

**CATALYTIC DEHYDROXYLATION OF GLYCEROL TO PROPYLENE
GLYCOL OVER Cu-ZnO/Al₂O₃ CATALYST: EFFECT OF FEED PURITY**

Thitipong Auttanat

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

128373996

Thesis Title: Catalytic Dehydroxylation of Glycerol to Propylene Glycol
over Cu-ZnO/Al₂O₃ Catalyst: Effect of Feed Purity

By: Thitipong Auttanat

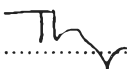
Program: Petroleum Technology

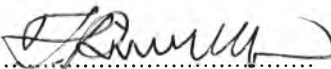
Thesis Advisors: Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut
Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon

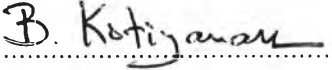
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

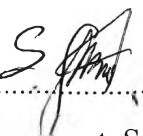

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)


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


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


.....
(Dr. Sutheerawat Samingprai)

ABSTRACT

5373026063: Petroleum Technology Program

Thitipong Auttanat: Catalytic Dehydroxylation of Glycerol to
Propylene Glycol over Cu-ZnO/Al₂O₃: Effect of Feed Purity

Thesis Advisors: Asst. Prof. Siripom Jongpatiwut and Assoc. Prof.

Thirasak Rirksomboon 61 pp.

Keywords: Dehydroxylation/Glycerol/ Propylene glycol /Cu-ZnO/Al₂O₃ catalyst

Biodiesel is now regarded as an economical alternative because of the decrease in petroleum reserves. Nevertheless, in the production of biodiesel by a typical transesterification process, up to 10% glycerol is produced as a by-product. As biodiesel production is expanding, the crude glycerol generated has also been produced in large quantities. For this reason, the transformation of glycerol into more valuable chemicals, such as propylene glycol, is suggested as a value-added product. In this research, the dehydroxylation of glycerol to propylene glycol was investigated over Cu-ZnO/Al₂O₃ catalyst with different purity feedstocks—refined glycerol, yellow glycerol, technical glycerol, and crude glycerol. The catalyst was tested for its catalytic activity and selectivity in a continuous flow fixed bed reactor at 523 K, 500 psig, WHSV of 3 h⁻¹, and H₂ to glycerol molar ratio of 4. The result showed that refined glycerol had the lowest concentration of impurities followed by yellow grade glycerol, technical grade glycerol, and crude glycerol. In line with the impurity contents, the conversion of glycerol and selectivity of propylene glycol decreased in the following order: refined glycerol > yellow grade glycerol > technical grade glycerol > crude glycerol. ICP-EOS indicated that Na and K contaminated in feedstocks deposited on the catalysts and they may poison the catalysts, thus lowering the catalytic activity.

บทคัดย่อ

จุดประสงค์ วัตถุประสงค์ : การผลิตโพรพิลีนไกลคอลจากกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมินา: ผลกระทบจากความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอล (Catalytic Dehydroxylation of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO/Al₂O₃: Effect of Feed Purity)
 อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ศิริพร จงผาคิวุฒิ และ รศ. ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 61 หน้า

