

ไฮโดรจิเนชันแบบต่อเนื่องของเมทิลรีซิโนเลตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$



นายนิธิ เลียงจันทร์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-1263-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I20648583

Thesis Title           CONTINUOUS HYDROGENATION OF METHYL  
                                  RICINOLEATE USING Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST

By                         Mr. Niti Leangjan

Field of Study         Petrochemistry and Polymer Science


Thesis Advisor        Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.

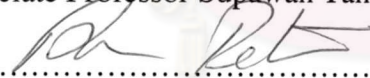
---

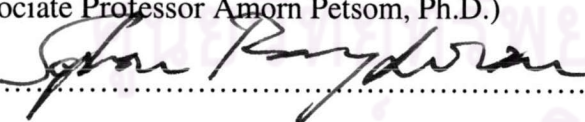
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

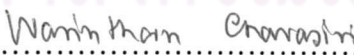
  
..... Dean of Faculty of Science  
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)


Thesis Committee

  
..... Chairman  
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

  
..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

  
..... Member  
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

  
..... Member  
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

  
..... Member  
(Assistant Professor Surachai Pornpakakul, Ph.D.)

นิติ เลียงจันทร์ : ไฮโดรจิเนชันแบบต่อเนื่องของเมทิลริซิโนเลตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  
Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CONTINUOUS HYDROGENATION OF METHYL RICINOLEATE USING  
Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร. อมร เพชรสม; 103 หน้า  
ISBN : 974-17-1263-4

ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบต่อเนื่องของเมทิลริซิโนเลตซึ่งเตรียมได้จากการนำ  
น้ำมันละหุ่งมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลริซิโนเลต  
ภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่สร้างขึ้นเอง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอลูมินาซึ่งได้แปรความ  
เข้มข้นของโลหะนิกเกิลต่อตัวรองรับอลูมินา 10%, 15% และ 20% โดยศึกษาถึงผลของความดัน  
ไฮโดรเจนและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ  
ที่สุดในการเกิดเมทิล12-ไฮดรอกซีสเตียเรทคือ โลหะนิกเกิล 15% ค่อน้ำหนักของตัวรองรับอลูมินา  
ภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 20 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว  
ผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายใต้ภาวะนี้มีค่าไอโอดีน 1.18 และมีจุดหลอมเหลวที่ 49 องศาเซลเซียส มีส่วน  
ประกอบของเมทิลสเตียเรท 7.96% และเมทิลไฮดรอกซีสเตียเรท 92.04% โดยเมทิลโอเลตและ  
เมทิลไลโนเลตเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันอย่างสมบูรณ์ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบต่อเนื่องที่เกิด  
ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15% นิกเกิล จะให้ปริมาณของเมทิล12-ไฮดรอกซี  
สเตียเรทสูงที่สุดเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นภายใต้ภาวะการทดลองที่ เหมาะ  
สม

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์... ลายมือชื่อนิติ..... 2545.....

หลักสูตร...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2545.....

# # 4272320023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: METHYL RICINOLEATE/ CASTOR OIL/ HYDROGENATION/  
CONTINUOUS HYDROGENATION/ NICKEL CATALYST

NITI LEANGJAN : THESIS TITLE. CONTINUOUS HYDROGENATION  
OF METHYL RICINOLEATE USING Ni/Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> CATALYST. THESIS  
ADVISOR : ASSOC. PROF. AMORN PETSOM, Ph.D., 103 pp.  
ISBN: 974-17-1263-4

The continuous hydrogenation of methyl ricinoleate, which prepared by transesterification of castor oil with methanol, using in-house continuous tubular reactor was investigated. The nickel on alumina support catalyst was used at different percents of nickel per support such as 10%, 15% and 20%. The operating conditions, including reaction temperature and hydrogen pressure were studied. It was found that the best efficient catalyst to produce methyl 12-hydroxystearate was 15% nickel on alumina. The suitable conditions were at reaction temperature 120 °C, hydrogen/nitrogen pressure 20 psig. The product obtained under this condition had iodine value 1.18 and melting point 49 °C, consisting of 7.69% methyl stearate and 92.04% methyl 12-hydroxystearate. Meanwhile, methyl oleate and methyl linoleate were completely hydrogenated. The continuous hydrogenation in a tubular reactor using 15% nickel catalyst provided the highest amount of methyl 12-hydroxystearate in the hydrogenated products compared with other catalysts under optimum conditions.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department... **Petrochemistry and Polymer Science**.....Student's signature.....*Niti Leangjan*

Field of study... **Petrochemistry and Polymer Science**... Advisor's signature.....*Amorn Petsom*

Academic year.....**2002**.....

