การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-แมกนีเซียมออกไซด์ ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแอลกอฮอล์

นาย ศักดิ์ชัย กิตติเกิดกุลชัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-777-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

7 มิ.ย. 2544

I19279433

APPLICATION OF THE Co-Mg-O CATALYST ON THE SELECTIVE OXIDATION OF ALCOHOLS

Mr. Sakchai Kittikerdkulchai

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 1999
ISBN 974-333-777-6

Thesis Title	Application of the Co-Mg-O catalyst on the selective oxidation of alcohols
By	Mr. Sakchai Kittikerdkulchai
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

Accept by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of Faculty of Engineering

(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.....Member

(Seeroong Prichanont, Ph.D.)

ศักดิ์ชัย กิตติเกิดกุลชัย : การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-แมกนีเซียมออกไซด์ ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแอลกอฮอล์ (APPLICATION OF THE Co-Mg-O CATALYST ON THE SELECTIVE OXIDATION OF ALCOHOLS) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ธราธร มงคลศรี, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศร. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 106 หน้า. ISBN 974-333-777-6.

จากการศึกษาสมบัติการออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-แมกนีเซียมออกไซด์ (8Co/MgO)บนสารประกอบเมทานอล, เอทานอล, 1-โพรพานอล, 2-โพรพานอล และ 1-บิวทานอล โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาทดสอบ พบว่าสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา 8Co/MgO จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ในกรณีของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลและ1-บิวทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยา 8Co/MgO จะมีลักษณะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาไหม้ได้ดี สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล, 1-โพรพานอล และ 2-โพรพานอล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 8Co/MgO จะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและมีค่าการเลือกเกิดสูง โดยจะให้ค่าการเลือกเกิดอะซีตัลดีไฮด์และโพรพิโอนาลดีไฮด์สูงสุดในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลและ1-โพรพานอล ร้อยละ 58 และ 53 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่า ชนิดของตัวรองรับมีผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาควิชา.....**วิศวกรรมเคมี**..... **ลายมือชื่อนิสิต**.....

สาขาวิชา.....**วิศวกรรมเคมี**..... **ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา**.....

ปีการศึกษา.....**2542**..... **ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม**.....

#4170539721: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: OXIDATION / Co-Mg-O CATALYST / ALCOHOL
SAKCHAI KITTIKERDKULCHAI : APPLICATION OF THE Co-Mg-O CATALYST ON THE SELECTIVE OXIDATION OF ALCOHOLS.
THESIS ADVISOR: ASSIST.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.
THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing.
106 pp. ISBN 974-333-777-6.

Oxidation property of the Co-Mg-O (8wt%Co) catalyst is investigated by using the oxidation reaction of methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, and 1-butanol as test reactions. The oxidation property of 8Co/MgO catalyst depends upon the type of reactant. For the oxidation of methanol and 1-butanol, 8Co/MgO catalyst plays role as a combustion catalyst at all the reaction temperature range. In case of ethanol, 1-propanol, and 2-propanol oxidation reaction, it is found that 8Co/MgO catalyst is an active and selective catalyst. It provides the maximum acetaldehyde and propionaldehyde yield ca. 58% and 53%, respectively, at 400°C. In addition, it is also shown that the type of support affects the catalytic activity and selectivity of supported cobalt oxide catalyst.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2542..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to his advisor, Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, for his invaluable guidance throughout this study. Special thanks to Professor Dr. Piyasan Praserthdam, his co-advisor, for his kind supervision of this research. In addition, I would also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon, as the chairman, and Dr. Seeroong Prichanont, a member of thesis committee.

Many thanks for his kind suggestions and useful help to Mr. Choowong Chaisuk and many best friends in Chemical Engineering department who have provided encouragement and cooperation throughout this study.

