

**SYNTHESIS OF DIGLYCEROL FROM GLYCEROL BY
HETEROGENEOUS BASE CATALYSTS**



Duangdee Thanasanvisut

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

2008

512017

Thesis Title: Synthesis of Diglycerol from Glycerol by
Heterogeneous Base Catalysts
By: Ms. Duangdee Thanasanvisut
Program: Petroleum 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. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

Masahiko Abe
.....
(Prof. Masahiko Abe)

Apanee Luengnaruemitchai
.....
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

Paveena Wongtrakul
.....
(Dr. Paveena Wongtrakul)

ABSTRACT

4973004063: Petroleum Technology Program

Ms. Duangdee Thanasanvisut: Synthesis of Diglycerol from Glycerol
by Heterogeneous Base Catalysts.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and
Prof. Masahiko Abe, 67 pp.

Keywords: Glycerol / Polymerization / Polyglycerols / Heterogeneous catalyst

Recently, the biodiesel production was increasing exponentially; the oversupply crude glycerol was generated, which was a major by-product of biodiesel production. Therefore, it was interesting to increase the utilization and value of this by-product by converting glycerol to other chemicals. Diglycerol can be made from the condensation reaction of glycerol with the use of base catalysts. The objective of this work was to study the synthesis of diglycerol from glycerol by using homogeneous and heterogeneous catalysts. In this study, basic solid catalysts such as calcium oxide, magnesium oxide, barium oxide, strontium oxide, and zirconium oxide are utilized as heterogeneous catalysts. The basic homogeneous catalyst, sodium carbonate, was also used in order to compare its activity with the heterogeneous catalysts. Parameter such as types of catalyst, reaction time, catalyst concentration and reaction temperature were examined. The condensation of glycerol was performed with 2 wt% catalyst at a temperature of 240°C under nitrogen atmosphere and 1 h reaction time. The selectivities toward diglycerol by the heterogeneous catalysts were 94% for barium oxide, 70% for calcium oxide, 71% for strontium oxide, and 59% for zirconium oxide, which were higher than the homogeneous catalyst, sodium carbonate (36%); except for magnesium oxide, which gave a selectivity of only 3%. Moreover, the yields of diglycerol from barium oxide, calcium oxide, and strontium oxide are 29%, 38%, and 32%, respectively, which are all higher than the yield from sodium carbonate (15%); except for the yields from magnesium oxide and zirconium oxide, which were merely 1% and 5%, respectively.

บทคัดย่อ

นางสาว ดวงดี ธารสารวิสุทธิ : การสังเคราะห์ไดกลีเซอรอลจากกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบส (Synthesis of Diglycerol from Glycerol by Heterogeneous Base Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิตติยานันท์ และ ศ. ดร. มาชาฮิโกะ อาเบ 67 หน้า

ปัจจุบันการผลิต ไบโอดีเซลได้เพิ่มขึ้นอย่างมากส่งผลให้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นตามกัน จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะเพิ่มปริมาณการใช้และเพิ่มคุณค่าของกลีเซอรอลโดยการเปลี่ยนกลีเซอรอลไปเป็นสารเคมีตัวอื่นๆ เช่น โพรเพนไดออก อีพิกลอร์ไฮไดริน เป็นต้น ไดกลีเซอรอลก็เป็นผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่งที่น่าสนใจ ซึ่งสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยากอนเดนเซชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส วัตถุประสงค์ในงานศึกษานี้คือการสังเคราะห์ไดกลีเซอรอลจากกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ที่ใช้คือ แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ แบเรียมออกไซด์ สตรอนเทียมออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ที่ใช้คือ โซเดียมคาร์บอเนต อีกทั้งยังศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เพื่อทำการเปรียบเทียบชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นในการศึกษาจึงตั้งสภาวะที่ใช้ในการทดลองไว้ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ภายใต้อากาศในโตรเจน ที่ความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา 2.0% โดยน้ำหนักกลีเซอรอล จากการศึกษาพบว่าแบเรียมออกไซด์ให้ค่าการเลือกของไดกลีเซอรอลสูงที่สุด (ประมาณ 94%) สำหรับแคลเซียมออกไซด์ สตรอนเทียมออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์ให้ค่าการเลือกของไดกลีเซอรอลประมาณ 70%, 71% และ 59% ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าโซเดียมคาร์บอเนต (36%) ในกรณีของแมกนีเซียมออกไซด์ให้ค่าการเลือกของไดกลีเซอรอลเพียง 3% เท่านั้น นอกจากนี้ ผลพลอยได้ของไดกลีเซอรอลจากแบเรียมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ และสตรอนเทียมออกไซด์คือ 29%, 38% และ 32% ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าที่ได้จากโซเดียมคาร์บอเนต (15%) แมกนีเซียมออกไซด์ (1%) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (5%)

ACKNOWLEDGEMENTS

I gratefully acknowledge Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, my thesis advisor, for suggestions, discussions, and problem solving throughout the course of my work.