ในปัจจุบัน ไบโอดีเซลนั้นเป็นอีกทางเลือกหนึ่งเพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทนภายในประเทศเนื่องจากปัญหาน้ำมันดิบที่ลดลง อย่างไรก็ตามในการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชันจะได้กลีเซอรอลประมาณ 10% เป็นผลพลอยได้ เนื่องจากการผลิตไบโอดีเซลที่เพิ่มสูงขึ้นทำให้มีกลีเซอรอลเพิ่มมากขึ้นในตลาด ดังนั้นการนำกลีเซอรอลไปเปลี่ยนเป็นสารเคมีที่จำเป็นเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมอื่นเช่น การเปลี่ยนกลีเซอรอลไปเป็นโพรเพนไดออลโดยผ่านปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูปเปอร์ซิงค์ออกไซด์อลูมินา (Cu-ZnO/Al₂O₃) ก็ถือเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการเพิ่มคุณค่าของผลิตภัณฑ์ ในงานวิจัยนี้การผลิตโพรพิลีนไกลคอลจากกลีเซอรอลด้วยกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์แตกต่างกัน (กลีเซอรอลบริสุทธิ์ กลีเซอรอลเหลือ กลีเซอรอลเทคนิค และ กลีเซอรอลดิบ) การทดสอบความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทำในเครื่องปฏิกรณ์ไหลต่อเนื่องแบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 523 เคลวิน ความดัน 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเร็วการไหลของสารตั้งต้นต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมงเท่ากับ 3 ต่อชั่วโมง (WHSV = 4) ในสัดส่วนไฮโดรเจนต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 30 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ากลีเซอรอลที่มีสิ่งปนเปื้อนน้อยที่สุดคือ กลีเซอรอลบริสุทธิ์ กลีเซอรอลเหลือ กลีเซอรอลเทคนิค และ กลีเซอรอลดิบตามลำดับ สอดคล้องกับปริมาณสิ่งเจือปน ยิ่งมีสิ่งเจือปนมาก สัดส่วนการทำปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและการเลือกเกิดโพลีโพรพิลีนไกลคอลจะน้อยลง (กลีเซอรอลดิบ < กลีเซอรอลเทคนิค < กลีเซอรอลเหลือ < กลีเซอรอลบริสุทธิ์) ผลของพลาสมาเหนี่ยวนำคู่ควบ/สเปกโตรสโกปีแบบเปล่งแสงชี้ให้เห็นว่าโซเดียมและโพแทสเซียมปนเปื้อนในกลีเซอรอลเกิดการสะสมในตัวเร่งปฏิกิริยาอาจทำให้สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เป็นผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, I greatly appreciate Asst.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 Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Dr. Sutheerawat Samingprai for their kind advice and for being my thesis committee.

The author is grateful for the scholarship and for the research funding of the thesis work provided by the, the Petroleum and Petrochemical College, the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand and PTT Global Chemical Public Company Limited (PTTGC), Thailand.

Special appreciation goes to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who gave help in various aspects, especially the research affairs staff 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	x
List of Figures	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	
2.1 Glycerol	3
2.2 Reactions of Glycerol	4
2.2.1 Nitration of Glycerol	4
2.2.2 Esterification of Glycerol	5
2.2.3 Etherification of Glycerol	5
2.2.4 Polymerization of Glycerol	6
2.2.5 Oxidation of Glycerol	7
2.2.6 Dehydration of Glycerol	8
2.2.7 Hydrogenolysis of Glycerol	9
2.3 Industrial Production of Glycerol	10
2.4 Glycerol Conversion into Valuable Chemicals	12
2.5 Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediols	14
2.6 Production of Propylene Glycol from Glycerol	16
2.6.1 Biocatalyst	17
2.6.2 Homogeneous Catalyst	17

CHAPTER	PAGE
2.6.3 Heterogeneous Catalyst	17
2.7 Preparation of Supported Metal Catalysts	25
2.7.1 Impregnation	26
2.7.2 Precipitation	26
2.7.3 Sol–Gel Method	27
2.8 Types of Glycerol	30
2.9 Catalyst Deactivation	30
III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials and Equipment	32
3.1.1 Chemicals	32
3.1.2 Gases	33
3.1.3 Equipment	34
3.2 Experimental Procedure	34
3.2.1 Catalyst Preparation	34
3.2.2 Catalyst Characterizations	34
3.2.2.1 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	34
3.2.2.2 Temperature Programmed Reduction (TPR)	34
3.2.2.3 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	35
3.2.2.4 Brunauer-Emmett-Tellet Method (BET)	
Surface Area Analysis	35
3.2.2.5 Inductively Coupled Plasma Optical Emission	
Spectrometry (ICP-OES)	35
3.3 Feedstock Characterization	36
3.3.1 Gas Chromatography with Flame Ionization	
Detector (GC/FID)	36
3.3.2 Inductively Coupled Plasma Optical Emission	
Spectrometry (ICP-OES)	36

CHAPTER	PAGE
3.4 Catalytic Activity Measurement	37
3.4.1 Dehydroxylation of Glycerol	37
3.4.2 Product Analysis	38
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Fresh Catalyst Characterization	40
4.1.1 Brunauer–Emmett–Teller Method (BET)	40
4.1.2 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	40
4.1.3 Temperature Programmed Reduction (TPR)	41
4.2 Feed Characterization	42
4.2.1 Gas Chromatograph (Flame Ionization Detector)	42
4.2.2 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)	42
4.3 Catalytic Activity Testing	43
4.3.1 Standard Analysis	43
4.3.2 Catalytic Activity Testing	45
4.3.2.1 Effect of Different Feed Purity	45
4.3.2.2 Effect of Na and K	48
4.4 Spent Catalyst Characterization	51
4.4.1 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)	51
4.4.2 Temperature Programmed Oxidation (TPO)	52
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	55
REFERENCES	56

