ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดิไฮโรจิเนชันของโพรเพนให้เป็นโพรพิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์แกลเลต และซิงค์อะลูมิเนตที่มีโครงสร้างแบบสไปเนล

นายจตุพล เสือมี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-5881-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE TO PROPYLENE ON SPINEL TYPE ZINC GALLATE AND ZINC ALUMINATE CATALYSTS

Mr. Jatuphol Seemee

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 2004

ISBN 974-17-5881-2

Thesis Title	OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE TO PROPYLENE ON SPINEL TPYE ZINC GALLATE AND ZINC ALUMINATE CATALYAS
By	Mr.Jatuphol Seemee
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Suphot Phatanasri, D.Eng.
Thesis Co-Advisor	Profesor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

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

.....Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon,Ph.D)

..... Thesis Advisor
(Suphot Phatanasri, D.Eng.)

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

..... Member
(Montree Wongsri, D.Sc.)

..... Member
(Bunjerd Jongsomjit, Ph.D)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จตุพล เสือมี: ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดิไฮโดรจิเนชันของโพรเพนให้เป็นโพรพิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์แกลเลตและซิงค์อะลูมิเนตที่มีโครงสร้างแบบสไปเนล (OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE TO PROPYLENE ON SPINEL TYPE ZINC GALLATE ANG ZINC ALUMINATE CATALYSTS) อ. ที่ปรึกษา: ดร. สุพจน์ พัฒนศรี อ.ที่ปรึกษาร่วม ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 69 หน้า. ISBN 974-17-5881-2

ทำการสังเคราะห์ซิงค์แกลเลตและซิงค์อะลูมิเนตสไปเนลด้วยวิธีไกลโคเทอร์มอล วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เทคนิค X-ray diffraction และ BET single point method และทดสอบในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดิไฮโดรจิเนชันของโพรเพนให้เป็นโพรพิลีน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ซิงค์แกลเลตสไปเนลมีค่าการเลือกเกิดโพรพิลีน (propylene selectivity) เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณแกลเลียมในปริมาณที่เหมาะสมและตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์แกลเลตสไปเนลมีความว่องไว (activity) และค่าการเลือกเกิดโพรพิลีนที่เหมาะสมคือ ซิงค์แกลเลตสไปเนลอัตราส่วนอะตอม 0.50 ที่อุณหภูมิการทดลอง 525°C-600°C

แกลเลี่ยมไอออนถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนในโครงสร้างสไปเนลทำให้เกิดส่วนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active center) ของปฏิกิริยาออซิเดทีฟดิไฮโดรจิเนชันของโพรเพนให้เป็นโพรพิลีน

ซิงค์อะลูมิเนตสไปเนลมีความว่องไวสูงกว่าซิงค์แกลเลตแต่ให้ค่าการเลือกเกิดต่ำกว่าซิงค์แกลเลตสไปเนล ความแตกต่างของพฤติกรรมทางตัวเร่งปฏิกิริยา คาดว่าเกิดจากความแตกต่างของการจับกันของพันธะของแกลเลียมไอออนและอะลูมิเนียมไอออนในโครงสร้างสไปเนล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....จตุพล เสือมี.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2547..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

##4470242521: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE TO PORYLENE/ ZINC GALLATE AND ZINC ALUMINATE SPINEL/ SPINEL

JATUPHOL SEEMEE: OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE TO PROPYLENE ON SPINEL TYPE ZINC GALLATE ANG ZINC ALUMINATE CATALYSTS. THESIS ADVISOR: SUPHOL PHATANASRI, Dr.Eng. THESIS CO-ADVISOR: PROFESSOR PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing. 69 pp. ISBN 974-17-5881-2

Abstract

The $ZnGa_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ spinels have been synthesized by glycothermal method, characterized with the XRD and BET single point method, and tested in the oxidative dehydrogenation of propane. For the $ZnGa_2O_4$ spinels, the activity and selectivity to propylene increase with increasing the suitable Ga contents and $ZnGa_2O_4$ Zn/Ga atomic ratio 0.50 has highest performance at reaction temperatures 525°C-600°C.

The Ga ions surrounded by oxygen in the spinel structure are proposed as active center for oxidative dehydrogenation of propane to propylene.

The different in catalytic behavior of $ZnGa_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ have been ascribed to different coordination of Ga ions and Al ions in the two groups of the spinels and to the lower oxygen cation's bond energy in the $ZnGa_2O_4$ spinels. For $ZnAl_2O_4$ spinel propylene selectivity is higher than $ZnGa_2O_4$.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department……Chemical Engineering… Student's signature……
Field of study…Chemical Engineering… Advisor's signature……
Academic year…..2004…… Co advisor's signature……

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to his advisor, Dr. Suphot Phatanasri and co-advisor, Professor Piyasan Praserthdam for his invaluable guidance throughout this study. In addition, he is also grateful to Professor Viwut Tanthapanichakoon, as the chairman and, Dr. Montree Wongsri and Dr. Bunjerd Jongsomjit as the member of the thesis committee.

