สมบัติออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-แมกนีเซียมออกไซด์

นางสาว วนิดา ยังวนิชเศรษฐ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-615-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- 7 พ.ย. 2544

I19002129

OXIDATION PROPERTY OF THE Co-Mg-O CATALYST

Miss. Wanida Youngwanishsate

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 1998

ISBN 974-331-615-9

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title	Oxidation property of the Co-Mg-O catalyst
By	Miss. Wanida Youngwanishsate
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

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

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

Thesis Committee

.....Chairman
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)

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

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

.....Member
(Prasert Pavasant, Ph.D.)

วนิดา ยังวนิชเศรษฐ : สมบัติออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-แมกนีเซียมออกไซด์ (OXIDATION PROPERTY OF THE Co-Mg-O CATALYST) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ธราธร มงคลศรี, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศร. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 119 หน้า. ISBN 974-331-615-9.

จากการศึกษาสมบัติการออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-แมกนีเซียมออกไซด์บนสารประกอบโพรเพน, 1- โพรพานอล, โพรพีน และ คาร์บอนมอนออกไซด์โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาทดสอบ พบว่าพฤติกรรมการออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-แมกนีเซียมออกไซด์จะมีลักษณะที่แตกต่างกันขึ้นกับสารตั้งต้นที่ใช้ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 1- โพรพานอล ที่อุณหภูมิต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-แมกนีเซียมออกไซด์จะเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ส่วนที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาเผาไหม้ได้ดี สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรพีนและคาร์บอนมอนออกไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยา 4Co-Mg-O จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาเผาไหม้ได้ดี ส่วนปฏิกิริยาโพรเพนออกซิเดชันความเข้มข้นของโคบอลต์ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ โดย 8Co-Mg-O จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพน เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและมีค่าการเลือกเกิดโอเลฟินส์ โดยจะให้ค่าการเลือกเกิดโอเลฟินส์สูงสุดร้อยละ 40 และค่าโอเลฟินส์ยีลด์สูงสุดร้อยละ 30 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่ง Co-Mg-O สำหรับปฏิกิริยาโพรเพนออกซิเดชันจะถูกอธิบายโดยวิธี Temperature Programmed Reduction (TPR)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

#4070400021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: OXIDATION / Co-Mg-O CATALYST / PROPANE / 1-PROPANOL / PROPENE CO

WANIDA YOUNGWANISHSATE : OXIDATION PROPERTY OF THE Co-Mg-O CATALYST. THESIS ADVISOR : ASSIST.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing.

119 pp. ISBN 974-331-615-9

Oxidation property of the Co-Mg-O catalyst was investigated by using the oxidation reaction of propane, 1-propanol, propene, and CO, as test reactions. It was found that the oxidation property of Co-Mg-O catalyst depended upon the reactants. For the 1-propanol oxidation at low reaction temperature, Co-Mg-O catalyst behaved as a selective catalyst, while at high reaction temperature it played role as a combustion catalyst. For the oxidation reaction of propene and CO, 4Co-Mg-O catalyst acted as a combustion catalyst. For propane oxidation, it was found that the cobalt composition in Co-Mg-O catalyst affected the catalytic activity and selectivity. 8Co-Mg-O catalyst was the suitable catalyst for propane oxidation because it was active and selective for olefin production. It provided the maximum olefin selectivity ca. 40% and the maximum olefin yield 30% at 500°C. The catalytic activity and selectivity of Co-Mg-O catalysts with varying cobalt loading in the propane oxidation were explained using Temperature Programmed Reduction (TPR) technique.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my greatest gratitude to Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, my advisor, for his invaluable guidance, suggestions, and great contribution during my study. I do appreciate his friendship and continuous encouragement throughout my study. I would be grateful to Professor Piyasan Praserthdam, my thesis co-advisor, for his kind supervision and valuable guidance of this research. Furthermore, I would also grateful to Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee and Dr. Prasert Pavasant for serving as chairman and member of thesis committee.

Analytical works involved modification and using delicate instruments. These could not have been carried out without the help and experience of Mr. Manop. T in the ESR work and Mr. Piboon. K in the BET analysis.

I also would like to thank Miss Rapeepan Leklertsunthorn and Mr. Nipon Kanongchaiyot for their valuable suggestions and useful help and many best friends in the Petrochemical Research Laboratory at the Department of Chemical Engineering who have provided encouragement and cooperation throughout this study.

The authors would like to thank Thailand Research Fund (TRF) for financial support.

