ADIPONITRILE HYDROGENATION OVER NICKEL SUPPORTED ON CERIA-ZIRCONIA AND CERIA-ZIRCONIA-MAGNESIA MIXED OXIDE CATALYSTS

Kantapong Mongkolhattee

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

Thesis Title:	Adiponitrile Hydrogenation over Nickel Supported on Ceria-Zirconia and Ceria-Zirconia-Magnesia Mixed Oxide Catalyst
By:	Kantapong Mongkolhattee
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon
	Assoc.Prof. Vissanu Meeyoo

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:

.....
(Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....
(Assoc.Prof. Vissanu Meeyoo)

.....
(Assoc.Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.....
(Asst.Prof. Sitthiphong Pengpanich)

ABSTRACT

5573011063: Petroleum Technology Program
Kantapong Mongkolhattee: Adiponitrile Hydrogenation over Nickel Supported on Ceria-Zirconia and Ceria-Zirconia-Magnesia Mixed Oxide Catalysts
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo 48 pp.
Keywords: Adiponitrile Hydrogenation/ Nickel Supported Catalyst/ Ceria-Zirconia

The gas phase hydrogenation of adiponitrile (ADN) to 1,6-hexamethylenediamine (HMDA) over nickel supported on ceria-zirconia and ceria-zirconia-magnesia mixed oxide catalysts was studied at atmospheric pressure. The catalysts, $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ and $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.15}Mg_{0.20}O_2$, were prepared via co-precipitation, followed by 15 %wt. Ni impregnation. The catalysts were characterized by several techniques, i.e., N_2-physisorption, H_2-TPR, XRD, and NH_3-TPD. The reaction was carried out using a continuous flow fixed-bed reactor by varying temperature, hydrogen-to-adiponitrile mol ratio (H_2/ADN), gas hourly space velocity (GHSV), and acidity of the supports. The main product produced via partial hydrogenation was observed to be 6-aminohexanenitrile. The catalyst with less support acidity can enhance the production of HMDA.

บทคัดย่อ

กันตพงศ์ มงคลหัตถี : ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะไดโพไนไตรล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับออกไซด์ผสมของซีเรียเซอร์โคเนียและของซีเรียเซอร์โคเนียแมกนีเซียม (Adiponitrile Hydrogenation over Nickel Supported on Ceria-Zirconia and Ceria-Zirconia-Magnesia Mixed Oxide Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : - รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ รศ.ดร. วิษณุ มีอยู่ 48 หน้า

การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดนจิเนชันของอะไดโพไนไตรล์ในสถานะก๊าซโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับออกไซด์ผสมของซีเรียเซอร์โคเนียและของซีเรีย เซอร์โคเนียแมกนีเซียมที่ความดันบรรยากาศ ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมถูกโดยวิธีการตกตะกอนร่วมของตัวรองรับตามด้วยการเติมนิกเกิลลงบนตัวรองรับโดยวิธีการทำให้ชุ่ม โดยปริมาณโลหะนิกเกิลคงที่ร้อยละ 15 ของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นได้ศึกษาคุณลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยวิธี XRF, BET surface area, H_2-TPR, XRD, และ NH_3-TPD รวมทั้งศึกษาถึงสภาวะต่างๆ ที่มีผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ทั้งอุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนต่ออะไดโพไนไตรล์ ความเร็วในการทำปฏิกิริยา และความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาคือ AHN ซึ่งเกิดจากการไฮโดรจิเนชันเพียงบางส่วนของอะไดโพไนไตรล์ และสภาวะทุกสภาวะมีผลต่อ ADN conversion โดย ADN conversion มีผลอย่างมากต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมแมกนีเซียม พบว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งสามารถยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดแอมโมเนีย จึงทำให้สามารถผลิต HMDA ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้มากขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

Above all, I would like to acknowledge my advisors, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo who gave me an opportunity, motivation, encouragement, knowledge, recommendations and comments and also acknowledge to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Asst. Prof. Sitthiphong Pengpanich for being the thesis committee.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand; and Centre for Advanced Materials and Environmental Research, Mahanakorn University of Technology.

Finally, I would like to thank my family and friend for their love, help and understanding.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**