

ผลของการฟื้นฟูสภาพที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม-ซิลเวอร์
ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีน



นายทรงพล อังคพิพัฒนชัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดำเนินการตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN : 974-17-4493-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF REGENERATION ON THE PROPERTIES OF PALLADIUM-SILVER
CATALYSTS IN SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE

Mr. Songphol Aungkapipattanachai

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

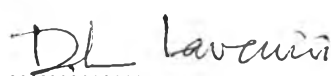
Academic Year 2005

ISBN : 974-17-4493-5

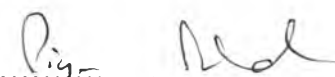
481623


Thesis Title EFFECT OF REGENERATION ON THE PROPERTIES OF
 PALLADIUM-SILVER CATALYSTS IN SELECTIVE
 HYDROGENATION OF ACETYLENE
By Mr. Songphol Aungkapattanachai
Field of Study Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Joongjai Panpranot, Ph.D.

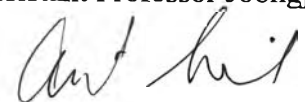
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

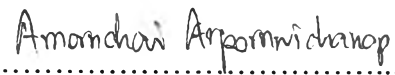
 Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)


THESIS COMMITTEE

 Chairman
(Professor Piyasan Praserttham, Dr.Ing.)

 Thesis Advisor
(Assistant Professor Joongjai Panpranot, Ph.D.)

 Member
(Akawat Sirisuk, Ph.D.)

 Member
(Amornchai Arpornwichanop, D.Eng.)

 Member
(Nakarin Mongkolsiri, D.Eng.)

ทรงพล อังคพิพัฒนชัย: ผลของการฟื้นฟูสภาพที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม-ซิลเวอร์ ใน
ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีน (EFFECT OF REGENERATION ON THE
PROPERTIES OF PALLADIUM-SILVER CATALYSTS IN SELECTIVE HYDROGENATION OF
ACETYLENE) อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. จุงใจ ปิ่นประณต, 71 หน้า ISBN: 974-17-4493-5

ศึกษาผลของการฟื้นฟูสภาพที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม-ซิลเวอร์ ใน
ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีน พบว่า เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการ
ใช้งานจะมีความว่องไวและค่าเลือกเกิดในการกำจัดอะเซทิลีนเพิ่มขึ้นหลังจากการปรับสภาพด้วย
ไนตรัสออกไซด์ ไม่พบผลดังกล่าวในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้ว ทำการพิสูจน์
เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในแง่มุมของทั้งกลุ่มและพื้นผิวโดยเทคนิคต่าง ๆ อาทิ การกระเจิง
รังสีเอ็กซ์ การดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ การหลุดออกแบบโปรแกรมอุณหภูมิ การ
ออกซิเดชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ และเอ็กซ์-เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโกปี พบว่า
ปริมาณของคาร์บอนที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและความเข้มข้นของออกซิเจนที่ใช้
ในการฟื้นฟูสภาพไม่มีผลกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้ว อย่างไรก็ตาม
พบว่าการเปลี่ยนแปลงของ เรขาคณิต/สัณฐาน ของโลหะที่อยู่บนพื้นผิว ผลจากการกระเจิงรังสี
เอ็กซ์แสดงให้เห็นว่า ขนาดของอนุภาคแพลเลเดียม (6 นาโนเมตร) ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่
ขนาดของอนุภาคซิลเวอร์มีการลดลงหลังจากถูกฟื้นฟูสภาพซึ่งเป็นผลจากการที่อุณหภูมิแทมแมน
ของซิลเวอร์มีค่าน้อยกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการฟื้นฟูสภาพผลของการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอก-
ไซด์ชี้ให้เห็นว่า ปริมาณของตำแหน่งที่ว่องไวของโลหะจะมีค่ามากขึ้นเมื่อตัวอย่างมีทั้งแพลเล-
เดียมและซิลเวอร์ที่ถูกเตรียมด้วยการเคลือบฝังตามลำดับอยู่บนพื้นผิว การวิเคราะห์พื้นผิวด้วย
เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปียืนยันถึงการมีอยู่ของโลหะผสมแพลเลเดียม-ซิลเวอร์
ในสัดส่วนที่มีซิลเวอร์มากหลังจากการรีดิวซ์ มีการเลื่อนของค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของซิลเวอร์
หลังการปรับสภาพด้วยไนตรัสออกไซด์ มีการเกิดตำแหน่งใหม่ของการดูดซับของเอทิลีนบน
พื้นผิวของตัวอย่างที่ผ่านการปรับสภาพด้วยไนตรัสออกไซด์ซึ่งเป็นผลทำให้ค่าเลือกเกิดของเอ-
ทิลีนสูงขึ้น พบการลดลงอย่างมีนัยสำคัญของปริมาณเอทิลีนที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่ง
ปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้ว ผลการวิเคราะห์เหล่านี้ชี้ให้เห็นว่า สาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ ไม่สามารถทำการปรับสภาพด้วยไนตรัสออกไซด์ได้อีก คือการเปลี่ยนแปลง
บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่ใช้ในการปรับสภาพ

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....ทรงพล อังคพิพัฒนชัย.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อ.จ. ปิ่นประณต.....
ปีการศึกษา.....2548.....

##4770299621: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: Pd-Ag CATALYSTS/ REGENERATION/ N₂O PRETREATMENT/
ACETYLENE HYDROGENATION

SONGPHOL AUNGKAPIPATTANACHAI: EFFECT OF REGENERATION
ON THE PROPERTIES OF PALLADIUM-SILVER CATALYSTS IN
SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE. THESIS ADVISOR:
ASST. PROF. JOONGJAI PANPRANOT, Ph.D., 71 pp. ISBN: 974-17-4493-5

Effect of regeneration of spent catalyst on the properties of Pd/Ag/Al₂O₃ catalysts in selective hydrogenation of acetylene has been studied. Enhancement of the catalyst activity and ethylene selectivity during C₂H₂ hydrogenation by N₂O pretreatment found only for fresh catalysts. Bulk and surface properties of the catalysts have been characterized by various techniques i.e., XRD, CO-adsorption, TPD, TPO, and XPS. The amounts of coke deposited on catalyst surface as well as oxygen concentration used in regeneration do not affect the number of metal active sites of catalysts recovered after regeneration. However, change in geometry/morphology of metal on surface has been found. From the XRD results, palladium particle size (ca. 6 nm) was not changed after regeneration but a decrease in particle size of silver has been found since the Tamman temperature of silver is below regeneration temperature. Results from CO-adsorption indicate increasing of metal active sites of Pd-Ag catalyst after N₂O pretreatment was found only in Pd-Ag catalyst prepared by sequential-impregnation. Surface analysis by XPS has confirmed the existence of surface Pd-Ag alloy with Ag enrichment after reduction. Significant shift of the Ag 3d binding energy is revealed after N₂O pretreatment. Pretreatment with N₂O create a new site for ethylene adsorption and it is postulated to be the origin of enhancement in ethylene selectivity. Significant decrease in amount of ethylene adsorbed on regenerated catalyst surface has also observed. The results from these analytical techniques reveal that changes in the surface properties of Pd-Ag catalysts during regeneration made the catalysts not able to be activated by N₂O pretreatment.

Department.....Chemical Engineering... Student's signature.....*Songphol A.*.....
Field of Study...Chemical Engineering... Advisor's signature.....*Jan Pan*.....
Academic year.....2005.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his sincere gratitude and appreciation to his advisor, Assistant Professor Joongjai Panpranot, for her invaluable suggestions, encouragement during his study, useful discussions throughout this research and especially, giving him the opportunity to present his research at TISD conference at Khon kaen, Thailand. Without the constructive guidance and comments from Professor Piyasan Prasertdam, also as the chairman, this work would never have been achieved. He would also like to register his thanks to Dr. Akawat Sirisuk, Dr. Amornchai Arpornwichanop, and Dr. Nakarin Mongkolsiri, as the members of the thesis committee.

He is indebted for financial support to the Thailand Research Fund (TRF), Rayong Olefins Co., Ltd., TJTTP-JBIC, and the Graduate School of Chulalongkorn University are gratefully acknowledged.

Most of all, the author would like to express his highest gratitude to his parents who always pay attention to him all the times for suggestions and listen his complain. The most success of graduation is devoted to his parent.

The author would like to acknowledge with appreciation to Assistant Professor Varong Pavarajarn, Associate Professor Tharatorn Mongkolsri, Dr. Okorn Mekasuwandumrong, and Dr. Choowong Chaisuk for their kind suggestions on his research without hesitation.

Finally, the author wishes to thank the members of the Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University for friendship and their assistance. To the many others, not specifically named, who have provided him with support and encouragement, please be assured that he thinks of you.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Mechanism of Acetylene Hydrogenation.....	4
2.2 Effect of Pd Dispersion and Catalyst Support.....	7
2.3 Effect of Silver Promoter.....	7
2.4 Effect of Carbonaceous Deposit and Oligomer Formation...	8
2.5 Decoking.....	9
2.6 Comment on the Previous Works.....	10
III EXPERIMENTAL.....	12
3.1 Catalyst Preparation.....	12
3.2 Catalyst Evaluation.....	13
3.3 Catalyst Characterisation.....	17
IV RESULTS AND DISCUSSION.....	20
4.1 Commercial Catalysts Characterization.....	20
4.2 Evaluation of Catalyst Performance.....	24
4.3 Additional Catalyst Characterization.....	31
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	45
REFERENCES.....	47
APPENDICES.....	48
APPENDIX A CALCULATION OF CATALYST PREPARATION.....	57
APPENDIX B CALIBRATION CURVE.....	59

	PAGE
APPENDICES	
APPENDIX C CALCULATION OF C ₂ H ₂ CONVERSION AND C ₂ H ₄ GAIN.....	60
APPENDIX D CALCULATION OF METAL ACTIVE SITES	61
APPENDIX E CRYSTAL SIZE CALCULATION.....	62
APPENDIX F CATALYST EVALUATION AS FUNCTION OF TEMPERATURE.....	65
APPENDIX G LIST OF PUBLICATIONS.....	66
VITA.....	71

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Operating conditions of gas chromatographs.....	16
4.1	Coke concentration and active site of fresh and spent catalyst...	22
4.2	Active sites of spent catalysts after regenerated in various oxygen concentration.....	23
4.3	Active sites of catalysts with and without N ₂ O pretreatment.....	23
4.4	Surface areas of commercial catalyst, alumina supported Pd, Ag, and Pd-Ag catalysts.....	32
4.5	Peak position and crystallite size of alumina supported Pd, Ag and Pd-Ag catalysts from XRD.....	36
4.6	Active sites of alumina supported Pd, Ag and Pd-Ag catalysts with and without N ₂ O.....	37
4.7	XPS binding energies of Ag 3d and Pd 3d species of Pd-Ag/Al ₂ O ₃ simulated catalysts before and after regeneration.....	43

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Acetylene hydrogenation pathways.....	4
2.2	Proposed surface intermediates in hydrogenation of acetylene.....	5
2.3	Reaction paths for acetylene hydrogenation proceeding over surface intermediates.....	6
3.1	Flow diagram of the selective hydrogenation of acetylene.	15
4.1	XRD patterns of fresh and spent Pd-Ag/Al ₂ O ₃ commercial catalysts.....	21
4.2	Temperature programmed oxidation (TPO) of the catalysts	22
4.3	Dependence of the catalytic performance of commercial catalyst as a function of time on stream: (A) % acetylene conversion and (B) normalized ethylene gain Pretreatment temperature, 90°C; reaction temperature, 70°C; GHSV, 5400 h ⁻¹	28
4.4	Effect of amount of N ₂ O on catalyst performance as function of time on stream: (A) % acetylene conversion and (B) normalized ethylene gain. Pretreatment temperature, 90°C; reaction temperature, 70°C; GHSV, 5400 h ⁻¹	29
4.5	Effect of pretreatment temperature on catalyst performance as function of time on stream: (A) % acetylene conversion and (B) normalized ethylene gain. Amount of N ₂ O, 100 µl/g; reaction temperature, 70°C; GHSV, 5400 h ⁻¹	30
4.6	XRD profiles of the alumina support and alumina- supported Pd, Ag and Pd-Ag catalysts.....	33

FIGURE	PAGE
4.7 (A) and (B) are magnified details of the Pd (111) and Ag (111) , respectively.....	34
4.8 Temperature programmed study profile of alumina supported Pd-Ag catalysts.....	40
4.9 XPS survey spectra for supported Pd-Ag catalysts.....	42
4.10 XPS Pd 3d spectra (A) and Ag 3d spectra (B) for alumina -supported samples prepared from sequent-impregnation method: (a) was fresh Pd-Ag sample, (b) was reduced Pd-Ag sample, and (c) was N ₂ O treated sample.....	42
B.1 The calibration curve of hydrogen from TCD of GC-8A.....	59
B.2 The calibration curve of hydrogen from FID of GC-8A.....	59
E.1 The observation peak of α -alumina for calculating the crystallite size.....	63
E.2 The graph indicating that value of the line broadening attribute to the experimental equipment from the α -alumina standard.....	64
F.1 Dependence of the catalytic performance of fresh commercial catalyst as a function of temperature: (A) % acetylene conversion and (B) normalized ethylene gain, GHSV, 5400 h ⁻¹	65