I would like to thank Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Dr. Paveena Wongtrakul for their kind of advice and for being on the thesis committee.

This thesis work is partially funded by the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University and the Research Unit of Petrochemical and Environmental Catalysis, Ratchadapisakesomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University.

I also would like to thank the Petroleum and Petrochemical College for the invaluable knowledge in the field of petroleum and petrochemical technology. Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who help me with invaluable and tireless assistance. I am indebted to them all.

Finally, I take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them. Also, I am greatly indebted to my parents and 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	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	37
3.1 Materials	37
3.2 Equipment	37
3.2.1 Reactor	37
3.2.2 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	38
3.3 Methodology	39
3.3.1 Experimental	39
3.3.2 Products Analysis	39

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	40
4.1 Effect of Catalyst Type in Glycerol Dimerization	40
4.2 Effect of Reaction Conditions on Glycerol Dimerization	44
4.2.1 Effect of the Catalyst Loading	44
4.2.2 Effect of Reaction Temperature on Glycerol Dimerization	47
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	50
REFERENCES	51
APPENDICES	53
Appendix A The glycerol conversion, diglycerol selectivity and diglycerol yield of the studied catalysts	53
Appendix B The BET surface area of the studied catalysts	57
Appendix C The XRD of the studied catalysts	62
Appendix D The number of basic sites of the studied catalysts obtained from TPD	66
CURRICULUM VITAE	67

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Glycerol consumption	10
2.2	Viscosities and hydroxyl values of polyglycerols	24
2.3	Types of solid base catalysts	35
3.1	Condition used for types of catalyst and reaction time (240 °C, 2.0 wt% catalyst)	40
3.2	Condition used for amount of catalysts (240°C, 1 hr)	40
3.3	Condition used for reaction temperature (2.0 wt% catalyst, 1 hr)	40
4.1	The weight composition(%) of the mixtures obtained by reacting glycerol over zeolites (Henkel, 1992).	49
4.2	Etherification of glycerol over mesoporous materials impregnated with magnesium or cesium (Barrault, 2004).	49

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Chemical structure of glycerol	3
2.2 Reaction of soap manufacture	4
2.3 Reaction of fatty acid production	4
2.4 Reaction of fatty acid methyl ester production	5
2.5 The “Epichlorohydrin Route” process description	6
2.6 The nonhalogen route from propylene via acrolein	6
2.7 The propylene oxide route to glycerol	7
2.8 Allied chemical and dye corporation’s route from allyl alcohol by epoxidation, dehydration, and further hydroxylation	7
2.9 Propylene oxide route to glycerol	8
2.10 Distribution of glycerol uses (2002)	9
2.11 Reaction of monoglycerides production	15
2.12 Reaction of polyethers production	15
2.13 Reaction of nitroglycerine production	16
2.14 Reaction of dihydroxy acetone production	17
2.15 Acrolein formation by double dehydration of glycerol	17
2.16 Chemical equations for formation of glycerol and propylene glycol from sorbitol	18
2.17 Chemical equations for formation of propylene glycol from glycerol	19
2.18 Schematic representation of the polymerization of glycerol to polyglycerols	19
2.19 Glycerol production	21
2.20 Formation of polyglycerol esters	22
2.21 Structural configurations of diglycerol	25

FIGURE		PAGE
3.1	Experimental set-up used for synthesis polyglycerols	37
3.2	High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	38
4.1	The relation between glycerol conversion and reaction time at 240°C and 2 wt% loading of catalysts	41
4.2	The relation between selectivity toward diglycerol and reaction time at 240°C and 2 wt% loading of catalysts	41
4.3	The relation between yield of diglycerol and reaction time at 240°C and 2 wt% loading of catalysts	42
4.4	The relation between glycerol conversion, diglycerol selectivity and reaction time at 240°C and 2 wt% loading of NaOH and Na ₂ CO ₃ .	44
4.5	The relation between glycerol conversion, diglycerol selectivity and diglycerol yield compare with amount of catalyst of CaO at 240°C and 1 hr	45
4.6	The relation between glycerol conversion, diglycerol selectivity and diglycerol yield compare with amount of catalysts of BaO at 240°C and 1 hr	46
4.7	The relation between glycerol conversion, diglycerol selectivity and diglycerol yield compare with reaction temperature for CaO at 2 wt% of catalysts and 1 hr	47
4.8	The relation between glycerol conversion, diglycerol selectivity and diglycerol yield compare with reaction temperature for BaO at 2 wt% of catalysts and 1 hr	48