ผลของโลหะอัลคาไลที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียม-แมกนีเซียมออกไซด์ ในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพน

นางสาว อรวรรณ กนกรัตนา

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-109-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

i 17904766

EFFECT OF ALKALI METALS ON V-Mg-O CATALYST IN THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE

Miss Orawan Kanokrattana

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 1997

ISBN 974-638-109-1

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Effect of Alkali Metals on V-Mg-O Catalyst in the Oxidative Dehydrogenation of Propane
By	Miss Orawan Kanokrattana
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr.Tharathon Mongkhonsi

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

.....Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse,M.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon,Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

.....Member

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

.....Member

(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

C817087 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: OXIDATIVE DEHYDROGENATION / V-Mg-O CATALYST / PROPANE
ORAWAN KANOKRATTANA : EFFECT OF ALKALI METALS ON V-Mg-O CATALYST IN THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE. THESIS ADVISOR : ASSIST.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D. 142 pp. ISBN 974-638-109-1.

The effect of alkali metals on V-Mg-O catalyst in the oxidative dehydrogenation of propane to propene is investigated. It has been found that alkali loading affects the structure and catalytic performance of V-Mg-O catalyst. Comparison between unpromoted 28V-Mg-O and alkali loaded 28V-Mg-O, the increasing propene selectivity is observed with the expense of propane conversion when alkali metals are added. In addition, the catalyst pretreated in non-oxidizing atmosphere shows an improvement in the catalytic property. The catalyst pretreated in Ar shows high propene selectivity without any significant change in propane conversion. It is found that for the catalyst loaded with alkali metals, alkali metals can form V-O-M and/or M-O-M structure on the catalyst surface apart from V-O-V species, where M is alkali metal.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต อรวรรณ กนกรัตนา

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Tharathon Mongkhonsi

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

อรวรรณ กนกรัตนา : ผลของโลหะอัลคาไลที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียม-แมกนีเซียมออกไซด์ในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพน (EFFECT OF ALKALI METALS ON V-Mg-O CATALYST IN THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ธราธร มงคลศรี, 142 หน้า. ISBN 974-638-109-1.

จากการศึกษาผลของโลหะอัลคาไลที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียม-แมกนีเซียมออกไซด์โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพนไปเป็นโพรพีน พบว่าการใส่โลหะอัลคาไลส่งผลกระทบต่อโครงสร้างและพฤติกรรมทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียม-แมกนีเซียมออกไซด์ จากการเปรียบเทียบ 28 วาเนเดียม-แมกนีเซียมออกไซด์ที่มีและไม่มีโลหะ อัลคาไลนั้น พบว่าเมื่อใส่โลหะอัลคาไลค่าเลือกเกิดของโพรพีนจะมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านบรรยากาศที่ไม่ออกซิไดซ์ จะมีคุณสมบัติทางเคมีดีขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านอาร์กอนจะให้ค่าเลือกเกิดของโพรพีนสูงขึ้นโดยที่การเปลี่ยนของโพรเพนมีการเปลี่ยนแปลงไม่เด่นชัดนักและยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะอัลคาไลเป็นองค์ประกอบนั้น โลหะอัลคาไลสามารถทำให้เกิดโครงสร้าง V-O-M และ / หรือ M-O-M บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในตำแหน่งของ V-O-V โดยที่ M คือ โลหะอัลคาไล

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต อรวรรณ กนกรัตนา
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ธราธร มงคลศรี
ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincere gratitude to Assistant Professor Dr. Tharathon Mongkhonsi, my advisor, for his great contribution. I do appreciate his friendship and continuous encouragement throughout my study. I would be grateful to Professor Dr. Piyasan Praserthdam for his kind supervision and valuable guidance of this research. In addition, I would also grateful to Professor Dr.Wiwut Tanthapanichakoon, as the chairman, and Dr. Suphot Phatanasri, a member of thesis committee.

Many thanks for his kind suggestions and useful help to Mr. Chairat Pongtongcharoen and furthermore to Ms.Duangrat Saowapark, Miss Hongsuda Thammanonkul and many best friends in Chemical Engineering department who have provided encouragement and cooperation throughout this study.

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 ENGLISH)	iv
ABSTRACT (IN THAI)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEWS	3
2.1 Reviewed literature	3
2.2 Comment on previous works	24
III THEORY	26
3.1 Oxidative Dehydrogenation	31
3.2 Nature of Surface Oxide Species	42
IV EXPERIMENT	45
4.1 Preparation of catalysts	46
4.2 The characterization of catalyst	47
4.3 Propane oxidative dehydrogenation	49
V RESULTS AND DISCUSSION	53
5.1 Catalyst characterization	53
5.2 Catalytic reaction	85
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	109
6.1 Conclusions	109
6.2 Recommendations for future studies	110
REFERENCES	111
APPENDIX	
A. CALCULATION OF CATALYST PREPARATION	117
B. CALCULATION OF REACTANT FLOW RATE	118
C. CALIBRATION CURVE	120

