

**SYNTHESIS OF POLYGLYCEROL ESTER FROM GLYCEROL FOR
DEVELOPMENT IN LUBRICATION APPLICATION**

Natee Boontaveeroj

A Dissertation 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,
and Case Western Reserve University

2012


Thesis Title: Synthesis of Polyglycerol Ester from Glycerol for
Development in Lubrication Application
By: Natee Boontaveeroj
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

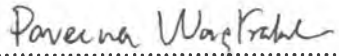
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.


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

Thesis Committee:


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


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


.....
(Dr. Paveena Wongtrakul)

ABSTRACT

5171010063: Petrochemical Technology Program
Natee Boontaveeroj: Synthesis of Polyglycerol Ester from Glycerol
for Development in Lubrication Application
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, 67 pp.
Keywords: Glycerol / Etherification / Diglycerol / Heterogeneous catalyst

The increase of bio-diesel utilization is playing an important role in an over-supply of glycerol. Therefore, there have been many attempts to create a demand for glycerol. One possible way is the conversion of glycerol to polyglycerol and then to react with fatty acid to obtain polyglycerol ester. Polyglycerol ester is considered to be a non-ionic surfactant, and it can be used in many applications (cosmetics, food and other industries). In this work, polyglycerol ester was prepared by a two-step reaction, the alkaline polymerization (etherification) of glycerol and the esterification of polyglycerol with fatty acid. For the etherification step, the reaction was performed under nitrogen atmosphere, and 2 % wt of CaO was used as a catalyst with a reaction temperature of 240 °C. For 5 hours reaction time, di- and tri-glycerol yields of 36.2 % and 13.6 %, respectively were obtained. The unreacted glycerol was efficiently removed by using vacuum distillation at around 138 °C to 200 °C for 4 hours. Polyglycerol was then esterified with oleic acid in the range of 140 °C to 240 °C. The effects of various parameters were studied, such as reaction time and reaction temperatures in the esterification step. The changing of the polyglycerol ester from the viscous phase to the solid phase was initially observed with the lowest oleic acid-polyglycerol molar ratio of 1/10 at room temperature.

บทคัดย่อ

นที บุญทวีโรจน์ : การสังเคราะห์โพลีกลีเซอรอลเอสเทอร์จากกลีเซอรอล เพื่อใช้ในการพัฒนาการประยุกต์ใช้ในการหล่อลื่น (Synthesis of Polyglycerol Ester from Glycerol for Development in Lubrication Application) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิตติยานันท์ 67 หน้า

จากการผลิตไบโอดีเซลที่เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากในปัจจุบันจึงมีผลทำให้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณเพิ่มมากตามเช่น ส่งผลให้กลีเซอรอลมีความเกินความต้องการ การเพิ่มปริมาณการใช้และเพิ่มคุณค่าของกลีเซอรอลจึงได้รับความสนใจ โดยให้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีตัวอื่นๆ ผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่งที่น่าสนใจคือโพลีกลีเซอรอลเอสเทอร์ซึ่งสามารถผลิตโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างโพลีกลีเซอรอลกับกรดไขมัน โพลีกลีเซอรอลเอสเทอร์เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีขั้วและสามารถนำไปประยุกต์ในอุตสาหกรรมต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นใช้ในอาหาร เครื่องสำอาง และอุตสาหกรรมอื่นๆ ในงานวิจัยนี้โพลีกลีเซอรอลเอสเทอร์สามารถเตรียมจากการทำปฏิกิริยาสองขั้นตอน นั่นคือปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน(อีเทอร์ฟิเคชัน)จากกลีเซอรอลเพื่อสร้างโพลีกลีเซอรอล และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างโพลีกลีเซอรอลกับกรดไขมัน สำหรับในขั้นตอนของอีเทอร์ฟิเคชันปฏิกิริยาเกิดภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่ความเข้มข้นของแคลเซียมออกไซด์ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2.0 ของน้ำหนักกลีเซอรอลตั้งต้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคือ 240 องศาเซลเซียส ณ. เวลาที่ 5 ชั่วโมงของการทำปฏิกิริยา ผลผลิตของไดกลีเซอรอลและไตรกลีเซอรอลคิดเป็นร้อยละ 36.2 และ 13.6 ตามลำดับ กลีเซอรอลที่ไม่ทำปฏิกิริยาสามารถแยกออกโดยการกลั่นสุญญากาศที่อุณหภูมิประมาณ 138 ถึง 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โพลีกลีเซอรอลถูกนำมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดโอเลอิก โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาที่ 140 ถึง 220 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนในการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดโอเลอิกต่อโพลีกลีเซอรอลคือ 0.1 0.5 และ 1 โพลีกลีเซอรอลเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด และพบว่าที่อัตราส่วนในการทำปฏิกิริยาของกรดโอเลอิกต่อโพลีกลีเซอรอลที่ 0.1 ให้โพลีกลีเซอรอลเอสเทอร์ในรูปของแข็งที่อุณหภูมิห้อง

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been memorable, interesting, and important experience. This work would not have been possible, if the following people were not present.

First of all, I would like to express my gratefully thanks Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, my thesis advisor, for suggestion, encouragement, discussions and problem solving throughout of the course of my research 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 staffs 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, endless encouragement, and understanding during all time in college.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Figures	viii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	36
3.1 Materials	36
3.2 Equipment	36
3.2.1 Reactor	36
3.2.2 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	37
3.2.3 Viscosity Meter	38
3.3 Methodology	38
3.3.1 Polyglycerol Synthesis	38
3.3.2 Polyglycerol Analysis	38
3.3.3 Polyglycerol Purification	39
3.3.4 Polyglycerol Esters Synthesis	39
3.3.5 Polyglycerol Esters analysis	39

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	41
4.1 Effect of Reaction Time on The Etherification of Glycerol	41
4.1.1 High Performance Liquid Chromatography Analysis (HPLC)	42
4.2 Polyglycerol Purification	42
4.3 Synthesis of Polyglycerol Ester	45
4.4 Effect of Reaction Temperature on The Esterification Step	45
4.5 Effect of Oleic Acid-Polyglycerol Molar Ratio on The Esterification Step	46
4.5.1 High Performance Liquid Chromatography Analysis (HPLC)	46
4.5.2 Viscosity	48
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	50
REFERENCES	51
APPENDICES	55
Appendix A The Glycerol Conversion, Di- and Triglycerol Selectivity of The Studied in Etherification step	55
Appendix B The Triglycerol Conversion of The Studied in Esterification Step	55
Appendix C The Viscosity and Shear Rate of Triglycerol DV-III with Spindle no. 27 at 24°C	56

CHAPTER

PAGE

CURRICULM VITAE

57

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	Reactive pathway for industrial production of glycerol from propene, a by-product of petro-cracking. European Oleochemicals and Allied Products Group (2007).	5
2.4	Production of biodiesel from renewable resources.	5
2.5	Transesterification of triglyceride to form methyl ester.	7
2.6	Making epichlorohydrin from renewable glycerol.	9
2.7	Structure formulas of isobutene, butane-1, and butane-2..	13
2.8	Structure formulas of diglycerol, triglycerol, and a general glycerol polymer.	14
2.9	Structure formulas of di(2-ethylhexyl)adipate, and diundecyl(2,2,4-trimethyl)adipate	21
2.10	Structure formulas : (a) neopentyl glycol, (b) trimethylolethane and -propane, and (c) pentaerythritol.	23
2.11	Method to produce polyglycerol ester.	26
2.12	Schematic representation of the condensation of glycerol to polyglycerol.	28
3.1	Experimental set-up used for synthesis polyglycerols.	36
3.2	Performance Liquid Chromatography (HPLC).	37
4.1	The glycerol conversion for CaO as a function of reaction time at 240°C under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst.	41

FIGURE		PAGE
4.2	The product distribution for CaO at 240°C under inert nitrogen atmosphere in the presence of 2 wt% of catalyst.	41
4.3	HPLC separation of polyglycerol operated for 5 hours of reaction time.	43
4.4	HPLC separation of polyglycerol. (a) the polyglycerol at 5 hours of reaction time; (b) the polyglycerol after distillation; (c) the condensate.	44
4.5	The products from esterification step under the conditions of oleic acid/ polyglycerol molar ratio at 0.5, the reaction temperature of 180°C, and 3 hours of reaction time under the inert nitrogen atmosphere.	45
4.6	The effect of reaction temperture on the triglycerol conversion in various molar ratio of oleic acid and triglycerol (r).	46
4.7	HPLC separation of triglycerol oleate product . (a) $r = 0.1$; (b) $r = 0.5$; (c) $r = 1$.	47
4.8	Viscosity of triglycerol oleate product at $r = 0.5$ and 1.	48