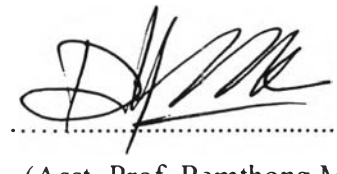
SELECTIVE HYDROGENATION OF 1-HEXYNE USING Pd-Ni AND Ni-Mn SUPPORTED ON ALUMINA CATALYSTS

Kamonlada Khunkaew

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
2015

Thesis Title:	Selective Hydrogenation of 1-Hexyne Using Pd-Ni and Ni-Mn Supported on Alumina Catalysts
By:	Kamonlada Khunkaew
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisor:	Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

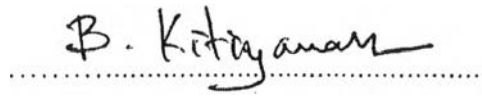
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Dean

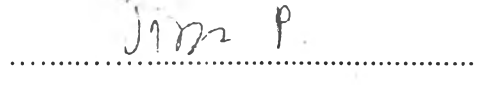
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:



(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)



(Dr. Jiraporn Pongsirisatorn)

ABSTRACT

5673009063: Petroleum Technology Program
Kamonlada Khunkaew : Selective Hydrogenation of 1-Hexyne Using Pd-Ni and Ni-Mn Supported on Alumina Catalysts
Thesis Advisor: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan 46 pp.
Keywords: Selective hydrogenation/ Ni-Pd/Al_2O_3/ Mn-Ni/Al_2O_3/ Vinyl acetylene/ 1-Hexyne.

Vinyl acetylene and 1-butyne are by-products in mixed C4 separation processes and they must be eliminated due to safety concern. However, C4 acetylene can be upgraded to higher value hydrocarbons such as 1,3-butadiene and 1-butene by using selective hydrogenation. For hydrogenation catalyst, Pd supported on alumina has been successfully utilized in hydrogenation process. Nevertheless, Pd is still relatively expensive, therefore other transitional metals e.g. Ni is suggested. In this study, 1-hexyne is selected to be a model acetylene compound. The scope of this work is to evaluate the activity and selectivity of 1-hexyne hydrogenation in mild conditions (40 °C, 1.5 bar) using Pd/Al_2O_3 and Ni/Al_2O_3 at different metal loading. Low loaded Ni on alumina exhibited the highest in 1-hexene selectivity improved in the order: 0.3%Ni > 0.3%Pd > 1%Ni ≈ 1.5%Ni ≈ 2%Ni ≈ 3%Ni. Interestingly, Pd-Ni and Ni-Mn bimetallic catalysts at various Pd/Ni and Ni/Mn molar ratios exhibited superior 1-hexene selectivity. PdNi2.0/Al_2O_3 and NiMn1.0/Al_2O_3 bimetallic catalysts provide 1-hexene selectivity 87% and 92% at completed conversion. The catalysts were also characterized by BET, TPR, and H_2-chemisorption.

บทคัดย่อ

กมลลฎา ขันแก้ว : ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของ 1-เฮกไซล์ โดยใช้โลหะแพลเลเดียมและนิกเกิลรวมถึงโลหะผสมแพลเลเดียม-นิกเกิล และ โลหะผสมนิกเกิล-แมงกานีสบนตัวรองรับอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Hydrogenation of 1-Hexyne Using Pd-Ni and Ni-Mn Supported on Alumina Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ 46 หน้า

ไวนิวอะเซทิลีนและ1-บิวไทน์เป็นองค์ประกอบหนึ่งในองค์ประกอบรวมซีสี่ไฮโดรคาร์บอน ซึ่งสารประกอบเหล่านี้จะถูกกำจัดโดยการเผาทิ้ง แต่อย่างไรก็ตามไวนิวอะเซทิลีนและ1-บิวไทน์สามารถเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมูลค่าสูงขึ้นได้ เช่น 1,3-บิวตาไดอีนและ 1-บิวทีนได้โดยใช้กระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเป็นที่รู้จักและถูกใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันอย่างแพร่หลาย แต่เนื่องจากราคาของแพลเลเดียมค่อนข้างสูง จึงมีการเลือกใช้โลหะทรานซิชันอื่นแทน เช่น นิกเกิล เป็นต้น และสำหรับงานวิจัยนี้จะใช้ 1-เฮกไซล์เป็นต้นแบบศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแทนไวนิลอะเซทิลีน จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้เน้นศึกษาความว่องไวของปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยาของ 1-เฮกซีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพลเลเดียมและนิกเกิลในปริมาณที่ต่างกันเจือบนตัวรองรับอะลูมินา ซึ่งการเจือนิกเกิลปริมาณน้อยให้ผลการเลือกเกิดปฏิกิริยาของ1-เฮกซีนสูงที่สุด และสิ่งที่น่าสนใจมากกว่านั้นคือการเจือโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาและการเจือโลหะแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา โดยให้ผลการเลือกเกิดปฏิกิริยาของ1-เฮกซีนเพิ่มมากยิ่งขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

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

I am grateful to Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, my thesis advisor, 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 for help, recommendation and suggestion.

I am grateful for the partial funding of the thesis work provided by The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

This research work partially supported by The Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC) and Thailand Research Fund (IRG5780012).

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.

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 and very kind suggestions.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**