

**UNIVERSITATEA BABEȘ BOLYAI CLUJ NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ**

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**INTEGRAREA COMPLETĂ A GLICERINEI IN PROCESUL DE OBȚINERE A
BIOCOMBUSTIBILULUI. PURIFICAREA ȘI VALORIFICAREA LA UN PRODUS CU
VALOARE ADĂUGATĂ**

Doctorand:

Ancuța Roxana TRIFOI

Coordonator doctorat

Prof. Dr. Eng. Paul Șerban AGACHI

Cluj – Napoca, 2015

COMISIE

Președinte:

Prof. dr. ing. Petru Ilea

Referenți:

Prof. dr. ing. Vasile Mircea Cristea - Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea
Babeș Bolyai, Cluj Napoca

Prof. dr. ing. Grigore Bozga- Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor,
Universitatea Politehnică din București

Prof. dr. ing. Valentin Pleșu- Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Universitatea
Politehnică din București

Data susținerii publice: 30 Octombrie, 2015

Cuprins

PART I. OVERVIEW AND THEORETICAL BACKGROUND.....	3
CHAPTER 1. INTRODUCTION	4
1.1. Application field and motivation.....	4
1.2. Thesis objectives	6
1.3. Thesis structure	6
CHAPTER 2. THEORETICAL BACKGROUND.....	8
2.1. Glycerol from biodiesel industry.....	8
2.2. Glycerol purification methods.....	11
2.3. Glycerol acetals as diesel additives	13
PART II. GLYCEROL VALORIZATION FROM BIODIESEL INDUSTRY	29
CHAPTER 3. GLYCEROL PURIFICATION BY MOLECULAR DISTILLATION	30
3.1. Molecular distillation process description.....	30
3.2. Experimental equipment	38
3.2.1. Laboratory equipment	38
3.2.2. Pilot plant	40
3.3. Theoretical analysis of the molecular distillation process parameters.	44
Case study- Glycerol evaporation	44
3.3.1. The mean free path.....	44
3.3.2. The Knudsen Number	45
3.3.3. The evaporation rate.....	46
3.4. Experimental part.....	48
3.5. Results and discussions	50
3.5.1. Batch distillation of crude glycerol	50

3.5.2. Molecular distillation of crude glycerol -laboratory experiments.....	52
3.5.3. Pilot plant tests	57
3.6. Analytical procedures.....	60
3.7. Conclusions	64
CHAPTER 4. GLYCEROL FORMAL SYNTHESIS	65
4.1. Process description.....	65
4.2. Experimental set-up.....	68
4.3. Results and discussions	70
4.3.1. Influence of feed composition.....	70
4.3.2. Influence of temperature	75
4.3.3. Influence of stirring speed.....	76
4.3.4. Process analysis.....	78
4.4. Analytical procedures.....	84
4.5. Conclusions	87
GENERAL CONCLUSIONS	89
PERSONAL CONTRIBUTION	91
Bibliography.....	93
Lists of figures.....	104
Lists of tables	106
List of papers.....	107
List of Patents/ Patent application.....	108

Cuvinte cheie: biodiesel, glicerina, distilare moleculara, acetali, glicerol formal

1. Introducere

Teza de doctorat abordează o temă de interes internațional actual, privind valorificarea glicerinei, co-produs provenit din industria biocombustibililor. Teza prezintă o metodă de purificarea acesteia prin distilare moleculară precum și conversia la un compus care se utilizează ca aditiv pentru biocombustibil- glicerol formal.

Primul obiectiv al tezei este purificarea glicerolului brut, pentru a putea fi folosit ca materie primă într-o gamă largă de aplicații industriale. În acest scop s-a studiat la nivel de laborator și pilot, purificarea prin distilare moleculară.

Al doilea obiectiv al tezei este conversia glicerolului purificat la un produs cu valoare adăugată, folosit ca aditiv cu scopul de a îmbunătăți proprietățile biocombustibilului. S-a studiat reacția de condensare a glicerolului cu formaldehidă, în cataliză acidă, cu formare de glicerol formal.

2. Parte teoretică

Glicerolul se obține ca produs secundar în procesul de obținere a biodieselului în cantități de 10% față de biodiesel. Cantitatea de glicerol brut pe piață a fost relativ stabilă până în anul 2005, când producția mondială de biocombustibil a cunoscut o dezvoltare bruscă, datorită utilizării lui pe scară largă în sectorul transportului, în special pentru automobile și în aviație, pentru generarea electricității, pentru gătit sau în transportul maritim (14).

Cererea pe piata pentru biocombustibil, nu este dependenta de cererea de glycerol, ceea ce a dus la cresterea cantitatilor disponibile de glycerol, ducand la un pret de vanzare mic al acestuia, de la aproximativ 25 cents/lb in 2005, la mai putin de jumatate in 2014. Evolutia pretului glicerolului brut este prezentat in Figura 3.

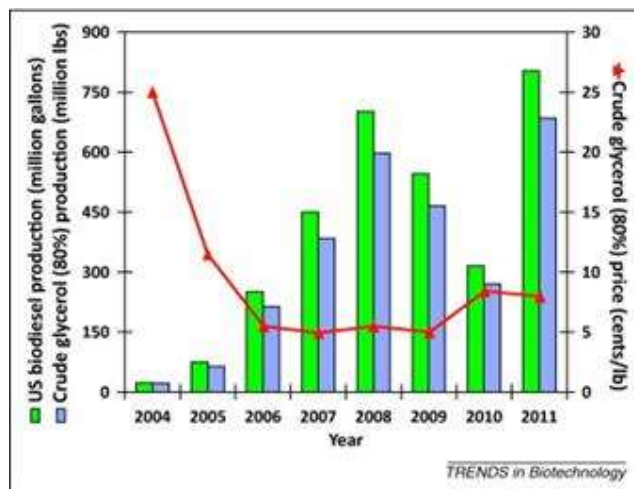


Figura 3. Evolutia pretului glicerolului brut (15)

Deoarece exista schimbari radicale in ceea ce priveste piata glicerolului, datorita cantitatilor mari care rezulta din productia biocombustibililor, cercetatorii si cei din industrie cauta noi aplicatii ale glicerinei pentru a inlocui materiile prime din surse petroliere, iar in ultimii ani s-au realizat multe aplicatii (16). Glicerolul brut insa are calitate scazuta datorita continutului de impuritati si nu poate fi folosit ca atare pentru sinteza altor compusi, necesita purificare. Acesta contine pe langa metanol si apa, saruri si MONG (substante organice neglicerinice) (39;40).

3. Metode de purificare a glicerolului

Se folosesc diferite metode de purificare a glicerolului: distilare, filtrare, tratament chimic, adsorbție, schimb ionic, extractie, decantare si cristalizare, iar pentru o eficienta mai mare se folosesc si doua sau mai multe metode combinate (42).

Distilarea este cea mai folosita metoda de purificare a glicerolului, obtinandu-se o puritate ridicata dar la randamente mici. Tehnologia este una foarte energofaga, datorita caldurii specifice mari a glicerinei care necesita o cantitate mare de energie pentru evaporare (44). O alta

metoda des folosita este tratamentul chimic, care nu este la fel de costisitor ca si celelalte metode dar puritatea produsului este mai mica.

Metoda de purificare prin schimb ionic este avantajoasa, costurile sunt reduse si poate fi usor transportata la scara industriala, insa nu este fezabila pentru cantitati ridicate de saruri in glicerol, regenerarea rasinii implica alte costuri si rezulta in plus si cantitati mari de ape reziduale (52). Utilizarea membranelor la purificarea glicerolului, este o tehnologie prietenoasa mediului, consumurile energetice sunt reduse iar operarea este foarte simpla, insa pentru scara industriala acest procedeu inca nu este optimizat suficient (57). S-a obtinut un glicerol de puritate 99,5% printr-un procedeu nou numit Ambersepp BD50 un consum redus de energie comparativ cu metodele clasice de purificare (58).

2.3. Acetali ai glicerolului- aditivi in amestecurile de biocombustibil

Valorificarea glicerolului la acetali si cetali este un domeniu de interes actual pentru cercetatori deoarece acestia sunt compusi care se folosesc in amestecurile biocombustibile, pentru imbunatatirea cifrei cetanice si a proprietatilor de curgere la rece si reduc emisiile de particule (9;10; 12).

Pentru obtinerea acetalilor/cetalilor ai glicerolului, reactantii sunt glicerolul si o aldehida sau o cetona. Formarea acetalilor este o reactie reversibila, care are loc in doua etape. Prin reactia glicerolului cu aldehide/cetone, rezulta acetali ciclici (Figura 5).

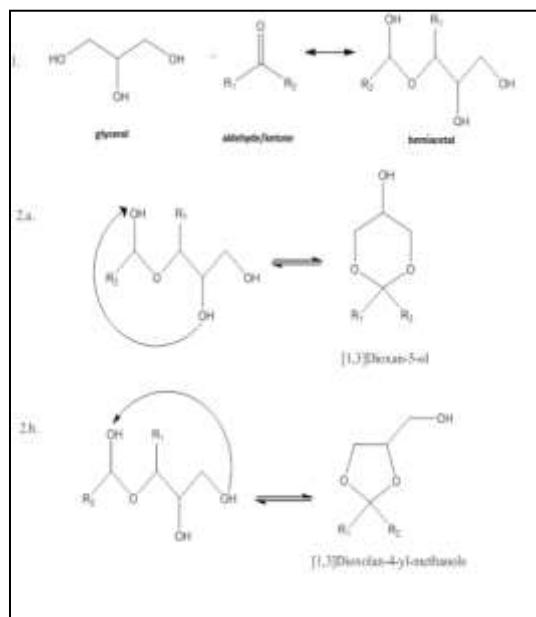


Figura 5. Mecanismul reactiei glicerolului cu aldehide/cetone (63)

In literatura sunt prezentate metode de sinteza, cu utilizarea a diversi catalizatori: catalizatori naturali (silicati si aluminosilicati), catalizatori depusi pe un suport (saruri, oxizi, acizi, metale), catalizatori obtinuti prin precipitare (saruri, oxizi), catalizatori organici (rasini schimbatoare de ioni) etc.

3. Purificarea glicerolului prin distilare moleculara

Distilarea moleculara, cunoscuta si sub numele de distilare de drum scurt sau distilare evaporativa, se utilizeaza la separarea si purificarea substantelor termosensibile si are loc la vid inaintat, pana la 0,001 tori. Gradul de separare realizat prin distilare moleculara este comparabil cu cel prin distilare clasica si este foarte eficient daca intre compusii care se separa exista o diferenta intre punctele de fierbere mai mare de 50⁰.

Schema bloc a procesului de distilare moleculara este prezentata in Figura 7 si cuprinde partea de degazare, coloana de distilare moleculara si partea de masura si control a sistemului.

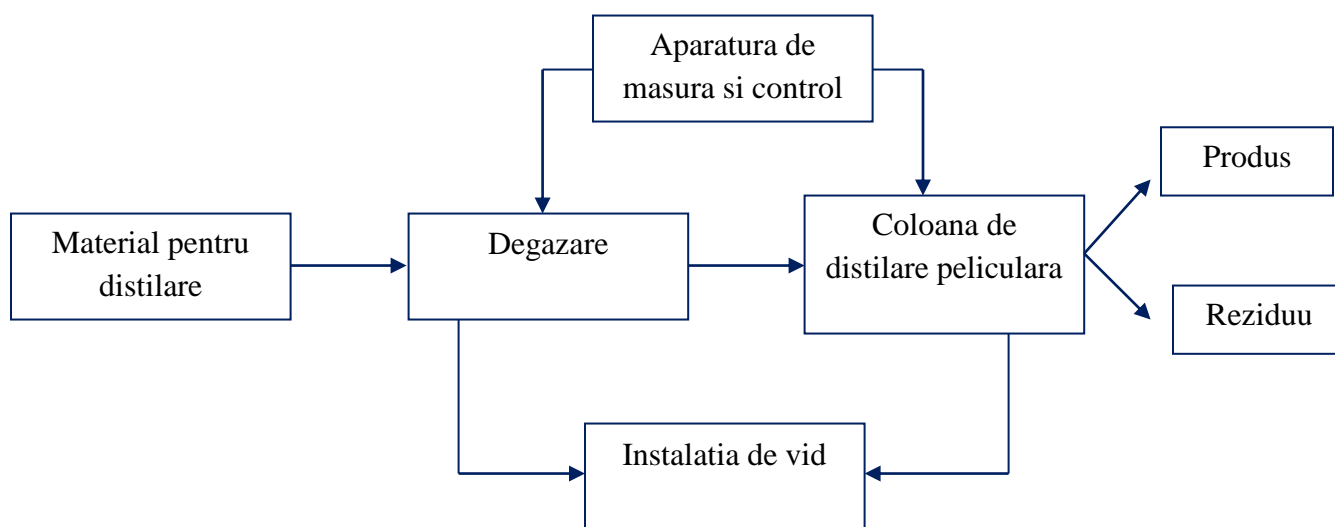


Figura 7. Schema bloc a procesului de distilare moleculara (98)

Parametrii care descriu procesul de distilare moleculara si care au fost evaluati pentru evaporarea glicerolului sunt: drumul liber mijlociu, numarul lui Knudsen, viteza de evaporare si grosimea filmului de lichid.

3.2. Instalatii experimentale

Experimentele de laborator si cele la nivel pilot, au fost realizate pe coloane cu pelicula curgatoare, in cadrul SC Institutul de Cercetari Produse Auxiliare Organice SA din Medias.

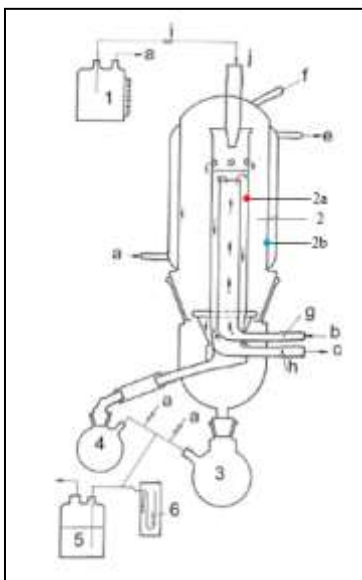


Figura 8. Coloana de laborator de distilare moleculara

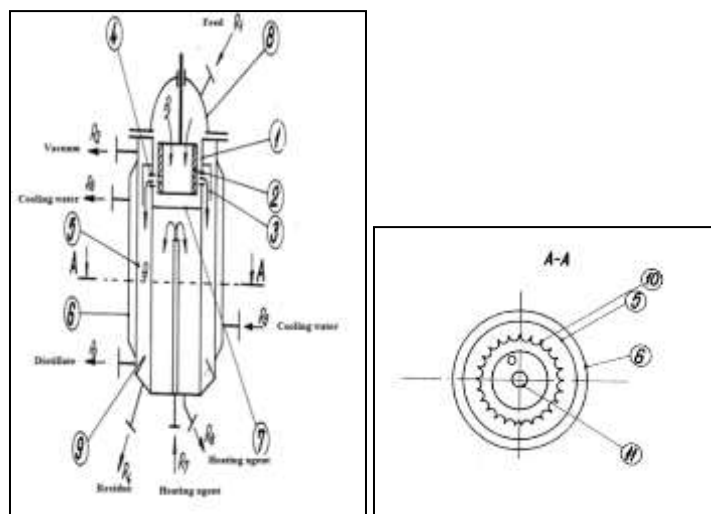


Figura 11. Schema coloanei de distilare moleculara din instalatia pilot . Vedere verticala si orizontala

3.3 Analiza teoretica a parametrilor procesului de distilare moleculara. Studiu de caz- evaporarea glicerolului

3.3.1 Drumul liber mijlociu

In figura 12, este reprezentata variatia drumului liber mijlociu (λ) cu temperatura la diferite presiuni. Moleculele vaporilor de glycerol, ating suprafata de condensare daca drumul lor liber mijlociu este mai mare de 0.8 cm(pentru coloana de laborator) si mai mare de 1.75 cm pentru coloana pilot si aceasta conditie are loc la presiuni mai mici de 0.3 mmHg. Drumul liber mijlociu al impuritatilor (precum esterii metilici, acizi grasi liberi, mono-,di- si triglyceride)este mai mic decat distanta dintre evaporator si condensator si pot fi separate efficient datorita diferentei dintre drumul liber mijlociu si masele moleculare.

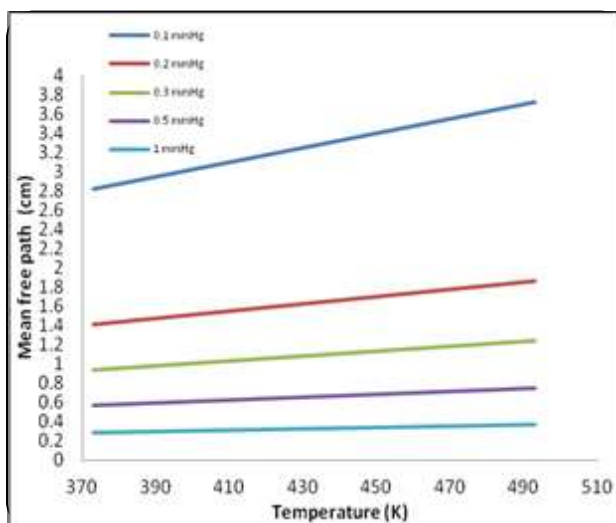


Figure 12. Variatia drumului liber mijlociu al vaporilor de glicerina cu temperatura

3.3.2. Numarul lui Knudsen

Viteza de distilare a fost evaluata cu ajutorul numarului lui Knudsen (Figura 13). La presiuni mai mici de 0.1 mmHg, numarul lui Knudsen e in domeniul intermediar, $0,05 < Kn < 10$ si indica faptul ca distilarea are loc intr-un mod corespunzator.

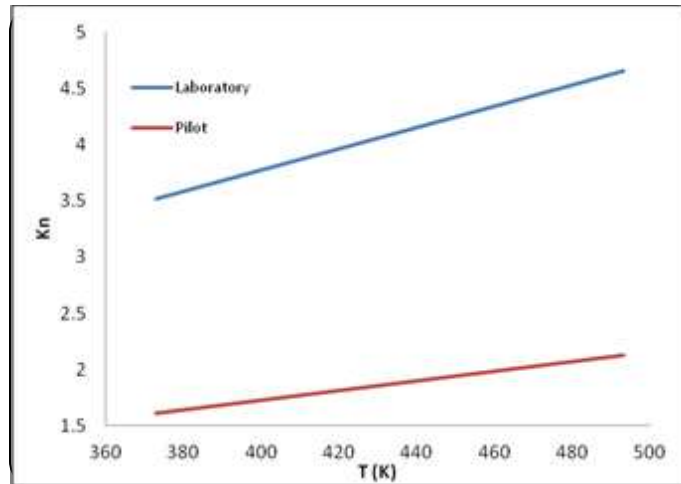


Figura13. Efectul temperaturii asupra numarului lui Knudsen

3.3.3 Viteza de evaporare

Vitezele de evaporare (relativa si efectiva) au fost calculate cu relatia lui Langmuir Knudsen, pentru domeniul de temperatura 373-423 K, iar dependenta acestuia de temperatura este redata in Figura14. Valorile rezultate pentru coeficientul, f sunt in jur de 0.98 pentru coloana de laborator si 0.9 pentru coloana pilot. Diferentele apar datorita geometriei diferite a coloanelor, inasa diferentele vitezelor reale sunt foarte mici fata de cea relativa.