The author would like to acknowledge with appreciation to Dr. Choowong Chaisuk for enormous number of suggestions and assistance.

Special thank to petrochemical laboratory member who has encouragement and guided him over the year of this study and thank a lot to a beautiful world.

Finally he would also like to manifest his greatest gratitude to his parent and his family for their support and encouragement.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

page

ABSTRACT (IN THAI)..... iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)..... v
ACKNOWLEDGMENTS..... vi
CONTENTS..... vii
LIST OF TABLES..... x
LIST OF FIGURES..... xi
CHAPTER
I INTRODUCTION..... 1
II LITERATURE REVIEWS..... 4
III THEORY..... 17
3.1 Spinel..... 17
3.1.1 The Spinel Group of Mineral..... 17
3.1.2 Spinel Structure..... 17
3.1.3 Zinc Gallate..... 19
3.1.4 Zinc Aluminate..... 20
3.2 Oxidative dehydrogenation of Alkane..... 20
3.2.1 Dehydrogenation Versus Oxidative Dehydrogenation 20
3.2.2 Constrains in Oxidative Dehydrogenation 24
3.2.3 Class of Catalyst Active in Oxidative Dehydrogenation..... 28
3.2.4 Role of Nature of The Alkane..... 28
IV EXPERIMNTS 32
4.1 Catalyst Preparation..... 32
4.1.1 Catalysts Preparation..... 32
4.1.2 Instrument and Apparatus..... 33
4.1.3 Procedure..... 34
4.2 Oxidative Dehydrogenation Reaction..... 35
4.2.1 Material..... 35
4.2.2 Apparatus..... 35
4.2.3 Gas Chromatograph..... 36

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS (Cont.)

page

4.2.4 Oxidative Dehydrogenation Procedure..... 38

4.3 Catalyst Characterization..... 38

4.3.1 X-ray Diffraction Pattern..... 38

4.3.2 BET Apparatus for The Single Point Method..... 39

V RESULTS AND DISCUSSION..... 40

5.1 The Catalysts Characterization 40

5.1.1 X-ray Diffraction Analysis 40

5.1.2 The BET Surface Area..... 41

5.2 Catalyst Reaction..... 45

5.2.1 Catalyst Test for Zinc Gallate ($ZnGa_2O_4$)..... 45

5.2.2 Catalyst Test for Zinc Aluminate ($ZnAl_2O_4$)..... 48

VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 53

REFERENCES..... 55

APPENDICES..... 59

Appendix A Calculation of Catalysts preparation..... 60

Appendix B Calculation of Reaction Flow Rate..... 62

Appendix C Summary of Experiment Results..... 64

Appendix D Calculation of BET Surface Area By The Single Point Method..... 66

Appendix E Calibration Curves..... 68

VITA 69

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure page

3.1 Two octants o the spinel structure. Note that the octahedrally coordinated cation has one O^{2-} ligand in common with the tetrahedrally coordination ion..... 19

3.2 Structure of zinc gallate..... 20

3.3 Structure of zinc Aluminate..... 20

3.4 General flammability diagram for the system alkane/oxygen/inert. The dashed line shows the curve for the stoichiometric oxygen/alkane oxidehydrogenation..... 24

4.1 Autoclave reactor..... 35

42. Flow diagram of measurement of propane oxidative dehydrogenation..... 37

5.1 X-ray Defection pattern of zinc gallate ($ZnGa_2O_4$)..... 43

5.2 X-ray Defection pattern of zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$)..... 44

5.3propane conversion of oxidative dehydrogenation of propane on $ZnGa_2O_4$ catalysts..... 46

5.4 propane selectivity of oxidative dehydrogenation of propane on $ZnGa_2O_4$ catalysts..... 46

5.5propane yield of oxidative dehydrogenation of propane on $ZnGa_2O_4$ catalysts..... 47

5.6 propane conversion of oxidative dehydrogenation of propane on $ZnAl_2O_4$ catalysts..... 49

5.7 propane selectivity of oxidative dehydrogenation of propane on $ZnAl_2O_4$ catalysts..... 50

5.8 propane yield of oxidative dehydrogenation of propane on $ZnAl_2O_4$ catalysts..... 51

LIST OF TABLES

Table page

3.1 Equilibrium constants for each temperatures of dehydrogenation Vs. oxidation reaction Details of chemical reagents used for catalyst preparation..... 31

4.1 Reagent used for the synthesis of zinc gallate..... 33

4.2 Reagent used for the synthesis of zinc aluminate..... 33

4.3 Operating condition for gas chromatograph..... 36

5.1 Total surface area by BET sing point method..... 41

5.2 Total surface area by BET single point method and crystallize size..... 42

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย