

การไฮโดรจีเนตของเมทิลริซิโนลีนเอต



นายสุรพล ดาวพิเศษ

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
พ.ศ. 2530

ISBN 974-567-322-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

015689

110297649

Hydrogenation of Methyl ricinoleate

Mr. Surapol Daopiset

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate school

Chulalongkorn University

1987

ISBN 974-567-322-6



Thesis Title: Hydrogenation of Methyl Ricinoleate  
By: Mr. Surapol Daopiset  
Department: Chemical Engineering  
Thesis Advisor: Associate Professor Piyasarn Prasertthdam, Dr. Ing.  
Thesis Coadvisor: Miss Boonsri Vangmaneerat, M. Eng.

---

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

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

Thesis Committee

*Chairit Satayaprasert*  
.....Chairman  
(Assistant Professor Chairit Satayaprasert, Dr. Ing.)

*Piyasarn Prasertthdam*  
.....Thesis Advisor  
(Associate Professor Piyasarn Prasertthdam, Dr. Ing.)

*Ura Pancharoen*  
.....Member  
(Assistant Professor Ura Pancharoen, Ph.D.)

*Boonsri Vangmaneerat*  
.....Member  
(Miss Boonsri Vangmaneerat, M. Eng.)

Thesis Title: Hydrogenation of Methyl Ricinoleate  
Name: Mr. Surapol Daopiset  
Thesis Advisor: Associate Professor Piyasarn Prasertthdam, Dr. Ing.  
Thesis Coadvisor: Miss Boonsri Vangmaneerat, M. Eng.  
Department: Chemical Engineering  
Academic Year: 1986



#### ABSTRACT

The hydrogenation of methyl ricinoleate was studied under varying reaction condition using nickel catalyst Ni 3742D, which is the best commercial catalyst. The suitable operating condition, for hydrogen gas feeding at the desired temperature of system, was found to be ; temperature 150 °C, hydrogen pressure 150 psig, agitation speed 800 rpm, hydrogenation time 2 hours and concentration of catalyst 0.07% Ni/oil. The resulting methyl ester wax had an iodine value of 2.72, a hydroxyl value of 163.12, an acid value of 1.47, and melting point 48.5 °C. From studying the effect of hydrogen gas feeding at initial heating up the system, the better quality product was obtained. In addition, from studying the effect of storage time of methyl ricinoleate after the four months of finding suitable operating condition, the lower quality product was obtained. This quality could be improved by using the initial hydrogen feeding method.

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ชื่อนิสิต

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ภาควิชา

ปีการศึกษา

การไฮโดรจีเนตของเมทิลริซิโนลิเอต

นายสุรพล ดาวนิเศษ

รองศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

นางสาวบุญศรี วังมณีรัตน์

วิศวกรรมเคมี

2529

บทคัดย่อ



การศึกษาการไฮโดรจีเนตของเมทิลริซิโนลิเอตภายใต้ภาวะต่าง ๆ กัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล Ni 3742 D ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบว่ามีประสิทธิภาพที่สุด และพบว่าภาวะที่เหมาะสม ซึ่งทำการทดลองโดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ขณะที่อุณหภูมิที่ทำการทดลองคงที่คือ อุณหภูมิ 150 °C ความดันไฮโดรเจน 150 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเร็วรอบของการกวน 800 รอบต่อนาที ระยะเวลาของปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.07 % นิกเกิลต่อน้ำหนักเมทิลริซิโนลิเอต ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณสมบัติ ดังนี้ ค่าไอโอดีน 2.72 ค่าไฮดรอกซิล 163.12 ค่าความเป็นกรด 1.47 และจุดหลอมเหลว 48.5 °C. จากการศึกษาผลของการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ขณะเริ่มให้ความร้อนแก่ระบบ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากภาวะการทดลองเดียวกับข้างต้น และจากการศึกษาผลของเวลาในการเก็บเมทิลริซิโนลิเอตหลังจากการหาภาวะที่เหมาะสมแล้ว 4 เดือน ปรากฏว่าผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการไฮโดรจีเนตมีคุณภาพต่ำลง และจะปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวนี้ให้ดีขึ้นเมื่อทำการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปภายในเครื่องปฏิกรณ์ขณะเริ่มให้ความร้อนแก่ระบบ



## ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express gratitude to Associate Professor Dr. Piyasarn Praserttham, his advisor and Miss Boonsri Vangmaneerat, his coadvisor for their valuable guidance and supervision during this study. He is also grateful to Assistant Professor Dr. Chairit Satayaprasert and Assistant Professor Dr. Ura Pancharoen for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively.

His sincere thanks are also due to Thai Kawaken Co., Ltd. for giving raw material ; Miss Rungnapa Sinthujariwat, Miss Kullanat Sornkhow and Mr. Chaley Pramanachot from Thai Kawaken Co., Ltd. who assisted in analyzing the properties of methyl ester wax ; and other people at Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, who encourage and assisted in all cases.

Finally, He would like to thank his parent for her patience, support and encouragement over many years of his studying and he dedicates this thesis to her.



## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH) .....	I
ABSTRACT (IN THAI) .....	II
ACKNOWLEDGEMENT .....	III
LIST OF TABLES .....	VII
LIST OF FIGURES .....	VIII
CHAPTER	
I INTRODUCTION .....	1
II CHEMISTRY OF METHYL RICINOLEATE .....	3
2.1 Fatty Acids Composition of Castor oil ....	3
2.2 Characteristic of Methyl Ricinoleate .....	4
2.3 Chemical Reaction of Methyl Ricinoleate ..	9
III THEORY .....	12
3.1 Introduction .....	12
3.2 Chemistry of Hydrogenation .....	13
3.2.1 The Hydrogenation Reaction .....	13
3.2.2 The Heterogeneous Catalyst .....	17
3.2.3 Catalysis in Relation to Activation Energy .....	18
3.2.4 Theory of Catalyst Structure .....	21
3.2.5 Theory of Carbon-Carbon Double Bond	25
3.2.5.1 Carbon-Carbon Double Bond	25
3.2.5.2 Addition to Carbon-Carbon Double Bond .....	27
3.2.6 The Hydrogenation Mechanism .....	27
3.2.6.1 Mass transfer Step in Hydrogenation .....	27
3.2.6.2 Mechanism of Hydrogenation and Isomerization .....	30
3.3 Theory of the Hydrogenation of Methyl Ricinoleate .....	35

	3.3.1 Nature of the Reaction .....	35
	3.4 Operating Variables .....	38
IV	REVIEW OF LITERATURE .....	43
V	EXPERIMENT .....	51
	5.1 Catalyst and Materials .....	51
	5.2 Apparatus .....	51
	5.3 Procedure .....	60
	5.3.1 Hydrogenation .....	60
	5.3.1.1 Screening Commercial Catalysts .....	62
	5.3.1.2 Selecting an Suitable Operating Condition .....	63
	5.3.1.3 Studying the Effect of the Initial Hydrogen Feeding on Hydrogenation .....	63
	5.3.1.4 Studying the Effect of the Storage time on Hydrogenation .....	63
	5.3.2 Analysis of the Hydrogenation Methyl Ricinoleate .....	65
	5.3.2.1 Determination of Acid Value	65
	5.3.2.2 Determination of Iodine Value .....	66
	5.3.2.3 Determination of Hydroxyl Value .....	67
	5.3.2.4 Measuring of Melting Point	68
VI	RESULT AND DISCUSSION .....	69
	6.1 Screening Commercial Catalysts .....	69
	6.2 Determination of an Suitable Operating Condition .....	69
	6.2.1 Effect of Reaction Temperature ....	72
	6.2.2 Effect of Hydrogen Pressure .....	76
	6.2.3 Effect of Reaction Time .....	90



6.2.4	Effect of Agitation Speed .....	80
6.2.5	Effect of Concentration of Catalyst	86
6.3	Effect of the Initial Hydrogen Feeding ...	90
6.4	Effect of the Storage Time .....	91
VII	CONCLUSION AND RECOMMENDATION .....	96
REFERENCES	.....	99
APPENDIX		
A	JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD	
JIS K 0070	- 1966 .....	105
B	JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD	
JIS K 0064	- 1966 .....	116
C	HYDROGEN CONSUMPTION DATA .....	123
VISTA	.....	155

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Fatty acids composition of castor oil .....	4
2.2	Characteristic of methyl ricinoleate .....	9
3.1	Heats of hydrogenation of methyl ester .....	14
5.1	The commercial hydrogenation catalysts .....	52
5.2	The various operating condition for this experiment .....	64
6.1	The comparative result of hydrogenation of methyl ricinoleate with the various commercial catalysts .....	70
6.2	Effect of reaction temperature on hydrogenation of methyl ricinoleate .....	73
6.3	Effect of hydrogen pressure on hydrogenation of methyl ricinoleate .....	77
6.4	Effect of reaction time on hydrogenation of methyl ricinoleate .....	81
6.5	Effect of agitation speed on hydrogenation of methyl ricinoleate .....	83
6.6	Effect of concentration of catalyst on hydrogenation of methyl ricinoleate .....	87
6.7	Effect of the initial hydrogen feeding on hydrogenation of methyl ricinoleate .....	92
6.8	Effect of storage time on hydrogenation of methyl ricinoleate .....	93
6.9	Properties of commercial methyl 12-hydroxy stearate wax and some resulting methyl ester waxes .....	95

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Structure of ricinoleic acid .....	5
2.2	Chemical reaction of castor oil .....	11
3.1	Potential energy changes during progress of reaction effect of catalyst .....	19
3.2	Schematic representation of a catalyst surface .....	22
3.3	Schematic representation of effect of reduction on nickel catalyst .....	23
3.4	Interatomic distance and valence angle for C=C adsorbed on nickel surface .....	24
3.5	Concentration of hydrogen at different stages in the mass transport of gas bubble to catalyst surface .....	29
3.6	Formation and reaction of the alkyl intermediate on a metal surface .....	32
3.7	Bond shift resulting from reaction of the alkyl intermediate .....	32
5.1	High pressure stirrer reactor Parr 4521 .....	54
5.2	Adjustable speed motor controller Parr 64EEN .	55
5.3	Automatic temperature controller and Indicator	56
5.4	Cooling system .....	57
5.5	Flow diagram of the hydrogenation system .....	58
5.6	Magnetic stirrer-heater for determination of melting point .....	59
6.1	Hydrogen consumption curves of various commercial nickel catalyst .....	71
6.2	Hydrogen consumption curves at various reaction temperatures of Ni 3742D catalyst ...	74
6.3	Effect of reaction temperature of Ni 3742D catalyst .....	75

6.4	Hydrogen consumption curves at various hydrogen pressures of Ni 3742D catalyst .....	78
6.5	Effect of hydrogen pressure of Ni 3742D catalyst .....	79
6.6	Effect of reaction time of Ni 3742D catalyst .	82
6.7	Hydrogen consumption curves at various agitation speeds of Ni 3742D catalyst .....	84
6.8	Effect of agitation speed of Ni 3742D catalyst	85
6.9	Hydrogen consumption curves at various concentrations of Ni 3742D catalyst .....	88
6.10	Effect of concentration of Ni 3742D catalyst ..	89
6.11	Comparing the hydrogenated products obtained by the different time of hydrogen feeding ....	94
6.12	Comparing the hydrogenated products obtained by the different storage time .....	94