

การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-แมกนีเซียมออกไซด์ ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

แบบเลือกเกิดของแอลกอฮอล์



นาย ศักดิ์ชัย กิตติเกิดกุลชัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-777-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

7 01.0. 2544

119279133

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

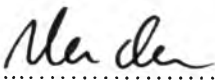
Chulalongkorn University

Academic Year 1999

ISBN 974-333-777-6

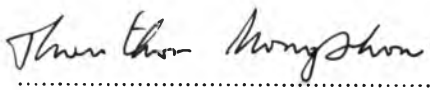
Thesis Title Application of the Co-Mg-O catalyst on the selective
oxidation of alcohols
By Mr. Sakchai Kittikerdkulchai
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.
Thesis Co-advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Ing.

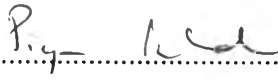
Accept by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



.....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 Prasertdam, Dr.Ing.)


.....Member
(Seeroong Prichanont, Ph.D.)

ศักดิ์ชัย กิตติเกิดกุลชัย : การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-แมกนีเซียมออกไซด์ ใน
ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแอลกอฮอล์ (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 จะขึ้น
อยู่กับชนิดของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ในกรณีของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลและ1-บิว
ทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยา 8Co/MgO จะมีลักษณะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาไหม้ได้ดี สำหรับปฏิกิริยา
ออกซิเดชันของเอทานอล, 1-โพรพานอล และ 2-โพรพานอล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 8Co/MgO จะมี
ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและมีค่าการเลือกเกิดสูง โดยจะให้ค่าการเลือกเกิดอะซีตัลดีไฮด์และ
โพรพิโอนัลดีไฮด์สูงสุดในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลและ1-โพรพานอล ร้อยละ 58 และ
53 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่า ชนิดของตัวรอง
รับมีผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....
ปีการศึกษา.....2542.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ศักดิ์ชัย กิตติเกิดกุลชัย.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
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.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2542.....

ลายมือชื่อนิสิต..... *ศักดิ์ชัย กิตติกระดกชัย*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *ท. ทารathon*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... *ป. พิศาย*.....

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 Prasertdam, his co-advisor, for his kind supervision of this research. In addition, I would also be grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon, as the chairman, and Dr. Seeroong Prichanont, a member of the thesis committee.

Many thanks for his kind suggestions and useful help to Mr. Choowong Chaisuk and many best friends in the 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 $D^{\circ}H_{C-H \text{ reactant}} - D^{\circ}H_{C-H \text{ or C-C product}}$	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 ₂ O ₃ catalyst.....	30
5.6 The XRD pattern of 8Co/ γ -Al ₂ O 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 ₂ O ₃ catalyst.....	34
5.12 IR spectrum 8Co/ γ -Al ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O 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