ผลของแพลเลเดียมต่อความว่องไวและการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิล ในไฮโดรจีเนชันของน้ำมันละหุ่ง

นายสงวน ศรีวราหกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเทคโนโลยีปิโตรเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2532

ISBN 974-576-542-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

15586

I17109787

Effect of Palladium on Activity and Selectivity of Nickel Catalyst in Hydrogenation of Castor Oil

Mr. Sanguan Srivarahakul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Petrochemical Technology
Graduate School
Chulalongkorn University
1989

ISBN 974-576-542-2

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Effect of Palladium on Activity and Selectivity of Nickel Catalyst in Hydrogenation of Castor Oil
By	Sanguan Srivarahakul
Department	Petrochemical Technology
Thesis Advisor	Asso. Prof. Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.

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

.....Dean of Graduate School
(Prof. Thavorn Vajarabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman
(Asso. Prof. Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Asso. Prof. Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

.....Member
(Asso. Prof. Woraphat Arthayukti, Dr. Ing.)

.....Member
(Mr. Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

.....Member
(Mr. Phungphai Phanawadee, M. Eng.)

SANGUAN SRIVARAHAKUL : EFFECT OF PALLADIUM ON ACTIVITY AND SELECTIVITY OF NICKEL CATALYST IN HYDROGENATION OF CASTOR OIL. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF.PIYASAN PRASERTHDAM,Dr.Ing. 96 PP.

In this study, a Raney nickel catalyst was prepared at various conditions. The effects of the following parameters were studied; digestion time, digestion temperature, concentration of aqueous NaOH solution, and ratio of Ni-Al alloy to NaOH (anhydrous). It was found that the best Raney nickel catalyst was obtained when digested at 110 C for 2 hours using a 25% NaOH solution and a ratio of alloy to NaOH of 1 to 3. The catalyst was then used in the hydrogenation of castor oil in order to determine the optimum reaction conditions which were found to be 150 C, and 125 psig with a catalyst concentration as Ni/oil of 0.3%. The resulting castor wax had an iodine value of 5.80, a hydroxyl value of 160.80 and an acid value of 1.00. When the catalyst was incorporated with palladium compound and the percentage of Pd/Ni was varied to 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0%, the maximum activity was found for a percentage of Pd/Ni of 1.0%. The hydrogenated castor wax obtained, using this catalyst, had an iodine value of 3.29, a hydroxyl value of 160.83 and an acid value of 0.96. It was concluded that the activity of the Raney nickel was improved by the presence of up to 1.0% of palladium. The selectivity of the catalyst was changed to one used for dehydroxylation when palladium was incorporated in the amount of over 1.0%.

ภาควิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เทคโนโลยีปิโตรเคมี

ปีการศึกษา 2531 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สงวน ศรีวราหกุล : ผลของแพลเลเดียมต่อความว่องไวและการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลในไฮโดรจีเนชันของน้ำมันละหุ่ง (EFFECT OF PALLADIUM ON ACTIVITY AND SELECTIVITY OF NICKEL CATALYST IN HYDROGENATION OF CASTOR OIL) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 96 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเรนีย์นิเกิลที่ภาวะต่างๆ เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ดังนี้ ; ระยะเวลาการย่อยสลาย อุณหภูมิในการย่อยสลาย ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และอัตราส่วนระหว่างโลหะผสมนิเกิล-อะลูมินาต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ปราศจากน้ำ) จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเรนีย์นิเกิลที่ดีที่สุดได้จากการย่อยสลายที่อุณหภูมิ 110 ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 25 เปอร์เซนต์ และอัตราส่วนระหว่างโลหะผสมต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 1 ต่อ 3 หลังจากนั้น เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของน้ำมันละหุ่งเพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา ปรากฏว่า ปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 150 ซ ความดัน 125 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเกจ เมื่อใช้อัตราส่วนของนิเกิลต่อน้ำมันละหุ่งเท่ากับ 0.3 เปอร์เซนต์ ไขน้ำมันละหุ่งที่ได้มีค่าไอโอดีน 5.80 ค่าไฮดรอกซิล 160.80 และค่ากรด1.00 เมื่อเติมสารประกอบแพลเลเดียมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาและเปลี่ยนค่าเปอร์เซนต์ของแพลเลเดียมต่อนิเกิลเป็น 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 พบว่า ความว่องไวสูงสุดจะเกิดเมื่อเปอร์เซนต์ของแพลเลเดียมต่อนิเกิลที่ใช้เท่ากับ 1.0 ไขน้ำมันละหุ่งที่ได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้ มีค่าไอโอดีน 3.29 ค่าไฮดรอกซิล 160.83 และค่ากรด 0.96 สรุปได้ว่า ความว่องไวของเรนีย์นิเกิลดีขึ้น เมื่อมีแพลเลเดียมผสมอยู่ไม่เกิน 1.0 เปอร์เซนต์ สำหรับการเลือกเกิดนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนจากเลือกเกิดต่อปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเป็นเลือกเกิดต่อปฏิกิริยาดึงกลุ่มไฮดรอกซิล เมื่ออัตราส่วนของแพลเลเดียมต่อนิเกิลเกิน 1.0 เปอร์เซนต์