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 THAI)..... iv

ABSTRACT (IN ENGLISH..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

LIST OF TABLES..... ix

LIST OF FIGURES..... x

CHAPTER

I INTRODUCTION..... 1

II LITERAURE REVIEWS..... 4

2.1 Reviewed literature 4

2.2 Comment on previous works..... 12

III THEORY..... 13

3.1 Redox mechanism..... 15

3.2 Cobalt oxide catalyst..... 16

3.3 Effect of support on catalytic performance..... 17

3.4 Surface reducibility and basicity..... 19

IV EXPERIMENT..... 20

4.1 Preparation of catalysts..... 21

4.2 The characterization of catalyst..... 21

4.3 The catalytic activity measurement..... 23

V RUSULTS AND DIXCUSSION..... 28

5.1 Catalyst characterization..... 28

5.2 Oxidation reaction..... 43

VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 67

6.1 Conclusions..... 67

6.2 Recommendations for future studies..... 68

REFERENCES..... 69

PAGE

APPENDIX

A. CALCULATION OF CATALYST PREPARATION..... 72

B. CALCULATION OF DIFFUSIONAL LIMITATION EFFECT..... 74

C. CALIBRATION CURVE..... 89

D. DATA OF EXPERIMENTS AND SAMPLE OF CHROMATOGRAM..... 95

E. PUBLISHED PAPER..... 106

VITA..... 119

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The chemicals used in this research.....	21
4.2	Operating condition for gas chromatograph.....	26
5.1	The material composition and BET surface areas of Co-Mg-O catalysts.....	28

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	The oxidation path of propane over Co_3O_4 catalyst	18
3.2	The oxidation path of propene over Co_3O_4 catalyst	18
4.1	Flow diagram of propaane, 1-propanol, propene, and CO oxidation system	24
5.1	IR spectrum of MgO catalyst	30
5.2	IR spectrum of 4Co-Mg-O catalyst	30
5.3	IR spectrum of 8Co-Mg-O catalyst	31
5.4	IR spectrum of 12Co-Mg-O catalyst	31
5.5	The XRD pattern of MgO catalyst	33
5.6	The XRD pattern of 4Co-Mg-O catalyst	33
5.7	The XRD pattern of 8Co-Mg-O catalyst	34
5.8	The XRD pattern of 12Co-Mg-O catalyst	34
5.9	The TPR profile of 4Co-Mg-O catalyst	37
5.10	The TPR profile of 8Co-Mg-O catalyst	37
5.11	The TPR profile of 12Co-Mg-O catalyst	38
5.12	The TPR profile of Co-Mg-O catalysts	38
5.13	The ESR spectrum of 4Co-Mg-O catalyst	40
5.14	The ESR spectrum of 8Co-Mg-O catalyst	41
5.15	The ESR spectrum of 12Co-Mg-O catalyst	42
5.16	Conversion (C) of propane and product selectivities (S) on 4Co-Mg-O catalyst in the propane oxidation	44
5.17	Conversion (C) of propane and product selectivities (S) on 8Co-Mg-O catalyst in the propane oxidation	45
5.18	Conversion (C) of propane and product selectivities (S) on 12Co-Mg-O catalyst in the propane oxidation	47
5.19	Conversion (C) of 1-propanol and product selectivities (S) on MgO catalyst in the 1-propanol oxidation	49

FIGURE PAGE

5.20 Conversion (C) of 1-propanol and product selectivities (S) on 4Co-Mg-O catalyst in the 1-propanol oxidation..... 50

5.21 Conversion (C) of 1-propanol and product selectivities (S) on 8Co-Mg-O catalyst in the 1-propanol oxidation..... 52

5.22 Conversion (C) of 1-propanol and product selectivities (S) on 12Co-Mg-O catalyst in the 1-propanol oxidation..... 54

5.23 1-Propanol conversion on Co-Mg-O and MgO catalysts in the 1-propanol oxidaton..... 55

5.24 Propanal selectivities on Co-Mg-O and MgO catalysts in the 1-propanol oxidation..... 57

5.25 Formaldehyde selectivities on Co-Mg-O and MgO catalysts in the 1-propanol oxidation..... 58

5.26 Ethene selectivities on Co-Mg-O and MgO catalysts in the 1-propanol oxidation..... 59

5.27 CO_2 selectivities on Co-Mg-O and MgO catalysts in the 1-propanol oxidation..... 61

5.28 Conversion (C) of propene and product selectivities (S) on 4Co-Mg-O catalyst in the propene oxidation..... 62

5.29 Conversion (C) of CO and product selectivities (S) on 4Co-Mg-O catalyst in the propene oxidation..... 63

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย