

บทบาทของเลนทานาบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพลเลียมบนตัวรองรับ
ซิลิกาในปฏิกิริยาการสลายเอทานอล

นาย อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-063-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 19423445

ROLE OF LANTHANA ON SILICA
SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS IN ETHANOL DECOMPOSITION

Mr. Arthit Neramittagapong

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-346-063-2

อาทิพย์ เนมิตตกพงศ์ : บทบาทของแลนทานาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับ
ซิลิกาในปฏิกิริยาการสลายเอทานอล (ROLE OF LANTHANA ON SILICA
SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS IN ETHANOL DECOMPOSITION) อ. ที่
ปรึกษา : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร. นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์;
94 หน้า. ISBN 974-346-063-2

การศึกษาผลของแลนทานาต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SiO₂ ในปฏิกิริยาการสลายเอทานอล ถูก
ศึกษาที่อุณหภูมิระหว่าง 200 ถึง 500 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่
ใช้ในการทดสอบคือ 2%Pd/SiO₂, 2%Pd/0.5%La₂O₃/SiO₂ และ 2%Pd/3%La₂O₃/SiO₂

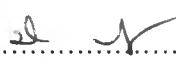
ผลของ XRD และผลการวัดดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า
แลนทานาจะทำให้การกระจายตัวของแพลเลเดียมที่ดีขึ้น เมื่อทดสอบการสลายตัวของเอทานอลพบ
ว่า ณ ช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแลนทานาอยู่จะมีค่าความว่องไว
และการเลือกเกิดที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีแลนทานาอันเป็นผลมาจากการกระจายตัวของ
แพลเลเดียมที่ดี ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแลนทานาจะมีค่าความว่องไวและการเลือกเกิดต่ำกว่า
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีแลนทานา ในช่วงที่ช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากการ
กระจายตัวที่ดีของแพลเลเดียมที่มีแลนทานาไม่เพียงแต่ช่วยเพิ่มสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ
ปฏิกิริยาการสลายเอทานอลแต่ยังช่วยปฏิกิริยาการดึงน้ำของเอทานอลเป็นเอทิลีนซึ่งเป็นปฏิกิริยา
ข้างเคียงที่ทำให้เกิดการสะสมของโค้ก

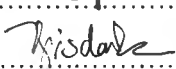
ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา...2543.....

ลายมือชื่อนิสิต..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 

#4170644921: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: ETHANOL DECOMPOSITION /Pd/SiO₂ CATALYST / LANTHANA

ARTHIT NERAMITTAGAPONG : ROLE OF LANTHANA ON SILICA SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS IN ETHANOL DECOMPOSITION. THESIS ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing. THESIS CO-ADVISOR: ASSIST. PROF. NURAK GRISDANURAK, Ph.D. 94 pp., ISBN 974-346-063-2

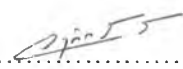
Roles of lanthana on silica supported palladium catalysts for ethanol decomposition over 2%Pd/SiO₂, 2%Pd/0.5%La₂O₃/SiO₂, and 2%Pd/3%La₂O₃/SiO₂ were investigated. The reactions were carried out between 200 and 500°C at an atmospheric pressure.

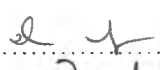
Results from powder XRD and CO adsorption show that palladium dispersion over lanthana-modified silica was higher than that of unmodified one. Besides, the lanthana-modified silica catalysts are more active and selective for the ethanol decomposition than those of the unmodified ones at the temperature of 200-300°C. On the other hand, lower activity and selectivity were observed on lanthana-modified catalysts in the temperature range 400-500°C. The results suggest that the good Pd dispersion promoted by lanthana not only enhances the catalytic performance for the ethanol decomposition but also increases the active sites responsible for an ethanol dehydration, a side reaction which induces carbonaceous deposits and, thus, reduces the performance of the catalysts.

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2543.....

ลายมือชื่อนิสิต..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, his thesis advisor, for his perceptive questions, continuous guidance, kind suggestions and encouragement during his study. He is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon and Assistant Prof. Dr. Tharathon Mongkhonsi for serving as the chairman and member of the thesis evaluating committee, respectively, whose comments have been especially helpful.

Thanks for financial support are to Department of Chemical Engineering, Graduate School, Chulalongkorn University and National Energy Policy Office.

The author would like to acknowledge with appreciation to Mr. Choowong Chisuk for his enormous number of suggestions and assistance.

Sincere thanks are made to all the best friends in Petrochemical Research Laboratory for their warm collaborations.

He would like to express his highest gratitude to his parents and everyone in his family for their unfailing understandings and affectionate encouragement, in spite of the pressures of the thesis.

Finally, he would like to dedicate to Assistant Prof. Dr. Nurak Grisdanurak. It is unlikely that this thesis would have been undertaken without his invaluable guidance and assistance.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTERS	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	3
2.1 Ethanol reaction on metal single crystal.....	3
2.1.1 Mechanism of ethanol decomposition on Pd (111).....	3
2.1.2 Mechanism of ethanol decomposition on Ni (111).....	4
2.2 Ethanol reaction on metal oxide supported.....	7
2.2.1 Ethanol reaction on alumina.....	7
2.2.2 Ethanol reaction on silica.....	9
2.3 Ethanol reaction on supported metal.....	11
2.3.1 Ethanol reaction on zinc oxide-supported palladium (Pd/ZnO).....	11
2.3.2 Ethanol reaction on alumina-supported palladium (Pd/Al ₂ O ₃).....	11
2.4 Lanthana-modified supported.....	12
2.4.1 Lanthana modified silica and ceria supported.....	12
2.4.2 Lanthana modified alumina supported	13
2.5 Catalyst deactivation by coking.....	14
2.5.1 Deactivation by coking of supported palladium catalysts	14
2.6 Comment on previous works.....	15
III THEORY.....	16
3.1 Thermodynamic calculation.....	17
IV EXPERIMENTAL.....	23

	Page
4.1 Preparation of catalyst.....	24
4.1.1 Materials.....	24
4.1.2 Apparatus: unit for calcination.....	24
4.1.3 Preparation of support.....	24
4.1.4 Impregnation of promoter and active species.....	25
4.1.4.1 Lanthana loading.....	25
4.1.4.2 Palladium loading.....	26
4.2 Experimental system.....	27
4.2.1 Chemicals and reagents.....	27
4.2.2 Instrument and apparatus.....	27
4.2.3 Catalytic reactor system.....	29
4.2.4 Experimental procedure.....	30
4.3 Characterization of catalysts.....	31
4.3.1 Temperature programmed oxidation (TPO).....	31
4.3.2 Chemical analysis.....	33
4.3.3 Differential thermal analysis (DTA).....	33
4.3.4 CO adsorption.....	34
4.3.5 Specific surface area measurement.....	36
4.3.6 X-ray diffraction (XRD) analysis.....	37
V RESULTS AND DISCUSSION.....	38
5.1 Catalyst characterization	38
5.1.1 Catalyst characterization of metal content and BET surface area.....	38
5.1.2 Catalyst characterization by x-ray diffraction.....	39
5.1.3 CO adsorption.....	44
5.1.4 Differential thermal analysis (DTA).....	45
5.2 Activity and selectivity of ethanol decomposition.....	46
5.2.1 Blank test of supports.....	46
5.2.2 Ethanol decomposition at 200°C.....	48

	Page
5.2.3 Ethanol decomposition at 300°C.....	49
5.2.4 Ethanol decomposition at 400°C.....	50
5.2.5 Ethanol decomposition at 500°C.....	51
5.3 Catalyst deactivation by coking.....	68
5.3.1 TPO obtained at condition 200°C.....	68
5.3.2 TPO obtained at condition 300°C.....	69
5.3.3 TPO obtained at condition 400°C.....	69
5.3.4 TPO obtained at condition 500°C.....	70
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	75
REFERENCES.....	77
APPENDICES	
APPENDIX A: VAPOR PRESSURE OF ETHANOL.....	79
APPENDIX B: CALCULATION OF CATALYST PREPARATION.....	80
APPENDIX C: CALCULATION OF CRYSTALLITE DIAMETER.....	82
APPENDIX D: CALCULATION OF METAL ACTIVE SITES.....	83
APPENDIX E: CALIBRATION CURVE.....	84
VITA.....	94

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The criteria for thermodynamic feasibility.....	17
4.1	Operating conditions of gas chromatograph (SHIMADZU 14B).....	29
4.2	Operating conditions of gas chromatograph (SHIMADZU 8 AIT).....	31
4.3	Operating conditions of gas chromatograph (GOW-MAC).....	34
4.4	Operating condition for BET surface area measurement.....	37
5.1	Catalyst characterization of metal content and BET surface area.....	38
5.2	Calculated average crystallite diameter.....	40
5.3	Number of active sites of fresh catalysts.....	44
5.4	Number of active sites of spent catalysts.....	44
A-1	The values of constant.....	79
A-2	The values of % ethanol.....	79

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	Mechanism of ethanol decomposition over Pd (111). 5
2.2	The sequence of ethanol bond breaking on Ni (111). 5
2.3	Mechanism of ethanol decomposition over Ni (111). 6
2.4	Mechanism of ethanol dehydration on active sites..... 6
2.5	Basic and acidic sites on alumina. 8
2.6	Ethanol reaction on alumina. 8
2.7	Basic and acidic sites on silica. 9
2.8	Alcohol adsorption on silica. 10
3.1	Enthalpy of reaction versus temperature for ethanol decomposition and dehydration reaction. 18
3.2	Gibbs free energy of reaction versus temperature for ethanol decomposition and dehydration reactions. 18
3.3	Gibbs free energy of reaction and log of the equilibrium constants for the ethanol dehydrogenation reaction. 19
3.4	Gibbs free energy of reaction and log of the equilibrium constants for the acetaldehyde decomposition reaction. 20
3.5	Gibbs free energy of reaction and log of the equilibrium constants for the reaction between ethanol and hydrogen. 21
3.6	Gibbs free energy of reaction and log of the equilibrium constants for the water-gas shift reaction. 21
3.7	Gibbs free energy of reaction and log of the equilibrium constants for the methane stream reforming reaction. 22
4.1	Flow diagram of ethanol decomposition system. 28
4.2	Flow diagram of temperature programmed oxidation system. ... 32
4.3	Flow diagram of CO adsorption system. 35
5.1	XRD spectra of (a) SiO ₂ , (b) 0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (c) 3%La ₂ O ₃ /SiO ₂ 41

FIGURE	PAGE
5.2 XRD spectra of pure lanthana.	42
5.3 XRD spectra of (a) 2%Pd/SiO ₂ , (b) 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (c) 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂	43
5.4 Differential thermogram of SiO ₂ , (0L) 2%Pd/SiO ₂ , (0.5L) 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (3L) 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂	45
5.5 Conversion of ethanol over SiO ₂ , 0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and 3%La ₂ O ₃ /SiO ₂ as a function of temperature.	47
5.6 Conversion and selectivity with time at 200°C (0L) 2%Pd/SiO ₂ , (0.5L) 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (3L) 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂	52
5.7 Conversion and selectivity with time at 300°C (0L) 2%Pd/SiO ₂ , (0.5L) 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (3L) 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂	53
5.8 Conversion and selectivity with time at 400°C (0L) 2%Pd/SiO ₂ , (0.5L) 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (3L) 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂	54
5.9 Conversion and selectivity with time at 500°C (0L) 2%Pd/SiO ₂ , (0.5L) 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (3L) 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂	55
5.10 Product distribution of 2%Pd/SiO ₂ at 200°C.	56
5.11 Product distribution of 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ at 200°C.	57
5.12 Product distribution of 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂ at 200°C.	58
5.13 Product distribution of 2%Pd/SiO ₂ at 300°C.	59
5.14 Product distribution of 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ at 300°C.	60
5.15 Product distribution of 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂ at 300°C.	61
5.16 Product distribution of 2%Pd/SiO ₂ at 400°C.	62
5.17 Product distribution of 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ at 400°C.	63
5.18 Product distribution of 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂ at 400°C.	64
5.19 Product distribution of 2%Pd/SiO ₂ at 500°C.	65
5.20 Product distribution of 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ at 500°C.	66
5.21 Product distribution of 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂ at 500°C.	67
5.22 TPO curve of 200°C (0L) 2%Pd/SiO ₂ , (0.5L) 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (3L) 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂	71

FIGURE	PAGE
5.23 TPO curve of 300°C (0L) 2%Pd/SiO ₂ , (0.5L) 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (3L) 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂	72
5.24 TPO curve of 400°C (0L) 2%Pd/SiO ₂ , (0.5L) 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (3L) 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂	73
5.25 TPO curve of 500°C (0L) 2%Pd/SiO ₂ , (0.5L) 2%Pd/0.5%La ₂ O ₃ /SiO ₂ , and (3L) 2%Pd/3%La ₂ O ₃ /SiO ₂	74
E-1 The calibration curve of methane.	85
E-2 The calibration curve of carbon monoxide.	86
E-3 The calibration curve of carbon dioxide.	87
E-4 The calibration curve of ethylene.	88
E-5 The calibration curve of ethane.	89
E-6 The calibration curve of ethanol.	90
E-7 The calibration curve of acetaldehyde.	91
E-8 The calibration curve of hydrogen	92
E-9 The calibration curve of carbon dioxide on GC 8 AIT.	93