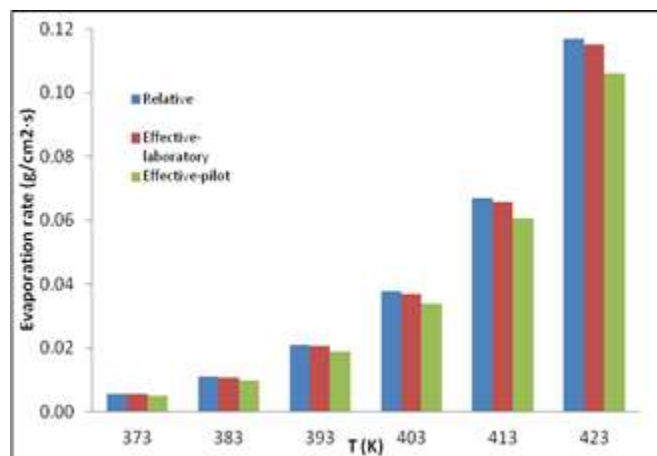


Figure 14. Viteza de evaporare la diferite temperaturi

O crestere a temperaturii duce la cresterea presiunii vaporilor si astfel viteza de distilare creste. O crestere a temperaturii cu 50°C duce la o cresterea a vitezei de distilare de 20 de ori. Viteza relativa de evaporare la 373 K este de $0.0056\text{ g/cm}^2\text{s}$ iar la 423 K , aceasta este $0.1169\text{ g/cm}^2\text{s}$.

3.4. Parte experimentală

Pentru a compara rezultatele obtinute la distilarea moleculara, s-a realizat si distilare clasica la vid, la nivel de laborator.

3.5. Rezultate si discutii

Randamentul maxim obtinut la distilarea clasica a fost de $58,85\%$ la 6 mmHg si 160°C . Reducerea randamentului in glicerina distilata se datoreaza mai multor factori: formarea acroleinei datorita deshidratarii apei la pH-mic; formarea poliglicerolului in urma polimerizarii la temperatura inalta si in prezenta hidroxidului de sodiu. Acesta devine parte din blaza. Oxidarea glicerolului cu formare de gliceroza, un amestec de dihidroxiacetona si gliceraldehida (112).

3.5.2. Distilarea moleculara a glicerolului- experimentari de laborator

La nivel de laborator, apa a fost indepartata prin distilare clasica la aproximativ 333 K si 40 mmHg , deoarece instalatia nu a fost adaptata sa se elimine apa in acelasi sistem. Dupa indepartarea apei, concentratia in glicerina a fost de 92.28% .

S-a studiat influenta debitului de alimentare si a temperaturii asupra puritatii produsului si a randamentului procesului.

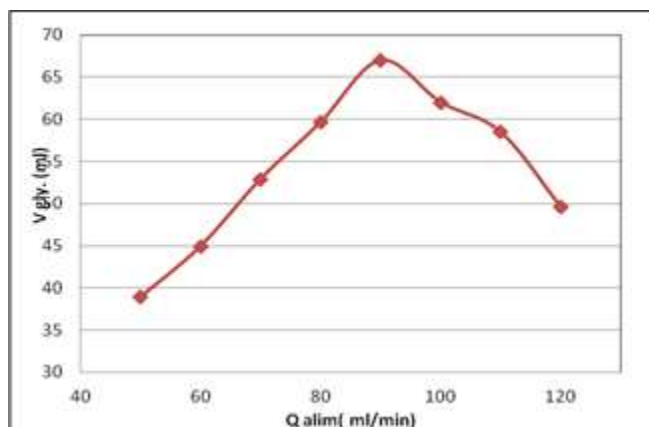


Figura 15. Influenta debitului de alimentare asupra volumului de distilat

Volumul de distilat ar trebuie sa creasca proportional cu cantitatea de material alimentat, insa experimental, acesta atinge un maxim la o valoare de 90 ml/min dupa care scade (Figura 15), datorita grosimii filmului de lichid care devine mai mare, viteza de parcurgere a filmului de lichid pe lungimea evaporatorului este mai mare, astfel contactul cu suprafata incalzita nu este suficient.

Grosimea filmului de lichid a fost analizata pentru debite intre 80-110 ml/min, iar evolutia acestuia pe lungimea evaporatorului este redata in figura 16. Aceasta creste odata cu marirea debitului de alimentare al solutiei.

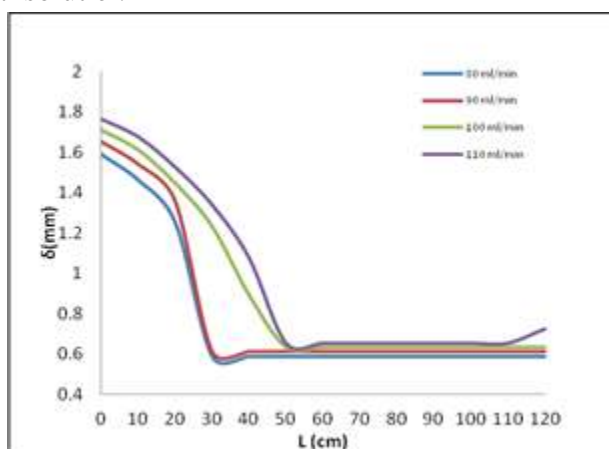


Figure 1. Variatia grosimei peliculei de lichid pe lungimea evaporatorului. T=373 K.

Un alt factor important este temperatura evaporatorului, deoarece o crestere a acesteia duce de asemenea si la o crestere a mobilitatii impuritatilor in distilat. La un debit de 90 ml/min, puritatea distilatului in glycerol a fost 99.2 % la 323 K, iar cu cresterea temperaturii, aceasta a scazut (Figura 17).

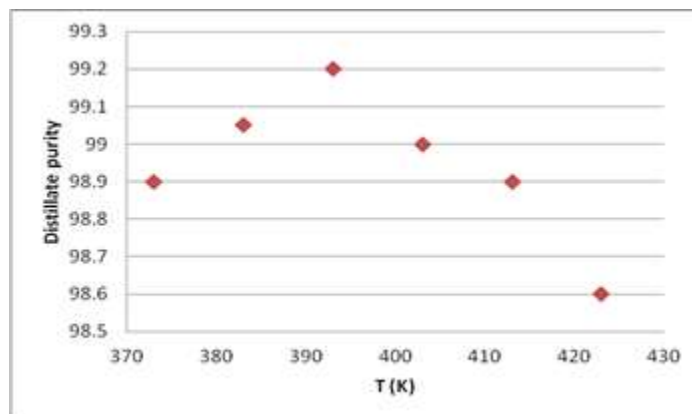


Figure 17. Influenta temperaturii asupra puritatii distilatului la 0.3 mmHg; Q=90ml/min

La o presiune de lucru de 0.3 mmHg si pentru o distanta intre evaporator si condensator de 0.8 cm, puritatea glicerolului obtinut in fractia de distilat a fost de aproximativ 99 % (98.6-99.24%), intr-un interval de temperatura de 373 K-423 K.

Aceste data au fost procesate si verificate si la nivel pilot.

3.5.3. Experimentari la nivel pilot

Fractiile usoare (apa si alte volatile) au fost indepartate din amestec in aceeasi instalatie, prin incalzirea amestecului in vasul de dozare, sub vid si la temperatura (323 K si 15 mmHg).

Bilantul de masa ale experimentarilor pilot e redat in tabelul 6. Experimentarile s-au realizat la 0.1 mmHg, intre 373 K-423 K, la debitul optim determinat la nivel de laborator si transpus la scara pilot. Debitul de alimentare optim pentru instalatia pilot s-a calculat din grosimea filmului de lichid care e aproximativ 1.65 mm la inceputului dozarii si este 16,7 kg/h. Randamentul in glycerol a fost de aproximativ 83.24%.

Table 6. Bilant de material rezultat la distilarea moleculara a glycerolului-experimentari pilot

Experiment	Masa alimentat (kg)	Masa distilat (kg)	Masa reziduu(kg)	Pierderi (%)	Randament (%)
1	11.4	10.3	2.14	1.49	83.24
T=393 K					
2	11	9.4	1.4	1.87	76.06
T=403K					
3	13.4	11.5	1.63	2	75.95
T=413 K					
4	12.8	10.8	1.75	1.9	74.6
T=423 K					

Caracteristicile produsului, rezultat la un debit de 16,7 kg/h, T=393 K si 0.1 mmHg sunt: continut de glicerina: 98,9%; apa: 0,85 %, cenusa 0,01% si MONG 0,24% (determinat prin diferenta).

Comparand rezultatele cu cele obtinute prin distilarea clasica, se poate concluziona ca distilarea moleculara duce la cresterea randamentului in glicerina. Randamentul maxim obtinut la distilarea clasica a fost de 58.85% iar la distilarea moleculara de 83.24%.

3.6. Controlul analitic al procesului

Concentratia de glicerol s-a analizat prin HPLC, pe un cromatograf JASCO. Separarea s-a realizat pe o coloana Carbosep Coregel 87H3 la o temperatura de 70⁰C. Faza mobila este o solutie de acid sulphuric 0,01 M cu un debit de 1 ml/min. Timpul de retentie a glicerolului este de 14 minute (Figura 19) iar curba de calibrare obtinuta pentru domeniul de concentratie (1-20 mg/ml) prezinta un factor de corelare foarte bun, $r=0.9992$ (Figura 20).

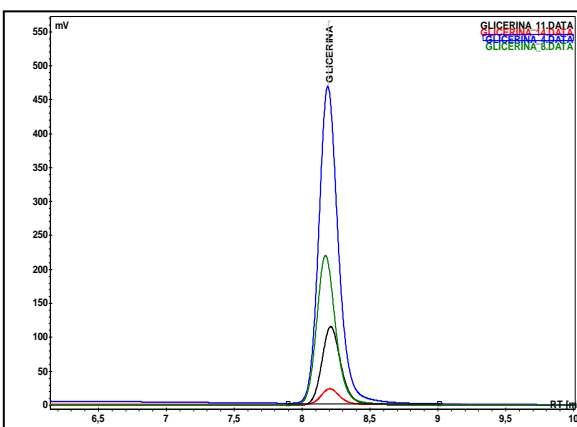


Figure 19. Glycerol peak at RT=8.2 min

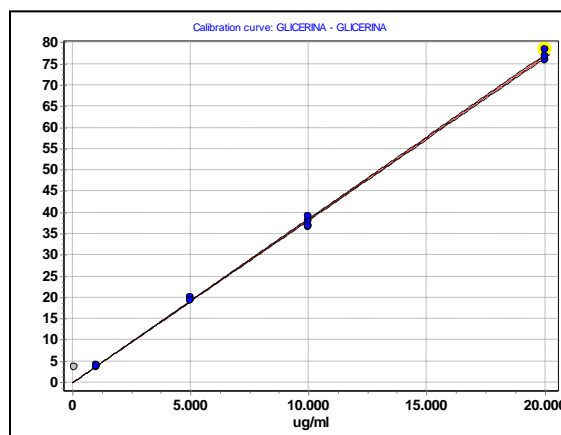


Figure 20. HPLC Calibration curve for glycerol

Apa a fost determinata prin titrare Karl Fisher, conform metodei standard. ISO 2097:1972.

Cenusa a fost analizata prin metoda standard ISO 2098:1972, iar MONG prin diferenta conform ISO 2462:2000.

Schimbarile grupelor functionale au fost analizate cu metoda ATR-FTIR, pe un spectrofotometru Bruker tensor 27. Probele au fost analizate cu ajutorul unui cristal de ZnSe. Spectrele rezultate pentru glicerol sunt prezentate in Figura 21. Gruparile functionale ale glicerolului ultrapur includ vibratiile de alungire O-H la 3300 cm^{-1} , C-H la 2880 cm^{-1} si 2930 cm^{-1} , de deformare ale C-O-H de la 1330 cm^{-1} la 1420 cm^{-1} , vibratiile de intindere ale C-O de la 1100 cm^{-1} corespunzatoare alcoolului primar la 1450 cm^{-1} pentru alcoolul secundar, vibratiile de deformare O-H la 920 cm^{-1} si de asemenea alungirea pentru H₂O la 1650 cm^{-1} .

Spectrul pentru glicerolul brut prezinta in plus un pic mare la 1730 cm^{-1} , care indica prezenta impuritatilor. Picul ascutit la 1730 cm^{-1} indica prezenta gruparii C=O a unui ester sau acid carboxylic ai acizilor grasi. Pentru glicerolul purificat, se observa reducerea intensitatii acestuia.

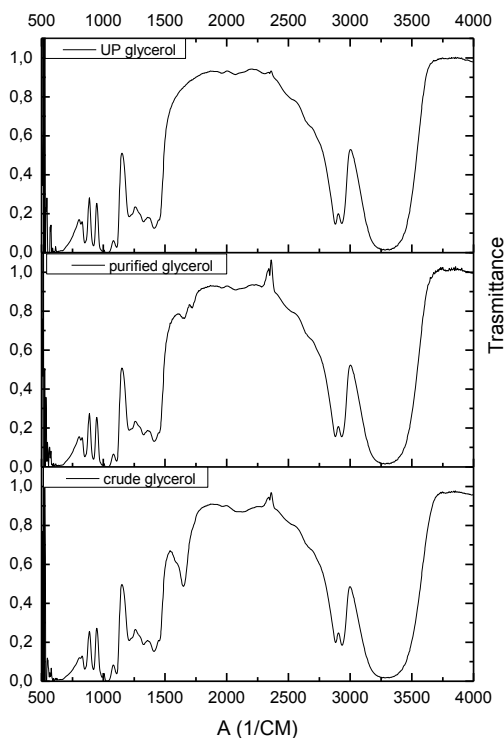


Figura 21. Spectrul ATR-FTIR pentru glycerol: glycerol ultrapur; glycerol purificat si glycerol brut

3.7. Concluzii

S-a efectuat analiza teoretica a procesului de distilare moleculara pentru evaporarea glicerolului. Conditia ca procesul de distilare moleculara sa aiba loc este ca drumul liber mijlociu al moleculelor sa fie mai mare decat distanta dintre evaporator si condensator. In urma analizei a rezultat faptul ca drumul liber mijlociu al vaporilor de glycerol, pentru temperature pana la 493 K, indeplineste aceasta conditie la presiuni sub 0.3 mmHg (pentru coloana de laborator) si sub 0.2 mmHg (pentru coloana pilot).

S-au efectuat determinari experimentale pentru a determina influenta debitului de alimentare si a temperaturii evaporatorului asupra puritatii produsului ai asupra randamentului procesului. Experimentele s-au efectuat la nivel de laborator si s-au verificat la scara pilot.

In urma experimentarilor a rezultat faptul ca o crestere a debitului de alimentare a dus la o cantitate mai mare de distilat colectat, pana la un punct, dupa care cantitatea de distilat, scade.

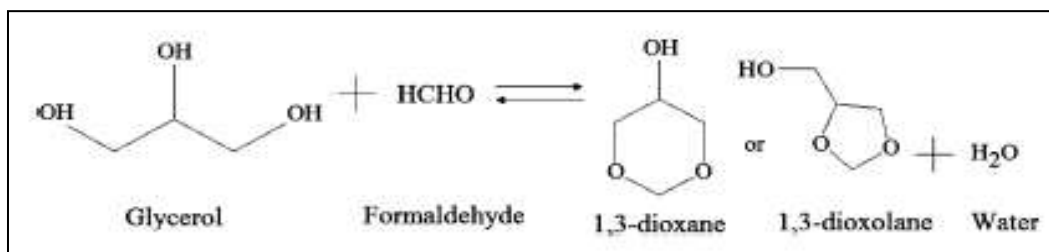
Acest lucru poate fi explicat prin grosimea filmului de lichid care de asemenea creste odata cu cresterea debitului de alimentare.

Din rezultatele obtinute se poate trage concluzia ca distilarea moleculara este un procedeu efficient de purificare a glicerolului, puritatea acestuia a fost crescuta de la 84% pana la 99%, cu un randament bun de 80-83%.

Capitolul 4. Sinteza glicerol formalului

4.1. Descrierea procesului

Glicerol formalul este un amestec de doi izomeri: 5-hidroxy-1,3 dioxan si 4-hidroxy metil -1,3 dioxolan. Ecuatia reactiei de acetalizare a glicerolului cu formaldehida este urmatoarea (72;7):



Obiectivul acestui studiu a fost utilizarea glicerolului, purificat conform descrierii in capitolul anterior, la sinteza glicerol formalului, in cataliza acida, fara utilizarea unui solvent.

Schema bloc a procesului de sinteza este redata in Figura 23.

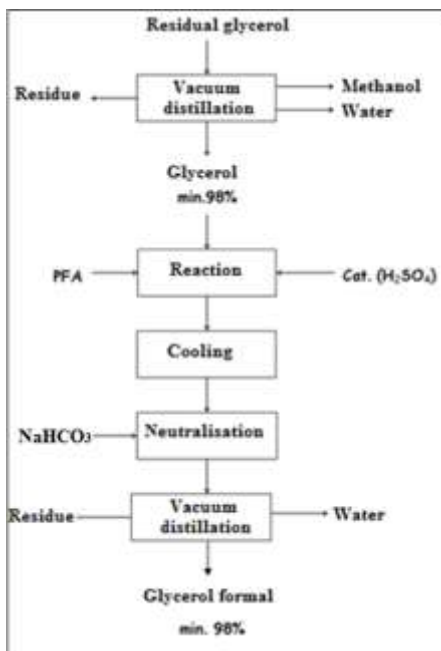


Figura 23. Schema bloc pentru sinteza glycerol formalului

4.2. Parte experimentală

Experimentările s-au realizat într-un reactor de sticlă de 1 L, echipat cu un agitator mecanic, condensator cu reflux total și termometru pentru monitorizarea temperaturii. Temperatura reacției a fost controlată cu ajutorul unui termostat extern. Materialele utilizate la sinteza glycerol formalului au fost: glicerolul purificat, p-formaldehidă (95%), catalizator – H_2SO_4 (98%), agent de neutralizare – NaHCO_3 și solvent- toluenul (pentru experimentări preliminare). Paraformaldehida este insolubilă în glicerol și din acest motiv s-a utilizat catalizator omogen, deoarece activitatea unui catalizator heterogen ar fi fost neglijabilă.

4.3. Rezultate și discuții

Pentru evaluarea procesului s-a studiat influența compoziției reactanților, a temperaturii și a vitezei de amestecare.

4.3.1. Influenta compozitiei reactantilor

a) Influenta utilizarii unui solvent

S-a studiat influenta utilizarii unui solvent (toluenul) asupra deplasarii echilibrului spre dreapta, prin indepartarea apei din system.

In cazul acetalizarii glicerolului cu p-formaldehida, nu e necesara utilizarea unui solvent pentru deplasarea echilibrului spre dreapta. In plus nu este influentat pozitiv nici randamentul procesului si nici timpul de reactie, este toxic, scum psi ocupa un volum mare din reactor, astfel se prefera sinteza in mediul fara solvent.

b) Influenta raportului molar intre reactanti

S-au facut experimentari la diferite rapoarte molare (glycerol: p-formaldehida=1:1 pana la 1.4 :1)si s-a urmarit daca un exces de reactant influenteaza echilibrul reactiei. Experimentarile s-au realizat la 800 rpm si la 373 K, cu 0,44% catalizator.

Cel mai mare randament s-a obtinut dupa 3 h de reqactie, la un raport molar glicerina:p-formaldehida de 1,2:1, acesta fiin de 98.05%.

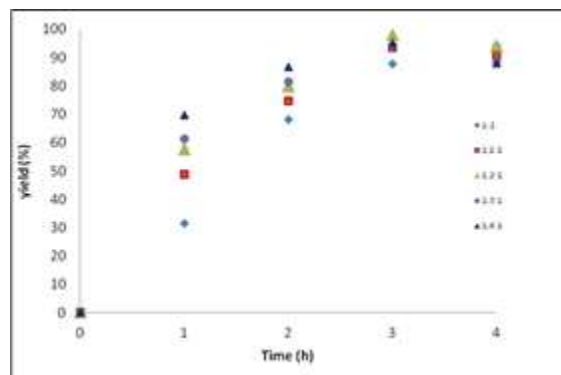


Figura 26. Randamentul in glycerol formal la direite rapoarte molare glycerol: p-formaldehyda.

T= 373 K; cat. 0,44wt%

Cand s-a utilizat exces de glicerina, s-a observant in toate cazurile ca randamentul maxim este atins dupa 3 ore de reactive, dupa care acesta scade, datorita formarii unor compusi secundari, formati prin condensarea glycerol formalului cu glicerolul. Prezenta produsului de condensare este mai evidenta, incepand cu un raport molar de 1.2:1 (figura 27). Chiar daca randamentul

maxim in glycerol formal a fost obtinut la un raport de 1.2:1, datorita faptului ca apar produse secundari, urmatoarele experimente s-au realizat in raport stoichiometric.

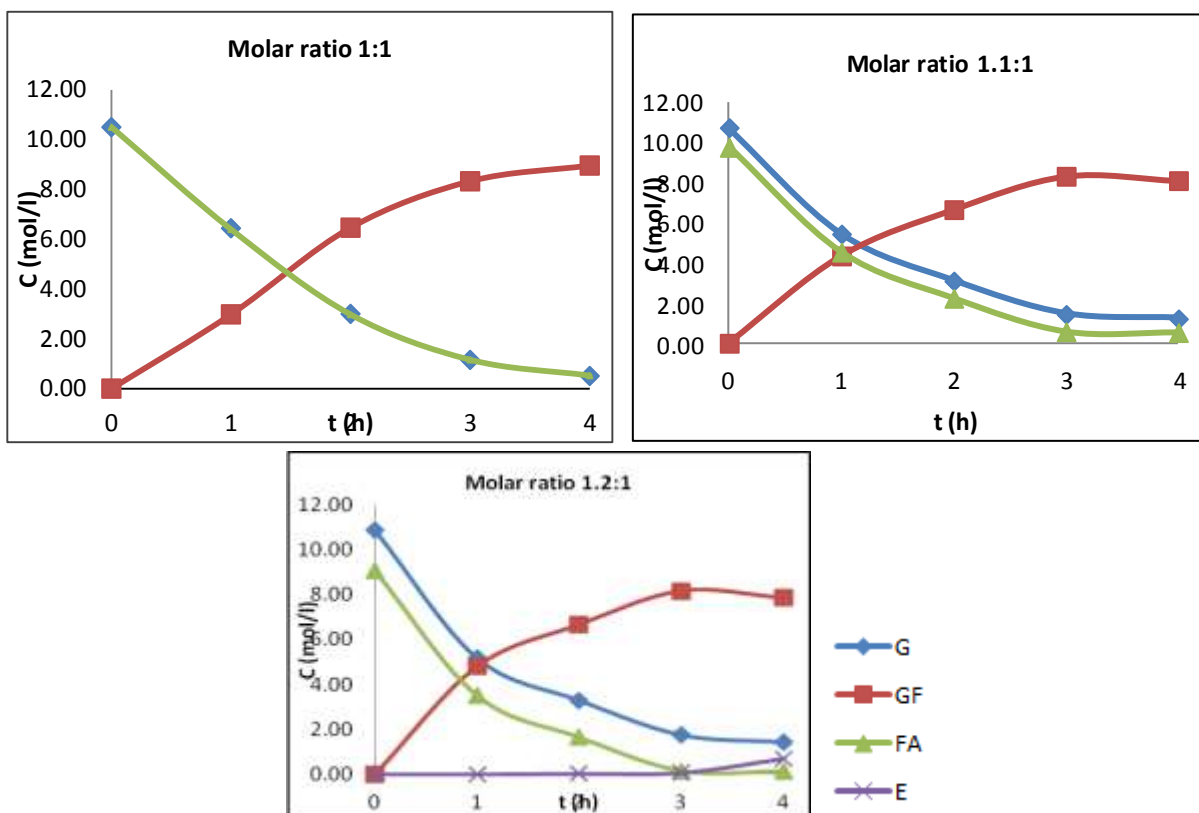


Figure 27. Variatia concentratiei reactantilor si a produsilor de reactive in timp. La diferite rapoarte molare glycerol:formaldehyda $T=373$ K

4.3.2. Influenta temperaturii

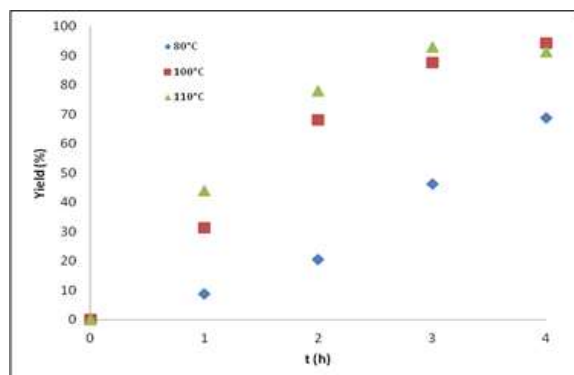


Figura 28. Efectul temperaturii asupra randamentului reactiei. glycerol: formaldehyde =1:1 molar ratio, 0,44wt% catalizator si 1000 rpm.

Pentru acetalizarea glicerolului cu formaldehida, o crestere a temperaturii mai mare de 373 K nu implica modificari majore asupra echilibrului de reactie (Figura 28 si Figura 30), doar vitezele de reactie sunt mai mari, inasa apar si produse secundari.

4.3.3. Influenta vitezei de amestecare

S-a studiat influenta vitezei de amestecare, la 400 rpm; 650 rpm si 1000 rpm si s-a observat ca in prima parte a ractiei, aceasta nu influenteaza semnificativ conversia (Figura 29).

Experimentarile s-au realizat in raport stoechiometric glycerol: formaldehyde, la 373 K si 0.44 wt% catalizator.

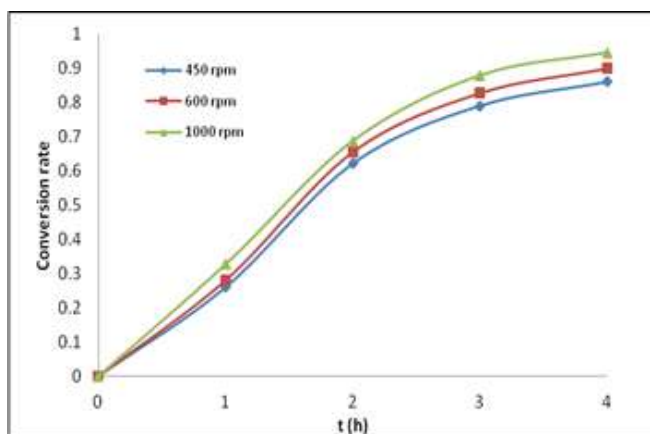


Figura 29. Influenta vitezei de amestecare asupra conversiei. G:FA =1:1; T =373 K, 0.44%wt catalyst.

Efectul temperaturii asupra procesului este mult mai semnificativ pana la 373 K, inasa si transferal de masa influenteaza procesul mai ales dupa formarea produsului, deoarece in prima parte a reactiei nu se observa o influenta majora asupra gradului de transformare a produsilor.

4.3.4. Analiza procesului

Analiza procesului s-a realizat cu scopul determinarii parametrilor de activare ai reactiei dintre glycerol so p-formaldehida, necesari pentru dezvoltarea unui model mathematic al procesului.

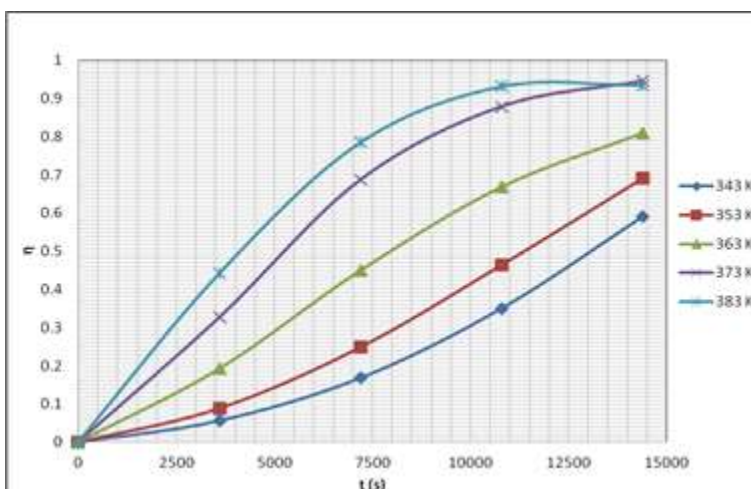


Figura 30. Gradul de transformare al formalhidei la diferite temperaturi

Parametrii de activare, factorul preexponential A si energia de activare au fost determinate prin linearizarea ecuatiei lui Arrhenius, $\ln(k) = \ln A - E_a/RT$ (Figure 31).

Energiile de activare pentru sinteza glycerol formalului scad odata cu inaintarea reactiei (vezi tabelul 10), aratand faptul ca reactia nu este influentata doar cinetic ci si de transferal de masa. Acest lucru a fost confirmat si de rezultatele obtinute la diferite viteze de amestecare.

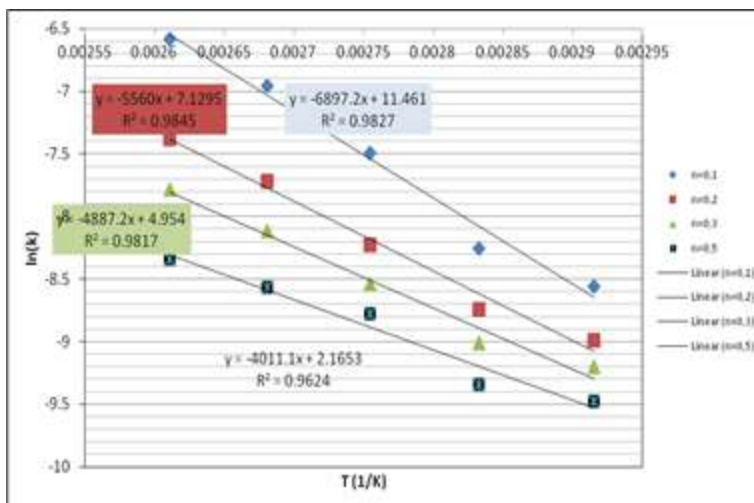


Figura 31. $\ln(k)=f(1/T)$

Tabelul 10 . Parametrii de activare obtinuti la reactia dintre glycerol si p-formaldehida la diferita grade de transformare

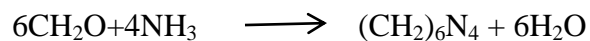
n	Ea(kcal/mol)	A
0.1	13.71124	11.46
0.2	11.05328	7.12
0.3	9.715356	4.95
0.5	7.973868	2.16

Pentru realizarea unui model detaliat al procesului trebuie sa se ia in considerare si aspectul de transfer de masa al procesului, nu doar cel cinetic.

4.4. Controlul analitic al procesului

4.4.1. Determinarea formalhidei

Concentratia de formaldehida a fost determinata titrimetric, cu clorura de amoniu (122), conform reactiei



4.4.2. Determinarea glicerolului si glycerol formalului

Probele au fost analizate prin GC-MS, cu detector FID. Coloana utilizata la separare a fost Agilent DB-1: 60 m X 0.53 mm X 5 μ m, si heliu faza mobile. Un spectru reprezentativ este in Figura 32, unde se observa un pic la 9.37 min, reprezentativ pentru cei doi izomeri ai glycerol formalului. Timpul de retentive pentru glicerina este RT=14.19 min. iar la 26.9 min. apar polieteri, ca produse secundari ai reactiei.



Figura 32. Spectrul GC pentru glycerol formal

4.4.3. Determinarea continutului de apa

The water content was determined by Karl Fisher method, using Metrohm 701 KF Titrino apparatus.

4.4.4 Modificari ale grupurilor functionale

Schimbarile care au avut loc in urma reactiei au fost urmarite prin spectrometrie IR, cu metoda ATR-FTIR, pe un spectrofotometru Bruker Tensor 27. Probele au fost analizate cu ajutorul unui cristal de ZnSe. Spectrele reactantilor (glycerol si formaldehida) si a produsului de reactive (glycerol formal) sunt redade in Figura 33. Spectrele IR ale acetalilor si cetalilor prezinta 4-5 benzi intre 1040-1200 cm^{-1} , pentru vibratiile legaturilor C-O-C (123), care se observa si in Figura 33. Banda larga corespunzatoare vibratiei O-H de la 3300 cm^{-1} , este mai ingusta la glycerol formal si deplasata catre 3420 cm^{-1} , ceea ce indica faptul ca grupurile O-H au fost consummate in reactie.

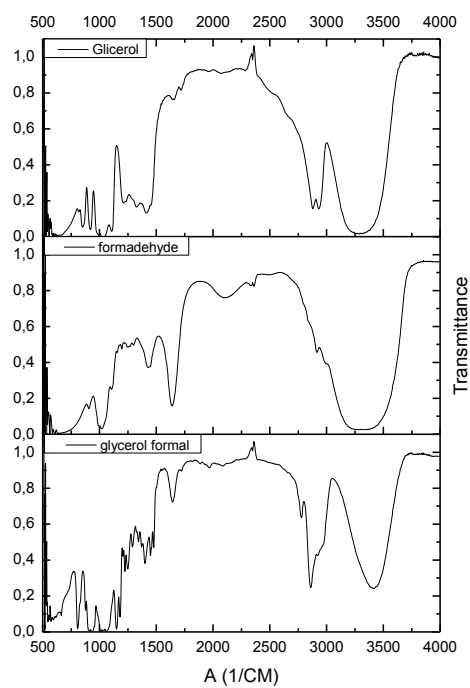


Figura 33. Spectrul IR la sinteza glycerol formalului

The caracteristicile produsului obtinut sunt:

Table 11. Caracteristicile glycerol formalului

Crt.	Characteristics	Values
1	Glycerol formal (%)	98
2	Glycerol (%)	0.29
3	Polyoli(%)	1.7
4	Aspect	Incolor

4.5. Concluzii

In acest studiu s-au prezentat rezultatele obtinute la sinteza glycerol formalului, pornind de la p-formaldehida si glicerina purificata. S-a urmarit influenta diferitor parametrii: compozitia reactantilor, a temperaturii si a vitezei de amestecare.

S-a observat faptul ca acetalii formalhidei sunt stabili la hidroliza si nu este necesara utilizarea unui solvent pentru deplasarea echilibrului spre dreapta, prin indepartarea apei din system.

Cel mai mare randament in glycerol formal s-a obtinut la un raport molar de 1.2:1 glycerol:formaldehida, dupa 3 ore de reactie (98.05%), dar odata cu cresterea excesului de glicerina au rezultat si produse secundari, ceea ce face separarea produsului mai dificila.

O crestere a temperaturii peste 373 K nu implica modificari semnificative asupra conversiei, este influentat doar viteza de reactie.

Procesul este influentat si de transferul de masa, in special dupa ce are loc formarea produsului, acest lucru rezultand din analiza energiilor de activarea care odata cu inaintarea reactiei scad.

Scopul acestui studiu a fost de a analiza procesul de sinteza a glycerol formalului, astfel incat rezultatele obtinute sa ofere informatii generale pentru intelegerea proceselor similare de acetalizare dintre glycerol si alte aldehide/cetone si pot oferi o baza teoretica pentru dezvoltarea la scara a proceselor de obtinere a acetalilor. In acest fel se ofera noi posibilitati de valorificare a glicerolului la produse cu valoare adaugata, precum aditivii pentru biocombustibil.

Bibliografie

1. *Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; 2011, emission and engine durability.* **Fazal MA, Haseeb AS , Masjuki HH.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, pp. 1314–24.
2. *A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel.* **Saxena P, Jawale S, Joshipura MH.** 2013, Procedia Engineering , pp. 395-402.
3. *A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. .* **Atabania AE, Silitonga AS, Badruddina IA, Mahliaa TMI, Masjukia HH and Mekhilefd S.** 2012, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, pp. 2070-93.
4. *Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production:An environmental and techno-economic evaluation.* **Rincon LE, Jaramillo JJ, Cardona CA.** 2014, Renewable Energy, Vol. 69, pp. 479-87.
5. *An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines.* **Calero J, Luna D, Sancho ED, Luna C, Bautista FM, Romero AA et al.** 2015, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 42, pp. 1437-52.
6. *Rapid Purification of glyceol by-product from biodiesel production through combined process of microwave assisted acidification and adsorption via chitosan immobilized with yeast.* **Saiffudin N, Refal H, Kumaran P.** 3, 2014, Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology , Vol. 7, pp. 593-02. .
7. **Coleman T, Blankenship A.** *Process for the preparation of glycerol formal.* 0094027 US, 2010.
8. *Proprieties of fatty acid glycerol formal esters (FAGE) for use as a component in blends for diesel engines.* **Lapuerta M, Rodriguez-Fernandez J, Estevez C, Bayarri N.** 2015, Biomass and bioenergy, Vol. 76, pp. 130-40.
9. **Delfort B, Duran I, Jaecker A, Lacombe T, Montagne X, Paille F.** *Diesel fuel compounds containing glycerol acetal.* 890364 US , 2005.
10. *New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component.* **Garcia E, Laca M, Pe´rez P, Garrido A, Peinado J.** 2008, Energy Fuels, pp. 4271-80.
11. *Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines.* **Mota CJA, da Silva CXA, RosenbachJr N, Costa J, da Silva F.**2733-6., 4, 2010, Energy Fuels , Vol. 24, pp. 2733-6.
12. *A solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose.* **Dhepe P L, Sahu R.** 2010 **and 2153-6., 12:.** 2010, Green Chemistry, Vol. 12, pp. 2153-6.
13. *Comparison of glycerol ketals, glycerol acetates and branched alcohol-derived fatty esters as cold-flow improvers for palm biodiesel.* **Giraldo SY, Rios LA , Suárez N. .** 2013 **and 709–14., 108:.** 2013, Fuel, Vol. 108, pp. 709-14.

14. *The global biofuels market: energy security, trade and development. United Nations Conference on Trade and Development.* 2014; ; No 30 October.
15. *Anaerobic fermentation of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals.* **Clomburg J M, Gonzalez R.** 2013, Trends in Biotechnology, Vol. 31, pp. 20-8.
16. **M., Pagliaro M and Rossi.** The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material. Chapter 1. Glycerol: Properties and Production. *RSC Green Chemistry Book Series.* 2008.
17. *Feeding glycerol to transition dairy cows : effects on blood metabolites and lactation performance.* **Defraïn JM, Hippen AR, Kalscheur KF, Jardon PW.** 2004, Journal of Dairy Science, Vol. 87, pp. 4195-206.
18. *. Effects of feeding dry glycerin to early postpartum Holstein dairy cows on lactation performance and metabolic profiles.* **Chung YH, Rico DE, Martinez CM, Cassidy TW, Noirost N, Ames A, et al.** 2007, Journal of Dairy Science 2007, Vol. 90, pp. 5682-91.
19. *Feeding value of glycerol as a replacement for corn grain in rations fed to lactating dairy cows.* **Donkin SS, Koser SL, White HM, Doane PH, Cecava MJ.** 10, 2009, Journal of Dairy Science, Vol. 92, pp. 5111–9.
20. *Replacing corn with glycerol in diets for transition dairy cows.* **Carvalho ER, Schmelz-Roberts NS, White HM, Doane PH, Donkin SS.** 2, 2011, Journal of Dairy Science , Vol. 94, pp. 908-16.
21. *Evaluation of Glycerine from biodiesel production as a feed ingredient for broilers.* **Cerrate S, Yan F, Wang Z, Coto C, Sacakli P, Waldroup PW.** 2006, Journal of Poultry Science , Vol. 5, pp. 1001–7.
22. *Glycerin-A New Energy Source for Poultry.* **Min YN, Yan F , Liu FZ , Coto C and Waldroup PW.** 1, 2010, International Journal of Poultry Science , Vol. 9 , pp. 1-4.
23. *Effect of dietary glycerin supplementation in the starter diet on broiler performance.* **Henz JR, Nunes RV, Eyng C, Pozza PC, Frank R, Schone RA, Oliveira TMM.** 12, 2014, Czech Journal of Animal Science , Vol. 59 , pp. 557–63.
24. *Effect of crude glycerin level in the diet of laying hens on egg performance and nutrient utilization.* **Swiatkiewicz S, Koreleski J.** 2009, Poultry Science , Vol. 88, pp. 615–19.
25. *Use of pure glycerol in fattening heavy pigs.* **Casa GD, Bochicchio D, Faeti V, Marchetto G, Poletti E, Rossi A, et al.** 2009, Meat Science 2009, Vol. 81, pp. 238-44.
26. *Evaluation of glycerol, a biodiesel coproduct, in grow-finish pig diets to support growth and pork quality.* **Schieck SJ, Shurson GC, Kerr BJ, Johnston LJ.** 2010, Journal Animal Science , Vol. 88, pp. 3297-35.
27. **Lammers PJ, Honeyman MS, Bregendahl K, Kerr BJ, Weber TE.** *Growth Performance of Growing Pigs Fed Crude Glycerol-Supplemented Diets. Animal Industry Report. ASL R2357.* 2008. retrieved from: http://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1396&context=ans_air.

