

**SELECTIVE HYDROGENATION OF 1-HEXYNE USING LOW LOADED
Pd, Pd-Cu AND Pd-W SUPPORTED ON ALUMINA CATALYSTS**

Katawut Suriyaphaparkorn

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
2013

I 28373029

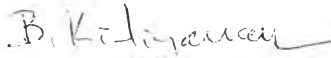
561059

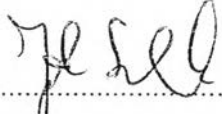
Thesis Title: Selective Hydrogenation of 1-Hexyne Using Low Loaded Pd, Pd-Cu and Pd-W Supported on Alumina Catalysts
By: Katawut Suriyaphaparkorn
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan
Prof. Johannes W. Schwank

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

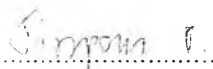

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Prof. Johannes W. Schwank)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Dr. Jiraporn Pongsirisatorn)

ABSTRACT

5473004063: Petroleum Technology Program

Katawut Suriyapharkorn: Selective Hydrogenation of 1-Hexyne
Using Low loaded Pd, Pd-Cu and Pd-W Supported on Alumina
Catalysts

Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, and
Prof. Johannes W. Schwank, 51 pp.

Keywords: Selective hydrogenation/ Low loaded Pd/ Pd-Cu/ Pd-W

Vinyl acetylene and 1-butyne are by products from mixed C4 plants. Due to their ability to self-explode, these C4 acetylene compounds must be eliminated. Currently, these compounds are burnt away, however, it has been suggested that they could be upgraded to higher value hydrocarbons such as 1,3-butadiene and 1-butene. The selective hydrogenation of C4 acetylenes is proposed, but for convenient, this study selected 1-hexyne as a model C4 acetylene compound for liquid phase hydrogenation. The activity and selectivity of low loaded Pd, Pd-Cu/Al₂O₃ and Pd-W/Al₂O₃ catalysts were investigated. The atomic ratios of Pd/Cu and Pd/W were varied at 0.25,0.5,1.0,1.5 and 2.0, and were utilized in the liquid phase hydrogenation of 1-hexyne under 1.5 bar of H₂ and 40 °C. It was found that the catalytic performance of Pd-W/Al₂O₃ was better than that of Pd/Al₂O₃ and of Pd-Cu/Al₂O₃ at the same ratio. Moreover, Pd-W/Al₂O₃ catalyst (at Pd to W ratio of 1) exhibited the optimum activity and selectivity for selective 1-hexyne hydrogenation.

บทคัดย่อ

คทาวุฒิ สุริยประภากร : ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของหนึ่งเฮกไซล์โดยใช้โลหะแพลเลเดียม, โลหะผสมแพลเลเดียม-ทองแดง และ โลหะผสมแพลเลเดียม-ทังสแตนที่อยู่บนอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกริยา (Selective Hydrogenation of 1-Hexyne Using Low loaded Pd, Pd-Cu and Pd-W Supported on Alumina Catalysts) อ. ที่ปริกษา : ผศ. ดร. บุญยรัชต์ กิตติยานันท์ และ ศ. โจอธานนส ชวงศ์ 51 หน้า

ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีไวโนวอะเซทิวลีนและหนึ่งบิวทาล์เป็นองค์ประกอบหนึ่งในมิคซ์ซีลี่ซึ่งสารประกอบเหล่านี้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าต่ำและมีความอันตรายเนื่องจากสามารถเกิดระเบิดได้ด้วยตัวเอง ดังนั้น โดยทั่วไปแล้วเมื่อมีสารประกอบเหล่านี้เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีจะมีวิธีกำจัดโดยการเผาทิ้งเป็นหลัก แต่อย่างไรก็ตามไวโนวอะเซทิวลีนและหนึ่งบิวทาล์สามารถถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมูลค่าสูงขึ้นเช่น 1,3-บิวตะไดอินและ1-บิวทีนได้โดยใช้กระบวนการที่เรียกว่าไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิด แต่เพื่อความสะดวกในการศึกษาปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิด งานวิจัยนี้ได้เลือกหนึ่งเฮกไซล์เป็นสารประกอบต้นแบบแทนที่ไวโนวอะเซทิวลีนและหนึ่งบิวทาล์ ซึ่งในงานวิจัยจะมุ่งศึกษาถึงความว่องไวและความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวของหนึ่งเฮกไซล์ภายใต้สภาวะความดันไฮโดรเจน 1.5 บาร์ และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นโลหะแพลเลเดียม, โลหะผสมแพลเลเดียม-ทองแดงและโลหะผสมแพลเลเดียม-ทังสแตนที่อยู่บนอะลูมินา โดยอัตราส่วนโดยโมลของแพลเลเดียมต่อทองแดงและแพลเลเดียมต่อทังสแตนที่ศึกษาจะประกอบไปด้วย 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 ซึ่งจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกริยาโลหะผสมแพลเลเดียม-ทังสแตนที่อัตราส่วนโดยโมลของแพลเลเดียมต่อทังสแตน 1.0 เป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่มีสมบัติในการเร่งปฏิกริยาที่ดีที่สุดในการปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวของหนึ่งเฮกไซล์

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 Assoc. 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 and Mr. Katawut Choochuen for help, recommendation and suggestion.

It is my pleasure to acknowledge Bangkok Synthetic Co., Ltd., for partial funding. 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 helped 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	x

CHAPTER		PAGE
I	INTRODUCTION	1
II	BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	2
	2.1 Mixed C4 hydrocarbons	2
	2.2 Hydrogenation of 1-hexyne	3
	2.2.1 Catalysts for 1-hexyne hydrogenation	3
	2.3 Hydrogenation reaction	4
	2.3.1 Hydrogenation reaction mechanism of C4-C6	4
	2.4 Catalyst for selective hydrogenation of acetylenic compound, butadiene and hexyne (1-hexyne, 2-hexyne and 3-hexyne)	13
	2.5 Catalyst deactivation	21
	2.5.1 Poisoning	21
	2.5.2 Coke formation	22
	2.5.3 Leaching	22
III	EXPERIMENTAL	23
	3.1 Materials and Equipment	23
	3.2 Experiment Procedure	24

3.2.1 Catalyst Preparation	24
3.3 Catalyst Characterization	24
3.3.1 Temperature Programmed Reduction	24
3.3.2 Atomic Absorption Spectroscopy	24
3.3.3 H ₂ Chemisorption	24
3.4 Reaction testing	25
3.4.1 Reaction Performance Evaluation	26

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	27
4.1 Catalytic Characterization	27
4.1.1 Temperature Program Reduction (TPR)	27
4.1.1.1 Low loaded Pd Supported Alumina Catalysts	27
4.1.1.2 Pd-Cu Supported Alumina Catalysts	28
4.1.1.3 Pd-W Supported Alumina Catalysts	29
4.1.2 H ₂ Chemisorption	30
4.1.2.1 Low loaded Pd Supported Alumina Catalyst	30
4.1.2.2 Pd-Cu Supported Alumina Catalysts	31
4.1.2.3 Pd-W Supported Alumina Catalysts	31
4.2 Catalytic Activity Measurement	32
4.2.1 Low loaded Pd and Pd-Cu Supported Alumina Catalysts	32
4.2.2 Pd-W Supported Alumina Catalysts	34
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	36
REFERENCES	37

APPENDICES	40
Appendix A The catalytic activity, 1-hexene selectivity and n-hexane selectivity of low loaded Pd supported on alumina catalyst	42
Appendix B The catalytic activity, 1-hexene selectivity and n-hexane selectivity of Pd-Cu supported on alumina catalysts	42
Appendix C The catalytic activity and 1-hexene selectivity of Pd-W supported on alumina catalysts	45
Appendix D Atomic Absorption Spectroscopy (Varian) Results	47
CURRICULUM VITAE	51