## ACKNOWLEDGEMENTS

At first, I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D., for his assistance and suggestion of valuable points of the experiments, for his kindness, and encouragement throughout the course of this research. I am grateful to Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D. for guidance and valuable advice.

I am very grateful to the Chemistry Department, Chulalongkorn University and I would like to thank The Science and Technology Research Equipment Center, Chulalongkorn University for providing of experimental facilities.

I would like to thank the Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the experimental facilities.

Finally, I wish to thank the thesis committees for their comments and financial support from Graduate School, Chulalongkorn University. I am very appreciated to my family and my good friends for assistance and encouragement throughout the long year of work. Thank are also due to everyone who has contributed suggestion and given me the moral support in the writing up of this thesis work.

ศูนย์วิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENTS

	Page
ABSTRACT (In Thai).....	iv
ABSTRACT (In English).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
ABBREVIATIONS.....	xvi
<b>CHAPTER I : INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objectives of this research.....	2
1.2 Scope of this research.....	2
<b>CHAPTER II : THEORY AND LITERATURE REVIEW.....</b>	<b>3</b>
2.1 Fatty acids composition of castor oil.....	3
2.2 Characteristic of methyl ricinoleate.....	4
2.3 Chemical reaction of methyl ricinoleate.....	7
2.4 Hydrogenation.....	9
2.5 Catalyst and catalysis.....	11
2.5.1 Definition of catalyst.....	11
2.5.2 Classification of catalysts.....	12
2.5.3 Catalytic activity.....	13

## CONTENTS (Continued)

	Page
2.5.4 Heterogeneous catalysis.....	13
2.5.5 Preparation of heterogeneous catalysts.....	16
2.5.6 Supported catalysts.....	17
2.6 Reactors.....	19
2.7 Literature reviews.....	21
<b>CHAPTER III : EXPERIMENTAL.....</b>	<b>24</b>
3.1 Apparatus and instruments.....	24
3.2 Materials.....	25
3.3 Experimental Procedures.....	25
<b>CHAPTER IV : RESULTS AND DISSCUSION.....</b>	<b>33</b>
4.1 Properties of prepared catalysts.....	33
4.2 Hydrogenation process.....	34
4.3 Selection of the optimum operating condition.....	35
4.3.1 Effect of the reaction temperature.....	35
4.3.1.1 Effect of reaction temperature on hydrogenation process using 10% nickel catalyst.....	35
4.3.1.2 Effect of reaction temperature on hydrogenation process using 15% nickel catalyst.....	39
4.3.1.3 Effect of reaction temperature on hydrogenation process using 20% nickel catalyst.....	41

## CONTENTS (Continued)

	Page
4.3.2 Effect of hydrogen pressure.....	44
4.3.2.1 Effect of hydrogen pressure at 90 °C reaction temperature .....	44
4.3.2.2 Effect of hydrogen pressure at 200 °C reaction temperature .....	46
4.3.3 Effect of catalyst concentration.....	48
4.3.4 Reproducibility of used catalyst.....	50
4.3.5 Activity of regenerated catalyst.....	52
4.4 Analysis the properties of hydrogenated product.....	54
4.5 Determination of spectroscopic properties.....	55
4.5.1 <sup>13</sup> C-NMR spectrum.....	55
4.5.2 GC-MS technique.....	56
<b>CHAPTER V : CONCLUSION.....</b>	<b>57</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>59</b>
<b>APPENDICES.....</b>	<b>62</b>
APPENDIX A.....	63
APPENDIX B.....	67
APPENDIX C.....	70
APPENDIX D.....	76
APPENDIX E.....	96
<b>VITA.....</b>	<b>103</b>



## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Fatty acid compositions of castor oil.....	4
2.2 Characteristics of methyl ricinoleate.....	7
2.3 Chemical reactions of methyl ricinoleate.....	8
4.1 Analytical results of the prepared nickel catalysts.....	34
4.2 Compositions of methyl ester in original methyl ricinoleate, which obtained from transesterification of castor oil.....	34
4.3 Analytical results from the hydrogenation of methyl ricinoleate using 10% nickel catalyst at various temperatures and 20 psig hydrogen/nitrogen pressure.....	36
4.4 Analytical results from the hydrogenation of methyl ricinoleate using 15% nickel catalyst at various temperatures and 20 psig hydrogen/nitrogen pressure.....	39
4.5 Analytical results from the hydrogenation of methyl ricinoleate using 20% nickel catalyst at various temperatures and 20 psig hydrogen/nitrogen pressure.....	42
4.6 Analytical results from the hydrogenation of methyl ricinoleate using 15% nickel catalyst at 90 °C on various hydrogen/nitrogen pressures.....	44
4.7 Analytical results from the hydrogenation of methyl ricinoleate using 15% nickel catalyst at 200 °C on various hydrogen/nitrogen pressures.....	46
4.8 Analytical results from the hydrogenation of methyl ricinoleate using various catalyst concentrations, at 120 °C reaction temperature and under 20 psig hydrogen/nitrogen pressure.....	48