28. *Synthesis of Epichlorohydrin from Glycerol Hydrochlorination of Glycerol*. **Dmitriev G, Zanaveskin N**.
29. **W, Kanzler**. *Process for preparing epichlorohydrin from glycerol*. 0035380 US, 2012.
30. *Industrial & Engineering Research* . **Santacesaria S, Tesser R, Di Serio M**. 3, 2009, New process for producing epichlorohydrin via glycerol chlorination, Vol. 49, pp. 964-70.
31. *1, 3 Propanediol production from crude glycerol by Clostridium butyricum DSP1 in repeated batch*. **D, Szymanowska-Powalowska**. 6, 2014, Electronic Journal of Biotechnology , Vol. 17, pp. 322-8.
32. *Production of 1,3 propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂*. **Kurosaka T, Maruyama H, Naribayashi I, Sasaki Y**. 6, 2008, Catalysis Communications , Vol. 9, pp. 1360-3.
33. *Kinetic analysis of aerobic batch fermentation of 1,3-propanediol by Klebsiella Pneumoniae*. **Cheng KK, Liu HJ, Liu DH**. 2005, Modern Chemical Industry , Vol. 25, pp. 185-8.
34. *Challenges in the production of hydrogen from glycerol –A biodiesel byproduct via steam reforming process*. **Avasthi K, Reddy RN, Patel S**. 2013, Procedia Engineering , Vol. 51, pp. 423-9.
35. *Hydrogen production from glycerol: An update*. **Adhikari S, Fernando SD, Haryanto A**. 10, 2009, Energy Conversion and Management , Vol. 50, pp. 2600-04.
36. *Hydrogen Production via Glycerol Steam Reforming over Ni/Al₂O₃: Influence of Nickel Precursors*. **Wu G, Zhang C, Li S, Han Z, Wang T, Ma X, Gong J**. 8, 2013, ACS Sustainable Chemistry&Engineering 2013, Vol. 1, pp. 1052-62.
37. **Goetsch D, Machay IS, White LR**. *Production of methanol from crude glycerol by-product of producing biodiesel*. 7388034 US, 2008.
38. *Conversion of glycerol to methanol in the presence of zeolite based catalysts*. **Mohamed M, Sie Ting T, Amin NAS, Abdullah TAT, Mat R**. 2011. Clean Energy and Technology (CET), IEEE First Conference on 3. pp. 389-93.
39. *Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion*. **Quispe CAG, Coronado CJR, Carvalho JA**. 2013, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 27, pp. 475–93.
40. *Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review*. **Santibáñez C, Varnero MT, Bustamante M**. 3, 2011, Chilean Journal of Agricultural Research , Vol. 71.
41. *Characterization of crude glycerol from biodiesel production for multiple feedstocks* . **Thompson JC, He BB**. 2006, Applied Engineering in Agriculture , Vol. 22, pp. 261-5.
42. *Glycerol Productuon and its aplications as raw material: A review*. **TAN, H. W., ABDUL AZIZ, AR., AROUA, MK**. 27, 2013, Renewable and Sustainable Energy Reviews, pp. 118-27.

43. *Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kern oil methyl ester plant* . **Yong KC, Ooi TI, Dzulkefly K, Wan Yunus WMZ, Hazimah AH.** 2, 2001, Journal of Oil Palm Research, Vol. 13, pp. 16-22.
44. *Continuoaus esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process.* **Chingkhong S, Tongurai C, Chetpattananondh P.** 4, 2009, Renewable Energy 34, Vol. 34, pp. 1059-63.
45. *Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant.* **Kongjao S, Damronglerd S, Hunsom M.** 2010, Korean Journal of Chemical Engineering , Vol. 27, pp. 944-49.
46. *Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant* . **Ooi TL, Yong KC, Dzulkefly K Wanyunus WMZ, Hazimah AH.** 2001, Journal of Oil Palm Resources , Vol. 13, pp. 16-22.
47. *Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization.* **Nanda MR, Yuan Z, Qin W, Poirier MA and Chunbao X.** 2014 , Austin Journal of Chemical Engineering , Vol. 1, p. 1004.
48. *Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium removal part I.* **Carmona S, Valverde J, Perez A.** 2008, Journal of Chemical Technology and Biotechnology , Vol. 84 , pp. 738–44.
49. **Ferreira MO, de Sousa EMBD, Pereira CG.** 2013, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 11, pp. 1-8.
50. *Refining the glycerin phase from palm oil biodiesel by ion exchange with cationic resins.* **Gallego Morales LJ, Cardeño López F, Rios LA.** 11, 2013, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 88, pp. 1978-1983.
51. *Purification of crude glycerol from transesterification RBD palm oil over homogeneous and heterogeneous catalysts for the biolubricant preparation.* **Isahak MIWNRW, Yarmo MA, Jahim JM, Salimon J.** 2010, Journal of Applied Science , Vol. 10, pp. 2590–5.
52. **Carmona M, Valverde L, Perez A, Warchol J, Rodriguez JF.** 2009, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 84, p. 738.
53. **Kang IJ, Lee CH.** 2003, Water Resources, Vol. 37, p. 1192.
54. **Strathmann H.** 2007, AIChE J, Vol. 47, p. 1077.
55. **Gomes MCS, Pereira NC, Barros STD.** Journal of Membrane Science, Vol. 352, p. 272.
56. *A feasibility investigation on ultrafiltration of palm oil and olei acid removal from glycerin solutions: Flux decline, fouling pattern, rejection and membrane characterizations.* **Mah SK, Leo CP, Wu TY, Chai SP.** 2012, Journal of Membrane Science, Vol. 389.
57. *Novasep, Rohm and Haas form global alliance for glycerol purification.* 3, 2008, Filtration Industry Analyst , Vol. 2008, p. 6.

58. **Hendrickson JB, Cram DJ, Hammond GS.** *Chimie Organica*. s.l. : Bucuresti :Editura stiintifica si enciclopedica, 1976.
59. *Valorization of glycerol into fuel additives over zeolites as catalysts.* **Serafim H, Fonseca IM, Ramos AM, Vital J, Castanheiro JE.** 2011, *Chemical Engineering Journal* 178, Vol. 178, pp. 291-6.
60. **Bruchmann B, Hiiberle K, Gruner H, Hirn M.** *Preparation of cyclic acetals or ketals.* 5917059 US , 1999.
61. **Bărbulescu E, Bărbulescu N, Greff C.** *Reactii ale compusilor organici.* Bucuresti : Editura tehnica, 1972.
62. *Gold Catalysts and solid catalysts for biomass transformations: Valorization of glycerol and glycerol – water mixtures through formation of cyclic acetals.* **Ruiz VE, Veltly A, Santos LL, Perez LA, Sabater MJ, Iborra S et al.** 2010, *Journal of Catalysis* , Vol. 351, pp. 351-7.
63. *Synthesis of Solketal from Glycerol and Its Reaction with Benzyl Alcohol.* **Suriyaprapadilok N, Kitiyanan B.** 2011, *Energy Procedia* , Vol. 9, pp. 63 – 9.
64. *Microwave-assisted rapid valorization of glycerol towards acetals and ketals.* **Pawar RR, Jadhav SV, Bajaj HC.** 2014, *Chemical Engineering Journal* , Vol. 235, pp. 61–6.
65. **Sato S, Araujo AS, Miyano M.** *Process for the production of glycerol acetals.* 0207927 US, 2008.
66. *The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone.* **Da Silva CXA, Mota CJA.** 2011, *Bio mass and Bio energy* , Vol. 35, pp. 3547-51.
67. *Preparation of High Octane Oxygenate Fuel Components from Plant Derived Polyols.* **Maksimov AL, Nekhaev AI, Ramazanov DN, Arinicheva YA, Dzyubenko AA, Khadzhiev SN.** 2011, *Petroleum Chemistry*, Vol. 51, pp. 61-9.
68. *Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of cristallite size and the role of acidity of beta zeolite.* **Manjunathan P, Maradur SP, Halgeri AB, Shanbhag V.** 2015, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 396, pp. 47-54.
69. *Investigation on heterogeneously catalysed condensation of glycerol to cyclic acetals.* **Deutsch J, Martin A, Lieske H.** 2007, *Journal of Catalysis*, Vol. 245, pp. 428-35.
70. *Glycerol upgrading by ketalization in a zeolite membrane reactor.* **Roldan L, Mallada R, Fraile JM, Mayora JA, Menendez M.** 2009, *Asia Pac Journal Chemical Engineering* , Vol. 4, pp. 279-84.
71. *Acetalization of Glycerol with Formaldehyde by Reactive Distillation .* **Hasabnis A, Mahajani S.** 2014 , *Industrial &Engineering Chemistry Research* , Vol. 53, p. 12279–87.
72. *Glycerol valorization as biofuels: Selection of a suitable solvent for an innovative process for the synthesis of GEA.* **Faria RPV, Pereira CSM, Siva V MTM, Loureiro JM, Rodrigues AE.** 2013, *Chemical Engineering Journal* , Vol. 233, pp. 159-67.