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Typical composition of mixed C4 stream from fluid catalytic cracking unit (FCC)	2
A1	The catalytic activity, 1-hexene selectivity and n-hexane selectivity of low loaded Pd supported on alumina catalyst	40
B1	The catalytic activity, 1-hexene selectivity and n-hexane selectivity of Pd-Cu with Pd/Cu ratio of 0.25	40
B2	The catalytic activity, 1-hexene selectivity and n-hexane selectivity of Pd-Cu with Pd/Cu ratio of 0.5	41
B3	The catalytic activity, 1-hexene selectivity and n-hexane selectivity of Pd-Cu with Pd/Cu ratio of 1.0	41
B4	The catalytic activity, 1-hexene selectivity and n-hexane selectivity of Pd-Cu with Pd/Cu ratio of 1.5	41
B5	The catalytic activity, 1-hexene selectivity and n-hexane selectivity of Pd-Cu with Pd/Cu ratio of 2.0	42
C1	The catalytic activity and 1-hexene selectivity of Pd-W with Pd/W ratio of 0.25	42
C2	The catalytic activity and 1-hexene selectivity of Pd-W with Pd/W ratio of 0.5	42
C3	The catalytic activity and 1-hexene selectivity of Pd-W with Pd/W ratio of 1.0	43
C4	The catalytic activity and 1-hexene selectivity of Pd-W with Pd/W ratio of 1.5	43
C5	The catalytic activity and 1-hexene selectivity of Pd-W with Pd/W ratio of 2.0	43
D1	Low loaded Pd supported on alumina catalyst	44
D2	Pd-Cu supported on alumina catalysts	44
D3	Low loaded Pd supported on alumina catalyst	45

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Hydrogenation reaction of unsaturated hydrocarbons	4
2.2 Hydrogenation reaction network of 1,3-butadiene in mixture with isobutene on a Pd/ α -alumina catalyst	5
2.3 Variation of hydrocarbon bulk concentrations with reaction time	6
2.4 Overall Reaction network of hydrogenation of C4-hydrocarbon	6
2.5 Plot of reaction mixture composition versus reaction time for 1.9% Pd/Al ₂ O ₃ catalyst in gas-phase hydrogenation of vinyl acetylene	7
2.6 Reaction network of vinyl acetylene hydrogenation	7
2.7 Consumption of 1-butene: comparison between the rotating-basket reactor and recirculation system with an external fixed-bed reactor	8
2.8 Overall reaction network of hydrogenation reaction of 1,3-butadiene	9
2.9 Comparison between predicted composition and experimental results of hydrogenated products as a function time	9
2.10 Hydrogenation reaction network of 1-hexyne	10
2.11 Hydrogenation reaction network of 3-hexyne	11
2.12 Scheme of the 3-hexyne reversible hydrogenation reactions	12
2.13 Experimental points and kinetic curves modeled for the reference catalyst	18
2.14 Experimental points and kinetic curves modeled for the N-modified Pd catalyst	19
2.15 3-Hexyne total conversion (%) as a function of time for Pd/A, Lindlar, PdNi/A and WPd/A catalysts	20
2.16 Deactivation of solid catalysts: Poisoning, Fouling and Coking, Leaching	22

FIGURE		PAGE
3.1	Process flow diagram of 1-Hexyne selective hydrogenation reaction	26
4.1	TPR profile of 0.3%Pd/Al ₂ O ₃ catalyst	28
4.2	TPR profiles of 0.3% Pd/Al ₂ O ₃ catalysts at various Cu loadings	29
4.3	TPR profiles of 0.3% Pd/Al ₂ O ₃ catalysts at various W loadings	30
4.4	H ₂ chemisorption results of Pd-Cu supported on alumina catalysts with various Pd/Cu ratios	31
4.5	H ₂ chemisorption results of Pd-W supported on alumina catalysts with various Pd/W ratios	32
4.6	Catalytic activity of 1-Hexyne hydrogenation using 0.3%Pd/Al ₂ O ₃ and Pd-Cu/Al ₂ O ₃ at various Pd/Cu ratios	33
4.7	1-Hexene selectivity of 1-Hexyne hydrogenation using 0.3%Pd/Al ₂ O ₃ and Pd-Cu/Al ₂ O ₃ at various Pd/Cu ratios	33
4.8	n-Hexane selectivity of 1-Hexyne hydrogenation using 0.3%Pd/Al ₂ O ₃ and Pd-Cu/Al ₂ O ₃ at various Pd/Cu ratios	34
4.9	Catalytic activity of 1-Hexyne hydrogenation using Pd-W/Al ₂ O ₃ at various Pd/W ratios compared with 0.3%Pd/Al ₂ O ₃	35
4.10	1-Hexene selectivity of 1-Hexyne hydrogenation using Pd-W/Al ₂ O ₃ at various Pd/W ratios compared with 0.3%Pd/Al ₂ O ₃	35