

Glicerīna acetālu ietekme uz jaukto benzīnu īpašībām

Raimonds Murnieks, Valdis Kampars, Aivars Blums, Ruta Kampare,
Kristaps Malins, Zane Shustere, *Rīga Technical University*

Kopsavilkums. Glicerīns ir biodīzeļdegvielas sintēzes blakus produkts, kura ražošanas apjoms ir strauji pieaudzis, bet pieprasījums saglabājies iepriekšējā līmenī, tādēļ intensīvi tiek meklēti jauni glicerīna izmantošanas virzieni. Viens no tiem varētu būt acetālu un ketālu sintēze un sintēzes produktu izmantošana degvielu piedevu veidā. Šajā darbā sintezēti un pētīti dažādi glicerīna acetāli (etanāla, propanāla, izobutanāla un pentanāla reakcijas produkti ar glicerīnu). Benzīnam šie glicerīna savienojumi pievienoti 5% un 10% daudzumā pēc tilpuma. Pētīta arī tādu pašu piedevu ietekme uz jaukto benzīnu ar 5% un 10% lielu bioetanola saturu īpašībām. Tika noteikti vairāki svarīgi benzīna raksturojumi (tvaika spiediens, frakciju analīze, blīvums) un rezultāti salīdzināti ar standartā LVS EN 228 uzrādītajām vērtībām. Sintezētie savienojumi uzlabo frakciju analīzes liknes formu benzīniem, kuri satur bioetanolu. Kopumā veiktie pētījumi apstiprina, ka glicerīna acetālus var sekmīgi izmantot kā benzīna piedevas.

Atslēgas vārdi: Benzīns, Acetāli, Bioetanols, Glicerīns.

I. IEVADS

Biodīzeļdegvielas ražošanas procesā uz katru tonnu biodīzeļdegvielas kā blakus produkts veidojas ap 100 kg glicerīna. Sagaidāms, ka turpmāk biodīzeļdegvielas ražošana Latvijā un Eiropā strauji paplašināsies un attīstīsies. Pieaugot biodīzeļdegvielas ražošanai, rodas glicerīna pārprodukcija, kuru tā tradicionālās izmantošanas veidu (farmaceutiskajā un kosmētiskajā rūpniecībā) pieprasījums vairs nekompensē, un ir nepieciešams paplašināt glicerīna izmantošanas iespējas. Viens no veidiem, kā to varētu panākt, ir izmantot glicerīna atvasinājumus kā degvielu piedevas, tādā veidā palielinot atjaunojamo resursu īpatsvaru transporta sektorā, kas ir visai aktuāls uzdevums [1,2].

Ir zināms, ka no glicerīna var iegūt produktus, kurus iespējams izmantot kā degvielu īpašības uzlabojošas piedevas, tomēr šajā jomā pietiekami plaši pētījumi nav veikti. Interesi izraisa dažādi glicerīna acetāli, ketāli, ēteri un esteri un atsevišķi darbi par šo savienojumu iegūšanu un īpašībām ir publicēti. Šie savienojumi ir pētīti kā potenciālās biodīzeļdegvielas piedevas, jo glicerīna ēteriem un esteriem piemīt zemo temperatūru raksturojumu (auksta filtra nosprostošanās punkta (CFPP) un saduļķošanās punkta) uzlabojošas īpašības [1]. Arī no glicerīna katalītiski iegūti spirti – propāndiols un propanols, pētīti kā benzīna piedevas, pievienojot tos kopā ar bioetanolu [2]. Literatūrā pieejama informācija par glicerīna/formaldehīda acetāla, kā arī solketāla (glicerīna/acetona ketāls) ietekmi uz benzīna oktānskaitli. Solketāls oktānskaitli uzlabo (+2.5 vienības), bet glicerīna/formaldehīda acetāls – pat nedaudz pasliktina (– 0.75 vienības), ja šīs piedevas tiek lietotas 5% apjomā pēc tilpuma [3].

Pašlaik, kā populārākās skābekli saturošas benzīna piedevas tiek izmantoti metil-*tert*-butilēteris (MTBE) un bioetanols. MTBE saturs benzīnā parasti nepārsniedz 7 – 15%, bet bioetanols pašlaik tiek pievienots 4.5 – 5% daudzumā pēc tilpuma [4,5].

