การไฮโดรจิเนตน้ำมันเมล็ดยางพารา



นางสาววราภรณ์ ธนะกุลรังสรรค์

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2530

> ISBN 974-567-936-4 ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Hydrogenation of Rubber Seed Oil



Miss Waraporn Tanakulrungsank

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 974-567-936-4

Thesis Title

Hydrogenation of Rubber Seed Oil

Ву

Miss Waraporn Tanakulrungsank

Department

Chemical Engineering

Thesis Advisor

Mr. Charunya Phichitkul, Ph.D.

Thesis Coadvisor

Associate Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in

Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

Lavar... Vajrashaya Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajarabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

chat gety 2- Chairman

(Assistant Professor Chairit Satayaprasert, Dr. Ing.)

(Mr. Charunya Phichitkul, Ph.D.)

ligan Prazents Thesis Coadvisor

(Associate Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

(Assistant Professor Ura Pancharoen, Ph.D.)

Toppom Pameyeney, Member

(Mr. Nopporn Pramojaney, Ph.D.)

หัวข้อวิทยานิพนธ์
ชื่อนิสิต
อาจารย์ที่ปรึกษา
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ภาควิชา

การไฮโดรจิเนตน้ำมันเมล็ดยางพารา นางสาววราภรณ์ ธนะกุลรังสรรค์ ดร. จรัญญา พิชิตกุล รองศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม สภามักร วิศวกรรมเคมี

2529

บทคัดย่อ

การศึกษาการไฮโดรจิเนตของน้ำมันเมล็ดยางพาราภายใต้ภาวะต่างๆ กัน โดย จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นขี้ผึ้ง ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งกึ่งของเหลว ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานีเกิล จนกระทั่งเป็นของแข็ง มีสีเหลืองอ่อนชุ่น เมื่อหลอมเหลวจะใสสีเหลืองอ่อน กลิ่นของน้ำมัน เมล็ดยางพาราจะจางลง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิล Nysel HK-4 ซึ่งเป็นตัวเร่งอุตสาห กรรม พบว่ามีประสิทธิภาพดีที่สุด อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ซึ่งมีค่า คงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแปรผันตามอุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน ความเข้มข้นของตัวเร่ง ปฏิกิริยา และความเร็วของการกวน ค่ำพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเท่ากับ 14.5 กิโล แคลอรีต่อโมล ที่ความดันไฮโดรเจน 150 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเข้มข้นของตัวเร่ง ปฏิกิริยา ฮ.2%นีเกิลต่อน้ำหนักของน้ำมันยางพารา อัตราเร็วของการกวน 700 รอบต่อนาที และอุณหภูมิในช่วง 120 ซี ถึง 180 ซี สำหรับภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรจิเนตโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิล Nysel HK-4 คือ อุณหภูมิ 180 ซ ความดันไฮโดรเจน ไม่น้อยกว่า 120 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2% นิเกิลต่อน้ำหนักของ น้ำมันยางพารา และความเร็วของการกวน 700 รอบต่อนาที สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ เตรียมขึ้นเอง คือ ตัวเร่งพรีซีพิเตดที่มีนิเกิล 41.8% และตัวเร่งอิมเพรกเนตที่มีนิเกิล 9.3% บนอะลูมินา 325-400 เมช เมื่อทำการไฮโดรจิเนต จะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยา ช้ากว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิล Nysel HK-4 ในเวลาที่เท่ากัน ภายใต้ภาวะการ ทดลองที่อุณหภูมิ 160 ชี ความดันไฮโดรเจน 150 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเข้มข้นของ ตัวเร่งปฏิกิริยา ฮ.2% นิเกิลต่อน้ำหนักของน้ำมันยางพารา และความเร็วของการกวน 700 รอบต่อนาที



Thesis Title Hydrogenation of Rubber Seed Oil

Name Miss Waraporn Tanakulrungsank

Thesis Advisor Mr. Charunya Phichitkul, Ph.D.

Thesis Coadvisor Associate Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.

Department Chemical Engineering

Academic year 1986

ABSTRACT

The study of the hydrogenation of rubber seed oil under varying reaction conditions using nickel catalyst produced light yellow-colored waxes which were semisolid to solid. waxes were melted, they were transparent, clear and yellow color. The nickel catalyst Nysel HK-4 which was the best commercial catalyst was used for study the hydrogenation rate. The order of the reaction was the first order reaction and the global reaction rate constants were proportional to the reaction temperature, hydrogen pressure, catalyst concentration and agitation speed. The apparent activation energy at 150 psig, 0.2% Ni in oil, 700 rpm and the temperature range from 120°C to 180°C was 14.5 kcal/mole. The optimum operating condition was reaction temperature of 180°C, hydrogen pressure not less than 120 psig, catalyst concentration of 0.2% Ni in oil and agitation of 700 rpm. The comparison of the in-house catalysts with the nickel catalyst Nysel HK-4, the hydrogenation rate of the 41.8% Ni precipitated catalyst and the 9.3% Ni on alumina impregnated catalyst were slower than that which occured at the same time of the Nysel HK-4 catalyst under the condition of 160°C, 150 psig, 0.2% Ni in oil and 700 rpm.



ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express gratitude to Dr. Charunya Phichitkul her advisor and Associate Professor Dr. Piyasan Praserthdam, her coadvisor for their valuable guidance and supervision during this study. She is also grateful to Assistant Professor Dr. Chairit Satayaprasert, Assistant Professor Dr. Ura Pancharoen, and Dr. Nopporn Pramojaney for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively.

Her sincere thanks are also go to Phol Dhanya Co., Ltd. for giving rubber seed oil; Graduate School of Chulalongkorn University for reserch fund; Mr. Gobboon Lothongkum who assisted in hydrogenation operation; Mr. Surapol Daopiset, Mr. Wichian Pathananukit, Miss Boonsri Vangmaneerat, and Miss Noppawan Pattamasiriwat who assisted in analyzing the properties of rubber seed wax and catalysts; and all of her friends in Graduate School of Department of Chemical Engineering and Bangkok Technical Campus who encouraged and assisted in all cases.

Finally, she would like to thank her parents and all members in her family for their encouragement of her study.



CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	. 1
ABSTRACT (IN ENGLISH)	. I-I
ACKNOWLEDGEMENT	. 111
LIST OF TABLES	. VII
LIST OF FIGURES	. x
NOMENCLATURE	. XIII
CHAPTER	
I INTRODUCTION	• 1
1.1 The Objectives of the Thesis	. 2
1.2 The Scope of the Thesis	2
II RUBBER SEED OIL	• 4
2.1 Composition of Kernel	. 4
2.2 Characteristic of Oil	• 5
2.3 Fatty Acids Composition of Rubber Seed Oi	1 5
2.4 Composition of Defatted Meals	. 6
2.5 Potential Uses of Rubber Seed Oil	• 7
III THEORY	. 12
3.1 Introduction	• 12
3.2 Chemistry of Hydrogenation	• 13
3.2.1 Mechanism	• 13
3.2.2 Selectivity	• 16
3.2.3 Isomerization	. 19
3.2.4 Reaction Order and Reaction Rates	• 20
3.2.5 Induction Period	22
3.3 Effects of Process Conditions	. 23
3.3.1 Effect of Temperature	23
3.3.2 Effect of Pressure	26
3.3.3 Effect of Agitation	. 27
3.3.4 Effect of Catalyst Concentration	. 28

CHAPTER							PAGE
		3.4	Hetero	geneous Cat	alysis		30
			3.4.1	Catalysis	in Relation	to Energy of	
				Activation	a		31
			3.4.2	Theory of	Catalyst St	ructure	33
			3.4.3	Catalyst	Preparation	by Dry	
				Reduction	Method		36
				3.4.3.1	Precipitation	a	37
				3.4.3.2 H	Electrolytic	Precipitation	39
				3.4.3.3	Impregnation		41
			3.4.4	Catalyst B	Poisoning		42
			3.4.5	Promotion	of Nickel Ca	atalysts	46
1	V	EXPE	RIMENT				48
		4.1	Chemic	als and Rea	agents		48
		4.2	Instru	ments and A	Apparatus		50
			4.2.1	Preparation	on of the Nic	ckel Catalysts	50
			4.2.2	Determinat	tion of Nicke	el Contents of	
				the Catal	ysts		54
			4.2.3	Hydrogena	tion		54
			4.2.4	Analysis	of the Hydro	genated Rubber	
				Seed Wax			58
		4.3	Proced	ure			62
			4.3.1	Preparati	on of the Ni	ckel Catalysts	62
				4.3.1.1	Precipitation	n Method	62
				4.3.1.2	Dry Impregna	tion Method	64
			4.3.2	Determina	tion of Nick	el Contents of	
				the Catal	ysts		66
			4.3.3	Hydrogena	tion		67
				4.3.3.1	Selection of	the Suitable	
					Temperature		68
				4.3.3.2	Screening of	Commercial	
					Catalysts		68

CHAPTER		PAGE
	4.3.3.3 Selection of the Optimum	
	Operating Condition	69
	4.3.3.4 Comparison of the In-house	
	Catalysts with the Best	
	Commercial Catalyst	69
	4.3.4 Analysis of the Hydrogenated Rubber	
	Seed Wax	69
v	RESULTS AND DISCUSSION	71
	5.1 Properties of the In-house Catalysts	71
	5.2 Screening of Commercial Catalysts	72
	5.3 Selection of the Optimum Operating	
	Condition	77
	5.3.1 Effect of Reaction Temperature	80
	5.3.2 Effect of Hydrogen Pressure	81
	5.3.3 Effect of Catalyst Concentration	84
	5.3.4 Effect of Agitation	87
	5.4 Comparison of the In-house Catalysts with	
	the Best Commercial Catalyst	92
	5.5 Order of Reaction and Overall Reaction	
	Rate Constants	97
	5.6 Properties and Applications of the Rubber	
	Seed Wax	104
Δ1	CONCLUSION AND RECOMMENDATION	109
REFERENCES		112
APPENDIX		
Α	EXPERIMENTAL DATA	116
В	SAMPLE OF CALCULATION	130
C	EXPERIMENTAL RESULTS	133
D	FITTING POLYNOMIAL EQUATION	145
Ε	A. O. C. S. METHOD	157
F	PROPERTIES OF COMMERCIAL HYDROGENATED PRODUCTS .	178
VITA		193

LIST OF TABLES

Table			PAGE
	2.1	Characteristics of various rubber seed oils	6
	2.2	Chemical compositions of rubber seed oils	7
	2.3	Composition of defatted meals	9
	3.1	Heats of hydrogenation of methyl esters	25
	4.1	Rubber seed oil analysis data	49
	4.2	Data of precipitation of nickel catalysts	63
	4.3	Characteristics of the NHK-3 Sumitomo Alumina	
		Support	65
	4.4	Study of the operating condition	70
	5.1	Properties of the in-house catalysts	72
	5.2	Analytical results of hydrogenated rubber seed	
		wax with the Nysel HK-4 catalyst at various	
		temperatures	80
	5.3	Analytical results of hydrogenated rubber seed	
		wax with the Nysel HK-4 catalyst at various	
		hydrogen pressures	84
	5.4	First-order reaction rate constants	98
	5.5	Apparent frequency factors of the hydrogenation	
		rate of rubber seed oil with the Nysel HK-4	
		catalyst at various temperatures	104
	5.6	Analysis data of rubber seed oil and rubber	
		seed wax	105
	A1	Selection of the optimum temperature on the	
		rubber seed oil	116
	AZ	Selection of the suitable commercial catalyst	
		on the hydrogenation of rubber seed oil	118
	AB	Study of the reaction temperature effect on the	
		hydrogenation of rubber seed oil	120

Table			PAGE
	A4	Study of the hydrogen pressure effect on the	
		hydrogenation of rubber seed oil	122
	A5	Study of the catalyst concentration effect on	
		the hydrogenation of rubber seed oil	124
	A6	Study of the agitation effect on the	
		hydrogenation of rubber seed oil	126
	A7	Comparing the in-house catalysts to the best	
		commercial catalyst	128
	C1	Calculated iodine value at any time on the	
		hydrogenation of rubber seed oil for the	
		selection of the optimum temperature	133
	C2	Calculated iodine value at any time on the	
		hydrogenation of rubber seed oil for the	
		selection of the suitable commercial catalyst	134
	C3	Calculated iodine value at any time on the	
		study of reaction temperature effect	135
	C4	Calculated iodine value at any time on the	
		study of hydrogen pressure effect	136
	C5	Calculated iodine value at any time on the	
		study of catalyst concentration effect	137
	C6	Calculated iodine value at any time on the	
		study of agitation effect	138
	C7	Calculated iodine value at any time of	
		comparing the in-house catalysts to the best	
		commercial catalysts	139
	C8	Test of the first order reaction of the	
		hydrogenation at various temperatures	141
	C9	Test of the first order reaction of the	
		hydrogenation at various pressures	142
	C10	Test of the first order reaction of the hydro-	
		genation at various catalyst concentrations	1/12

Table			PAGE
Idbie	C11	Test of the first order reaction of the	THOD
	011	hydrogenation at various agitations	144
	F1	Properties of the hydrogenated oils	178
	F2	Properties of selected commercial products	179
	F3	Properties of the hydrogenated coconut and	
		cottonseed oils	180
	F4	Properties of the hydrogenated sardine oil and	
		tallow	181
	F5	Properties and composition of commercial	
		stearic acids	182

LIST OF FIGURES

Figure			PAGE
	2.1	The structure of the unsaturated acid in the	
		rubber seed oil	8
	3.1	Typical cottonseed oil hydrogenation curves	21
	3.2	Effect of reaction agitation and temperature	
		on rate of hydrogenation of soybean oil	23
	3.3	Effect of reaction temperature and pressure of	
		trans unsaturation in 80-1.V. soybean oil	24
	3.4	Effect of reaction pressure and temperature on	
		the hydrogenation of soybean oil	26
	3.5	Effect of catalyst concentration on rate of	
		hydrogenation of soybean oil	29
	3.6	Graphical representation of the activation	
		energy in (a) uncatalyzed and (b) catalyzed	
		reaction	32
	3.7	Schematic representation of a catalyst surface	34
	3.8	Schematic representation of effect reduction	
		on a nickel catalyst	35
	3.9	Interatomic distance and valence angle for C=C	
		adsorbed on nickel surface	36
	4.1	Precipitator	51
	4.2	Electric furnace	52
	4.3	Calcinator	53
	4.4	Atomic absorption spectrophotometer	55
	4.5	Reactor	56
	4.6	Adjustable speed motor controller	57
	4.7	Automatic temperature controller	57
	4.8	Cooling system	59
	4.9	Flow diagram of the hydrogenation system	60

Figure		P	AGE
	4.10	Hydrogenation system	61
	5.1	Hydrogen consumption curves at various	
		reaction temperatures of G95E	73
	5.2	Plot of calculated I.V. versus time at various	
		temperatures of G95E	74
	5.3	Hydrogen consumption curves at various	
		commercial catalysts	75
	5.4	Plot of calculated I.V. versus time of various	
		commercial catalysts	76
	5.5	Hydrogen consumption curves at various	
		reaction temperatures of Nysel HK-4	78
	5.6	Effect of reaction temperature on hydrogenation	
		with Nysel HK-4	79
	5.7	Hydrogen consumption curves at various	
		hydrogen pressure of Nysel HK-4	82
	5.8	Effect of hydrogen pressure on hydrogenation	
		with Nysel HK-4	83
	5.9	Hydrogen consumption curves at various	
		catalyst concentration of Nysel HK-4	85
	5.10	Effect of catalyst concentration on	
		hydrogenation with Nysel HK-4	86
	5.11	Hydrogen consumption curves at various	
		agitations of Nysel HK-4	88
	5.12	Effect of agitation on hydrogenation with	
		Nysel HK-4	89
	5.13	Hydrogen consumption curves of various in-house	
		catalysts and Nysel HK-4	90
	5.14	Comparing the hydrogenation rate of the in-house	
		catalysts with Nysel HK-4	91
	5.15	Determination of overall rate constant at	
		various temperatures	93

Figure		PAGE
5.16	Determination of overall rate constant at	
	various pressures	94
5.17	Determination of overall rate constant at	
	various catalyst concentrations	95
5 • 18	Determination of overall rate constant at	
	various agitation	96
5.19	Arrhenius plot for the hydrogenation of rubber	
	seed oil	99
5.20	Effect of temperature on the overall rate	
	constant	100
5.21	Effect of pressure on the overall rate constant	101
5.22	Effect of catalyst concentration on the overall	
	rate constant	102
5.23	Effect of agitation on the overall rate	
	constant	103
5.24	Infrared spectrum of rubber seed oil	106
5.25	Infrared spectrum of rubber seed wax	107



NOMENCLATURE

A	=	Frequency Factor, min 1
A.V.	=	Acid value, mg of KOH per g of oil
d	=	Diameter of pore
Eact	= 100	Activation energy, kcal/mole
I.V.	/=	lodine value, centigrams of iodine absorbed
		per gram of oil
k	7	Overall rate constant, min-1
m.p.	=	Melting point, °C
n	=	Mole of hydrogen consumed
ΔP or P ₁	-	Hydrogen consumed, psi
R	= 2000	Gas constant, 1.987 cal mole K
T	=	Reaction temperature, °C or K
t	=	Time of penetration
V		Volume of hydrogen consumed, L
x	=	Penetrated distance
γ	=	Surface tension
ን	=	Viscosity of liquid