ภาควิชา ปิโตรเคมี ..... ลายมือชื่อนิสิต สงวน ศรีวราหกุล .....

สาขาวิชา เทคโนโลยีปิโตรเคมี .....

ปีการศึกษา 2531 ..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ปิยะสาร ประเสริฐธรรม .....

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his gratitude to Professor Tomoyuki Inui, Kyoto University, Dr. Churairat Duangduen, Bangkok Technical College, and Asso. Prof. Dr. Piyasan Praserthdam, his advisor, for their guidance, valuable help and supervision during this study. He is also grateful to Asso. Prof. Dr. Pattarapan Prasassarakich, Asso. Prof. Dr. Woraphat Arthayukti, Dr. Jirdsak Tscheikuna and Mr. Phungphai Phanawadee for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively.

His sincere thanks are also due to Thai Kawagen Co., Ltd. for furnishing the raw material; Miss Kullanat Sornkhow and her co-worker in the Research and Laboratory department at Thai Kawagen Co., Ltd. who assisted in analyzing the properties of hydrogenated castor wax; Mr. Sutin Prapaitrakool, Mr. Prawit Tanjongnawin, Mr. Sarayout Deeprasert, Miss Suwaree Supchokchai and other people at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, who offered encouragement and assistance during this study.

Finally, he would like to thank his parents for their patience, support and encouragement over the many years spent on this study, and he dedicates this thesis to them.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN ENGLISH) I

ABSTRACT (IN THAI) II

ACKNOWLEDGEMENT III

LIST OF TABLES VIII

LIST OF FIGURES IX

CHAPTER

I INTRODUCTION 1

II REVIEW OF THE LITERATURE 4

III THEORETICAL CONSIDERATIONS..... 10

3.1 Theory of Catalysis 11

3.1.1 Definition 11

3.1.2 Mechanism of Heterogeneous Catalysis 13

3.1.2.1 Step 1 and 5: Diffusion of Reactants and Products 14

3.1.2.2 Step 2: Chemisorption of the reacting substances 15

3.1.2.3 Step 3: Transformation of the Adsorbed Species . 18

3.1.2.4 Step 4: Desorption of Products 18

3.2 Theory of Catalyst Surface 19

3.3 Raney Nickel 22

3.3.1 Preparation of the Ni-Al alloy ... 22

CHAPTER PAGE

3.3.2 Conversion of the Powdered Alloy into a Catalyst 23
3.3.3 The Leaching Mechanism 25
3.4 Promoters 26
3.5 The Chemistry of Castor Oil 28
3.5.1 Fatty Acids Composition of Castor Oil 28
3.5.2 Characteristics of Castor Oil 30
3.6 Theory of the Hydrogenation of Castor oil 31
3.6.1 Nature of the Reactions 32
3.6.1.1 Hydrogenation 32
3.6.1.2 Dehydroxylation 33
3.6.1.3 Isomerization 33
3.6.1.4 Hydrolysis 34
3.6.1.5 Estolide Formation 34
3.6.2 Characteristics of the Hydrogenation Reaction 35
3.6.2.1 Mechanism of Bringing Reactants together 36
3.6.2.2 Operating Variables in the Hydrogenation 37
3.6.2.3 Heat of Reaction 40
IV EXPERIMENT 41
4.1 Preparation of Catalysts 41
4.1.1 Chemicals and Reagents 41
4.1.2 Instruments and Apparatus 41
4.1.3 Experimental Procedures 43
4.1.3.1 Preparation of the Raney Nickel Catalyst 43

CHAPTER PAGE

4.1.3.2 Preparation of Nickel Catalyst incorporated with Palladium Compound . 46
4.2 Determination of Catalyst Compositions .. 47
4.2.1 Chemicals and Reagents 47
4.2.2 Instruments and Apparatus 47
4.2.3 Procedure 47
4.3 Hydrogenation 48
4.3.1 Chemicals and Reagents 48
4.3.2 Instruments and Apparatus 48
4.3.3 Procedure 53
4.4 The Determination of the Properties of Hydrogenated Castor Oil 56
V RESULTS AND DISCUSSIONS 57
5.1 Effects of Parameters in the Preparation Procedure of Raney Nickel Catalyst 58
5.1.1 Effect of Digestion Time Period .. 58
5.1.2 Effect of Digestion Temperature .. 60
5.1.3 Effect of Concentration of NaOH Solution 60
5.1.4 Effect of the Ratio of Ni-Al Alloy to NaOH (anhydrous) 62
5.2 Optimum Hydrogenation Conditions of Raney Nickel Catalyst 65
5.2.1 Variation of the Amount of the Catalyst 65
5.2.2 Variation of Temperature of Hydrogenation Reaction 68
5.2.3 Variation of Pressure of Hydrogenation Reaction 68

CHAPTER PAGE

5.3 Effects of Palladium Incorporation into Raney Nickel Catalysts 70

VI CONCLUSION AND RECOMMENDATION 76

REFERENCES 78

APPENDIX

A JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD 83

B H_2 ADSORPTION AND BET MEASUREMENT 94

VITA 96

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Properties of Raney Alloy	24
3.2	Fatty Acids Composition of Castor Oil	29
3.3	Characteristics of Castor Oil	30
5.1	Properties of Castor Waxes obtained when using various Catalysts	74
B.1	H_2 Adsorption for Raney Nickel and Raney Nickel Incorporated with Palladium Compound	94
B.2	Total Surface Areas of Raney Nickel and Raney Nickel Incorporated with Palladium Compound	95

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Changes in the Potential Energy of an Exothermic Catalytic Reaction System	16
3.2	Schematic Representation of a Catalyst Surface	20
3.3	Interatomic Distance and Valence Angle for C=C Adsorbed on Nickel Surface	22
3.4	Structure of Ricinoleic Acid	29
4.1	Unit for Digestion, Oil Bath with Automatic Controller	42
4.2	Reactor	49
4.3	Reactor with Bomb Heater and High Speed Motor while in Operation	50
4.4	Automatic Temperature Controller	51
4.5	Cooling System	52
4.6	Flow Diagram of the Hydrogenation System	54
5.1	Effect of Digestion Time on Activity of Catalyst for the Hydrogenation	59
5.2	Effect of Digestion Temperature on Activity of Catalyst for the Hydrogenation	61
5.3	Effect of NaOH Concentration on Activity of Catalyst for the Hydrogenation	63
5.4	Effect of Alloy to NaOH Ratio on Activity of Catalyst for the Hydrogenation	64
5.5	Effect of Catalyst Amount for the Hydrogenation	66

Figure PAGE

5.6 Effect of Reaction Temperature on Activity of Catalyst for the Hydrogenation 69
5.7 Effect of Reaction Pressure on Activity of Catalyst for the Hydrogenation 71
5.8 Effect of Palladium on Activity of Catalyst for the Hydrogenation 73