73. *Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive.* **Nanda MR, Yuan Z, Qin W, ghaziaskar HR, Poirer MA, Xu CC.** 2014, Fuel , Vol. 117, pp. 470-7.
74. *Glycerol acetals, kinetic study of the reaction between glycerol and formaldehyde.* **Agirre I, Garcia I, Reques J, Barrio VL, Guemez MB, Cambra JF et al.** 2011 , Biomass and Bioenergy , Vol. 35 , pp. 3636-42.
75. *Glycerol acetals as diesel additives: Kinetic study of the reaction between glycerol and acetaldehyde.* **Agirre I, Guemez MB, Uguarte A, Reques J, Barrio VL, , Cambra JF et al.** 2013, Fuel processing technology , Vol. 116, pp. 182-8.
76. *Acetalization reaction between glycerol and n-butyraldehyde using an acidic ion exchange resin. Kinetic Modelling.* **Guemez MB, Reques J, Agirre I, Arias PL, Barrio L, Cambra JF.** 2013, Chemical Engineering Journal , Vol. 228, pp. 300-7.
77. *Optimization of glycerol ketalization to produce solketal as biodiesel additive in a continuous reactor with supercritical acetone using Purolite PD 206 as catalyst.* **Shirani M, Ghaziaskar HS, Xu CC.** 2014, Fuel Processing Technology , Vol. 124, pp. 206-11. .
78. *Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates over Ni-Zn supported mesoporous carbon catalyst.* **Khayoon MS, Hameed BH.** 2013, Applied Catalysis A: General , Vols. 464-465, pp. 191-9.
79. *Selective Acetalization of Glycerol with Acetone Over Nickel Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes.* **Khayoon MS, Abbas A, Hameed BH, Triwahyono S, Jalil AA, Harris AT et al.** 2014, Catalysis Letters , Vol. 144, pp. 1009–15.
80. *Selective glycerol transformation to high value-added products by aluminosilicate-supported iron oxide nanoparticles.* **Gonzalez-Arellano C, De S and Luque R.** 2014, Catalyst Science and Technology , Vol. 4, pp. 4242-9.
81. *Design of highly efficient Zn-, Cu-, Ni- and Co-promoted M-AlPO₄ solid acids: The acetalization of glycerol with acetone.* **Zhang S, Zhao Z, Ao Y.** 2015, Applied Catalysis A: General 9., Vol. 496, pp. 32–9.
82. *Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel.* **Oprescu EE, Stepan E, Dragomir RE, Radu A, Rosca P.** 2013, Fuel Processing Technology, Vol. 110, pp. 214-7.
83. *Eco-friendly synthesis of bio-additive fuels from renewable glycerol using nanocrystalline SnO₂- based solid acids.* **Malleshram B, Sudarsanam P, Reddy BM.** 2014, Catalyst Science and Technology , Vol. 4, pp. 803-13.
84. *Catalytic acetalization of biomass glycerol with acetone over TiO₂-SiO₂ mixed oxides.* **Fan CN, Xu CH , Liu CQ, Huang ZY, Liu JY, Ye ZX.** 2012, React Kinet Mech Cat , Vol. 107, pp. 189–202.
85. *Synthesis of bio-additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts.* **Sudarsanam P, Malleshram B, Prasad AN, Reddy PS, Reddy BM.** 2013, Fuel Processing Technology , Vol. 106, pp. 539–45.

86. *Acetalization of glycerol using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst.* **Umbarkar SB, .Kotbagi TV, Biradar AV, Pasricha R, Chanale J, Dongare MK et al.** 2009, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical , Vol. 390, pp. 150–8.
87. *Modified Niobium Oxyhydroxide catalyst: An acetalization reaction to produce Bio-additives for sustainable use of waste glycerol.* **Souza TE, Portilho MF, Souza PMTG, Souza PP, Oliveira LCA.** 2014, Chem Cat Chem , Vol. 6, pp. 2961-9.
88. *Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal.* **Souza TE, Padula ID, Teodoro MMG, Chagas P, Resende JM, Souza PP, Luiz C.A. Oliveira LCA.** 2015, Catalysis Today , Vol. 254, pp. 83–9.
89. *Origins of the Regioselectivity in the Lutetium Triflate Catalyzed Ketalization of Acetone with Glycerol: A DFT Study.* **Pierpont AW, Batista ER, Martin RL, Chen W, Kim JK, Hoyt, CB et al.** 2015, ACS Catalysis, Vol. 5, p. 1013–9.
90. *Metal triflate catalyzed acetal exchange reactions of glycerol under solvent-free conditions.* **Smith BM, Kubczyk TM and Graham AE.** 2012, RSC Advanced , Vol. 2, pp. 2702-06.
91. *Conversion of platform chemical glycerol to cyclic acetals promoted by acidic ion liquids.* **Wang B, Shen Y, Sun J, Xu F, Sun R.** 2014, Royal Society of Chemistry Advances , Vol. 4, pp. 18917-23.
92. *Utilization of renewable resources: Condensation of glycerol with acetone at room temperature catalyzed by organic–inorganic hybrid catalyst.* **Sandesh S, Halgeri AB, Ganapati V. Shanbhag GV.** 2015, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical , Vol. 401, pp. 73-80.
93. *Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blend.* **De Torres M, Jiménez-osés G., Mayoral JA, Pires E, Santos M.** 2012, Fuel , Vol. 94, pp. 614-6.
94. **EW, Berg.** *Physical and chemical methods of separation.* s.l. : McGraw-Hill Book Company Inc. New York, San Francisco, Toronto, London, 1963. pp. 39-42.
95. **Roibu, VI.** *Distilare –Fractionare.* s.l. : Editura Tehnica Bucuresti , 1963. pp. 485-486.
96. **L Oniciu, I Zsako.** *Chimie Fizica 2. Starile de agregare si termodinamica chimica.* s.l. : Editura Tehnica Bucuresti , 1968. pp. 235-236.
97. **Drugarin, C.** *Distilarea moleculara.* s.l. : Editura Facla Timisoara, 1985.
98. **SS Handa, SPS Khanuja, G Longo, DD Rakesh.** *Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants.* s.l. : International Centre for Science and High Technology, Trieste, 2008. pp. 137-138.
99. *Effect of operating conditions on the concentration of monoglycerides using molecular distillation.* **L. V. Fregolente, P. B. L. Fregolente, A. M. Chicuta, C. B. Batistella, R. Maciel Filho and M. R. Wolf-Maciel.** 2007, Chemical Engineering Research and Design , Vol. 85, pp. 1524-28.

100. *Design of a molecular distillatory and study of temperature, flow rate of feed and methylation on Extraction of DHA and EPA from fish oil* . **Hallajisani A, Ghorbanian SA, Moazezi N.**
101. **W, Shurong.** Chapter 16. High-Efficiency Separation of Bio-Oil. [book auth.] Biomass now- Sustainable Growth and use. 2013.
102. *Mean free path of molecules on molecular distillation.* **Lutisan J, Cvengros J.** 1995, The Chemical Engineering Journal , Vol. 56, pp. 39-50.
103. *Modelling of Molecular distillation Parameters: Case Study of Green Coffee Oil (Coffea Arabica).* . **MA Durán Rincon, RM Filho, MRW Maciel,** 2011, Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol. 5, pp. 706-10.
104. *Influence of evaporation space geometry on rate of distillation in high-vacuum evaporator* . **Kawala Z, Dakiniewicz P.** 8, 2002, Separation Science and Technology, Vol. 37, pp. 1877-1895.
105. *Molecular Distillation of Palm Oil Distillates:Evaporation Rates, Relative Volatility, and Distribution Coefficients of Tocotrienols and other Minor Components.* **Shi J, Posada LR , Kakuda Y, Jun Xue S.,** 2007, Vol. 42, pp. 3029–48.
106. **Blajan O, Crucean A.** *Coloana de distilare peliculara.* 108847 RO, 1995.
107. *Physical properties of glycerol and its solution.*
108. **F, Shahidi.** Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 2005, Vol. 4, Chapter 6.
109. **K, Suwannakarn.** Biodiesel production from high free fatty acid content feedstocks. 2008.
110. **S, Young.** Chapter XXXIX. The Distillation Of Glycerine. *Distillation Principles And Processes.*
111. **VC, Mbamalu.** Glycerin and the market. Master Thesis. [Online] 2013. <http://scholar.utc.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1474&context=theses>.
112. [Online]
http://www.aciscience.org/docs/physical_properties_of_glycerine_and_its_solutions.pdf.
113. **Cremer HW, Davies T.** *Chemical Engineering practice.* London : Butterworth Scientific Publications, 1956. Vol. I. General .
114. *Glycerol for industrial use-Determination of water content-Karl Fischer method.* ISO 2097:1972,
115. *Glycerol for industrial use- Determination of ash-Gravimetric method.* ISO 2098:1972 ,
116. *Crude glycerine for industrial use – Calculation of Matter (Organic) Non-Glycerol (MONG).* 2464:2000,
117. *Organicum, Chimie Organica practica.* s.l. : Editura stiintifica si enciclopedica Bucuresti, 1982 . p. 428.

118. *Reaction kinetics of glycerol acetal formation via transacetalization with 1,1-diethoxyethane.* **Hong X, McGiveron O, Kolah AK, Orjuela A, Peereboom L, Lira CT et al.** 2013, Chemical Engineering Journal , Vol. 222, pp. 374-81. .
119. **EA, Bratu.** *Operatii unitare in ingineria chimica.* Bucuresti : Editura Tehnica, 1984. Vol. II.
120. **Voiculescu V, Baldea I, Preda M.** *Formule. Tabele. Probleme de Chimie Fizica . s.l. :* Editura Dacia Cluj Napoca, 1984.
121. **JF, Walker.** *Formaldehyde.* Third . New York : Reinhold Publishing Corporation, 1964. pp. 490-491.
122. **Avram M, Mateescu GD.** *Spectroscopia in infrarosu. Aplicatii in chimia organica.* Bucuresti : Editura Tehnica, 1966.
123. **Appleby DB.** **Glycerol.** In: **Knothe G, van Gerpen J, Krahl J.** *Glycerol. The biodiesel handbook.* 2005.
124. **Performance, Glycerine: an overview. Terms. Technical data. Properties.** [Online] 1990.
125. **Glycerine: an overview. Terms. Technical data. Properties. Performance.** [Online] 1990. http://www.aciscience.org/docs/glycerine_-_an_overview.pdf.
126. *Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review.* **Ardi MS, Aroua MK, Hashim NA.** 2015, Renewable and Sustainable Energy Reviews , Vol. 42, pp. 1164–73.
127. **Glycerin- Chemical Economics Handbook (CEH) HIS.** [Online]

