การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมแมกนีเซียมออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนีย ในปฏิกิริยาการเผาไหม้แอนไฮไดรด์

นายพงศกร ทองแสง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-1358-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I20608086

THE APPLICATION OF V-Mg-O/TiO_2 CATALYST ON THE COMBUSTION OF ANHYDRIDES

Mr. Pongsakorn Tongsang

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 2001

ISBN 974-03-1358-2

Thesis Title	An Application of V-Mg-O/TiO_2 catalyst on the combustion of anhydrides
By	Mr. Pongsakorn Tongsang
Field of study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.

Accepted 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, D.Eng.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Assistant Professor M.L. Supakanok Thongyai, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)

.....Member

(Dr. Muenduen Phisalaphong, Ph.D.)

พงศกร ทองแสง : การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมแมกนีเซียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ในปฏิกิริยาการเผาไหม้แอนไฮไดรด์ (AN APPLICATION OF V-Mg-O/TiO_2 CATALYST ON THE COMBUSTION OF ANHYDRIDES) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ธราธร มงคลศรี, 85 หน้า. ISBN 974-03-1358-2

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติการออกซิไดซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา V-Mg-O/TiO_2 ต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ของพาทาลิกแอนไฮไดร์ดและมาเลอิกแอนไฮไดร์ จากการทดลองพบว่าแมกนีเซียมที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 จะทำให้เกิดการออกซิไดส์ที่วงแหวนแอนไฮไดร์ดได้ดีขึ้น เมื่อทำการทดลองโดยใช้เบนซีน โทลูอีน เอทิลเบนซิน และกรดอะซิติกเป็นสารตั้งต้น พบว่าไม่เกิดการทำปฏิกิริยาที่หมู่วงแหวนเบนซินและหมู่อัลคิล แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา V-Mg-O/TiO_2จะทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลในกรดอะซิติก แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V-Mg-O/TiO_2 ชอบที่จะทำปฏิกิริยาที่วงแหวนแอนไฮไดรด์ นอกจากนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ (C=C) ของมาเลอิกแอนไฮไดร์ด และพบว่าอัตราส่วนของวาเนเดียมต่อแมกนีเซียมที่เหมาะสมจะทำให้เกิดสมดุลระหว่างการดูดซับของแอนไฮไดร์ดและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของวานาเดียมและตัวรองรับไททาเนีย

ภาควิชา.....**วิศวกรรมเคมี**..... **ลายมือชื่อนิสิต**.....พงศกร ทองแสง.....

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

ปีการศึกษา.....**2544**.....

#4370396421: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: COMBUSTION / V-Mg-O/TiO_2 CATALYST / ANHYDRIDE

PONGSAKORN TONGSANG: AN APPLICATION OF V-Mg-O/TIO_2 CATALYST ON THE COMBUSTION OF ANHYDRIDES.
THESIS ADVISOR: ASSOC.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.
83 pp. ISBN 974-03-1358-2

The oxidation property of the V-Mg-O/TiO_2 catalysts on the combustion of phthalic anhydride and maleic anhydride is investigated. From the results, the MgO modified V_2O_5/TiO_2 catalysts can better oxidize the anhydride ring than the unmodified one. Using benzene, toluene, ethylbenzene and acetic acid as reactant, it is found that only carboxyl group can be reacted with the V-Mg-O/TiO_2 catalysts, the V-Mg-O/TiO_2 catalysts favor to react with anhydride ring. Additionally, the catalysts can react with the C=C bond of maleic anhydride. The appropriate ratio of vanadium per magnesium lead to a balance between the adsorption of the anhydrides and the catalytic activity of vanadium and titania support.

Department ...Chemical Engineering... **Student's signature**.....

Field of study... **Chemical Engineering** ... **Advisor's signature**.....

