

**SELECTIVE CONVERSION OF GLYCEROL TO PROPYLENE GLYCOL
OVER COPPER ZINC OXIDE/MAGNESIUM OXIDE-ALUMINIUM OXIDE
CATALYSTS**

Cherdpong Patharakul


A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
2015


Thesis Title: Selective Conversion of Glycerol to Propylene Glycol over
Copper Zinc Oxide/Magnesium Oxide-Aluminium Oxide
Catalysts
By: Cherdpong Patharakul
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut
Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon


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:


.....
(Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


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


.....
(Dr. Sitthiphong Pengpanich)

ABSTRACT

5671006063: Petrochemical Technology Program
Cherdpong Patharakul: Selective Conversion of Glycerol to
Propylene Glycol over Copper Zinc Oxide/Magnesium Oxide-
Aluminium Oxide Catalysts
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut, and Assoc. Prof.
Thirasak Rirksomboon 82 pp.
Keywords: CuZnO/MgO-Al₂O₃/ Dehydroxylation/ Glycerol/ Propylene glycol

The present study focused on improving catalytic activity and stability of CuZnO/MgO-Al₂O₃ catalysts for dehydroxylation of glycerol to propylene glycol. The co-precipitation method was used to prepare the MgO(x)-Al₂O₃(y) mixed oxide supports by varying the ratios of x:y from 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, and 30:70. Cu and ZnO were loaded on mixed oxide supports by incipient wetness impregnation method. The catalytic activity of catalysts was tested in a packed-bed reactor at 250 °C and 500 psig under hydrogen pressure. The CuZnO/MgO exhibited the highest stability, while CuZnO/Al₂O₃ gave the highest catalytic activity. However, the glycerol conversion over CuZnO/Al₂O₃ was continuously dropped with longer reaction time. Interestingly, CuZnO/MgO(15)-Al₂O₃(85) provided both high catalytic activity and stability. The TPR profiles showed that the strong metal support interaction of catalysts increased with amount of loaded MgO, resulting in well dispersed CuO grains. Compared to CuZnO/Al₂O₃, CuZnO/MgO(15)-Al₂O₃(85) showed higher catalytic activity and stability when yellow grade glycerol was used as feed. In addition, the reaction stability of CuZnO/MgO(15)-Al₂O₃(85) was not affected by the mixed NaOH in feedstock.

บทคัดย่อ

เชิดพงษ์ ภัทรกุล : การผลิตโพรพิลีนไกลคอลจากกลีเซอรอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและสังกะสีออกไซด์บนแมกนีเซียมออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ (Selective Conversion of Glycerol to Propylene Glycol over Copper Zinc Oxide/Magnesium Oxide-Aluminium Oxide Catalysts) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริพร จงผาดิวดี และ รศ. ดร. ชिरศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 82 หน้า

