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

Napat Kijtithanont

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
2014

I28370648

Thesis Title:	Selective Hydrogenation of 1-Hexyne Using Pd-Mn on Alumina Catalysts
By:	Napat Kijtithanont
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

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:

B. Kitiyanan

.....

(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Jira P.

.....

(Dr. Jiraporn Pongsirisatorn)

570086

ABSTRACT

5573015063: Petroleum Technology Program
Napat Kijtithanont: Selective Hydrogenation of 1-Hexyne Using Pd-Mn on Alumina Catalysts
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, 66 pp.
Keywords: Selective hydrogenation/ 1-Hexyne/ Pd-Mn

Mixed C4 hydrocarbon is one of the product streams from the naphtha cracking processes. This stream contains vinylacetylene, butadiene, isobutylene, butyne, butene, butane, etc. The selective catalytic hydrogenation process is an alternative for mixed C4 hydrocarbons upgrading. In this research, 1-hexyne was chosen as a model compound for unsaturated mixed C4 hydrocarbons. The activity and selectivity of hydrogenation were investigated by using low loaded Pd (0.3 wt %) and Mn doped Pd on alumina catalysts. The atomic ratios of Pd/Mn were varied at 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, and 5.0. The experimental conditions were 40 ^{o}C and H_2 partial pressure of 1.5 bar. Temperature program reduction (TPR), hydrogen chemisorption and surface area analysis were applied for catalyst characterization. It is interesting to find that the activity was significantly improved when Mn was doped on the Pd/Al_2O_3 catalysts (Pd/Mn $\leq$ 1). The selectivity of the Pd-Mn/Al_2O_3 catalysts also increased from the Pd/Al_2O_3 catalyst when Mn is added.

บทคัดย่อ

ณภัทร กิจติถานนท์ : ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นแบบเลือกเกิดของหนึ่งเฮกไซน์โดยใช้โลหะผสมแพลเลเดียม-แมงกานีสที่อยู่บนอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Hydrogenation of 1-Hexyne Using Pd-Mn on Alumina Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ 66 หน้า

สารประกอบอินทรีย์จำพวกมิกซ์ซีสี่เป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งที่ได้จากกระบวนการแตกสลายแนฟทาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งประกอบด้วย ไวนิวอะเซทิวลีน, บิวทาไดอีน, ไอโซบิวทีลีน, บิวทีน, บิวเทน และอื่น ๆ กระบวนการไฮโดรจิเนชั่นแบบเลือกเกิดเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับการเพิ่มมูลค่าของสารประกอบอินทรีย์จำพวกมิกซ์ซีสี่ เพื่อความสะดวกในการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นแบบเลือกเกิด งานวิจัยนี้ได้เลือกหนึ่งเฮกไซน์เป็นสารประกอบต้นแบบแทนที่ไวนิวอะเซทิวลีนและหนึ่งบิวทายน์ ในงานวิจัยจะมุ่งศึกษาถึงความว่องไวและความเลือกเฉพาะกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นของหนึ่งเฮกไซน์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะแพลเลเดียม (0.3 % โดยน้ำหนัก) และโลหะผสมแพลเลเดียม-แมงกานีสที่อยู่บนอะลูมินา ภายใต้สภาวะความดันไฮโดรเจน 1.5 บาร์ และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยอัตราส่วนโดยมวลของแพลเลเดียมต่อแมงกานีสที่ศึกษาจะประกอบไปด้วย 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 และ 5.0 วิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ทีพีอาร์, ไฮโดรเจน เคมีซอพชั่น ซึ่งจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลเลเดียม-แมงกานีสที่อัตราส่วนโดยโมลของแพลเลเดียมต่อแมงกานีสน้อยกว่า 1.0 มีค่าความว่องไวที่ดีกว่าโลหะแพลเลเดียม โดยที่อัตราส่วนโดยมวลของแพลเลเดียมต่อแมงกานีสกับ 1.0 มีความว่องไวสูงสุด และความเลือกเฉพาะของเฮกซีนเพิ่มขึ้นจากของโลหะแพลลาเดียม

ACKNOWLEDGEMENTS

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

I gratefully acknowledge Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, 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, Mr. Katawut Suriyaphaparkorn, Mr. Thani Jermwongratanachai, Mr. Sikarin Tamiyakul and Ms. Varinee Sirijantarat for help, recommendation and suggestion.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellecnce on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

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

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**