PAGE

D. DATA OF EXPERIMENTS..... 121

E. PUBLISHED PAPER..... 136

VITA..... 144

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

3.1 Industrial processes and process under study or development for the oxifunctionalization of light paraffins in the petrochemical industry..... 30

4.1 The chemicals used in this research..... 46

5.1 The compositions of V-Mg-O catalysts and their BET surface areas... 53

5.2 The basicity content of catalysts pretreated in Ar and air..... 83

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

3.1 Best yields of ethene reported in literature vs. ethene producitivity on the various catalytic systems..... 32
3.2 Summary of the mechanisms proposed in the literature..... 34
3.3 Mechanism of the oxydehydrogenation reaction of propane to propene on V-Mg-O catalysts..... 38
3.4 Concerted mechanism in the oxidative dehydrogenation of propane on vanadium based catalysts..... 41
4.1 Flow diagram of the propane oxidative dehydrogenation system..... 51
5.1 The XRD result of V_2O_5 catalyst..... 56
5.2 The XRD result of MgO catalyst..... 56
5.3 The XRD result of 28V-Mg-O catalyst..... 57
5.4 The XRD result of 28V-Mg-O (1%Li) catalyst..... 57
5.5 The XRD result of 28V-Mg-O (2%Li) catalyst..... 58
5.6 The XRD result of 28V-Mg-O (3%Li) catalyst..... 58
5.7 The XRD result of 28V-Mg-O (1%Na) catalyst..... 59
5.8 The XRD result of 28V-Mg-O (2%Na) catalyst..... 59
5.9 The XRD result of 28V-Mg-O (3%Na) catalyst..... 60
5.10 The XRD result of 28V-Mg-O(1%K) catalyst..... 60
5.11 The XRD result of 28V-Mg-O(2%K) catalyst..... 61
5.12 The XRD result of 28V-Mg-O(3%K) catalyst..... 61
5.13 Schematic drawing of active site in $Mg_2V_2O_7$..... 62
5.14 IR spectrum of 28V-Mg-O..... 64
5.15 IR spectrum of 28V-Mg-O (1%Li)..... 64
5.16 IR spectrum of 28V-Mg-O (2%Li)..... 65
5.17 IR spectrum of 28V-Mg-O (3%Li)..... 65
5.18 IR spectrum of 28V-Mg-O (1%Na)..... 66
5.19 IR spectrum of 28V-Mg-O (2%Na)..... 66
5.20 IR spectrum of 28V-Mg-O (3%Na)..... 67

5.21 IR spectrum of 28V-Mg-O (1%K)..... 67
5.22 IR spectrum of 28V-Mg-O (2%K)..... 68
5.23 IR spectrum of 28V-Mg-O (3%K)..... 68
5.24 The TGA thermogram of 28V-Mg-O 70
5.25 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (1%Li)..... 70
5.26 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (2%Li)..... 71
5.27 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (3%Li)..... 71
5.28 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (1%Na)..... 72
5.29 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (2%Na)..... 72
5.30 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (3%Na)..... 73
5.31 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (1%K)..... 73
5.32 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (2%K)..... 74
5.33 The TGA thermogram of 28V-Mg-O (3%K)..... 74
5.34 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O..... 77
5.35 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (1%Li)..... 77
5.36 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (2%Li)..... 78
5.37 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (3%Li)..... 78
5.38 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (1%Na)..... 79
5.39 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (2%Na)..... 79
5.40 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (3%Na)..... 80
5.41 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (1%K)..... 80
5.42 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (2%K)..... 81
5.43 Temperature programmed decomposition of 28V-Mg-O (3%K)..... 81
5.44 The catalytic properties of 28V-Mg-O/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 88
5.45 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%Li/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 88
5.46 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Li)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 89

5.47 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%Li)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 89
5.48 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%Na)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 90
5.49 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Na)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 90
5.50 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%Na)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 91
5.51 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%K)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 91
5.52 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%K)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 92
5.53 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%K)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 92
5.54 The catalytic properties of 28V-Mg-O/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 95
5.55 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%Li)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 95
5.56 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Li)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 96
5.57 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%Li)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 96
5.58 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%Na)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 97
5.59 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Na)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 97
5.60 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%Na)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 98
5.61 The catalytic properties of 28V-Mg-O(1%K)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 98

5.62 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%K)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 99
5.63 The catalytic properties of 28V-Mg-O(3%K)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 99
5.64 The catalytic properties of 28V-Mg-O/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 102
5.65 The catalytic properties of 28V-Mg-O/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 102
5.66 The catalytic properties of repeated run over 28V-Mg-O/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 103
5.67 The catalytic properties of repeated run over 28V-Mg-O/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 103
5.68 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Na)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 104
5.69 The catalytic properties of 28V-Mg-O(2%Na)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 104
5.70 The catalytic properties of repeated run over 28V-Mg-O(2%Na)/Air in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 105
5.71 The catalytic properties of repeated run over 28V-Mg-O(2%Na)/Ar in the oxidative dehydrogenation of propane to propene..... 105

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย