SELECTIVE HYDROGENATION OF VINYLACETYLENE IN MIXED C4 USING Pd-Cu ON ALUMINA CATALYST

Katawut Choochuen

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2012

I 28374241

Thesis Title:	Selective Hydrogenation of Vinylacetylene in Mixed C4 Using Pd-Cu on Alumina Catalyst
By:	Katawut Choochuen
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisor:	Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan
	Prof. Johannes Schwank

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

.....

(Prof. Johannes Schwank)

.....

(Assc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....

(Dr. Jiraporn Pongsirisatorn)

ABSTRACT

5371007036: Petrochemical Technology Program
Katawut Choochuen: Selective Hydrogenation of Vinylacetylene in Mixed C4 Using Pd-Cu on Alumina Catalyst
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, and Prof. Johannes Schwank, 46 pp.
Keywords: Selective hydrogenation/ Pd-Cu/ Vinylacetylene

Vinylacetylene can be upgraded to higher value hydrocarbons such as 1,3-butadiene and 1-butene by selective hydrogenation process. The problems of this process are low selectivity and stability of the commercial Pd catalyst when using a highly concentrated vinylacetylene stream. Using a bimetallic catalyst is a possible solution. It was chosen to improve selectivity and stability of the Pd catalysts which were used in selective hydrogenation of acetylenic compounds. In this research, the activity and selectivity of Pd-Cu/Al_2O_3 catalysts with Pd/Cu ratios of 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 were investigated in the liquid phase vinylacetylene hydrogenation which was performed at 35 ^{o}C under 4.5 bar H_2. Moreover, Pd-Cu catalyst giving the best catalytic performance was used to study the effect of reaction temperature (27-43 ^{o}C) and H_2 pressure (3.5-5.5 bar). Atomic Absorption Spectroscopy, Temperature Program Reduction, H_2 Chemisorption and Surface Area Analyzer were applied for the catalyst characterization. The results showed that the optimum Pd loading, giving the best 1,3-butadiene selectivity, was at 0.3% Pd. The addition of Cu to 0.3% Pd supported on alumina was found to improve catalytic activity in vinylacetylene hydrogenation and Pd-Cu catalysts with a Pd/Cu ratio of 1.5 gave optimum catalytic performance. Reaction temperatures varied from 27 to 43 ^{o}C affected to the activity in vinylacetylene hydrogenation but had no influence on the 1,3-butadiene and 1-butene selectivity. H_2 pressure varied from 3.5 to 5.5 bar affected both activity and selectivity. The higher H_2 pressure led to increase activity and decrease 1,3-butadiene selectivity.

บทคัดย่อ

คทาวุธ ชูชื่น : ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นแบบเลือกเกิดของไวนิวอะเซทิวลีนในมิกซ์ซีสี่โดยใช้โลหะผสมแพลเลเดียม-ทองแดงที่อยู่บนอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Hydrogenation of Vinylacetylene in Mixed C4 Using Pd-Cu on Alumina Catalyst) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ และ ศ. โจฮานเนส ชวังค์ 46 หน้า

ไวนิวอะเซทิวลีนสามารถเปลี่ยนไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีมูลค่าสูงกว่าเช่น 1,3-บิวตะไดอีนและ1-บิวทีนได้โดยใช้กระบวนการไฮโดรจิเนชั่นแบบเลือกเกิด แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นกับกระบวนการนี้คือมีความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ โดยหนทางหนึ่งที่น่าจะเป็นไปได้ในการปรับปรุงความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นของสารประกอบอะเซทินิกคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาความว่องไวและความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นในวัฏภาคของเหลวของไวนิลอะเซทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมแพลเลเดียม-ทองแดงที่อยู่บนอะลูมินา โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของแพลเลเดียมต่อทองแดงที่ศึกษาจะประกอบไปด้วย 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมแพลเลเดียม-ทองแดงที่ดีที่สุดจะถูกใช้ในการศึกษาผลของอุณหภูมิ (27-43 องศาเซลเซียส) และความดันของไฮโดรเจน (3.5-5.5 บาร์) ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปริมาณแพลเลเดียมเท่ากับ 0.3% โดยน้ำหนักเป็นปริมาณแพลเลเดียมที่ดีที่สุดซึ่งแสดงค่าความเลือกเฉพาะกับ1,3-บิวตะไดอีนที่สูงที่สุด อีกทั้งยังพบอีกว่าการเติมทองแดงลงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแพลลาเดียมเท่ากับ 0.3% ช่วยปรับปรุงความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นในวัฏภาคของเหลวของไวนิลอะเซทิลีน โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมแพลลาเดียม-ทองแดงที่มีอัตราส่วนโดยโมลของแพลลาเดียมต่อทองแดงเป็น 1.5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด นอกจากนี้ในการศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันของไฮโดรเจนพบว่าอุณหภูมิส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาเท่านั้นไม่ได้มีผลต่อความเลือกเฉพาะกับ1,3-บิวตะไดอีนและ1-บิวทีน ส่วนความดันของไฮโดรเจนนั้นส่งผลต่อทั้งความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและความเลือกเฉพาะกับ1,3-บิวตะไดอีนและ1-บิวทีน โดยที่ความดันของไฮโดรเจนที่สูงขึ้นส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่ขณะเดียวกันความเลือกเฉพาะกับ1,3-บิวตะไดอีนจะลดลง

ACKNOWLEDGEMENTS

The work cannot be successful without the participation of the following individual and organizations.

I gratefully acknowledge Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Prof. Johannes Schwank, my thesis advisors, for suggestions, discussions, and problem solving throughout the course of my work.

I would like to thank Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Jiraporn Pongsirisatorn for their kind of advice and for being on the thesis committee.

I would like to thank Mr. Paisan Inson for his help, recommendation and suggestion.

It is my pleasure to acknowledge Bangkok Synthetic Co., Ltd., Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Chulalongkorn university and The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program for their support in this work.

I also would like to thank the Petroleum and Petrochemical College for the invaluable knowledge in the field of Petroleum and Petrochemical technology. Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who help me with invaluable and tireless assistance. I am indebted to them all.

Finally, I take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestion, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them. Also, I am greatly indebted to my parents and family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		ix
List of Figures		xi
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW**	2
	2.1 Mixed C4 Hydrocarbons	2
	2.2 Hydrogenation	4
	2.2.1 Hydrogenation of C4 Hydrocarbons	4
	2.2.2 Catalyst for Selective Hydrogenation of Acetylenic Compound and Butadiene	10
	2.3 Deactivation of Pd Based Catalyst	13
III	**EXPERIMENTAL**	15
	3.1 Materials and Equipment	15
	3.2 Experiment Procedure	16
	3.2.1 Catalyst Preparation	16
	3.2.2 Catalyst Characterization	16
	3.2.2.1 Temperature Programmed Reduction	16
	3.2.2.2 Atomic Absorption Spectroscopy	16
	3.2.2.3 H_2 Chemisorption	17
	3.2.3 Catalytic Activity Measurement	17

CHAPTER **PAGE**

IV RESULTS AND DISCUSSION 20

4.1 Catalytic Characterization 20

4.1.1 Temperature Programmed Reduction (TPR) 20

4.1.1.1 Pd Supported Alumina Catalysts 20

4.1.1.2 Pd-Cu Supported Alumina Catalysts 21

4.1.2 H_2 Chemisorption 21

4.2 Catalytic Activity Measurement 23

4.2.1 Pd Supported Alumina Catalysts 23

4.2.2 Pd-Cu Supported Alumina Catalysts 25

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 32

REFERENCES 33

APPENDICES 34

Appendix A The Catalytic Activity, 1,3-Butadiene Selectivity and 1-Butene Selectivity of Pd Catalysts 34

Appendix B The Catalytic Activity, 1,3-Butadiene Selectivity and 1-Butene Selectivity of Pd-Cu Catalysts 39

Appendix C The Catalytic Activity, 1,3-Butadiene Selectivity and 1-Butene Selectivity of Pd-Cu Catalysts with Pd/Cu Ratio of 1.5 at Various Reaction Temperature 42

Appendix D The Catalytic Activity, 1,3-Butadiene Selectivity and 1-Butene Selectivity of Pd-Cu Catalysts with Pd:Cu Ratio of 1.5 under Various H_2 Pressure 44

CHAPTER	PAGE
CURRICULUM VITAE	46

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Typical composition of mixed C4 stream from fluid catalytic cracking unit	2
A1	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of 0.1% Pd catalyst	35
A2	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of 0.3% Pd catalyst	35
A3	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of 0.5% Pd catalyst	36
A4	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of 0.7% Pd catalyst	36
A5	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of 1.0% Pd catalyst	37
B1	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 0.25	38
B2	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 0.50	38
B3	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 1.0	39
B4	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 1.5	39
B5	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 2.0	40
C1	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 1.5 at 27 ^{o}C and 4.5 bar H_2	41
C2	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 1.5 at 35 ^{o}C and 4.5 bar H_2	41

TABLE **PAGE**

C3	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 1.5 at 43 °C and 4.5 bar H_2	42
D1	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 1.5 at 35 °C and 3.5 bar H_2	43
D2	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 1.5 at 35 °C and 4.5 bar H_2	43
D3	The catalytic activity, 1,3-butadiene selectivity and 1-butene selectivity of Pd-Cu catalyst with Pd/Cu ratio of 1.5 at 35 °C and 5.5 bar H_2	44

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The diagram of the typical C4 separation and purification plant	3
2.2	Hydrogenation reaction	4
2.3	The plot of reaction mixture composition versus reaction time for 1.9% Pd/Al_2O_3 catalyst in gas-phase hydrogenation of vinylacetylene	5
2.4	The reaction network of vinylacetylene hydrogenation	5
2.5	Overall reaction network of hydrogenation reaction of 1,3-butadiene	6
2.6	Comparison between predicted composition and experimental results of hydrogenated products as a function time	6
2.7	The consumption of 1-butene: comparison between the rotating-basket reactor and recirculation system with an external fixed-bed reactor	7
2.8	The reaction network of hydrogenation of 1,3-butadiene and isobutene	8
2.9	Variation of hydrocarbon bulk concentrations with reaction time	9
2.10	The reaction network of hydrogenation of C4-hydrocarbon	9
3.1	The detail of piping and equipment diagram in the packed bed reactor system	18
4.1	TPR profile of Pd/Al_2O_3 catalyst	20
4.2	TPR profiles of 0.3% Pd/Al_2O_3 at various copper loadings	21
4.3	H_2 chemisorption results of Pd catalysts with various Pd loading	22
4.4	H_2 chemisorption results of Pd-Cu catalysts with various Pd/Cu ratios	23

FIGURE **PAGE**

4.5 Catalytic activity of Pd/Al_2O_3 at various Pd loadings at 35 °C and 4.5 bar H_2 24

4.6 1,3-Butadiene selectivity from hydrogenation of vinylacetylene using Pd/Al_2O_3 at various Pd loadings at 35 °C and 4.5 bar H_2 24

4.7 1-Butene selectivity from hydrogenation of vinylacetylene using Pd/Al_2O_3 at various Pd loadings at 35 °C and 4.5 bar H_2 25

4.8 Catalytic activity of vinylacetylene hydrogenation using $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ at various Pd/Cu ratios at 35 °C and 4.5 bar H_2 26

4.9 1,3-Butadiene selectivity of vinylacetylene hydrogenation using $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ at various Pd/Cu ratios at 35 °C and 4.5 bar H_2 27

4.10 1-Butene selectivity of vinylacetylene hydrogenation using $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ at various Pd/Cu ratios at 35°C and 4.5 bar H_2 27

4.11 Catalytic activity of vinylacetylene hydrogenation using $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ with Pd/Cu ratio of 1.5 at 27, 35, 43 °C and 4.5 bar H_2 28

4.12 1,3-Butadiene selectivity of vinylacetylene hydrogenation using $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ with Pd/Cu ratio of 1.5 at 27, 35, 43 °C and 4.5 bar H_2 29

4.13 1-Butene selectivity of vinylacetylene hydrogenation using $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ with Pd/Cu ratio of 1.5 at 27, 35, 43 °C and 4.5 bar H_2 29

4.14 Catalytic activity of vinylacetylene hydrogenation using $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ with Pd/Cu ratio of 1.5 at 35 °C and 2.5, 3.5, 4.5 bar H_2 30

4.15 1,3-Butadiene selectivity of vinylacetylene hydrogenation using $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ with Pd/Cu ratio of 1.5 at 35 °C and 2.5, 3.5,4.5 bar H_2 31

FIGURE **PAGE**

4.16 1-Butene selectivity of vinylacetylene hydrogenation using Pd-Cu/Al_2O_3 with Pd/Cu ratio of 1.5 at 35 ^oC and 2.5, 3.5, 4.5 bar H_2 31