

**ETHERIFICATION OF GLYCEROL CATALYZED BY  
BaO AND CaO ON MESOPOROUS SUPPORT**



Suragarn Klomkao

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  
2012

551771

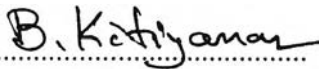
**Thesis Title:** Etherification of Glycerol Catalyzed by BaO and CaO  
on Mesoporous Support  
**By:** Mr. Suragarn Klomkao  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

---

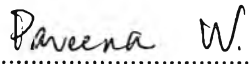
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

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

**Thesis Committee:**

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

  
.....  
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

  
.....  
(Dr. Paveena Wongtrakul)

## ABSTRACT

5371025063: Petrochemical Technology

Mr. Suragarn Klomkao: Etherification of Glycerol Catalyzed by BaO and CaO on Mesoporous Support

Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, 41 pp.

Keywords: Glycerol / Etherification / Diglycerol / Diglycerol selectivity

With the increase of biodiesel utilization, glycerol has been expected to be oversupplied, which has caused a dramatic drop in the price of glycerol. Hence, it is attractive to increase the value of glycerol by converting it to a more valuable substance such as diglycerol. In order to enhance the selectivity of diglycerol, mesoporous supports, which have the appropriate pore sizes for diglycerol, were considered. The catalysts, which are CaO and BaO deposited on mesoporous supports by impregnation and SILD method, were used for etherification of glycerol. In this research, the activities, and diglycerol selectivity for the etherification of glycerol of CaO/SBA-15, BaO/SBA-15, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SILD CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SILD BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were investigated. The temperature of the reaction was 250 °C under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst and the reaction time was 8 h. The conversion of glycerol increased along with reaction time and the investigated catalysts showed similar trends of glycerol conversion. The final conversion of CaO/SBA-15, BaO/SBA-15, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SILD CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SILD BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are 12.9%, 13.5%, 12.7%, 13.3%, 14.0%, and 14.2%, respectively. Diglycerol selectivity of 100% is achieved only at low glycerol conversion up to around 6-7% and the selectivity declines with higher glycerol conversion. The different pore diameter of each catalyst might have some effects on Etherification of glycerol. X-ray fluorescence results indicate that every catalyst still has a metal leaching problem.

## บทคัดย่อ

นาย สุรกาญจน์ กล่อมขาว : การสังเคราะห์อีเทอร์จากกลีเซอรอล โดยใช้แบเรียม ออกไซด์ และ แคลเซียม ออกไซด์ ซึ่งอยู่บนวัสดุรูพรุนมีโซพอร์ส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Etherification of Glycerol Catalyzed BaO and CaO on Mesoporous Support) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุญยรัชต์ กิตยานันท์ 41 หน้า

การใช้งานน้ำมันไบโอดีเซลที่มากขึ้น ทำให้กลีเซอรอลมีปริมาณมากกว่าความต้องการ ราคาของกลีเซอรอลนั้นจึงลดลงเป็นอย่างมาก ดังนั้นจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งที่จะเพิ่มคุณค่าของกลีเซอรอล โดยการเปลี่ยนกลีเซอรอลไปเป็นสารเคมีตัวอื่นที่มีค่ามากกว่า เช่น ไคกลีเซอรอล เป็นต้น วัสดุรูพรุนมีโซพอร์สได้ถูกนำมาใช้ในการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลไปเป็นไคกลีเซอรอล ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้แก่ แคลเซียม ออกไซด์ และ แบเรียม ออกไซด์ ซึ่งถูกเติมลงบนวัสดุรูพรุนมีโซพอร์ส โดยวิธีการสังเคราะห์แบบเอิบซุ่ม และ วิธีการสังเคราะห์แบบการทับถมของสสารเป็นชั้นๆทางอ้อนอย่างต่อเนื่อง ถูกใช้ในการสังเคราะห์อีเทอร์จากกลีเซอรอล ในงานวิจัยนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยา และ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลไปเป็น ไคกลีเซอรอล ในการสังเคราะห์อีเทอร์จากกลีเซอรอลของ แคลเซียม ออกไซด์บนเอสบีเอ15 แบเรียม ออกไซด์บนเอสบีเอ15 แคลเซียม ออกไซด์บนอลูมินัมออกไซด์ แบเรียม ออกไซด์บนอลูมินัมออกไซด์ และ แคลเซียม ออกไซด์บนอลูมินัมออกไซด์ แบเรียม ออกไซด์บนอลูมินัมออกไซด์ จากวิธีการสังเคราะห์แบบการทับถมของสสารเป็นชั้นๆทางอ้อน อย่างต่อเนื่อง ได้ถูกศึกษา อุณหภูมิของปฏิกิริยานี้เท่ากับ 250 องศาเซลเซียส และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ระยะเวลาทำการทดลองเท่ากับ 8 ชั่วโมง การเปลี่ยนของกลีเซอรอลจะมากขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้นและแนวโน้มการเปลี่ยนของกลีเซอรอลจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะเป็นไปในทางเดียวกัน อัตราการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลไปเป็น ไคกลีเซอรอลจะเท่ากับร้อยละ 100 เฉพาะช่วงที่การเปลี่ยนของกลีเซอรอลเท่ากับร้อยละ 6 ถึง 7 เท่านั้น และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลไปเป็น ไคกลีเซอรอลจะลดลง เมื่อการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น ขนาดของรูพรุนไม่มีผลใดๆในปฏิกิริยานี้ และไม่มีผลของความแตกต่างกันระหว่างวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยายังบ่งชี้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดนั้นยังคงมีปัญหาเกี่ยวกับการชะล้างอีกด้วย

## ACKNOWLEDGEMENTS

The work cannot be successful without the participation of the following individual and organizations.

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 Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Dr. Paveena Wongtrakul for their kind of advice and for being on the thesis committee.

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 suggestion, 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

	<b>PAGE</b>	
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	
 <b>CHAPTER</b>		
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>II</b>	<b>LITERATURE REVIEW</b>	3
	2.1 Properties and Uses of Glycerol	3
	2.2 Properties and Uses of Polyglycerol	5
	2.3 Glycerol with Tranesterification and Esterification Reaction	7
	2.4 Glycerol with Etherification Reaction	8
	2.5 Etherification of Glycerol by Homogeneous Catalysis	9
	2.6 Etherification of Glycerol by Heterogeneous Catalysis	10
	2.7 SBA-15	13
	2.8 Successive Ionic Layer Deposition (SILD)	15
	2.9 Quantification of Polyglycerol	16
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	18
	3.1 Materials	18

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2 Preparation of the Catalysts	18
3.2.1 Synthesis of SBA-15 Support	18
3.2.2 Impregnation of MgO/CaO onto SBA-15 Support	19
3.2.3 SILD of CaO or BaO on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
3.3 Equipment	19
3.3.1 Reactor	19
3.3.2 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	21
3.4 Methodology	21
3.4.1 Reaction	21
3.4.2 Products quantification	21
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>23</b>
4.1 Characterization of Catalysis	23
4.1.1 X-Ray Fluorescence	23
4.1.2 BET Surface Analysis	24
4.2 Effect of Catalyst Type on the Etherification of Glycerol	25
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>33</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>34</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>37</b>
<b>Appendix A</b> The Glycerol Conversion, Diglycerol Selectivity and Diglycerol Yield of the studied catalysts	37
<b>CIRRICULUM VITAE</b>	<b>41</b>

## LIST OF TABLES

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
4.1	Percentage of metal loading on the fresh and used catalysts	23
4.2	Surface area and average pore diameter of the catalysts	24
4.3	Surface area, percentage of metal loading and glycerol conversion of the catalysts	27



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Glycerol properties	3
2.2 The conversion of glycerol into the useful products	4
2.3 Structure formulas of diglycerol, triglycerol, and glycerol polymer	6
2.4 Reaction for direct esterification of glycerol with fatty acid	8
2.5 Reaction for transesterification of triglycerides with glycerol	8
2.6 Condensation of glycerol to polyglycerols	9
2.7 Dehydration of glycerol leading to the formation of acrylaldehyde, or acrolein	9
2.8 Ordered mesoporous silica SBA-15	14
2.9 Illustration of the steps in the SILD cycle	16
3.1 Experimental set-up used for etherification of glycerol	20
3.2 High performance liquid chromatography (HPLC)	20
4.1 The glycerol conversion for SBA-15, CaO/SBA-15, BaO/SBA-15, CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SILD CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , and SILD BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of reaction time	26
4.2 The glycerol conversion per percentage of metal loading for CaO/SBA-15 and BaO/SBA-15 as a function of reaction time	26
4.3 The diglycerol yield for SBA-15, CaO/SBA-15, BaO/SBA-15, CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SILD CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , and SILD BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of reaction time	28

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.4 The diglycerol selectivity for SBA-15, CaO/SBA-15, BaO/SBA-15, CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SILD CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , and SILD BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of reaction time	28
4.5 The diglycerol selectivity for CaO/SBA-15 as a function of reaction time	29
4.6 The diglycerol selectivity for BaO/SBA-15 as a function of reaction time	29
4.7 The diglycerol selectivity for CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of reaction time	30
4.8 The diglycerol selectivity for BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of reaction time	30
4.9 The diglycerol selectivity for SILD CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of reaction time	31
4.10 The diglycerol selectivity for SILD BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as a function of reaction time	31