professor Dr. Wiwit Tanthapanichakoon, as the chairman, and Dr. Suphot Phatanasri, a member of thesis committee.

Many thanks for his kind suggestions and useful help to Mr. Chairat Pongtongcharoen and furthermore to Ms. Duangrat Saowapark, Miss Hongsuda Thammanonkul and many best friends in Chemical Engineering department who have provided encouragement and cooperation throughout this study.

Finally, I would like to express my highest gratitude to my parents for their inspiration and valuable support all the time.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	iv
ABSTRACT (IN THAI).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	3
2.1 Reviewed literature.....	3
2.2 Comment on previous works.....	24
III THEORY.....	26
3.1 Oxidative Dehydrogenation.....	31
3.2 Nature of Surface Oxide Species.....	42
IV EXPERIMENT.....	45
4.1 Preparation of catalysts.....	46
4.2 The characterization of catalyst.....	47
4.3 Propane oxidative dehydrogenation.....	49
V RESULTS AND DISCUSSION.....	53
5.1 Catalyst characterization.....	53
5.2 Catalytic reaction.....	85
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	109
6.1 Conclusions.....	109
6.2 Recommendations for future studies.....	110
REFERENCES.....	111
APPENDIX	
A. CALCULATION OF CATALYST PREPARATION....	117
B. CALCULATION OF REACTANT FLOW RATE.....	118
C. CALIBRATION CURVE.....	120

	PAGE
D. DATA OF EXPERIMENTS.....	121
E. PUBLISHED PAPER.....	136
VITA.....	144



LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Industrial processes and process under study or development for the oxifunctionalization of light paraffins in the petrochemical industry.....	30
4.1 The chemicals used in this research.....	46
5.1 The compositions of V-Mg-O catalysts and their BET surface areas...	53
5.2 The basicity content of catalysts pretreated in Ar and air.....	83

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Best yields of ethene reported in literature vs. ethene productivity on the various catalytic systems.....	32
3.2 Summary of the mechanisms proposed in the literature.....	34
3.3 Mechanism of the oxydehydrogenation reaction of propane to propene on V-Mg-O catalysts.....	38
3.4 Concerted mechanism in the oxidative dehydrogenation of propane on vanadium based catalysts.....	41
4.1 Flow diagram of the propane oxidative dehydrogenation system.....	51
5.1 The XRD result of V_2O_5 catalyst.....	56
5.2 The XRD result of MgO catalyst.....	56
5.3 The XRD result of 28V-Mg-O catalyst.....	57
5.4 The XRD result of 28V-Mg-O (1%Li) catalyst.....	57
5.5 The XRD result of 28V-Mg-O (2%Li) catalyst.....	58
5.6 The XRD result of 28V-Mg-O (3%Li) catalyst.....	58
5.7 The XRD result of 28V-Mg-O (1%Na) catalyst.....	59
5.8 The XRD result of 28V-Mg-O (2%Na) catalyst.....	59
5.9 The XRD result of 28V-Mg-O (3%Na) catalyst.....	60
5.10 The XRD result of 28V-Mg-O(1%K) catalyst.....	60
5.11 The XRD result of 28V-Mg-O(2%K) catalyst.....	61
5.12 The XRD result of 28V-Mg-O(3%K) catalyst.....	61
5.13 Schematic drawing of active site in $Mg_2V_2O_7$	62
5.14 IR spectrum of 28V-Mg-O.....	64
5.15 IR spectrum of 28V-Mg-O (1%Li).....	64
5.16 IR spectrum of 28V-Mg-O (2%Li).....	65
5.17 IR spectrum of 28V-Mg-O (3%Li).....	65
5.18 IR spectrum of 28V-Mg-O (1%Na).....	66
5.19 IR spectrum of 28V-Mg-O (2%Na).....	66
5.20 IR spectrum of 28V-Mg-O (3%Na).....	67

5.21 IR spectrum of 28V-Mg-O (1%K).....	67
5.22 IR spectrum of 28V-Mg-O (2%K).....	68
5.23 IR spectrum of 28V-Mg-O (3%K).....	68
5.24 The TGA thermogram of 28V-Mg-O	70
5.25 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (1%Li).....	70
5.26 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (2%Li).....	71
5.27 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (3%Li).....	71
5.28 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (1%Na).....	72
5.29 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (2%Na).....	72
5.30 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (3%Na).....	73
5.31 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (1%K).....	73
5.32 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (2%K).....	74
5.33 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (3%K).....	74
5.34 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O.....	77
5.35 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (1%Li).....	77
5.36 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (2%Li).....	78
5.37 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (3%Li).....	78
5.38 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (1%Na).....	79
5.39 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (2%Na).....	79
5.40 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (3%Na).....	80
5.41 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (1%K).....	80
5.42 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (2%K).....	81
5.43 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (3%K).....	81
5.44 The catalytic properties of 28V-Mg-O/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	88
5.45 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%Li/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	88
5.46 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Li)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	89

5.47 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%Li)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	89
5.48 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%Na)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	90
5.49 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Na)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	90
5.50 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%Na)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	91
5.51 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%K)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	91
5.52 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%K)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	92
5.53 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%K)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	92
5.54 The catalytic properties of 28V-Mg-O/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	95
5.55 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%Li)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	95
5.56 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Li)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	96
5.57 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%Li)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	96
5.58 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%Na)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	97
5.59 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Na)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	97
5.60 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%Na)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	98
5.61 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%K)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	98

5.62 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%K)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	99
5.63 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%K)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	99
5.64 The catalytic properties of 28V-Mg-O/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	102
5.65 The catalytic properties of 28V-Mg-O/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	102
5.66 The catalytic properties of repeated run over 28V-Mg-O/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	103
5.67 The catalytic properties of repeated run over 28V-Mg-O/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	103
5.68 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Na)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	104
5.69 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Na)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	104
5.70 The catalytic properties of repeated run over 28V-Mg-O(2%Na)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	105
5.71 The catalytic properties of repeated run over 28V-Mg-O(2%Na)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene.....	105

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย