HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYTIC PRODUCTION OF POLYGLYCEROLS

Veerawan Boonpokkrong

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2005

ISBN 974-9937-06-6

I22242654

Thesis Title:	Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Production of Polyglycerols
By:	Veerawan Boonpokkrong
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan Prof. Masahiko Abe

---

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

B. Kitiyanan .....

(Asst. Boonyarach Kitiyanan)

Masahiko Abe .....

(Prof. Masahiko Abe)

..... Apanee

(Dr. Apanee Luengaruemitchai)

..... T. Sirip

(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

ABSTRACT

43721024063 : Petrochemical Technology
Veerawan Boonpokkrong: Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Production of Polyglycerols
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Prof. Masahiko Abe, 49 pp. ISBN 974-9937-06-6
Keywords : Glycerol / Polymerization / Polyglycerols / Homogeneous catalyst / Heterogeneous catalyst

Glycerol, which can be obtained as a by-product from biodiesel production, is widely used in many applications due to its unique physical and chemical properties. It can also be used as a starting material for many other high-value added chemicals such as glycidol, glycerol esters and polyglycerols. The objective of this work was to study the synthesis of polyglycerols having low degrees of polymerization (di- and triglycerol) using homogeneous and heterogeneous catalysts. The homogeneous catalysts used were sodium hydroxide, potassium hydroxide, and calcium hydroxide, whereas the heterogeneous catalysts were zirconium oxide, calcium oxide, and magnesium oxide. Parameters such as types of catalyst, catalysts concentration, and reaction time were examined. To compare the effect of catalyst type, the polymerization conditions were set at 250 °C in inert gas N_2 and 2.5 mol% of catalyst. Among of the homogeneous catalysts tested, potassium hydroxide yielded the highest conversion of glycerol (about 65%), and selectivity to diglycerol (about 50%). For the heterogeneous catalysts, the zirconium oxide catalyst gave the best results with a conversion of approximately 40% and selectivity to diglycerol around 50%.

บทคัดย่อ

วีรวรรณ บุญปกครอง: ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และวิวิธพันธ์ในกระบวนการผลิตโพลีกลีเซอรอล (Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Production of Polyglycerols) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ และ ศ. ดร. มาซาฮิโกะ อาเบ 49 หน้า ISBN 974-9937-06-6

กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลได้นำไปใช้ในผลิตภัณฑ์มากมายเพราะมีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีมากมาย กลีเซอรอลถูกนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีที่มีค่ามากขึ้น เช่น ไกลสิดอล กลีเซอรอลเอสเตอร์ และโพลีกลีเซอรอล วัตถุประสงค์ของงานนี้คือศึกษาการสังเคราะห์โพลีกลีเซอรอลที่มีสายโซ่โพลิเมอร์ต่ำ (ไดกลีเซอรอล และไตรกลีเซอรอล) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ใช้คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ใช้คือ เซอร์โคเนียมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์ อีกทั้งยังศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยา ทำการเปรียบเทียบชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตั้งสภาวะที่ใช้ในการทดลองไว้ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่ความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% โมล จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์พบว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ให้ค่าคอนเวอร์ชั่นของกลีเซอรอลสูงสุด (ประมาณ 65%) และซีเลคติวิตี้ในการเกิดไดกลีเซอรอล (ประมาณ 50%) และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์พบว่า เซอร์โคเนียมออกไซด์ให้ผลดีที่สุดซึ่งให้คอนเวอร์ชั่นประมาณ 40% และซีเลคติวิตี้ในการเกิดไดกลีเซอรอลประมาณ 50%

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledges Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan his advisor, for several enlightened suggestions, discussions, and problem solving throughout the course of his work.

The author would like to thank Dr. Apanee Luengnaruemitchai and Dr. Siriporn Jongpatiwut for their kind advice and for being on the thesis committee.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PTT consortium) and The Research Unit of Petrochemical and Environmental Catalysis, Ratchadapisakesomphot Endowment Fund.