Academic year.....**2001**.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to his advisor, Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, for his invaluable guidance throughout this study. Special thanks to Professor Piyasan Praserthdam, for his kind supervision of this research. In addition, I would also grateful to Assistant Professor Supatkanok Tongyai, as the chairman, Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat and as member of thesis committees Dr. Muenduen Phisalaphong whose comments have especially helpful.

The determination of BET surface area of catalyst using a delicate instrument could not have been carried out without the help and experience of Miss. Jirathana Pungpadung.

I also would like to thank Miss Surangkana Umpo and Miss Sirinya Chaiharn for their valuable suggestions and useful help and many best friends in the Research centre on Catalysis and catalytic reaction engineering at the Department of Chemical Engineering who have provided encouragement and cooperation throughout this study.

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.

Thank you for the financial supports from Thailand Research Fund (TRF).

Finally, I would like to express my highest gratitude to my parents for this their inspiration and valuable support throughout this study.

CONTENTS

	page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEWS	4
2.1 Literature reviews	4
2.2 Comments on previous works	9
III THEORY	10
3.1 Mechanism of oxidation reaction	10
3.2 Acidic and Basic Catalyst	11
3.3 Acid and Base at surface of metal oxides	11
3.4 Chemisorption at oxide surface	15
3.5 Stability of the surface vanadia monolayer	18
3.6 Molecular structures of surface vanadia species	18
3.7 Acidity of surface vanadia species	19
IV EXPERIMENTAL	21
4.1 Preparation of catalyst	22
4.2 Catalyst characterization	23
4.3 Catalytic Reaction	24
V RESULTS AND DISCUSSION	28
5.1 Catalyst characterization	28
5.2 Catalytic reaction	34
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	53
6.1 Conclusions	53
6.2 Recommendations for future studies	54
REFERENCES	55

page

APPENDICES..... 57

Appendix A. CALCULATION OF CATALYST PREPARATION..... 58

Appendix B. CALCULATION OF DIFFUSIONAL LIMITATION EFFECT..... 59

Appendix C. CALCULATION OF SPECIFIC SURFACE AREA..... 74

Appendix D. CALIBRATION CURVE..... 77

Appendix E. DATA OF EXPERIMENT..... 81

VITA..... 85

LIST OF TABLES

TABLES page

3.1 Classification of solids by electrical conductivity 15
3.2 Classification of semiconducting metal oxides 16
4.1 The chemicals used in this research 22
4.2 Operating conditions for gas chromatographs 26
5.1 The composition of different magnesium loading catalyst and BET surface area 28
5.2 The composition of different vanadium loading catalyst and BET surface area 29

LIST OF FIGURES

FIGURES page

3.1 Structure of metal oxides..... 13

4.1 Flow diagram of phthalic anhydride and maleic anhydride combustion system..... 25

5.1 X-ray diffraction of TiO_2, MgTi, VTi and the variation of VMgOTi. 31

5.2 IR spectra of MgTi, TiO_2, VTi and the differentiations of VMgOTi catalysts..... 33

5.3 The structure of phthalic anhydride 34

5.4 The result of phthalic anhydride combustion of 10V2MgTi, 10VTi, 2MgTi, TiO_2 and blank..... 36

5.5 The result of phthalic anhydride combustion on VMgOTi with different Mg loading..... 38

5.6 The result of phthalic anhydride combustion on VMgOTi with different V loading..... 39

5.7 The structure of maleic anhydride 40

5.8 The result of maleic anhydride combustion of 10V2MgTi, 10VTi, 2MgTi, TiO_2 and blank..... 42

5.9 The result of maleic anhydride combustion on VMgOTi with different Mg loading..... 44

5.10 The result of maleic anhydride combustion on VMgOTi with different V loading..... 45

5.11 The result of benzene combustion of 10V2MgTi and blank..... 47

5.12 The result of toluene combustion of 10V2MgTi and blank..... 49

5.13 The result of ethyl-benzene combustion of 10V2MgTi and blank 50

5.14 The result of acetic acid combustion of 10V2MgTi, TiO_2 and blank 52