แอกทิวิตีและความเลือกจำเพาะของนิกเกิลบนซิลิเกตธรรมชาติสำหรับไฮโดรจิเนชันน้ำมันถั่วเหลือง

นางสาวสนฤพร วงศ์หน่อน้อย



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

> ปีการศึกษา 2544 ISBN 947-03-0455-9 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACTIVITY AND SELECTIVITY OF NICKEL SUPPORTED ON NATURAL SILICATES FOR HYDROGENATION OF SOYBEAN OIL

Miss Sonruporn Wongnonoi

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2001
ISBN 947-03-0455-9

Thesis Title	ACTIVITY AND SELECTIVITY OF NICKEL SUPPORTED ON NATURAL SILICATES FOR HYDROGENATION OF SOYBEAN OIL			
Ву	Miss Sonruporn Wongnonoi			
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science			
Thesis Advisor	Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.			
	y Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial equirements for the Master's Degree			
•••••	Dean of Faculty of Science (Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)			
Thesis Committee (Profe	Chairman essor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.) A A T			
(Asso	ociate Professor Amorn Petsom, Ph.D.) Member			
(Asso	Warnham Chammin Member			
	Stant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.) Sinachai Pompskeskul			

สนฤพร วงศ์หน่อน้อย : แอกทิวิตีและความเลือกจำเพาะของนิกเกิลบนซิลิเกตธรรมชาติ สำหรับไฮโครจิเนชันน้ำมันถั่วเหลือง (ACTIVITY AND SELECTIVITY OF NICKEL SUPPORTED ON NATURAL SILICATES FOR HYDROGENATION OF SOYBEAN OIL) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. คร. อมร เพชร สม; 109 หน้า ISBN 974-03-0455-9

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาแอกทิวิตีและความเลือกจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิ ลิเกตธรรมชาติสำหรับไฮโครจิเนชันน้ำมันถั่วเหลืองโคยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% นิกเกิลบนตัวรอง รับบอลเคลย์ ไชน่าเคลย์ ไคอะตอมไมค์ และคีเซลกัว โคยทำการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิ ความคัน เวลา และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยา

จากการศึกษา ที่ภาวะอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ความคันไฮโครเจน 200 ปอนค์ต่อตาราง นิ้ว เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ความเร็วรอบของการกวน 600 รอบต่อนาที และใช้ปริมาณ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05% นิกเกิลต่อน้ำหนักของน้ำมันถั่วเหลือง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%นิเกิล บนตัวรองรับบอลเคลย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแอกติวิทิมากที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยา 10%นิเกิลบน ตัวรองรับไชน่าเคลย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเลือกจำเพาะมากที่สุด ซึ่งภาวะที่เหมาะสมในการ เกิดกรดโอถิอิก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%นิเกิลบนตัวรองรับบอลเคลย์ คือ ที่อุณหภูมิ 150 องศา เซลเซียส ความคันไฮโครเจน 150 ปอนค์ต่อตารางนิ้ว เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ความเร็ว รอบของการกวน 600 รอบต่อนาที และใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05% นิกเกิลต่อน้ำหนัก ของน้ำมันถั่วเหลือง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าไอโอคืน 108.60 และมีส่วนประกอบของกรคปามิติก 10.75%, กรคสเตียริก 16.11, กรคโอลิอิก 69.93% กรคลิโนลิอิก 2.84% และกรคลิโนเลนิก 0.38% ของน้ำหนักของน้ำมันทั้งหมด ปฏิกิริยาไฮโครจิเนชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%นิเกิลบนตัวรองรับ บอลเคลย์ จะให้ปริมาณกรคโอลิอิกมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา อื่น ภายใต้ภาวะการทคลองเคียวกัน ดังนั้นในภาวะนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย 10% นิเกิลบน ตัวรองรับบอลเคลย์จึงมีแอกติวิทิและความเลือกจำเพาะสูง ซึ่งความเลือกจำเพาะของปฏิกิริยา ยังขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการทำ ไฮโครจิเนชันน้ำมันถั่วเหลืองไม่ได้ขึ้นอยู่กับตัวรองรับเท่านั้น ปฏิกิริยาด้วย

สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์	ลายมือชื่อนิสิต	Logo	v li
หลักสูตร	ปิโตรเคมี และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์	ลายมือชื่ออาจารเ	ย์ที่ปรึกษาร	ONS MOS
ปีการศึกษา	2544			

##4272412023: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: SOYBEAN OIL/ HYDROGENATION/ BALL CLAY/CHINA CLAY/DIATOMITE

SONRUPORN WONGNONOI: ACTIVITY AND SELECTIVITY OF NICKEL SUPPORED ON NATURAL SILICATES FOR HYDROGENATION OF SOYBEAN OIL. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. AMORN PETSOM, Ph.D., 109 pp. ISBN 974-03-0455-9.

The activity and selectivity for hydrogenation of soybean oil using nickel on natural silicates have been studied. The catalysts were 10%Ni on ball clay, china clay, diatomite and kieselghur. The effects of temperature, hydrogen pressure, reaction time, and concentration of catalyst on the hydrogenation process were studied.

The hydrogenation reaction was carried out at 180 °C, 200 psig. hydrogen pressure, 3 hours reaction time, 600 rpm.agitation speed, and catalyst concentration of 0.05% Ni by weight of oil. It was found that the 10%Ni on ball clay catalyst provided the highest activity while the 10%Ni on china clay catalyst provided the highest selectivity. The suitable conditions in the production of oleic acid using 10% Ni on ball clay catalyst was the reaction temperature at 150 °C, 150 psig. hydrogen pressure, 2 hours reaction time, 600 rpm. agitation speed, with catalyst concentration of 0.05% Ni by weight of oil. The hydrogenated oil, which obtained from this condition, had 108.60 of iodine value and consisted of 10.75% palmitic acid, 16.11% stearic acid, 69.93% oleic acid, 2.84% linoleic acid, and 0.38% linolenic acid by weight of oil. The hydrogenation reaction using 10%Ni on ball clay provided the highest amount of oleic acid in the hydrogenated products compared to other catalysts under the same condition. Therefore, the 10%Ni on ball clay catalyst had the best activity and selectivity at this condition. The selective hydrogenation of soybean oil was not only dependent on solid support, but it was also dependent on the reaction condition.

Department. Petrochemistry and Polymer Science. Student's signature.	Cz-
Field of study. Petrochemistry.and Polymer. Science Advisor's signature.	
Academic year2001	



ACKNOWLEDGEMENT

At first, I would like to express my gratitude to my advisor, Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D., for his assistance and suggestion of valuable point of the experiment, for his kindness, and encouragement thoughout 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 Chemistry Department, Chulalongkorn University and Science and Technology Research Equipment Centre, Chulalongkorn University for the use of the equipments and excellent facilities. I am also grateful to Cernic International Co., Ltd. for the clays raw material. I would like to thank the Program of Petrochemistry and Polymer 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 good friends whose names are not mentioned here for their love, assistance and engorgement throughout the long year of work. Thanks are also due to everyone who has contributed suggestion and given me the moral support in the writing up of this thesis work.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (In Thai)	iv
ABSTRACT (In English)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES.	xi
LIST OF FIGURES	xv
ABBREVIATIONS	xviii
CHAPTER I : INTRODUCTION	1
1.1 The objectives of this study	2
1.2 The scopes of this study	2
CHAPTER II: THEORY AND LITERATURE REVIEWS	4
2.1 Soybean oil	4
2.1.1 Used of soybean oil	5
2.1.2 Composition and physical properties	5
2.1.3 Chemical reaction of soybean oil	8
2.2 Hydrogenation of oil	10
2.2.1 Mechanism and selectivity	10
2.2.2 Hydrogenation catalyst	12

	Page
2.3 Clay mineral	12
2.3.1 Introduction	12
2.3.2 The structure of clay minerals	13
2.3.3 Ion exchange of clay	14
2.3.4 Acidity of clays	15
2.3.5 Some clays in Thailand	16
2.4 Theory of catalyst	18
2.4.1 Definition of catalyst	18
2.4.2 Classification of catalysts	19
2.4.3 Heterogeneous catalysis	21
2.4.4 Preparation of Heterogeneous catalysts	23
2.5 Literature reviews.	25
CHAPTER III: EXPERIMENTAL SECTION	28
3.1 Materials	28
3.2 Apparatus and instruments	29
3.3 Procedure	34
CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION	41
4.1 Properties and composition of clays	41
4.2 Properties of prepared catalysts	43
4.3 Hydrogenation process	44

	Page
4.3.1 Activity and selectivity of catalyst	45
4.3.2 Selection of the optimum operating condition	52
4.3.2.1 Effect of the reaction temperature	52
4.3.2.1.1 Effect of reaction temperature on hydrogenation	
process using NiB catalyst	53
4.3.2.1.2 Effect of reaction temperature on hydrogenation	
process using NiC catalyst	56
4.3.2.2 Effect of the hydrogen pressure	58
4.3.2.2.1 Effect of hydrogen pressure on hydrogenation	
process using NiB catalyst	58
4.3.2.2.2 Effect of hydrogen pressure on hydrogenation	
process using NiC catalyst	61
4.3.2.3 Effect of the reaction time	
4.3.2.3.1 Effect of reaction time on hydrogenation	62
process using NiB catalyst	
4.3.2.3.2 Effect of reaction time on hydrogenating	
process using NiC catalyst	66
4.3.2.4 Effect of the concentration of catalyst	69
4.3.2.4.1 Effect of the concentration of catalyst on	
hydrogenation process using NiB catalyst	69
4.3.2.4.2 Effect of the concentration of catalyst on	
hydrogenating process using NiC catalyst	71

	Page
4.3.5 Effect of the catalyst types	74
4.4 Determination spectroscopic properties	78
4.6.1 Infrared spectra	78
4.6.2 ¹³ C-NMR spectra	79
4.6.3 GC-MS technique	80
CHAPTER V : CONCLUSION	82
REFERENCES	84
APPENDICES	89
Appendix A	90
Appendix B	95
Appendix C	99
VITA	109

LIST OF TABLES

Tab	le	Page
2.1	The ranges of physical properties of soybean oil	6
2.2	Fatty acid composition of soybean oil	7
2.3	Chemical reactions of soybean oil	9
2.4	Comparison of homogeneous and heterogeneous catalysts	20
4.1	Properties of clays	42
4.2	Composition of clays	42
4.3	Analytical results of the prepared catalysts	43
4.4	Fatty acid composition and iodine value of the original soybean oil	42
4.5	Analytical results of hydrogenated soybean oil from using NiB catalyst	
	: 180°C reaction temperature, 200 psig. hydrogen pressure, various	
	reaction time, 600 rpm agitation speed, and catalyst concentration of	
	0.05% by weight of oil	45
4.6	Analytical results of hydrogenated soybean oil from using NiD catalyst	
	: 180°C reaction temperature, 200 psig. hydrogen pressure, various	
	reaction time, 600 rpm. Agitation speed, and catalyst concentration of	
	0.05% by weight of oil	46

Tab	Table F	
4.7	Analytical results of hydrogenated soybean oil from using NiC catalyst	
	: 180°C reaction temperature, 200 psig. hydrogen pressure, various	
	reaction time, 600 rpm. Agitation speed, and catalyst concentration of	
	0.05% by weight of oil	46
4.8	Analytical results of hydrogenated soybean oil from using NiK catalyst	
	: 180°C reaction temperature, 200 psig. hydrogen pressure, various	
	reaction time, 600 rpm. Agitation speed, and catalyst concentration of	
	0.05% by weight of oil	47
4.9	Analytical results of hydrogenated soybean oil with NB catalyst at	
	various reaction temperatures: 200 psig. hydrogen pressure, 90 min.	
	reaction time, 600 rpm. Agitation speed, and catalyst concentration of	
	0.05% by weight of oil	53
4.10	Analytical results of hydrogenated soybean oil with NiC catalyst at	
	various reaction temperatures: 200 psig. hydrogen pressure, 90 min.	
	reaction time, 600 rpm. agitation speed, and catalyst concentration of	
	0.05% by weight of oil	55
4.11	Analytical results of hydrogenated soybean oil with NiB catalyst at	
	various hydrogen pressure: 150°C reaction temperature, 90 min.	
	reaction time, 600 rpm. agitation speed, and catalyst concentration of	
	0.05% by weight of oil	59

Table	
4.12 Analytical results of hydrogenated soybean oil with NiC catalyst	at
various hydrogen pressure: 150°C reaction temperature, 60 min.	
reaction time, agitation speed of 500 rpm., and catalyst concentration	n
of 0.05% by weight of oil	. 61
4.13 Analytical results of hydrogenated soybean oil with NiB catalyst	at
various reaction time: 150°C reaction temperature, 150 psig.	
hydrogen pressure, agitation speed of 500 rpm., and catalyst	
concentration of 0.05 % by weight of oil	64
4.14 Analytical results of hydrogenated soybean oil with NiC catalyst	at
various reaction time: 150°C reaction temperature, 150 psig.	
hydrogen pressure, 600 rpm. agitation speed, and catalyst	
concentration of 10% by weight of oil	. 66
4.15 Analytical results of hydrogenated soybean oil with NiB catalyst	at
various concentration of catalyst: 150°C reaction temperature,	
150 psig. hydrogen pressure, 90 min. reaction time, and 600 rpm	l .
agitation speed	. 70
4.16 Analytical results of hydrogenated soybean oil with NiC catalyst a	at
various concentration of catalyst: 150°C reaction temperature,	
150 psig. hydrogen pressure, 90 min. reaction time, and 600 rpm	
agitation speed	72

Table	Page
4.17Analytical results of hydrogenated soybean oil from using various	
catalyst types: 150°C reaction temperature, 150 psig. hydrogen	
pressure, 120 min. reaction time, 500 rpm. agitation speed, and	
catalyst concentration of 10% by weight of oil	74
4.18 Comparison of the optimized condition to produce oleic acid between	
this research with Rodigo's work and Pruckchartsiri' work	77
4.19 The characteristic IR absorption of original soybean oil	78
4.20 The characteristic IR absorption of original soybean oil fatty acid	
methylester	79
4.21 The retention time of each fatty acid methyl ester	81

LIST OF FIGURES

Fig	ures	Page
2.1	Silica sub-unit of the tetrahedral sheet	13
2.2	The arrangement of atoms in a dioctahedral layer	14
2.3	Graphical representation of the activation energy factor in (a) uncatalyze	
	(b) catalyzed reaction	19
2.4	Individual steps of a heterogeneously catalyzed gas-phase reaction	23
3.1	High pressure reactor	30
3.2	Reactor fitting.	31
4.1	Relationship of fatty acid concentration(mass%) and reaction time of	
	NiB, NiD, NiD and NiK catalysts: 180°C reaction temperature,	
	200 psig. hydrogen pressure, 600 rpm. agitation speed, and catalyst	
	of concentration at 0.05% weight of oil	48
4.2	Relationship of reaction conversion and reaction time of catalyst types	49
4.3	Relationship of iodine value and reaction time of catalyst types	49
4.4	Relationship of %selectivity and reaction time of catalyst types	51
4.5	Relationship of fatty acid concentration (mass%) and reaction	
	temperature (NiB catalyst)	54
4.6	Relationship of fatty acid concentration (mass%) and reaction	
	temperature (NiB catalyst)	56
4.7	Relationship of %conversion and %selectivity of reaction with reaction	
	temperature (NiB and NiC catalyst): 200 psig. hydrogen pressure, 90	
	min. reaction time, 600 rpm. agitation speed, and catalyst concentration	
	of 0.05 weight of oil	57

Figure	Page
4.8 Relationship of fatty acid concentration (mass%) and hydrogen	
pressure (NiB catalyst)	60
4.9 Relationship of fatty acid concentration (mass%) and hydrogen	
pressure (NiC catalyst)	62
4.10 Relationship of %conversion and %selectivity of reaction with	
hydrogen pressure (NiB and NiC catalyst): 150°C reaction	
temperature, 90 min. reaction time, 600 rpm. agitation speed, and	
catalyst concentration of 0.05% by weight of oil	63
4.11 Relationship of fatty acid concentration (mass%) and reaction time	
(NiB Catalyst)	65
4.12 Relationship of fatty acid concentration (mass%) and reaction time	
(NiC Catalyst)	67
4.13 Relationship of %conversion and %selectivity of reaction with	
reaction time (NiB and NiC catalyst): 150°C reaction temperature,	
150 psig. hydrogen pressure, 600 rpm. agitation speed, and catalyst	
concentration of 0.05% by weight of oil	68
4.14Relationship of fatty acid concentration (mass%) and catalyst	
concentration of 0.05% by weight of oil (NiB catalyst)	71
4.15Relationship of fatty acid concentration (mass%) and catalyst	
concentration of 0.05% by weight of oil (NiB catalyst)	73

Figure		Page
4.16 Relationship of %conversion and %selectivity of reaction with		
	concentration of catalysty (NiB and NiC catalyst): 150°C reaction	
	temperature, 150 psig. hydrogen pressure, agitation speed at 600 rpm.	73
4.17 Relationship of fatty acid concentration (mass%) and catalyst types		
	at the optimum condition	76
В1	Scanning electron micrograph of ball clay	95
B2	Scanning electron micrograph of diatomite	95
В3	Scanning electron micrograph of china clay	96
B4	Scanning electron micrograph of kieselghur	96
C1	The infrared spectrum of original soybean oil	97
C2	The infrared spectrum of soybean oil fatty acid methyl ester	98
C3	¹³ C-NMR Spectrum of original soybean oil	99
C4	¹³ C-NMR Spectrum of soybean oil fatty acid methyl ester	100
C5	The GC-MS chromatogram of original soybean oil	101
C6	The MS spectrum of methyl palmitate	102
C7	The MS spectrum of methyl sterate	103
C8	The MS spectrum of methyl oleate	104
C9	The MS spectrum of methyl linoleate	105
C10	The MS spectrum of methyl linolenate	106
C11	The GC chromatogram of original soybean oil	107
C12	The GC chromatogram of hydrogenated soybean oil (150 °C,	
	150psig., 180 min., 600 rpm., 0.05% Ni by weight of oil	108

ABBREVIATIONS

°C : Degree Celcius

¹³C-NMR : Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance

cm⁻¹ : Unit of wave number

cm³ : Cubic centimeter

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectrophotometer

GC-MS : Gas Chromatography – Mass Spectrometer

I.V. : Iodine Value

Meq : Milimolequivalent

MHz : Megahertz

min. : Minute

ml. : Millilitre

ml/g : Millilitres per gram

Ni : Nickel

psi. : Pound per square inch

rpm. : Rounds per minute

rt. : Retention time

%wt : Percent by weight

w/v : Weight by volume