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	59
Appendix A Specification of Various Glycerol Feedstocks	59
Appendix B Properties of Feedstocks, products and intermediates	60
CURRICULUM VITAE	61

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Summary of conversion of glycerol, yield and selectivity of propyleneglycol from glycerol over various metal catalysts	20
2.2	Mechanisms of catalyst deactivation	31
4.1	Textural properties of the catalysts	41
4.2	The actual and expected metal loading of the catalysts	41
4.3	The amounts of glycerol content with different feedstocks	42
4.4	Concentration of impurities in feedstocks analyzed by ICP-OES	43
4.5	Concentration of impurities in products analyzed by ICP-OES	43
4.6	Retention times and response factors of standard chemicals analyzed by a GC/FID	44
4.7	Concentration of metal impurities on spent catalysts analyzed by ICP-OES	52

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Chemical structure and some properties of glycerol.	3
2.2	Production of nitroglycerin.	4
2.3	Production of monoglycerides.	5
2.4	Production of polyethers.	6
2.5	Schematic representation of the polymerization of glycerol to polyglycerols.	6
2.6	Production of dihydroxy acetone.	7
2.7	Acrolein formation by double dehydration of glycerol.	8
2.8	Overall reaction for production of biodiesel through vegetable oil methanolysis (Zhou <i>et al.</i> , 2008).	11
2.9	Basic flow scheme of glycerol refinement	12
2.10	Processes of catalytic conversion of glycerol into useful chemicals (Zhou <i>et al.</i> , 2008).	13
2.11	Different routes to 1,3-propanediol starting from ethene, propene or glycerol (Behr <i>et al.</i> , 2008).	15
2.12	Comparison of the reaction routes to 1,2-propanediol starting from propene or glycerol (Behr <i>et al.</i> , 2008).	16
2.13	Reaction mechanism for conversion of glycerol to propylene glycol proposed by Montassier <i>et al.</i> (1991).	18
2.14	Possible reaction routes for catalytic hydrogenolysis of glycerol proposed by Chaminand <i>et al.</i> (2004).	19
2.15	Proposed reaction mechanism for conversion of glycerol to propylene glycol (Dasari <i>et al.</i> , 2005).	21
2.16	Reaction schemes of glycerol hydrogenolysis and degradation reactions (Miyazawa <i>et al.</i> , 2006).	22

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.17	Proposed bifunctional glycerol hydrogenolysis reaction pathways (Wang <i>et al.</i> , 2007).	23
2.18	Reaction route for the hydrogenolysis of glycerol to glycols (Fenget <i>et al.</i> , 2008).	26
2.19	Schematic diagrams showing the various steps of a sol-gel process (Ertlet <i>et al.</i> , 1999).	28
3.1	Flow chart to prepare the sample for ICP-OES Analysis	36
3.2	Flow diagram of the system used for dehydroxylation of glycerol	38
4.1	TPR profile of fresh Cu-ZnO/Al ₂ O ₃ catalyst.	41
4.2	Typical GC chromatogram of liquid products obtained from the dehydroxylation to propylene glycol.	42
4.3	The plot of glycerol conversion as a function of time on stream with the different glycerol feedstocks.	46
4.4	The plot of propylene glycol selectivity as a function of time on stream with the different glycerol feedstocks.	46
4.5	The plot of acetol selectivity as a function of time on stream with the different glycerol feedstocks.	47
4.6	The plot of propanol selectivity as a function of time on stream with the different glycerol feedstocks.	47
4.7	The glycerol conversion mechanism by Cu-ZnO/Al ₂ O ₃ catalyst (Dasari, M.A., 2005).	48
4.8	The plot of glycerol conversion as a function of time on stream with the different glycerol impurities	49
4.9	The plot of propylene glycol selectivity as a function of time on stream with the different glycerol impurities	50

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.10	The plot of acetol selectivity as a function of time on stream with the different glycerol impurities.	50
4.11	The plot of propanol selectivity as a function of time on stream with the different glycerol impurities.	51
4.12	TPO profiles of the spent Cu–ZnO/Al ₂ O ₃ catalysts with different feedstocks (refined glycerol, technical grade glycerol, yellow glycerol, and crude glycerol).	53
4.13	TPO profiles of the spent Cu–ZnO/Al ₂ O ₃ catalysts with different feedstocks (refined glycerol, refined glycerol mixed with 0.1% Na, and refined glycerol mixed with 0.1% K).	54