

**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

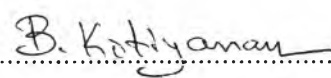
I 28374241


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

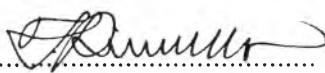
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.

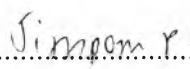

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


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


.....
(Prof. Johannes Schwank)


.....
(Asst. 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/Al₂O₃ 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 °C under 4.5 bar H₂. Moreover, Pd-Cu catalyst giving the best catalytic performance was used to study the effect of reaction temperature (27-43 °C) and H₂ pressure (3.5-5.5 bar). Atomic Absorption Spectroscopy, Temperature Program Reduction, H₂ 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 °C affected to the activity in vinylacetylene hydrogenation but had no influence on the 1,3-butadiene and 1-butene selectivity. H₂ pressure varied from 3.5 to 5.5 bar affected both activity and selectivity. The higher H₂ pressure led to increase activity and decrease 1,3-butadiene selectivity.

บทคัดย่อ

คทาวิรุช ชูชื่น : ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของไวนิลอะเซทิลีนในมิกซ์ซีส์ โดยใช้โลหะผสมแพลเลเดียม-ทองแดงที่อยู่บนอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกริยา (Selective Hydrogenation of Vinylacetylene in Mixed C4 Using Pd-Cu on Alumina Catalyst) อ. ที่ปริกษา : ผศ. ดร. บุญยรัชต์ กิตยานันท์ และ ศ. โจฮานเนส ชวังก์ 46 หน้า

ไวนิลอะเซทิลีนสามารถเปลี่ยนไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีมูลค่าสูงกว่าเช่น 1,3-บิวตะไดอินและ1-บิวทีนได้โดยใช้กระบวนการไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิด แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นกับกระบวนการนี้คือมีความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกริยาที่ต่ำ โดยหนทางหนึ่งที่น่าจะเป็นไปได้ในการปรับปรุงความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ในปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบอะเซทินิกคือการใช้ตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นโลหะผสม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาความว่องไวและความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวของไวนิลอะเซทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นโลหะผสมแพลเลเดียม-ทองแดงที่อยู่บนอะลูมินา โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของแพลเลเดียมต่อทองแดงที่ศึกษาจะประกอบไปด้วย 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นโลหะผสมแพลเลเดียม-ทองแดงที่ดีที่สุดจะถูกใช้ในการศึกษาผลของอุณหภูมิ (27-43 องศาเซลเซียส) และความดันของไฮโดรเจน (3.5-5.5 บาร์) ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปริมาณแพลเลเดียมเท่ากับ 0.3% โดยน้ำหนักเป็นปริมาณแพลเลเดียมที่ดีที่สุดซึ่งแสดงค่าความเลือกเฉพาะกับ1,3-บิวตะไดอินที่สูงที่สุด อีกทั้งยังพบอีกว่าการเติมทองแดงลงไปยังตัวเร่งปฏิกริยาที่มีโลหะแพลลาเดียมเท่ากับ 0.3% ช่วยปรับปรุงความว่องไวในปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลวของไวนิลอะเซทิลีน โดยที่ตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นโลหะผสมแพลลาเดียม-ทองแดงที่มีอัตราส่วนโดยโมลของแพลลาเดียมต่อทองแดงเป็น 1.5 เป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่มีสมบัติในการเร่งปฏิกริยาที่ดีที่สุด นอกจากนี้ในการศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันของไฮโดรเจนพบว่าอุณหภูมิส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาเท่านั้นไม่ได้มีผลต่อความเลือกเฉพาะกับ1,3-บิวตะไดอินและ1-บิวทีน ส่วนความดันของไฮโดรเจนนั้นส่งผลต่อทั้งความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาและความเลือกเฉพาะกับ1,3-บิวตะไดอินและ1-บิวทีน โดยที่ความดันของไฮโดรเจนที่สูงขึ้นส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาเพิ่มขึ้น แต่ขณะเดียวกันความเลือกเฉพาะกับ1,3-บิวตะไดอินจะลดลง

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	
2.1 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	
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 °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 °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 ₂ O 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 ₂ O ₃ catalyst	20
4.2 TPR profiles of 0.3% Pd/Al ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O ₃ at various Pd loadings at 35 °C and 4.5 bar H ₂	25
4.8 Catalytic activity of vinylacetylene hydrogenation using Pd-Cu/Al ₂ O 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-Cu/Al ₂ O 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-Cu/Al ₂ O 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-Cu/Al ₂ O 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-Cu/Al ₂ O 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-Cu/Al ₂ O 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-Cu/Al ₂ O 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-Cu/Al ₂ O 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 ₂ O ₃ with Pd/Cu ratio of 1.5 at 35 °C and 2.5, 3.5, 4.5 bar H ₂	31