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College for his invaluable knowledge in the field petrochemical technology. Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who helped with invaluable and tireless assistance. I am indebeted to them all.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all her PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. The author had the most enjoyable time working with all of them. Also, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		ix
List of Figures		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERARURE SURVEY**	3
	2.1 Glycerol	3
	2.1.1 Soap Manufacture	4
	2.1.2 Fatty Acid Production	4
	2.1.3 Fatty Ester Production	5
	2.1.4 Process for Synthesis Glycerol from Propylene	5
	2.2 Uses and Fields of Application	6
	2.3 Derivatives of Glycerol	7
	2.3.1 Ester of Glycerol	8
	2.3.2 Ether of Glycerol	8
	2.3.3 Polymerization of Glycerol	8
	2.3.4 Oxidation of Glycerol	10
	2.3.5 Miscellaneous Reaction of Glycerol	10
	2.4 Polyglycerols	10
	2.5 Synthesis of Polyglycerols	11

CHAPTER		PAGE
	2.6 Polymerization of Glycerol Using Heterogeneous Catalysts	17
	2.7 Analysis of Polyglycerols Product	18
III	**EXPERIMENTAL**	20
	3.1 Materials	20
	3.1.1 Chemicals	20
	3.2 Equipment	21
	3.2.1 Reactor	21
	3.2.2 High Performance Liquid Chromatography	21
	3.2.3 Brookfield Viscometer	22
	3.3 Methodology	22
	3.3.1 Polymerization of Glycerol Using Homogeneous Catalysts	22
	3.3.2 Polymerization of Glycerol Using Heterogeneous Catalysts	22
	3.3.3 Polglycerols Analysis	24
	3.3.4 Viscosities of Polyglycerols Products	25
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	26
	4.1 Effect of Catalyst in Glycerol Dimerization	26
	4.1.1 Potassium Hydroxide	28
	4.1.2 Sodium Hydroxide	28
	4.1.3 Calcium Hydroxide	28
	4.1.4 Zirconium Hydroxide	29
	4.1.5 Calcium Oxide	29
	4.1.6 Magnesium Oxide	29
	4.2 Effect of Reaction Conditions on Glycerol Dimerization	30
	4.2.1 Effect of Amount of Catalyst	30

CHAPTER **PAGE**

4.2.2 Effect of Reaction Temperature on Glycerol Dimerization 33

4.2.3 Effect of Reaction Time on Dimerization of Glycerol 35

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 38

REFERENCES 39

APPENDIX 41

Appendix A HPLC chromatograms of Glycerols and Polyglycerols 41

CURRICULUM VITAE 49

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Glycerol disappearance.	7
2.2	Viscosities and Hydroxyl values of Polyglycerols.	13
3.1	Chemicals used in the research.	20
3.2	Condition used for types of catalyst.	23
3.3	Condition used for amount of catalyst.	23
3.4	Condition used for reaction time.	24
3.5	Condition used for reaction temperature.	24
4.1	Glycerol conversion, diglycerol selectivity and yield from homogeneous and heterogeneous catalytic polymerization of glycerol	27

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Chemical structure of glycerol	3
2.2	Production of soap	4
2.3	Production of fatty acids by fat splitting	4
2.4	Production of fatty ester	5
2.5	Distribution of glycerol uses	6
2.6	Schematic representation of the polymerization of glycerol to polyglycerols	9
2.7	Acrolein formation by double dehydration of glycerol	10
2.8	The formation of polyglycerol esters	11
2.9	Structural configurations of diglycerol	14
3.1	Experimental set-up used for synthesis polyglycerols	21
4.1	Effect of the amount of NaOH in the dimerization of glycerol	31
4.2	Effect of the amount of CaO in the dimerization of glycerol	32
4.3	Effect of the reaction temperature for glycerol dimerization with NaOH	33
4.4	Effect of the reaction temperature for glycerol dimerization with CaO	34
4.5	Effect of reaction time for glycerol dimerization with NaOH	35
4.6	Effect of reaction time for glycerol dimerization with CaO	36