สมบัติออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา V-Mg-O/TiO_2

นางสาวระพีพรรณ เล็กเลิศสุนทร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-601-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

7 พ.ย. 2544

I18500794

OXIDATION PROPERTY OF THE V-Mg-O/TiO_2 CATALYST

Miss Rapeepun Leklertsunthorn

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 974-331-601-9

Thesis Title	Oxidation property of the V-Mg-O/TiO_2 catalyst
By	Miss Rapeepun Leklertsunthorn
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.)

ระพีพรรณ เล็กเลิศสุนทร : สมบัติออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา V-Mg-O/TiO_2 (OXIDATION PROPERTY OF THE V-Mg-O/TiO_2 CATALYST) อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผศ. ดร. ธราธร มงคลศรี, อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม,120 หน้า. ISBN 974-331-601-9.

การศึกษาสมบัติออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียม-แมกนีเซียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพน โพรพีน 1-โพรพานอล และคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าสมบัติการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพน คือโพรพีนและคาร์บอนไดออกไซด์ ปริมาณวาเนเดียมและแมกนีเซียมมีผลกระทบต่อสมบัติในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าลำดับการเติมแมกนีเซียมมีผลกระทบต่อโครงสร้างและสมบัติในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน เมื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรพีน ปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับโพรพีนค่อนข้างต่ำ ซึ่งสามารถนำมาอธิบายผลของปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพนได้ว่า โพรพีนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาจะไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปจนกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 1-โพรพานอล พบว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่พบในช่วงอุณหภูมิต่ำคือโพรพานาล ในขณะที่ผลิตภัณฑ์อื่น ๆ เกิดขึ้นน้อยมาก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโพรพานาลจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปอย่างรวดเร็วกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 1-โพรพานอลเกิดมากขึ้นที่อุณหภูมิสูง ลำดับการเติมแมกนีเซียมและปริมาณแมกนีเซียมไม่มีผลกระทบต่อสมบัติการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ในทางตรงข้าม เมื่อเพิ่มปริมาณวาเนเดียมจะส่งผลให้ค่าเลือกเกิดของโพรพีนเพิ่มขึ้นในขณะที่ค่าเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง สุดท้าย เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ และจากปฏิกิริยาทั้งสามที่กล่าวข้างต้นไม่พบคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นในปฏิกิริยา แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียม-แมกนีเซียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ไม่ทำให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ขึ้นในปฏิกิริยาทั้งสาม

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

407 03898 21 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: OXIDATION / PROPANE / PROPENE / 1-PROPANOL / CARBON MONOXIDE / V-Mg-O/TiO_2 CATALYST
RAPEEPUN LEKLERTSUNTHORN : OXIDATION PROPERTY OF THE V-Mg-O/TiO_2 CATALYST. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing, 120 pp. ISBN 974-331-601-9.

The oxidation property of a series of V-Mg-O/TiO_2 catalyst in the oxidation reaction of propane, propene, 1-propanol and carbon monoxide is investigated. It has been found that the catalytic behavior of the catalyst depends on the reactants. Propene and CO_2 are the major products in the propane oxidation reaction. The vanadium and magnesium contents affect the catalytic property of the V-Mg-O/TiO_2 catalyst in this reaction. The sequence of magnesium loading also affects the structure and catalytic performance of this catalyst. In addition, this catalyst is inactive for propene oxidation, from which it can be indicated that propene formed in propane oxidation reaction is not further oxidized to CO_2. According to 1-propanol oxidation, propanal is the main observable product at low reaction temperatures, and it is oxidized rapidly to CO_2 when the reaction temperature is increased. Moreover, the dehydration of 1-propanol becomes significant at high temperatures. It is found that the sequence of magnesium loading and magnesium content have no effect on the catalytic performance of the catalyst. On the other hand, increasing vanadium content improves the propene selectivity and decreases the CO_2 selectivity. Finally, in CO oxidation, this catalyst is rather inactive. Since CO is an unobservable product in propane, propene and 1-propanol reactions, on the V-Mg-O/TiO_2 catalysts, CO is not produced in these three reactions.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to Assistant Professor Dr. Tharathon Mongkhonsi, my advisor, for his invaluable guidance, suggestions and supervision throughout my study. I am grateful to Professor Dr. Piyasan Praserthdam for his guidance and encouragement. I am also grateful to Associate Professor Dr. Kroekchai Sukanjanajtee, Mr. Chairman, and Dr. Prasert Pavasant, a member of the thesis committee.

The determination of BET surface area of catalysts using a delicate instrument could not have been carried out without the help and experience of Mr. K. Piboon. Many thanks to him and Mr. T. Manop at the Scientific and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University, for his advice and recommendation in catalyst characterization.

During my study, I was assisted by my best friends, Mr. Nipon Kanongchaiyot and Miss Wanida Youngwanishsate. I do appreciate their cooperation and friendship. Many thanks for my best friends in the Chemical Engineering Department who have provided encouragement during the work for this thesis.