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

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 Literature reviews	4
2.2 Comment on previous works	10
III THEORY	11
3.1 Reactions of alcohols	13
3.2 Redox Mechanism	16
3.3 Cobalt oxide catalyst	16
3.4 Effect of support on catalytic performance	17
3.5 Surface reducibility and basicity	18
IV EXPERIMENTAL	19
4.1 Preparation of catalysts	20
4.2 The characterization of catalyst	21
4.3 The catalytic activity measurements	22
V RESULTS AND DISCUSSION	26
5.1 Catalyst characterization	26
5.2 Oxidation reaction	35
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	63
6.1 Conclusions	63
6.2 Recommendations for future studies	64
REFERENCES	65

PAGE

APPENDICES 68

Appendix A. CALCULATION OF CATALYST PREPARATION..... 69

Appendix B. CALCULATION OF DIFFUSIONAL LIMITATION EFFECT..... 71

Appendix C. CALIBRATION CURVE..... 87

Appendix D. DATA OF EXPERIMENT..... 95

Appendix E. BLANK TEST OF OXIDATION REACTION..... 101

VITA..... 107

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

4.1 The chemicals used in this research..... 20
4.2 Operation condition for gas chromatograph..... 24
5.1 The metal composition and BET surface area of catalyst..... 26

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

3.1 Selectivity at 30% conversion for the reactions indicated as a function of $D^{o}H_{C\text{-}H\ reactant}$ - $D^{o}H_{C\text{-}H\ or\ C\text{-}C\ product}$..... 12

4.1 Flow diagram of methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, and 1-butanol oxidation system..... 23

5.1 The XRD pattern of MgO catalyst..... 28

5.2 The XRD pattern of 8Co/MgO catalyst..... 28

5.3 The XRD pattern of SiO_2 catalyst..... 29

5.4 The XRD pattern of 8Co/SiO_2 catalyst..... 29

5.5 The XRD pattern of γ-Al_2O_3 catalyst..... 30

5.6 The XRD pattern of 8Co/γ-Al_2O_3 catalyst..... 30

5.7 IR spectrum of MgO catalyst..... 32

5.8 IR spectrum of 8Co/MgO catalyst..... 32

5.9 IR spectrum of SiO_2 catalyst..... 33

5.10 IR spectrum of 8Co/SiO_2 catalyst..... 33

5.11 IR spectrum of γ-Al_2O_3 catalyst..... 34

5.12 IR spectrum 8Co/γ-Al_2O_3 of catalyst..... 34

5.13 Conversion (C) of methanol and product selectivities (S) on 8Co/MgO catalyst in the methanol oxidation..... 36

5.14 Conversion (C) of methanol and product selectivities (S) on 8Co/SiO_2 catalyst in the methanol oxidation..... 37

5.15 Conversion (C) of methanol and product selectivities (S) on 8Co/γ-Al_2O_3 catalyst in the methanol oxidation..... 39

5.16 Conversion (C) of ethanol, product selectivities (S), and yield (Y) of acetaldehyde on 8Co/MgO catalyst in the ethanol oxidation..... 42

PAGE

5.17 Conversion (C) of ethanol, product selectivities (S), and yield (Y) of acetaldehyde on 8Co/SiO_2 catalyst in the ethanol oxidation..... 43
5.18 Conversion (C) of ethanol, product selectivities (S), and yield (Y) of acetaldehyde on 8Co/γ-Al_2O_3 catalyst in the ethanol oxidation..... 44
5.19 Conversion (C) of 1-propanol, product selectivities (S), and yield (Y) of propionaldehyde on 8Co/MgO catalyst in the 1-propanol oxidation..... 45
5.20 Conversion (C) of 1-propanol, product selectivities (S), and yield (Y) of propionaldehyde on 8Co/SiO_2 catalyst in the 1-propanol oxidation..... 47
5.21 Conversion (C) of 1-propanol, product selectivities (S), and yield (Y) of propionaldehyde on 8Co/γ-Al_2O_3 catalyst in the 1-propanol oxidation..... 50
5.22 Conversion (C) of 2-propanol and product selectivities (S) on 8Co/MgO catalyst in the 2-propanol oxidation..... 51
5.23 Conversion (C) of 2-propanol and product selectivities (S) on 8Co/SiO_2 catalyst in the 2-propanol oxidation..... 52
5.24 Conversion (C) of 2-propanol and product selectivities (S) on 8Co/γ-Al_2O_3 catalyst in the 2-propanol oxidation..... 53
5.25 Conversion (C) of 1-butanol and product selectivities (S) on 8Co/MgO catalyst in the 1-butanol oxidation..... 54
5.26 Conversion (C) of 1-butanol and product selectivities (S) on 8Co/SiO_2 catalyst in the 1-butanol oxidation..... 56
5.27 Conversion (C) of 1-butanol and product selectivities (S) on 8Co/γ-Al_2O_3 catalyst in the 1-butanol oxidation..... 57
5.28 The mechanism of the oxidation of 1-propanol to propionaldehyde... 60
5.29 The mechanism of the oxidation of 2-propanol to propylene..... 61