

**ETHERIFICATION OF GLYCEROL BY ALKALINE EARTH OXIDES
AS SOLID CATALYSTS: KINETICS AND PILOT SCALE STUDY**



Chaloempan Petsriprasit

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
2009

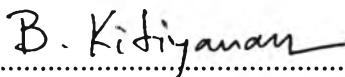
522066

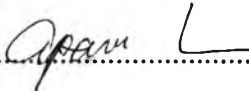
Thesis Title: Etherification of Glycerol by Alkaline Earth Oxides as Solid Catalysts: Kinetics and Pilot Scale Study
By: Mr. Chaloeipan Petsriprasit
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

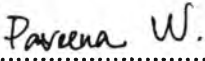
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


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


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


.....
(Dr. Paveena Wongtrakul)

ABSTRACT

5071007063: Petrochemical Technology

Mr. Chaloeipan Petsriprasit: Etherification of Glycerol by Alkaline Earth Oxides as Solid Catalysts: Kinetics and Pilot Scale Study

Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, 50 pp.

Keywords: Glycerol / Etherification / Diglycerol / Heterogeneous catalyst

As the utilization of biodiesel increases, glycerol is expected to be over-supplied since it is a by-product from the transesterification of vegetable oil. Therefore, it is interesting to increase the use of glycerol by converting to other chemicals. In this work, glycerol etherification catalyzed by alkaline earth oxides was studied. The investigated catalysts (Na_2CO_3 , NaOH , CaO , BaO , and MgO) show different activities for the etherification of glycerol at $240\text{ }^\circ\text{C}$ and with 2 wt% loading of each types of catalyst. Conversion of glycerol increases with increasing catalyst basicity. The conversion increases in the order: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{BaO} > \text{CaO} > \text{MgO}$. Temperature varied from 220 to $250\text{ }^\circ\text{C}$ affects the rate of reaction of glycerol to diglycerol and to other polyglycerols but has no influence on the diglycerol selectivity. The kinetics of reaction of BaO and CaO were also investigated in order to find the reaction rate. The reaction order was found to be first order. The activation energies for the etherification of glycerol using BaO and CaO were 142.6 and 162.3 kJ/mol, respectively. CaO which has satisfied conversion and has commercial advantages was selected to study in pilot scale. A 20 kilogram pilot scale batch reactor was designed and constructed for testing the operating conditions. The pilot scale studies use 2 wt% loading of CaO at $240\text{ }^\circ\text{C}$. It was observed that trend of concentration for each component is similar to the previous studies. At 6 h of reaction time, the glycerol conversion is about 39 % and diglycerol concentration is 30 %.

บทคัดย่อ

นาย เฉลิมพันธ์ เพชรศรีประสิทธิ์ : การสังเคราะห์อีเทอร์จากกลีเซอรอล โดยใช้ ออกไซด์ของโลหะหมู่สองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์: ศึกษาจลพลศาสตร์ของปฏิกิริยาและ ศึกษาระดับไหลอด (Etherification of Glycerol by Alkaline Earth Oxides as Solid Catalysts: Kinetics and Pilot Scale Study) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุญยรัชต์ กิตติยานนท์ 50 หน้า

ปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลได้เพิ่มขึ้นอย่างมากส่งผลให้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลนี้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะเพิ่มปริมาณการใช้และเพิ่มคุณค่าของกลีเซอรอลโดยการเปลี่ยนกลีเซอรอลไปเป็นสารเคมีตัวอื่นๆ งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์อีเทอร์จากกลีเซอรอล โดยใช้ ออกไซด์ของโลหะหมู่สองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ แคลเซียมออกไซด์ แบเรียมออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์ เปรียบเทียบกับโซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก การเปลี่ยนของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นตามความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด โซเดียมไฮดรอกไซด์ ให้การเปลี่ยนสูงที่สุด ตามด้วยโซเดียมคาร์บอเนต แบเรียมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์ตามลำดับ นอกจากนี้อุณหภูมิของปฏิกิริยาส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลไปเป็นไดกลีเซอรอล และยังส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของไดกลีเซอรอลไปเป็นโพลีกลีเซอรอลตัวอื่นๆด้วย งานวิจัยนี้ได้ศึกษาจลพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเพื่อหาอันดับของปฏิกิริยา ค่าคงที่ของปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่า ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 และปฏิกิริยาที่ใช้แบเรียมออกไซด์มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 142.6 กิโลจูลต่อโมล และปฏิกิริยาที่ใช้แคลเซียมออกไซด์มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 162.3 กิโลจูลต่อโมล นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาการทดลองระดับไหลอดโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 20 กิโลกรัม และใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่าผลที่ได้มีแนวโน้มคล้ายกับการศึกษาข้างต้น ที่ 6 ชั่วโมงของปฏิกิริยา มีการเปลี่ยนของกลีเซอรอลร้อยละ 39 โดยน้ำหนัก และไดกลีเซอรอลร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก

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.

I would like to thank The Thailand Research Funds-Master Research Grants (TRF-MAG), The Research Unit for Petrochemical and Environmental Catalysis, Ratchadapisek Somphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, the National Center of Excellent for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand, and Veerasuwan Co., Ltd. for their support in this work.

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	
II	BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
III	EXPERIMENTAL	19
	3.1 Materials	19
	3.2 Equipment	19
	3.2.1 Reactor	19
	3.2.2 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	20
	3.3 Methodology	20
	3.3.1 Reaction	20
	3.3.2 Products Quantification	20

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	22
4.1 Effect of catalyst type on the etherification of glycerol	22
4.2 Effect of reaction temperature on the etherification of glycerol	28
4.3 Kinetics and mechanism	31
4.4 Pilot scale study	39
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	42
REFERENCES	43
APPENDICES	46
Appendix A The glycerol conversion, diglycerol selectivity and diglycerol yield of the laboratory scale	46
Appendix B The glycerol conversion, diglycerol selectivity and diglycerol yield of the pilot scale	49
CURRICULUM VITAE	50

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Types of heterogeneous basic catalysts	10
4.1	Glycerol conversion for NaOH, Na ₂ CO ₃ , BaO, CaO and MgO (240°C under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst)	23
4.2	Kinetic constant of BaO and CaO	38
4.3	Results from pilot scale study compare to laboratory scale	41

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	Chemical structure of glycerol. 3
2.2	Reactive pathway for industrial production of glycerol from propene, a by-product of petro-cracking. European Oleochemicals and Allied Products Group (2007). 4
2.3	Production of biodiesel from renewable resources: each 1000 kg of biodiesel produced gives 100 kg of glycerol as by-product (Engu' idanos et al., 2002). 5
2.4	Transesterification of triglyceride to form methyl ester, the most common form of biodiesel. The R-groups of a single triglyceride need not be of the same length. If R=CH ₃ , the molecule is triacetin, the simplest possible fat. 5
2.5	Structure formulas of diglycerol (a), triglycerol (b), and a general glycerol polymer (c). Note that the relative hydroxyl content, and thus hydrophilicity, decreases with chain length. 12
2.6	Dehydration of glycerol leading to formation of acrylaldehyde, or acrolein. 13
3.1	Experimental set-up used for synthesis polyglycerols. 19
3.2	High Performance Liquid Chromatography (HPLC). 20
4.1	The glycerol conversion for BaO, CaO and MgO as a function of reaction time at 240°C under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst. 22
4.2	CO ₂ -TPD of metal oxides: (1) BaO; (2) CaO; (3) MgO. 24
4.3	SEM image of BaO. 24
4.4	SEM image of CaO. 25
4.5	SEM image of MgO. 25

FIGURE	PAGE
4.6 The diglycerol yield for Na_2CO_3 , BaO, CaO and MgO as a function of reaction time at 240°C under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst.	27
4.7 The diglycerol selectivity for Na_2CO_3 , BaO, CaO and MgO as a function of reaction time at 240°C under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst.	27
4.8 The diglycerol selectivity for NaOH, Na_2CO_3 , BaO, CaO and MgO as a function of the glycerol conversion at 240°C under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst.	28
4.9 The glycerol conversion of BaO for reaction temperature at 220, 230, 240, 250 $^\circ\text{C}$ as a function of reaction time under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst.	29
4.10 The diglycerol yield of BaO for reaction temperature at 220, 230, 240, 250 $^\circ\text{C}$ as a function of reaction time under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst.	29
4.11 The glycerol conversion of CaO for reaction temperature at 220, 230, 240, 250 $^\circ\text{C}$ as a function of reaction time under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst.	30
4.12 The diglycerol yield of CaO for reaction temperature at 220, 230, 240, 250 $^\circ\text{C}$ as a function of reaction time under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst.	30
4.13 The diglycerol selectivity of BaO for reaction temperature at 230, 240, 250 $^\circ\text{C}$ as a function of reaction time under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst.	31

FIGURE	PAGE
4.14 The plot of the function of glycerol concentration versus reaction time for 2wt% of BaO at 240°C with zero order (a), first order (b), and second order (c).	34
4.15 The plot of the function of glycerol concentration versus reaction time for 2wt% of CaO at 240°C with zero order (a), first order (b), and second order (c).	35
4.16 Differential method to determine reaction order of BaO at 220°C (a), 230°C (b), 240°C (c), and 250°C (d).	36
4.17 The evaluation of the rate constants for the first order reaction at 220, 230, 240, and 250°C of BaO.	37
4.18 The evaluation of the rate constants for the first order reaction at 220, 230, 240, and 250°C of CaO.	37
4.19 Arrhenius plot for etherification of glycerol using (a) BaO and (b) CaO as catalysts.	38
4.20 The pilot scale reactor.	39
4.21 The concentration of the glycerol, diglycerol, and triglycerol as a function of reaction time at 240°C of 2 wt% CaO loading under nitrogen atmosphere in pilot scale process.	40