## LIST OF TABLES (Continued)

	Page
4.9 Analytical results from the hydrogenation of methyl ricinoleate by reproducibility test of 15% nickel catalyst, at various reaction temperatures under 20 psig hydrogen/nitrogen pressure .....	50
4.10 Analytical results from the hydrogenation of methyl ricinoleate using regenerated catalyst, at 120 °C reaction temperature and 20 psig hydrogen/nitrogen pressure .....	52
4.11 Comparative analysis results for the properties of methyl ricinoleate.....	54
4.12 The retention times of each methyl ester.....	56



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Structure of methyl ricinolete.....	5
2.2 Graphical representation of the activation energy factor in (a) uncatalyzed and (b) catalyzed gas-phase reaction catalyzed reaction.....	12
2.3 Individual steps of a heterogeneously.....	15
2.4 Acidic and basic sites on alumina.....	19
2.5 Reactors for continuous processing in the liquid phase.....	20
3.1 Schematic drawing of the reaction unit.....	29
4.1 The percentage of methyl ester content from hydrogenation of methyl ricinoleate using 10% nickel catalyst under 20 psig of hydrogen/nitrogen pressure at different of temperatures.....	37
4.2 The percentage of methyl ester content from hydrogenation of methyl ricinoleate using 15% nickel catalyst under 20 psig of hydrogen/nitrogen pressure at different of temperatures.....	40
4.3 The percentage of methyl ester content from hydrogenation of methyl ricinoleate using 20% nickel catalyst under 20 psig of hydrogen/nitrogen pressure at different of temperatures.....	43
4.4 The percentage of methyl ester content from hydrogenation of methyl ricinoleate using 15% nickel catalyst at 90 °C reaction temperature on various hydrogen/nitrogen pressures. ....	45

## LIST OF FIGURES (Continued)

	Page
4.5 The percentage of methyl ester content from hydrogenation of methyl ricinoleate using 15% nickel catalyst at 200 °C reaction temperature on various hydrogen/nitrogen pressures. ....	47
4.6 The percentage of methyl ester content which using different concentration of catalyst at 120 °C reaction temperature under 20 psig hydrogen/nitrogen pressure .....	49
4.7 The percentage of methyl 12-hydroxystearae from hydrogenation of methyl ricinoleate by reproducibility test of 15% nickel catalyst at various reaction temperature under 20 psig hydrogen/nitrogen pressure.....	51
4.8 The percentage of methyl 12-hydroxystearate from hydrogenation of methyl ricinoleate using regenerated 15% nickel catalyst at various reaction temperature under 20 psig hydrogen/nitrogen pressure .....	53
B1 A plot of X-ray fluorescence data of 10% prepared catalyst.....	67
B2 A plot of X-ray fluorescence data of 15% prepared catalyst.....	68
B3 A plot of X-ray fluorescence data of 20% prepared catalyst.....	69
C1 Mass spectrum of Methyl stearate.....	70
C2 Mass spectrum of Methyl oleate.....	71
C3 Mass spectrum of Methyl linoleate.....	72
C4 Mass spectrum of Methyl ricinoleate.....	73
C5 Mass spectrum of Methyl 12-ketostearate.....	74
C6 Mass spectrum of Methyl 12-hydroxystearate.....	75

## ABBREVIATIONS

°C	=	Degree Celcius
<sup>13</sup> C-NMR	=	Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
cm <sup>-1</sup>	=	Unit of Wave Number
cm <sup>3</sup>	=	Cubic centimeter
GC-MS	=	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
I.V.	=	Iodine Value
min	=	Minute(s)
ml	=	Milliliter(s)
ml/g	=	Milliliter(s) per gram
Ni	=	Nickel
O.D.	=	Outer diameter
psig	=	Pound per square inch gauge
rt	=	Retention time
% wt	=	Percent by weight
w/v	=	Weight per volume