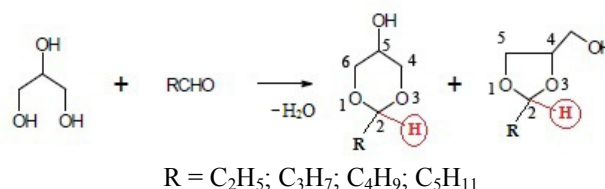
Šajā darbā tika pētīts, vai no glicerīna un dažādiem aldehīdiem (etanāls, propanāls, izobutanāls un pentanāls) sintezētie acetāli ir izmantojami kā benzīnu piedevas jauktajos benzīnos, kuri satur arī bioetanolu. Tika noteikts jaukto benzīnu tvaika spiediens, blīvums un veikta frakciju analīze, bet iegūtie rezultāti salīdzināti ar standarta LVS EN 228 prasībām.

II. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Acetālu sintēzei izmantoti reaģenti: glicerīns (99 %), paraldehīds (97 %), propanāls (97 %), izobutanāls (98 %) un pentanāls (98 %) no „Alfa Aesar GmbH & Co”. Sintēze veikta pēc 1. attēlā parādītas reakcijas shēmas.

Izejvielas – glicerīns : aldehīds ņem daudzumu attiecībās – 1 : 1.5. Trīskaklu apaļkolbā ar termometru, atceces dzesinātāju un pilināmo piltuvi ielej glicerīnu, kuram pievieno katalizatoru *p*-toluolsulfoskābi 2% no glicerīna daudzuma. Maisa ar magnētisko maisītāju un silda attiecīgā aldehīda viršanas temperatūrā. Tad pa porcijām aptuveni 1 stundas laikā no pilināmās piltuves pievieno aldehīdu. Tā kā sintēzes gaitā rodas ūdens, kurš var traucēt reakcijas norisi, izmanto „Dīna-Starka” pāreju, lai aizvāktu to [6]. Pēc tam, sildot, turpina maisīt 8 stundas. Kad reakcija beigusies, maisījumam pievieno *p*-toluolsulfoskābei proporcionālu daudzumu NaOH. Lai atdalītu neizreaģējušo aldehīdu, reakcijas maisījumu destilē 20 – 30 mm/Hg vakuumā, kontrolējot temperatūru. Pēc tam sintezētos produktus destilē 2 – 6 mm/Hg lielā vakuumā [7,8]. Sintēzes rezultāti atainoti 1. tabulā.

Lai pārliecinātos par sintēzes produktiem, to izomēriem un iespējamajiem piemaisījumiem, tika izmantota kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija (KMR).



1. att. Reakcijas shēma. Protoni, kuru signāli tika analizēti, nosakot 1,3-dioksānu un 1,3-dioksolānu izomēru saturu.

¹H protonu KMR spektri uzņemti ar „Bruker Avance” 300 MHz spektrometru CDCl₃ šķīdumā. Dažādo aldehīdu un glicerīna reakcijas rezultātā rodas 1,3-dioksānu (sešlocekļu cikls) un 1,3-dioksolānu (pieclocēļu cikls) maisījumi. Ķīmiskā nobīde C²-H₂ protoniem neaizvietotos 1,3-

dioksolānos ir par 0,2 ppm uz vājākiem laukiem salīdzinot ar C²-H₂ protoniem neaizvietotos 1,3-dioksānos [9]. 2-alkilaizvietotiem 1,3-dioksolāniem (1. att.) ķīmiskās nobīdes cikla C²-H protoniem novēro aptuveni par 0,5 ppm uz vājākiem laukiem salīdzinot ar C²-H protoniem 2-alkilaizvietotiem 1,3-dioksāniem. 1,3-dioksānu gadījumā veidojas arī *cis* un *trans* izomēru, bet 1,3-dioksolānu gadījumā racemisku diastereoizomēru masījumi. Izomēru daudzums tika noteikts mērot C²-H protonu integrālās intensitātes izomēriem [9]. 1. Tabulā doti izanalizētie reakcijas produktu maisījumu sastāvi.

Piedevas 5% un 10% apjomā (pēc tilpuma) pievienotas 95. markas benzīnam. Kā otra piedeva benzīnam tika izmantota bioetanolis 5% un 10% apjomā (pēc tilpuma). Glicerīna/(propanāla, izobutanāla un pentanāla) acetātiem tika sagatavoti seši paraugi katram. Glicerīna/etanāla acetālam tika sagatavoti četri paraugi (tas netika pievienots E10 benzīnam).

