ผลของหมู่ 1B ต่อปฏิกิริยาซีเลกทีฟไฮโดรจีเนชันของอะเซทิลีน บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

นาย จุมพฏ เมฆศิขริน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-488-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 20502990

EFFECT OF GROUP 1B ON THE SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE OVER THE PALLADIUM CATALYST

Mr. Jumpod Meksikarin

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
1996
ISBN 974-634-488-9
Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Effect of group 1B on the selective hydrogenation of acetylene over the palladium catalyst
By	Jumpod Meksikarin
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.

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

Santi Thoongsuwan .....Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Chirakarn Muangnapoh .....Chairman

(Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Dr.Ing.)

Piyasan Praserthdam .....Thesis Advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

S. Phatanasri .....Member

(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

Tharathon Mongkhonsi .....Member

(Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

จุมพฏ เมฆศิขริน : ผลของหมู่ 1B ต่อปฏิกิริยาซีเลกทีฟไฮโดรจีเนชันของอะเซทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (EFFECT OF GROUP 1B ON THE SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE OVER THE PALLADIUM CATALYST) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 74 หน้า. ISBN 974-634-488-9

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาถึงปฏิกิยาไฮโดรจีเนชันของอะเซทิลีนเมื่อมีเอทิลีนในปริมาณมากเกินพอบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมภายใต้ภาวะต่างๆ กัน พบว่า ภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 60 °C และ ความเร็วเชิงสเปซ 2000 h^{-1} ณ. ภาวะที่เหมาะสมนี้ ได้ทำการทดสอบซึ่งประกอบด้วยปริมาณของแพลเลเดียมในช่วง 0.01 ถึง 0.09 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และพบว่า 0.04 %wt Pd/Al_2O_3 ให้ผลดีที่สุด

อีกทั้งยังได้ศึกษาผลของหมู่ 1B ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาซีเลกทีฟไฮโดรจีเนชัน การเติม Ag จะทำให้โอกาสที่จะเกิดไฮโดรจีเนชันของเอทิลีนบนตังรองรับน้อยลง ซึ่งเป็นไปได้ว่า Ag เป็นตัวให้ตำแหน่งในการดีซอร์บแก่สปีลโอเวอร์ไฮโดรเจน ยิ่งไปกว่านั้น บางส่วนของ Ag ที่ปกคลุมบนแพลเลเดียมจะทำให้ความว่องไวลดลง โดยสันนิษฐานว่าจะไปลดตำแหน่งที่เกี่ยวข้องกับการเกิดอีเทนโดยตรง

นอกจากนี้ การเพิ่มสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวส่งเสริมสามารถทำได้โดยเติมไนตรัสออกไซด์ จากผลการทดลองนี้จึงได้มีการเสนอแนะว่า N_2O ไม่เพียงแต่จะไปช่วยเพิ่มตำแหน่งที่เกี่ยวข้องกับการผลิตเอทิลีน แต่ยังช่วยลดตำแหน่งที่รับผิดชอบต่อการเกิดอีเทนโดยตรง ในระหว่างการเอจจิง พบว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี N_2O และไม่มี N_2O จะมีเสถียรภาพที่ดีตลอดช่วงการเกิดปฏิกิริยา

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

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

ปีการศึกษา .....2538..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

C516856 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: GROUP 1B / SELECTIVE HYDROGENATION / ACETYLENE / PALLADIUM CATALYST
JUMPOD MEKSIKARIN : EFFECT OF GROUP 1B ON THE SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE OVER THE PALLADIUM CATALYST. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr, Ing., 74 pp.
ISBN 974-634-488-9

In this work, hydrogenation of acetylene in the presence of a large excess of ethylene has been investigated on Pd/Al_2O_3 catalyst under various conditions. The optimum conditions are found to be a temperature of 60 °C and a space velocity of 2000 h^{-1} . At these optimum conditions, catalysts containing Pd content from 0.01 to 0.09 wt% were tested and the resut shows that 0.04 wt% Pd/Al_2O_3 is the most effective.

The effect of group 1B on the selectively hydrogenating catalyst was also studied. Added Ag lessens the chance of ethylene hydrogenation on the support, possibly by providing desorption sites for spillover hydrogen. Moreover, part of Ag covers on palladium resulting in a decrease in activity, presumably by reducing the site responsible for direct ethane formation.

Furthermore, an enhancement in the performance of promoted catalyst may be obtained by the addition of nitrous oxide. It is suggested from the present results that added N_2O not only augments the site associating with ethylene production from acetylene but also depletes the site responsible for direct ethane formation. Upon aging, both non-N_2O and N_2O catalysts exhibit good stability throughout the course of reaction.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his sincere gratitude to professor Dr. Piyasan praserthdam, thesis advisor, for his helpful advice, continuous encouragement, valuable help, and kind supervision throughout this study. He is also grateful to Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Dr. Suphot Patanasri and Dr. Tharathorn Mongkhonsi for serving as chairman and members of the thesis evaluating committee, respectively.

