

CHARACTERIZATION OF Pd-Ag/Al₂O₃ SELECTIVE
ACETYLENE/ETHYLENE HYDROGENATION CATALYST

Ms. Piyaporn Pongbhai

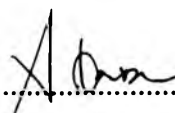
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1997


ISBN 974-636-055-8

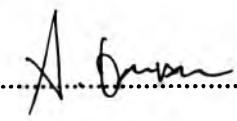
Thesis Title : Characterization of Pd-Ag/Al₂O₃ Selective
Acetylene/ethylene hydrogenation Catalyst
By : Ms Piyaporn Pongbhai
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. Johannes Schwank
Prof. Somchai Osuwan
Dr. Pramote Chaiyavech


Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Master's Degree of Science.


..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


.....
(Prof. Johannes Schwank)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Dr. Pramote Chaiyavech)

ABSTRACT

951010 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORD : PALLADIUM-SILVER CATALYST/ ACETYLENE HYDROGENATION/
ETHYLENE HYDROGENATION

PIYAPORN PONGBHAI: CHARACTERIZATION OF Pd-Ag/Al₂O₃

SELECTIVE ACETYLENE/ETHYLENE HYDROGENATION

CATALYST. THESIS ADVISORS : PROF. JOHANNES SCHWANK,

PROF. SOMCHAI OSUWAN AND DR PRAMOTE CHAIYAVECH

64 pp. ISBN 974-636-055-8

Ethylene hydrogenation and acetylene hydrogenation were studied on a Pd-Ag/Al₂O₃ commercial catalyst. The steady state kinetic experiments were conducted in a differential flow-through reactor at 18 kg/cm² (255 psi). For ethylene hydrogenation, the kinetic orders were found to be -0.98 for ethylene and 1.60 for hydrogen. The apparent activation energy for ethylene hydrogenation was 38 kJ/mol with 5-30 mole % ethylene and 2-5 mole % hydrogen in the temperature range of 60-90 °C. For acetylene hydrogenation, the acetylene order was found to be -0.65 and the hydrogen order was 1.15. The apparent activation energy was 40 kJ/mol with 0.6-2.0 mol % acetylene and 1-4 % mol H₂ in the temperature range of 70-100 °C. The negative order of ethylene and acetylene indicate the competitive adsorption with hydrogen.

It was found that the degree of deactivation decreased with increasing hydrogen concentration and decreasing ethylene concentration but was independent of acetylene concentration, which may be due to small range of acetylene concentration used. In addition, the degree of deactivation decreased with increasing temperature which is beneficial for the operation of the catalyst. However, the selectivity toward ethylene is of concern since

operating at high temperature causes the selectivity toward ethylene to decrease.

บทคัดย่อ

ปิยะพร ป้องภัย : การศึกษาปฏิกิริยาเอททีลีนไฮโดรจีเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมบนตัวรองรับอลูมินา (Characterization of Pd-Ag/Al₂O₃ Selective Acetylene/Ethylene Hydrogenation Catalyst) วิทยานิพนธ์ : ศ. ดร. โจฮันเนส ชวานก์ (Prof. Johannes Schwank) ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ดร. ปราโมทย์ ไชยเวช
64 หน้า ISBN 974-636-055-8

งานวิจัยนี้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของเอททีลีนและอเซตทีลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมและเงินบนตัวรองรับอลูมินา โดยทำการทดลองที่ความดัน 18 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร พบว่าอันดับของปฏิกิริยาเอททีลีนไฮโดรจีเนชันเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของเอททีลีนและไฮโดรเจนเป็น -0.98 และ 1.60 ตามลำดับ ค่าพลังงานกระตุ้นเป็น 38 กิโลจูลต่อโมล สำหรับปฏิกิริยาอเซตทีลีนไฮโดรจีเนชันพบว่าอันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของอเซตทีลีนและไฮโดรเจนเป็น -0.65 และ 1.15 ตามลำดับค่าพลังงานกระตุ้นเป็น 40 กิโลจูลต่อโมล จากอันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของเอททีลีนและอเซตทีลีนที่ได้ค่าเป็นลบนั้น แสดงถึงการแข่งขันกันในการดูดซับบนพัลลาเดียมระหว่างไฮโดรเจนกับเอททีลีนและอเซตทีลีน

เมื่อพิจารณาการลดลงของความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา (degree of deactivation) พบว่าค่าการลดลงของความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น และความเข้มข้นของเอททีลีนลดลง แต่ไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของอเซตทีลีนซึ่งอาจเป็นผลมาจากช่วงของความเข้มข้นที่ศึกษาไม่กว้างพอที่จะสามารถเห็นผลของความเข้มข้นของอเซตทีลีนต่อการลดลงของความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้การลดลงของความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังนั้นการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะเพิ่มอายุของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ในขณะเดียวกันจะลดการเลือกผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาไปเป็นเอททีลีน (selectivity toward ethylene)

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my deepest gratitude to Prof. Johannes Schwank, my advisor, for his guidance, suggestion, support and patience from the beginning to the very end of this work. I sincerely thank Prof. Somchai Osuwan who gave me valuable suggestions and support. I would also like to thank Dr. Pramote Chaiyavech for his suggestions.

I truly appreciate all of NPC staff, especially Mr. Wiboon, Mr. Jitrin, and Mr. Warophat, who gave me information of catalysts and industrial practices.

I greatly appreciate all the professors who guided me through their courses establishing knowledge used in this work. I also thank all of the instructors and staff of the Petroleum and Petrochemical College and Chemical Engineering Department, University of Michigan who contribute to the success of this thesis.

I was obligated to the National Petrochemical Public Co., Ltd. for the scholarship. I also thank the National Research Council of Thailand and Petroleum Authority of Thailand for their financial support.

I would like to express my whole-hearted gratitude to my family who always give me love, support and encouragement. Their respect in my decision and understanding and trust in whatever I do, contributed so deeply in my work.

Last, but not least, I would like to say thank you to all of my friends for their comments, suggestions and big help in everything. Their support and encouragement played an important role in the finishing of this work. Most of all, thank you so much for always being there for me when the hard times came.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	i
Abstract	ii
Acknowledgments	vii
Table of Contents	vii
List of Tables	x
List of Figures	xi
I INTRODUCTION	
1.1 General knowledge	1
1.2 Research objective	3
II BACKGROUND	4
III EXPERIMENTAL SECTION	
3.1 Materials	11
3.2 Preparation of Pd-Ag/Al ₂ O ₃ and alumina pellet mixture	12
3.3 Catalyst characterization	
3.3.1 Transition electron microscopy (TEM)	13
3.3.2 Oxygen-hydrogen titration	13
3.3.3 Temperature program desorption (TPD)	14

CHAPTER	PAGE
3.4 Apparatus	
3.4.1 Gas blending system	14
3.4.2 Differential flow reactor	16
3.4.3 Analytical instrumentation	16
3.5 Reaction rate studies	17
3.6 Evaluation of the experimental data	20
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Catalyst characterization	24
4.2 Kinetics study	
4.2.1 External limitation	27
4.2.2 Kinetics studies of ethylene hydrogenation	27
4.2.3 Kinetics studies of acetylene hydrogenation	43
V CONCLUSIONS AND COMMENT	59
REFERENCES	61
CURRICULUM VITAE	64

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Catalyst characterization data	11
4.1 The relative degree of deactivation and transient period for the ethylene hydrogenation experiments	37
4.2 The relative degree of deactivation and transient period for the acetylene hydrogenation experiments	51
4.3 The summation of kinetic studies	57

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
3.1 Schematic of flow diagram	15
4.1 Transmission electron microscopy (TEM) image	25
4.2 The temperature program desorption curve	26
4.3 The test of external limitation for ethylene hydrogenation experiment at 3 mol % hydrogen and 30 mol% ethylene and 80 °C	28
4.4 The test of external limitation for acetylene hydrogenation experiment at 2 mol % hydrogen and 1 mol% acetylene and 80 °C	29
4.5 Deactivation curve for hydrogen dependence of ethylene hydrogenation experiment at 30 mol% ethylene and 80 °C	30
4.6 Deactivation curve for ethylene dependence of ethylene hydrogenation at 3 mol% hydrogen and 80 °C	31
4.7 Deactivation curve for temperature dependence of ethylene hydrogenation at 3 mol% hydrogen and 30 mol% ethylene	32
4.8 The relation between the degree of deactivation and hydrogen concentration for ethylene hydrogenation at 30 mol% ethylene and 80 °C	34
4.9 The relation between the degree of activation and ethylene concentration for ethylene hydrogenation at 3 mol% hydrogen and 80 °C	35

FIGURES	PAGE
4.10 The relation between the degree of activation and temperature for ethylene hydrogenation at 3 mol% hydrogen and 30 mol% ethylene	36
4.11 Hydrogen dependence of ethylene hydrogenation at 30 mol% and 80 °C	39
4.12 Ethylene dependence of ethylene hydrogenation at 3 mol% and 80 °C	40
4.13 Arrhenius plot for ethylene hydrogenation experiment at 3 mol% hydrogen and 30 mol% ethylene	41
4.14 Deactivation curve for hydrogen dependence of acetylene hydrogenation experiment at 1 mol% acetylene and 80 °C	45
4.15 Deactivation curve for acetylene dependence of acetylene hydrogenation experiment at 2 mol% hydrogen and 80 °C	46
4.16 Deactivation curve for temperature dependence of acetylene hydrogenation experiment at 2 mol% hydrogen and 1 mol% acetylene	47
4.17 The relation between the degree of deactivation and hydrogen concentration for acetylene hydrogenation at 1 mol% acetylene and 80 °C	48
4.18 The relation between the degree of deactivation and acetylene concentration for acetylene hydrogenation at 2 mol% hydrogen and 80 °C	49
4.19 The relation between the degree of deactivation and temperature for acetylene hydrogenation at 2 mol% hydrogen and 1 mol% acetylene	50
4.20 Hydrogen dependence of acetylene hydrogenation at 1 mol% acetylene and 80 °C	52

FIGURES	PAGE
4.21 Acetylene dependence of acetylene hydrogenation at 2 mol% and 80 °C	53
4.22 Arrheneous plot of acetylene hydrogenation at 2 mol% hydrogen, 1 mol% acetylene and 80 °C	54