Veicot jauktu benzīnu pētījumus, tika veikti šādi benzīna īpašības raksturojoši testi: blīvums (pēc standarta EN ISO 3675 prasībām ar blīvuma mērītāju: „DMA 4500”), tvaika spiediens (pēc standarta EN 13016 ar tvaika spiediena mērītāju „Herzog HVP 972”) un frakciju analīze (pēc standarta EN 3405 ar automātisko frakciju analizatoru „PAC OptiDist”).

III. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

A. Glicerīna acetālu raksturojumi

Kā redzams 1. tabulā, iegūtie acetāli satur nelielu piemaisījumu daudzumu (attiecīgo aldehīdu un neidentificētus savienojumus). Visvairāk piemaisījumu ir pentanāla acetālam. Iespējams tāpēc, ka pentanāla molekulai (starp šeit izmantotajiem aldehīdiem) ir visgarākā ogļūdeņraža (R) virkne, kā arī augsta viršanas temperatūra [10]. Domājams, ka tāpēc to nevarēja pilnīgi atdestilēt no produkta. To pašu, tikai mazākā mērā, var novērot arī izobutanāla un propanāla

gadījumā. Paraldehyds skābes klātbūtnē sadalās par etanālu, kuru viegli var atdestilēt [11], tāpēc tā saturs acetālā netika konstatēts.

2. Tabulā sniegti acetālu raksturojumi, kuri noteikti, izmantojot tās pašas metodes, kuras pielietotas, analizējot jauktos benzīnus. Kā redzams, tvaika spiediens acetātiem ir visai zems, salīdzinot ar bioetanolu (17 kPa) un MTBE (55 kPa) [5]. Savukārt blīvumi acetātiem ir diezgan līdzīgi – ~1 g/cm³ (MTBE un bioetanolam – 0.7404 un 0.7890 g/cm³). Palielinoties molekulas R virknei, palielinās attiecīgā acetāla viršanas temperatūra un pasliktinās šķīdība benzīnā.

B. Jaukto benzīnu īpašības

Blīvuma un tvaika spiediena mērījumu rezultāti jauktajiem benzīniem parādīti 3. tabulā.

Pēc 2. tabulas datiem redzams, ka acetātiem ir augstāki blīvumi nekā tīram benzīnam un līdz ar acetālu piedevu pievienošanu, palielinās jauktā benzīna blīvums. Jauktā benzīna blīvums arī paaugstinās, pievienojot bioetanolu 5% un 10% daudzumā. Acetāli a un b, pievienojot tos benzīniem 10% daudzumā pēc tilpuma, palielina benzīna blīvumu tiktāl, ka tas pārsniedz benzīna standarta EN 228 maksimālo pieļaujamo normu (0.775 g/cm³).

Pēc 3. tabulas datiem redzams, ka visas piedevas pazemina benzīna tvaika spiedienu. Pievienojot bioetanolu, benzīna gaistamība palielinās, lai gan tīra bioetanolā tvaika spiediens ir visai zems (17 kPa). Tas skaidrojams ar to, ka spirtu/benzīna maisījumi neseko ideālu šķīdumu veidošanās nosacījumiem un tāpēc E5 un E10 benzīnu tvaika spiedieniem nenovēro aditīvas izmaiņas [12]. Benzīna – bioetanolā (E5 un E10) maisījumiem ir visaugstākie tvaika spiedieni – 77.1 un 77.5 kPa. Savukārt MTBE, kura tvaika spiediens ir 55.0 kPa, būtiski neietekmē benzīna gaistamību [5]. Viszemākais tvaika spiediens ir benzīnam, kuram pievienots acetāls d. Pēc 2. tabulas datiem šim acetālam ir viszemākais tvaika spiediens – 0.9 kPa.

1. TABULA

REAKCIJU REZULTĀTĀ IEGŪTO ACETĀLU MAISIJUMU SASTĀVS

Viela	Iznākums, %	Izmēru maisījums		Aldehīda piemaisījums, %	Neidentificēti piemaisījumi, %
		Pieclocekļu cikls, %	Sešlocekļu cikls, %		
Glicerīna/etanāla acetāls (acetāls a)	64.5	24.0	75.0	-	~ 1
Glicerīna/propanāla acetāls (acetāls b)	56.6	46.7	51.7	~ 1	-
Glicerīna/izobutanāla acetāls (acetāls c)	53.1	63.8	35.8	~ 0.4	-
Glicerīna/pentanāla acetāls (acetāls d)	52.1	47.0	45.8	~ 4.2	~ 3.0

2. TABULA

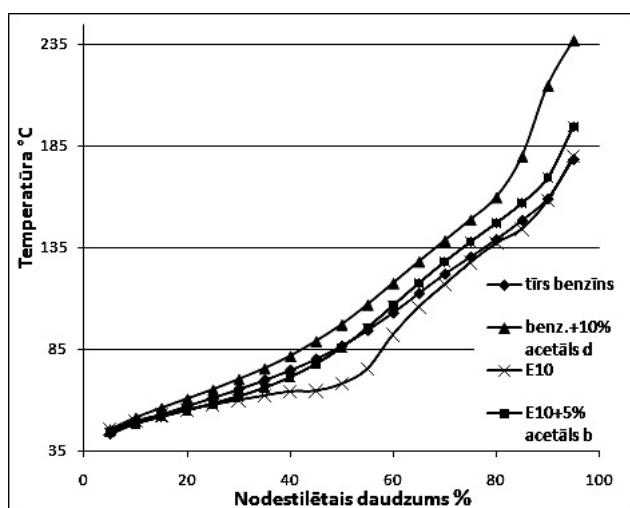
ACETĀLUS RAKSTUROJOŠAS ĪPAŠĪBAS

Viela	Īpašības				
	Viršanas temperatūra, °C	Blīvums, g/cm ³	Tvaika spiediens, kPa	Šķīdība ūdenī (20 °C), % (V/V)	Šķīdība benzīnā (20 °C), % (V/V)
Acetāls a	~184	1.11946	2.0	∞	∞
Acetāls b	~195	1.09100	2.0	∞	∞
Acetāls c	~199	1.05400	1.8	2.43*	∞
Acetāls d	~222	1.02215	0.9	nešķīst	∞

* norādīta ūdens šķīdība acetālā c.

3. TABULA
JAUKTO BENZĪNU BLĪVUMS UN TVAIKA SPIEDIENS

Benzīni	Īpašības	
	Blīvums, g/cm ³	Tvaika spiediens, kPa
Benzīns	0.74294	75.7
Benzīns + 5% acetāls a	0.76133	72.3
Benzīns + 10% acetāls a	0.78052	71.0
Benzīns + 5% acetāls b	0.76005	71.2
Benzīns + 10% acetāls b	0.77729	70.0
Benzīns + 5% acetāls c	0.75834	70.7
Benzīns + 10% acetāls c	0.77070	69.2
Benzīns + 5% acetāls d	0.75788	70.3
Benzīns + 10% acetāls d	0.77181	68.3
E5	0.74578	77.1
E5 + 5% acetāls a	0.76450	75.2
E5 + 10% acetāls a	0.78480	73.3
E5 + 5% acetāls b	0.76386	74.8
E5 + 10% acetāls b	0.77916	72.4
E5 + 5% acetāls c	0.76229	74.1
E5 + 10% acetāls c	0.76803	73.1
E5 + 5% acetāls d	0.76087	74.0
E5 + 10% acetāls d	0.77495	71.5
E10	0.74868	77.5
E10 + 5% acetāls b	0.76623	74.1
E10 + 10% acetāls b	0.78231	73.5
E10 + 5% acetāls c	0.76550	75.2
E10 + 10% acetāls c	0.77859	73.0
E10 + 5% acetāls d	0.76397	73.0
E10 + 10% acetāls d	0.77920	71.3



2. att. Frakciju analīzes rezultāti

Četrus paraugus destilācijas līknes parādītas 2. attēlā. Visu pārējo paraugu destilācijas līknes ir līdzīgas ar nelielām nobīdēm.

Šajās destilācijas līknēs var redzēt, ka, ar piedevu acetāls d (10% pēc tilpuma), visa līkne, bet it īpaši beigu daļa, nobīdās

uz augšu, salīdzinot ar tīra benzīna līkni. Savukārt paraugam E10, sakarā ar bioetanola zemo viršanas temperatūru (78 °C), līknes vidējā daļa veido ieliektu formu [12]. Jauktajiem benzīniem (E5 un E10), kuriem pievienotas glicerīna acetātu piedevas, novērojama destilācijas līknes vidējās daļas pietuvināšanās tīra benzīna līknei, kā tas redzams parauga „E10 + 5% acetāls b” gadījumā, no kā var secināt, ka pievienojot acetātus benzīnam kopā ar bioetanolu iegūst destilācijas līkni, kura ir tuva tīra benzīna destilācijas līknei.