I would like to thank the 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.

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 LITERATURE REVIEWS..... 4

2.1 Reviewed literature..... 4

2.2 Comment on previous works..... 11

III THEORY..... 12

3.1 Stability of the surface vanadia monolayer..... 12

3.2 Molecular structures of surface vanadia species..... 13

3.3 Surface reducibility and properties of catalyst oxygen.... 16

3.4 Influence of metal oxide additives..... 17

3.5 Mechanism of action of V_2O_5/TiO_2 catalyst in oxidation of hydrocarbons..... 18

IV EXPERIMENT..... 20

4.1 Preparation of catalyst..... 21

4.2 The catalyst characterization..... 22

4.3 Catalytic reaction 23

V RESULTS AND DISCUSSION..... 27

5.1 Catalyst characterization..... 27

5.2 Catalytic reaction..... 40

VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 70

6.1 Conclusions..... 70

6.2 Recommendations for future studies..... 71

REFERENCES..... 72

PAGE

APPENDIX

A. CALCULATION OF CATALYST PREPARATION..... 76

B. CALCULATION OF DIFFUSIONAL LIMITATION EFFECT..... 80

C. GAS CHROMATOGRAPH..... 96

D. DATA OF EXPERIMENT..... 104

E. PUBLISHED PAPER..... 110

VITA..... 120

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

4.1 The chemicals used in this research..... 21

5.1 The compositions of catalysts and BET surface areas..... 27

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

3.1 Different $[VO_x]_n$ species on TiO_2 anatase support..... 13
4.1 Flow diagram of the oxidation reaction system..... 25
5.1 The X-ray diffraction pattern of TiO_2 catalyst..... 30
5.2 The X-ray diffraction pattern of V_2O_5 catalyst..... 30
5.3 The X-ray diffraction pattern of 5VTi catalyst..... 31
5.4 The X-ray diffraction pattern of 5V1MgTi catalyst..... 31
5.5 The X-ray diffraction pattern of co-5V1MgTi catalyst..... 32
5.6 The X-ray diffraction pattern of 1Mg5VTi catalyst..... 32
5.7 The X-ray diffraction pattern of 5V2MgTi catalyst..... 33
5.8 The X-ray diffraction pattern of 3V2MgTi catalyst..... 33
5.9 The X-ray diffraction pattern of 10V2MgTi catalyst..... 34
5.10 IR spectrum of TiO_2 catalyst..... 36
5.11 IR spectrum of 5VTi catalyst..... 36
5.12 IR spectrum of 5V1MgTi catalyst..... 37
5.13 IR spectrum of co-5V1MgTi catalyst..... 37
5.14 IR spectrum of 1Mg5VTi catalyst..... 38
5.15 IR spectrum of 5V2MgTi catalyst..... 38
5.16 IR spectrum of 3V2MgTi catalyst..... 39
5.17 IR spectrum of 10V2MgTi catalyst..... 39
5.18 Catalytic property of 5VTi catalyst in the propane oxidation..... 43
5.19 Catalytic property of 5V1MgTi catalyst in the propane oxidation..... 44
5.20 Catalytic property of co-5V1MgTi catalyst in the propane oxidation..... 45
5.21 Catalytic property of 1Mg5VTi catalyst in the propane oxidation..... 46
5.22 Catalytic property of 5V2MgTi catalyst in the propane oxidation..... 47
5.23 Catalytic property of 3V2MgTi catalyst in the propane oxidation..... 48
5.24 Catalytic property of 10V2MgTi catalyst in the propane oxidation..... 49

FIGURE PAGE

5.25 Comparison between rate constants of propane formation rate (k_1) and CO_2 formation rate (k_2) at different reaction temperature..... 51
5.26 Arrhenius diagram between rates of propene and CO_2 formation of 10V2MgTi catalyst..... 52
5.27 Comparison between mole C_3H_6 per mole C_3H_8 in feed per gram of V-Mg-O compounds of 5V2MgTi and 28V-Mg-O catalysts..... 54
5.28 Catalytic property of 10V2MgTi catalyst in the propene oxidation..... 56
5.29 Catalytic property of 5VTi catalyst in the 1-propanol oxidation..... 59
5.30 Catalytic property of 5V1MgTi catalyst in the 1-propanol oxidation..... 60
5.31 Catalytic property of co-5V1MgTi catalyst in the 1-propanol oxidation... 61
5.32 Catalytic property of 1Mg5VTi catalyst in the 1-propanol oxidation..... 62
5.33 Catalytic property of 5V2MgTi catalyst in the 1-propanol oxidation..... 63
5.34 Catalytic property of 3V2MgTi catalyst in the 1-propanol oxidation..... 64
5.35 Catalytic property of 10V2MgTi catalyst in the 1-propanol oxidation..... 65
5.36 Catalytic property of 10V2MgTi catalyst in the CO oxidation..... 69