

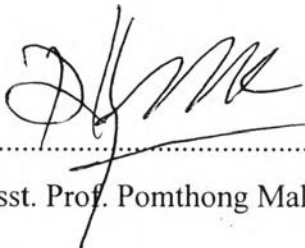
**PRODUCTION OF SOLKETAL FROM GLYCEROL: EFFECT OF WATER
REMOVAL AND ITS USE IN PREPARATION OF BENZYL SOLKETAL
ETHER**

Narinthorn Suriyapradilok

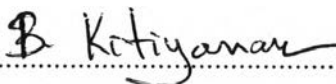
A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2011

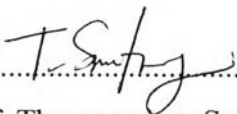
Thesis Title: Production of Solketal from Glycerol: Effect of Water
Removal and Its Use in Preparation of Benzyl Solketal Ether
By Narinthorn Suriyaprapadilok
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisor: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

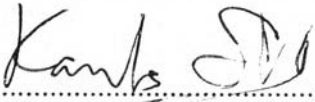
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)


.....
(Asst. Prof. Kandis Sudsakorn)

บทคัดย่อ

นรินทร์ สุริยประภาคติก : กระบวนการผลิตซอลคีทอลจากกลีเซอรอล: การศึกษาของผลกระทบจากการดึงน้ำออกและการนำไปใช้ในการเตรียมเบนซิลซอลคีทอลอีเธอร์

(Production of Solketal from Glycerol: Effect of Water Removal and Its Use in Preparation of Benzyl Solketal Ether) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.บุญรัชต์ กิตยานันท์ 67 หน้า

กระบวนการผลิตกลีเซอรอลในอดีตนั้นสามารถผลิตได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้เพียงทางเดียวจึงทำให้กลีเซอรอลมีราคาสูง แต่เนื่องจากการปริมาณการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล (biodiesel) ซึ่งได้กลีเซอรอลเป็นผลผลิตพลอยได้จากกระบวนการผลิตนั้น ทำให้ราคาของกลีเซอรอลต่ำลงมาก ดังนั้นโรงงานอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลจึงต้องค้นหาวิธีในการที่จะเพิ่มมูลค่าให้แก่กลีเซอรอล กลีเซอรอลนั้นสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีได้หลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมอาหาร, เครื่องสำอาง, พลาสติก และยา เป็นต้น ซอลคีทอล คือ อนุพันธ์รูปหนึ่งที่น่าสนใจของกลีเซอรอล และสามารถนำไปใช้ได้หลายอุตสาหกรรม เช่น นำไปผสมเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมัน และ อุตสาหกรรมการผลิต โมโน-, ได- และ ไตรกลีเซอไรด์ ในงานวิจัยนี้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การศึกษากระบวนการผลิตซอลคีทอล ซึ่งปัญหาหลักในการผลิตซอลคีทอล คือ สมดุลของปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยานั้นผันกลับจากน้ำ ในงานวิจัยนี้จึงนำโมเลกุลคาร์ซีฟ 3A ซึ่งในคุณสมบัติในการดูดซับน้ำที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับ ผลการทดสอบพบว่า การใช้โมเลกุลคาร์ซีฟ 3A ร่วมกับกรดพาราโทลูอิกซัลโฟนิก สามารถเพิ่มผลผลิตของซอลคีทอลได้มากขึ้น และอัตราส่วน 1:6 โมลาร์ระหว่าง กลีเซอรอล ต่อ อะซีโทนคือ อัตราส่วนที่เหมาะสมแก่การผลิตซอลคีทอลใน 6 ชั่วโมง ส่วนสุดท้ายคือการผลิต เบนซิลซอลคีทอลอีเธอร์ ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาอีเธอร์ริฟิเคชันระหว่าง ซอลคีทอล และ เบนซิลแอลกอฮอล์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด ในการผลิตพบว่า ปฏิกิริยานี้มีผลผลิตพลอยได้จำนวนมาก ได้แก่ กลีเซอรอล อะซีโทน เบนซิลกลีเซอรอลอีเธอร์ และ ไดเบนซิลอีเธอร์ อัตราส่วน 4:1 โมลาร์ระหว่าง ซอลคีทอล และ เบนซิลแอลกอฮอล์คือ อัตราส่วนที่เหมาะสมที่สามารถเพิ่มค่าการเลือกของเบนซิลซอลคีทอลอีเธอร์ถึง 52.2% ใน 12 ชั่วโมง

ABSTRACT

5271018063: Petrochemical Technology Program

Narinthorn Suriyaprapadilok: Production of Solketal from Glycerol:
Effect of Water Removal and Its Use in Preparation of Benzyl
Solketal Ether

Thesis Advisor: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan 67 pp.

Keywords: Glycerol/ Solketal/ Benzyl Solketal Ether/ Separative Reaction

In the past, petrochemical industry had been a major producer of glycerol. Because of the high growth of biodiesel, glycerol is also produced at the same growing rate. This situation brings the price of glycerol to drop dramatically. Therefore, it should be a way to increase value of this by-product. Glycerol can be used in various manufacturers for example: food industry, cosmetic, plastic, drug, and etc. Solketal is a useful derivative which can be blended in gasoline or biodiesel for fuel additives, or used in synthesis of mono-, di-, triglycerides. The purpose of this work is divided into two parts. First is the study of using acid catalyst and molecular sieve 3A to increase the yield of solketal from reaction of glycerol and acetone. The reaction can be completed within 6 hours by using 1:6 of glycerol to acetone molar ratio. Subsequently, the prepared solketal was used to synthesize benzyl solketal ether by performing reaction with benzyl alcohol. There are many by-products in this reaction, for example: glycerol, acetone, dibenzyl ether and benzyl glycerol ether. The 4:1 solketal to benzyl alcohol molar ratio increases selectivity toward benzyl solketal ether (52.2%selectivity at 12 hour).

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not be achieved without Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan who not only served as my advisor but also encouraged me throughout this research work. I also would like to thank my thesis committee, Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong and Asst. Prof. Kandis Sudsakorn who gave me the suggestion and recommendation for this research work. Their dedication and support is very much appreciated.

I would like to sincerely thank my family for their support, love and understanding all the time that I has worked this research.

I would like to thank my senior, Kanyathida Makkam, for her assistance and training of the lab. Moreover I also would like to give an appreciation to all staffs of the Research Affairs for the training of analytical instruments.

I would like to take this opportunity to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. Likewise, I would like to extend my thanks to all PPC friends for their friendly generousness, cheerfulness and encouragement.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by TRF-MAG Master Research Grants, Thailand. In addition, this thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, and by the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

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 LITERATURE REVIEW	
2.1 Glycerol	3
2.2 Reaction of Glycerol to Other Products	3
2.2.1 Glycerol with Oxidation Reaction	6
2.2.2 Glycerol with Hydrogenolysis Reaction	7
2.2.3 Glycerol with Dehydration Reaction	8
2.2.4 Glycerol with Pyrolysis and Gasification Reaction	8
2.2.5 Glycerol with Transesterification and Esterification Reaction	9
2.2.6 Glycerol with Etherification Reaction	10
2.2.7 Glycerol with Carboxylation Reaction	15
2.3 Protecting Group in Organic Synthesis	16
2.3.1 Protecting Group Principle	16
2.3.2 Protection of Hydroxyl Group	16
2.3.2.1 Protecting Hydroxyl Group by Ethers	16
2.3.2.2 Protecting Hydroxyl Group by Ester and Carbonate	17
2.3.2.3 Protecting Hydroxyl Group by Acetal, Ketal,	

CHAPTER	PAGE
1,2 and 1,3 Diols	18
III EXPERIMENTAL	23
3.1 Chemical	23
3.2 Characterization Equipments	23
3.3 Methodology	23
3.3.1 Preparation of Protected Glycerol (Solketal)	23
3.3.2 Preparation of Standard Dibenzyl Ether	24
3.3.3 Etherification of Solketal and Benzyl Alcohol	24
3.3.4 Product Analysis	25
IV RESULTS AND DISCUSSION	26
4.1 Synthesis of Protected Glycerol (solketal) from Glycerol	26
4.1.1 The Effect of Catalyst Systems on Conversion of Glycerol to Solketal	26
4.1.1.1 The Effect of Glycerol to Acetone Molar Ratio	28
4.1.1.2 The Effect of Adding Molecular Sieve 3A (Mol3A)	29
4.1.1.3 The Effect of Amount of Mol3A with Acid Catalyst	30
4.1.1.4 Use of Ion-Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst	32
4.1.1.5 The Effect of Amount of Dowex Ion Exchange Resin	34
4.1.1.6 The Effect of Dowex Ion Exchange Resin with Mol3A	35
4.1.2 Characterization of Products Mixture by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR Spectroscopy) and Mass Spectroscopy	36
4.2 Synthesis of Benzyl Solketal Ether by Etherification between	

CHAPTER	PAGE
Solketal and Benzyl Alcohol	39
4.2.1 Synthesis of Benzyl Solketal Ether and The Method to analyze Product Mixture	40
4.2.1.1 The Effect of Solketal to Benzyl Alcohol Molar Ratio	42
4.2.2 Characterization of Products Mixture by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR Spectroscopy) and Mass Spectroscopy (MS Spectroscopy)	49
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	54
REFERENCES	56
APPENDICES	59
Appendix A Gas Chromatography Calculation	59
Appendix B FT-IR Spectra for Characterization of Reactants	65
CURRICULUM VITAE	67

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Comparisons between homogeneous and heterogeneous catalysts	12
3.1	GC×GC Time-of-flight MS condition	25
3.2	Chromatographic temperature program for GC×GC Time-of-flight MS	25
4.1	Specification for Dowex monosphere M-31 commercial catalyst	32

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Glycerol properties	3
2.2 Transesterification reaction for produced biodiesel production	4
2.3 The global projection of glycerol production, from P&G	4
2.4 The conversion of glycerol into the useful products	5
2.5 The complex pathways from oxidation reaction	6
2.6 Hydrogenolysis reaction process with catalysts	7
2.7 Pathway for produced acrolein by glycerol or propene	8
2.8 Overall of reaction for pyrolysis or gasification glycerol (1) Pyrolysis glycerol (2) Water-gas shift reaction (3) Overall reaction	9
2.9 Reaction for direct esterification of glycerol with fatty acid	9
2.10 Reaction for transesterification of triglycerides with glycerol	10
2.11 Oligomerization of glycerol to polyglycerols	11
2.12 Isomers of polyglycerols	11
2.13 Synthesis glycerol carbonate A) Two step reaction B) Direct reaction	15
2.14 Ethers as protection group	17
2.15 Silyl ether structure	17
2.16 Carbonate resonance structure	18
2.17 Reagents for protection hydroxyl group as ester and carbonate	18
2.18 Acetal and Ketal structure	18
2.19 Acetal formation	19
2.20 Cyclic ketal formation	19
2.21 Selectivity of ketal product between acetone and 3-pentanone	20
4.1 Condensation reaction to produce solketal	27

FIGURE	PAGE
4.2 Conversion of glycerol to solketal at different time	27
4.3 The product mixture obtained from the reaction using acid catalyst	28
4.4 (A) The product mixture with acid catalyst and molecular sieve 3A and (B) The product mixture after sedimentation	28
4.5 The effect of increasing glycerol to acetone molar ratio with 1%wt acid catalyst	29
4.6 The effect of increasing glycerol to acetone molar ratio with 1%wt acid catalyst and surplus Mol3A	30
4.7 The effect of increasing amount of Mol3A with 1%wt acid catalyst	32
4.8 The comparison of conversion between <i>p</i> -toluenesulfonic acid and Dowex M-31 ion exchange resin	34
4.9 The effect of increasing amount of Dowex ion exchange resin	35
4.10 The effect of Dowex ion exchange resin with Mol3A	36
4.11 FT-IR spectra for acid catalyst	37
4.12 FT-IR spectra for acid catalyst and molecular sieve 3A	38
4.13 Mass spectroscopy result of solketal	39
4.14 Etherification between solketal and benzyl alcohol	40
4.15 The chromatograph for product mixture	41
4.16 The overall reaction for produced benzyl solketal ether	42
4.17 Benzyl alcohol conversion and selectivity of product mixture at different time for 1:1 glycerol to benzyl alcohol molar ratio	44
4.18 Benzyl alcohol conversion and selectivity of product mixture at different time for 1:2 glycerol to benzyl alcohol molar ratio	45
4.19 Benzyl alcohol conversion and selectivity of product mixture at different time for 2:1 glycerol to benzyl alcohol molar ratio	47
4.20 Benzyl alcohol conversion and selectivity of product mixture at different time for 4:1 glycerol to benzyl alcohol molar ratio	49

FIGURE		PAGE
4.21	FT-IR result for benzyl solketal ether production	50
4.22	FT-IR for standard benzyl solketal ether	50
4.23	FT-IR result for dibenzyl ether	51
4.24	FT-IR result for standard dibenzyl ether	51
4.25	The MS results: (A) Benzyl solketal ether, (B) Benzyl glycerol ether and (C) Dibenzyl ether	53