He would also like to thanks Dr. Daecha Chatsirivech for his beneficial suggestions and encouragement. In addition, he wishes to express his great appreciation to Mr. Wittaya Engopasanan, Mr. Apisit Sripusitto and Miss Chantawan Pincharoenthawom for their valuable help. Special thanks are also go to all of the member staff at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, for their wonderful assistance and cooperation.

Finally, and most importantly, grateful thanks to his parents and the other members in his family for their financial and encouraging support throughout this study.

CONTENT

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) I

ABSTRACT (IN ENGLISH) II

ACKNOWLEDGEMENTS III

LIST OF TABLES VI

LIST OF FIGURES VII

CHAPTER

I INTRODUCTION 1

II LITERATURE REVIEW 3

III THEORY 9

3.1 Introduction 9

3.2 The role of catalyst surface morphology in activity and selectivity 10

3.3 Support metal catalysts 12

3.4 Role of bimetallic catalysts in catalytic hydrogenation 18

3.5 Ethylene 20

3.6 Selective hydrogenation of acetylene 21

3.7 Chemisorption of acetylenes 36

3.8 Reaction of spill-over hydrogen produced on one phase with a reactant adsorbed on another phase 38

IV EXPERIMENT 41

4.1 The preparation of catalyst 41

4.1.1 Materials 41

4.1.2 Apparatus 41

4.1.3 Preparation of the palladium catalyst 41

4.2 The selective hydrogenation of acetylene 43

4.2.1 Chemicals and reagents 43

4.2.2 Instruments and apparatus 44

PAGE

4.2.3 Procedure 45
4.3 Characterization of the catalysts 46
4.3.1 Metal site measurement 46
4.3.2 BET surface area measurement 49
V RESULTS AND DISCUSSIONS 50
5.1 Selecting an optimum operating condition 50
5.2 Effect of palladium loading 53
5.3 Effect of a second metal 53
5.4 Effect of nitrous oxide addition 56
5.5 Effect of catalyst aging 58
5.6 Characterization of catalyst 64
5.6.1 BET surface area analysis 64
5.6.2 Active site analysis 64
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 66
REFERENCES 68
APPENDIX 71
VITA 74

LIST OF TABLES

TABLES		PAGE
3.1	The effect of the addition of Cu and Au to Pd/Al_2O_3 and Pd/Si_2O_3 catalysts on the overall and intrinsic selectivities for hydrogenation of trace amounts of acetylene in ethylene	26
3.2	Typical feed composition to the selective hydrogenation reactor	29
4.1	Operating conditions of gas chromatograph	45
4.2	Conditions of TCD detector	49
4.3	Operating conditions of BET surface area measurement	49
5.1	Raw chromatographic results	63
5.2	BET surface area measurement	64
5.3	The metal active site of catalyst measured by CO adsorption	65

LIST OF FIGURES

FIGURES PAGE

3.1 Examples of adsorption sites 12
3.2 Factor affecting the ensemble effect in bimetallic catalysts 16
3.3 The surface geometry of a Pt/Al_2O_3 catalyst 17
3.4 Schematic illustrating the stabilization of the catalytic activity of Pt-Re catalyst in the presence of sulfur 18
3.5 Surface intermediates in acetylene hydrogenation 23
3.6 Reaction paths near steady state showing the selectivity improvement of 0.04 wt% Pd/Al_2O_3 impregnated with Cu 25
3.7 Effect of CO on acetylene conversion and ethylene selectivities on Pd/Al_2O_3 and $Pd-Cu/Al_2O_3$ catalysts 25
3.8 Typical two-bed reactor configuration 27
3.9 Effect of CO on operating temperature 34
3.10 Reaction between a species (G*) and an adsorbed molecule R .. 38
4.1 A flow diagram of acetylene hydrogenation 47
4.2 A flow diagram of the CO adsorption apparatus 48
5.1 Temperature dependence of acetylene converrsions at various space velocities 51
5.2 Selectivity to ethylene versus space velocity at various temperatures 52
5.3 Performance of catalyst versus the amount of palladium loading in a range of 0.01 to 0.09 wt% 54
5.4 Effect of the addition of Ag with Ag to Pd ratio between 2:1 and 6:1 on the performance of catalyst 55
5.5 Performance of 0.04 wt% $Pd-Ag/Al_2O_3$ (Ag:Pd = 4:1) versus the amount of nitrous oxide ranging from 0.02 to 0.33 cc 57
5.6 Effect of catalyst aging on acetyloene conversion over non-N_2O and N_2O $Pd-Ag/Al_2O_3$ catalyst 59
5.7 Effect of catalyst aging on ethylene selectivity over non-N_2O

FIGURES PAGE

and N_2O Pd-Ag/Al_2O_3 catalyst 60

5.8 Creation of a desorption site provided by Ag for spillover hydrogen migrating from metal to support by way of carbonaceous deposit bridges 61