

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI
SPORTULUI**

**UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
FACULTATEA TEHNOLOGIA PETROLULUI ȘI PETROCHIMIE**

Teză de doctorat

**Valorificarea glicerinei sub forma unor
aditivi/componenti pentru carburanți diesel**

**Glycerol valorification as
additives/components for diesel fuels**

Conducător științific:

Prof. Dr. Ing. Roșca Paul

Doctorand:

Chim. Oprescu Elena-Emilia

- Ploiești, 2013 -

REZUMAT

Teza de doctorat intitulată “*Valorificarea glicerinei sub forma unor aditivi/componenti pentru carburanți diesel*” abordează o direcție de cercetare de interes pe plan internațional, privind studiul unor noi modalități de valorificare a glicerinei în domeniul aditivilor pentru carburanți diesel.

Teza este structurată în două părți una teoretică și alta experimentală. Partea teoretică cuprinde o descriere a datelor din literatura de specialitate referitoare la conversia glicerinei în acetali/cetali, respectiv carbonat de glicerină, metodele analitice prin care au fost determinate caracteristicile fizico-chimice ale catalizatorilor sintetizați și ale produselor obținute din valorificarea glicerinei .

Partea experimentală prezintă sinteza, caracterizarea structurală și activitatea catalitică a doua clase de catalizatori preparați (superacizi și hidrotalciți). Ca materie primă s-a utilizat glicerină obținută la sinteza biodieselului, supusă ulterior unui proces de purificare. Pentru sinteza acetalilor/cetalilor de glicerină prin condensarea glicerinei cu ciclohexanonă, metil izobutil cetonă, metil etil cetonă și n-butanal au fost preparați și testați 5 catalizatori solizi de tip superacid, în timp ce, pentru carbonatul de glicerină a fost studiată activitatea catalitică a hidrotalcitului Zn-Al-SO₄ .

Prezența grupei hidroxilice în structura acetalilor/cetalilor de glicerină, micșorează solubilitatea în hidrocarburi. Pentru înlăturarea acestui dezavantaj și pentru îmbunătățirea altor caracteristici, în vederea utilizării drept aditiv/component pentru carburanții clasici, s-a urmărit blocarea grupei hidroxilice prin transesterificare cu esteri metilici ai unor acizi monocarboxilici (ex. propionat de metil și hexanoat de metil). Pentru carbonatul de glicerină, încercările de blocare a grupei OH, nu au avut rezultatele dorite, rezultând derivați ai acestuia cu randamente foarte mici.

Compușii sintetizați în cadrul prezentei lucrări, au fost testați ca aditivi/componenti în compoziții pe bază de motorină. În urma prelucrării rezultatelor experimentărilor efectuate, se pot formula următoarele concluzii:

- ✓ Acetalii/cetalii de glicerină sintetizați îmbunătățesc punctul de inflamabilitate , congelare și indicele diesel ale amestecurilor derivați de glicerină-motorină.

- ✓ Esterificarea grupei OH libere din structura glicerol cetalului metil etil cetonei, a condus la îmbunătățirea punctului de inflamabilitate, punctului de curgere, a indicelui Diesel și a indicelui cetanic, proporțional cu mărirea lanțului alifatic din structura acidului.
- ✓ Testele pe motorul diesel, au condus la reduceri semnificative ale emisiilor de fum (37,81%) și hidrocarburi nearse (50%) din gazele de eșapare.

Cuvinte cheie : purificarea și valorificarea glicerinei, catalizatori de tip superacid, hidrotalciți, carbonat de glicerină, glicerol acetali/cetali, aditivi/componenți motorină

ABSTRACT

This thesis entitled "**Glycerol valorification as additives / components for diesel fuel**" approach a research direction of international interest regarding the study of new ways to exploit the glycerol as diesel fuel additives.

The thesis is divided into two parts one theoretical and one experimental. The theoretical part includes a description of the data from literature regarding the conversion of glycerol into acetals / ketals, respectively glycerol carbonate, analytical methods that have been used to determine the physico-chemical properties of synthesized catalysts and products obtained from glycerol.

The experimental part describes the synthesis, structural characterization and catalytic activity of two classes of catalysts prepared (superacizi and hydrotalcite). As raw material was used glycerol obtained from synthesis of biodiesel, that was subjected to a purification process. For the synthesis of acetals / ketals from glycerol condensation with cyclohexanone, methyl isobutyl ketone, methyl ethyl ketone and n-butanol were prepared and tested 5 superacid catalysts, while for glycerol carbonate was studied the catalytic activity of Zn-Al-SO₄ hydrotalcite.

The presence of hydroxyl groups in the structure of acetals / ketals of glycerol decreases the solubility of hydrocarbons. To solve this disadvantage and for improving other features, in order to use as additives / components for classic fuel, the hydroxyl group of glycerol ketal methyl ethyl ketone was block by transesterification with methyl esters of monocarboxylic acids (e.g., methyl propionate and hexanoate). For the glycerol carbonate, attempts to block the OH groups didn't provide the desired results, resulting glycerol carbonate esters with very low yields.

The compounds synthesized in this work were tested as additives / components in diesel fuel blends. After processing the results the following conclusions can be drawn:

- ✓ glycerol acetals / ketals synthesized improves flash point, pour point and diesel index of diesel-based blends.
- ✓ Esterification of the free OH group of glycerol ketal methyl ethyl ketone improves the flash point, pour point, the cetane index and diesel index with the size of aliphatic chain.

- ✓ Tests on diesel engine of diesel blends with glycerol ketal methyl ethyl ketone and hexanoate glycerol ketal methyl ethyl ketone conducted to significant reductions in emissions of smoke (37.81%) and unburned hydrocarbon emissions (50%) in the exhaust gas.

Keywords : purification and valorification of glycerol, superacids catalysts, hydrotalcites, glycerol carbonate, glycerol acetals/ketals, diesel additives/components.

RESUME

La thèse intitulée “*Valorisation de la glycérine par conversion aux additifs/composants pour les carburants Diesel*” approche une direction de recherche d’intérêt particulier dans le monde, celle de l’étude de nouvelles modalités de valorisation de la glycérine par sa transformation envers des additifs pour les carburants gas-oil.

La thèse est structurée en trois parties, dont deux théoriques et une partie expérimentale. Les parties théoriques comprennent la description des données bibliographiques sur la conversion de la glycérine vers acétals/cétals ou le carbonate de glycérine, ainsi que des méthodes analytiques employées pour la détermination des caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs préparés ou des produits résultant des différentes voies de transformation de la glycérine.

La partie expérimentale présente les synthèses, la caractérisation structurale et les activités catalytiques de deux catégories de catalyseurs préparés : superacides, hydrotalcites. La glycérine issue comme produit secondaire de la fabrication de biodiesel, soumise ensuite à un processus de purification, a été utilisée comme matière première. Pour la synthèse des acétals/cétals par condensation de la glycérine avec la cyclohexanone, la méthyl-éthyle-cétone ou le n-butanal cinq catalyseurs superacides ont été préparés et testés. L’activité catalytique du hydrotalcite $Zn-Al-SO_4$ a été étudiée dans la conversion au carbonate de glycérine.

L’existence du groupe hydroxyle dans la structure des acétals/cétals de la glycérine décroît leur solubilité dans les hydrocarbures. Pour éliminer cet inconvénient mais aussi pour l’amélioration des autres caractéristiques exigées par leur utilisation ultérieure comme additifs ou composants des gas-oils classiques, nous avons testé la neutralisation du groupe hydroxyle par transestérification avec des esters méthyliques des acides mono carboxyliques tel que le propionate de méthyl ou le hexanoate de méthyl. Les essais de masquage (blocage) de l’hydroxyle ont eu des résultats décevants dans le cas du carbonate de glycérine, car ses dérivés ont été obtenus avec de très faibles rendements.

Les composés préparés dans ce travail à partir de glycérine ont été ensuite testés comme additifs/composants dans des formulations à base de gasoil. Les tests expérimentaux ont conduit aux conclusions suivantes :

- les acétals/cétals de glycérine synthétisés améliorent les points d’inflammabilité, de congélation ainsi que l’indice Diesel des mélanges dérivés de glycérine – gas-oil ;

- l'estérification du groupe hydroxyle dans la structure du céral glycérine – méthyl-éthyle-cétone a permis l'amélioration des points d'inflammabilité, de congélation, aussi bien que de l'indice Diesel et de l'indice de cétane. Les améliorations observées sont proportionnelles à la longueur de la chaîne des atomes de carbone aliphatiques de l'acide mono carboxylique ;
- les essais sur moteur Diesel ont montrés des réductions importantes des émissions des fumés (37,81 %) et des hydrocarbures imbrulés (50 %) par le gaz d'échappement.

Mots-clés : purification et valorisation de la glycérine, catalyseur superacide, hydrotalcite, carbonate de glycérine, acétals/cétals de glycérine, additifs/composants de gasoil.