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการปรับปรุงประสิทธิภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและสังกะสีออกไซด์บนแมกนีเซียมออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์สำหรับการผลิตโพรพิลีนไกลคอลจากกลีเซอรอล ตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (COP) องค์ประกอบของแมกนีเซียมออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ในตัวรองรับผสมมีสัดส่วนแตกต่างกันดังนี้คือ 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, และ 30:70 ทองแดงและสังกะสีออกไซด์ถูกบรรจุลงบนตัวรองรับผสมโดยวิธีเอ็บซุ่ม (IWI) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพของการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิดเบดหนึ่งที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันของไฮโดรเจนที่ 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและสังกะสีออกไซด์บนแมกนีเซียมออกไซด์มีความเสถียรสูงสุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและสังกะสีออกไซด์บนอะลูมิเนียมออกไซด์ให้สัดส่วนการทำปฏิกิริยาของกลีเซอรอลสูงสุดแต่สัดส่วนนี้จะลดลงต่อเนื่องเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เป็นที่น่าสังเกตว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและสังกะสีออกไซด์บนแมกนีเซียมออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ (สัดส่วนของแมกนีเซียมออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ในตัวรองรับผสมเท่ากับ 15:85) ให้สัดส่วนการทำปฏิกิริยาของกลีเซอรอลสูงและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ผลจากการทดสอบด้วยเครื่อง TPR พบว่าอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับผสมจะมีความรุนแรงมากขึ้นสอดคล้องกับปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ที่ถูกบรรจุลงในตัวรองรับผสม ส่งผลให้อุณหภูมิของทองแดงกระจายตัวดี ทั้งนี้พบว่าในกรณีที่ใช้กลีเซอรอลชนิด yellow grade เป็นสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและสังกะสีออกไซด์บนตัวรองรับผสม ซึ่งมีสัดส่วนของแมกนีเซียมออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์เท่ากับ 15:85 สามารถให้สัดส่วนการทำปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและสังกะสีออกไซด์บนอะลูมิเนียมออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่าสารตั้งต้นที่ผสมโลหะหมู่หนึ่งไม่ส่งผลกระทบต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาข้างต้นนี้อีกด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible if there is no the assistance of the following individuals.

First of all, I greatly appreciate Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, my thesis advisors, for providing invaluable recommendations, creative comments, and kindly support throughout the course of this research work.

I would like to thank Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Dr. Sitthiphong Pengpanich for their kind advice and for being my thesis committee.

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College and The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

Special appreciation goes to all of The Petroleum and Petrochemical College's staffs who help in various aspects, especially the research affairs staffs who kindly help with the analytical instruments used in this work.

For my friends at PPC, I would like to give special thanks for their friendly support, encouragement, cheerfulness, and assistance. Without them, two years in the college will be meaningless for me. I had the most enjoyable time working with all of them.

Finally, I wish to thank my family for moral support, understanding, and always give me greatest love, willpower and financial support until this study completion.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Acceptance Pages	ii
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	3
2.1 Properties of Glycerol	3
2.1.1 Types of Glycerol	5
2.1.2 Industrial Production of Glycerol	5
2.1.3 Commodity Chemicals Derived from Glycerol	6
2.2 Properties of Propylene Glycol	7
2.2.1 Uses of Propylene Glycol	8
2.3 From Glycerol to Propanediols	9
2.3.1 Production of 1,2-Propanediol from Glycerol	11
2.4 Mechanism of Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-PDO	23
2.5 Preparation of Supported Metal Catalysts	25
2.5.1 Impregnation	26
2.5.2 Co-precipitation	26
2.5.3 Sol-Gel Method	27
2.6 Deactivation and Regeneration	30
2.6.1 Poisoning	32
2.6.2 Fouling	34

CHAPTER	PAGE
2.6.3 Thermal Degradation	35
2.6.4 Mechanical Deactivation	37
2.6.5 Corrosion/Leaching	37
III EXPERIMENTAL	38
3.1 Materials and Equipment	38
3.1.1 Equipment	38
3.1.2 Chemicals	38
3.2 Experimental Procedure	39
3.2.1 Catalyst Preparation	39
3.2.2 Catalyst Characterization	40
3.3 Feedstock Characterization	42
3.4 Catalytic Activity Measurement	43
3.4.1 Dehydroxylation of Glycerol	43
3.4.2 Product Analysis	44
3.4.3 Comparison of Catalytic Performance	45
IV RESULTS AND DISCUSSION	46
4.1 Catalytic Characterization	46
4.2 Catalytic Activity Testing	53
4.2.1 Effect of MgO and Al ₂ O ₃ Contents in Mixed Oxide Supports	53
4.2.2 Effect of Yellow Grade Glycerol Feedstock	58
4.2.3 Effect of Alkali (NaOH) Addition in Feedstock	63
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	68
5.1 Conclusions	68
5.2 Recommendations	68

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	69
APPENDICES	74
Appendix A The Actual and Expected Metal Loading of the Catalysts by XPS	74
Appendix B The Metal Interaction on the Surface of the Catalysts	75
Appendix C Specification of Various Glycerol Feedstocks	77
Appendix D Product Analysis	78
Appendix E Glycerine Prices	81
CURRICULUM VITAE	82

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Physicochemical properties of glycerol at 20 °C	4
2.2	Specification of glycerol feedstocks	5
2.3	Physical properties of propylene glycol	8
2.4	Summary of conversion of glycerol, yield and selectivity of propylene glycol from glycerol over various metal catalysts	15
2.5	Mechanisms of catalyst deactivation	31
2.6	Common poisons classified according to chemical structure	33
2.7	Effects of important reaction and catalyst variables on sintering rates of supported metals based on GPLC data	36
4.1	BET surface area, pore volume, and pore size distribution of the supports and the catalysts	47
4.2	The actual metal loading of the catalysts	48
4.3	Acidic properties of CuZnO/Al ₂ O ₃ and CuZnO/MgO(15)-Al ₂ O ₃ (85) catalysts	52
4.4	Concentration of alkali on feedstock, product, and the spent CuZnO/Al ₂ O ₃ and CuZnO/MgO catalysts analyzed by AAS	67
A1	The actual and expected metal loading of the catalysts	74
B1	Quantitative analysis of the metal on the catalyst surface	76
C1	The specifications of glycerol feedstocks	77
D1	Retention times and response factors of standard chemicals analyzed by a GC/FID (Agilent GC 6890)	80
E1	Refined glycerine and crude glycerine prices	81

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Structure of glycerol.	3
2.2	Overall reaction for production of biodiesel through vegetable oil methanolysis.	6
2.3	Commodity chemicals from glycerol.	6
2.4	Distribution of various uses of propylene glycol.	9
2.5	Different routes to 1,3-propanediol starting from ethene, propene or glycerol.	11
2.6	Comparison of the reaction routes to 1,2-propanediol starting from propene or glycerol.	12
2.7	Reaction mechanism for conversion of glycerol to propylene glycol.	13
2.8	Possible reaction routes for catalytic hydrogenolysis of glycerol.	14
2.9	Proposed reaction mechanism for conversion of glycerol to propylene glycol.	16
2.10	Reaction scheme of glycerol hydrogenolysis and degradation reactions.	17
2.11	Proposed bifunctional glycerol hydrogenolysis reaction pathways.	18
2.12	Reaction route for the hydrogenolysis of glycerol to glycols.	19
2.13	Proposed reaction for conversion of glycerol to 1,2-PDO.	20
2.14	Reaction scheme of glycerol hydrogenolysis and degradation reactions.	21
2.15	Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-PDO.	24
2.16	Schematic diagram showing the various steps of a sol-gel process.	29

FIGURE	PAGE	
2.17	Time scale of deactivation of various catalytic processes.	30
2.18	Major types of deactivation in heterogeneous catalysis.	32
2.19	Conceptual model of poisoning by sulfur atoms of a metal surface during ethylene hydrogenation.	32
2.20	Three kinds of poisoning behavior in terms of normalized activity vs. normalized poison concentration.	34
2.21	Two conceptual models for crystallite growth due to sintering by (A) atomic migration or (B) crystallite migration.	35
3.1	Flow diagram of the system used for dehydroxylation of glycerol.	44
4.1	XRD patterns of the impregnated CuZnO-based catalysts with different MgO and Al ₂ O ₃ contents in mixed oxide supports.	49
4.2	Temperature programmed reduction (TPR) profiles of the CuZnO-based catalysts with different MgO and Al ₂ O ₃ contents in mixed oxide supports.	51
4.3	Ammonia-TPD (NH ₃ -TPD) profiles of CuZnO/Al ₂ O ₃ and CuZnO/MgO(15)-Al ₂ O ₃ (85) catalysts.	52
4.4	Plots of (a) glycerol conversion, (b) PG selectivity, (c) acetol selectivity, and (d) EG selectivity as a function of time on stream over the CuZnO-based catalysts with different MgO and Al ₂ O ₃ contents in mixed oxide supports. (Reaction conditions: 80 wt.% glycerol feed, 250 °C, 500 psig, H ₂ :glycerol = 4:1, and WHSV = 3.77 h ⁻¹).	54
4.5	The glycerol conversion mechanism (Dasari <i>et al.</i> , 2005).	56

FIGURE	PAGE
4.6 Temperature programmed oxidation (TPO) profiles of the spent CuZnO-based catalysts with different MgO and Al ₂ O ₃ proportions in mixed oxide supports after 12 h TOS. (Reaction conditions: 80 wt.% glycerol feed, 250 °C, 500 psig, H ₂ :glycerol = 4:1, and WHSV = 3.77 h ⁻¹).	57
4.7 Plots of (a) glycerol conversion, (b) PG selectivity, (c) acetol selectivity, and (d) EG selectivity as a function of time on stream over CuZnO/Al ₂ O ₃ and CuZnO/MgO(15)-Al ₂ O ₃ (85) catalysts in yellow grade glycerol feedstock. (Reaction conditions: 80 wt.% glycerol feed, 250 °C, 500 psig, H ₂ :glycerol = 4:1, and WHSV = 3.77 h ⁻¹).	59
4.8 Temperature programmed oxidation (TPO) profiles of the spent CuZnO/Al ₂ O ₃ and CuZnO/MgO(15)-Al ₂ O ₃ (85) catalysts in yellow grade glycerol feedstock after 12 h TOS. (Reaction conditions: 80 wt.% glycerol feed, 250 °C, 500 psig, H ₂ :glycerol = 4:1, and WHSV = 3.77 h ⁻¹).	61
4.9 FTIR spectra of fresh and spent CuZnO/Al ₂ O ₃ and CuZnO/MgO(15)-Al ₂ O ₃ (85) catalyst in yellow grade glycerol feedstock after 12 h TOS. (Reaction conditions: 80 wt.% glycerol feed, 250 °C, 500 psig, H ₂ :glycerol = 4:1, and WHSV = 3.77 h ⁻¹).	62
4.10 Plots of (a) glycerol conversion, (b) PG selectivity, (c) acetol selectivity, and (d) EG selectivity as a function of time on stream over CuZnO/Al ₂ O ₃ and CuZnO/MgO(15)-Al ₂ O ₃ (85) catalysts in 0.1% NaOH dissolved in glycerol feedstock. (Reaction conditions: 80 wt.% glycerol feed, 250 °C, 500 psig, H ₂ :glycerol = 4:1, and WHSV = 3.77 h ⁻¹).	64

FIGURE	PAGE
4.11 Temperature programmed oxidation (TPO) profiles of the spent CuZnO/Al ₂ O ₃ and CuZnO/MgO(15)-Al ₂ O ₃ (85) catalysts in 0.1% NaOH dissolved in glycerol feedstock after 12 h TOS. (Reaction conditions: 80 wt.% glycerol feed, 250 °C, 500 psig, H ₂ :glycerol = 4:1, and WHSV = 3.77 h ⁻¹).	66
B1 The XPS spectra of Mg (1s) of CuZnO/MgO(x)-Al ₂ O ₃ (y) and CuZnO/MgO.	75
D1 Chromatogram of CuZnO/Al ₂ O ₃ on 3 h TOS. in refined glycerol feedstock analyzed by a GC/FID (Agilent GC 6890).	78
D2 Chromatogram of CuZnO/MgO(15)-Al ₂ O ₃ (85) on 3 h TOS. in refined glycerol feedstock analyzed by a GC/FID (Agilent GC 6890).	79
D3 Chromatogram of CuZnO/MgO on 3 h TOS. in refined glycerol feedstock analyzed by a GC/FID (Agilent GC 6890).	79