IV. SECINĀJUMI

Pievienojot acetātu piedevas benzīnam, pazeminās piesātināta tvaika spiediens un pieaug blīvums. Standartam LVS EN 228 atbilst jauktie benzīni, ja sintezēto savienojumu piedevu daudzums nepārsniedz 5% līmeni. Bioetanolu saturošo benzīnu līknes forma glicerīna acetātu piedevu rezultātā būtiski uzlabojas un tuvinās tīra benzīna destilācijas līknes formai. Kopumā veiktie pētījumi apstiprina, ka glicerīna acetātus var sekmīgi izmantot kā benzīna piedevas daudzumā līdz 5%, kas saglabā atbilstību standartam LVS EN 228 un ļauj pat uzlabot atsevišķus benzīna raksturojumus. Tā kā ogļūdeņražu virknes pagarināšana palielina viršanas temperatūru, tad kā benzīnu piedevas interesi izraisa acetāti, kuros aizvietotāja lineārā ogļūdeņražu virkne nesatur vairāk par 4 C atomiem.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- Melero, J.A., Vicente, G., Morales, G., Paniagua, M., Bustamante, J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters. *Fuel*, 2010. vol. 89, N 8, p. 2011–2018.
- Fernando, S., Adhikari, S., Kota, K., Bandi, R. Glycerol based automotive fuels from future biorefineries. *Fuel*, 2007. vol. 86, N 17 – 18, p. 2806–2809.
- Mota, C.J.A., daSilva, C.X.A., Rosenbach, N., Costa, Jr.J., daSilva, F. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. *Energy fuels*, 2010. vol. 24, N 4, p. 2733–2736.
- Noteikumi par benzīna un dīzeļdegvielas atbilstības novērtēšanu [tiešsaiste]. MK noteikumi Nr. 332, 26.09.2000. Rīga: Ministru kabinets [skatīts 17.09.2011]. Pieejams: <http://www.likumi.lv>
- Noureddini, H. ETHYL TERTIARY BUTYL ETHER (ETBE) AND METHYL TERTIARY BUTYL ETHER (MTBE): STATUS, REVIEW AND ALTERNATIVE USE. *Preprints of Extended Abstracts*, 2000. vol. 40 N 1, p. 291 – 293.
- Green, T.W., Wuts, P.G.M. Protective Groups in Organic Synthesis. Wiley-Interscience: New York, 1999, 308 – 322, 724 – 727 lpp.
- Sato, S., Araujo, A.S., Mijano, M. Process for the production of glycerol acetals. US Pat. 0207927 A1, 2008, (28.08.2008).
- Шевчук, А.С., Подгорнова, В.А., Пискайкина, Е. Г. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-ДИОКСОЛАНОВЫХ СПИРТОВ ИЗ ГЛИЦЕРИНА И АЛЬДЕГИДОВ; *Журн. прикладн. химии*, 1999. vol. 72, N 5, p. 815 – 818.
- Petch, E., Bühlmann, P., Affolter, C. *Structure determination of organic compounds*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, Hongkong, London, 2000, 206.lpp.
- Silva, P.H.R., Goncalves, V.L.C., Mota, C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel. *Bioresource Technology*, 2010. vol 101, N 15, p. 6225–6229.
- Kaufhold, M., El-Chahawi, M., Aktiengesellschaft, H. Process for preparing acetaldehyde diethyl acetal. Germany patent 5527969. (18.06.1996).
- Marshall, E.L., Owen, K. Motor gasoline; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 1995, 282 lpp.

Raimonds Murnieks, Bachelor's degree in chemistry. Education: since 2010 the student of Master study programme in chemistry at Riga Technical University (RTU), Faculty of Materials Science and Applied Chemistry (MSAC). 2006 – 2010 he obtained the first level of higher education in chemistry at RTU, MSAC.

Experience: Since 2011 – Research Assistant at the Institute of Applied Chemistry (Riga Technical University). Research directions: catalytic hydrogenation/hydrodeoxygenation of rapeseed oil, glycerol derivatives as fuel additives.

Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia; Phone: +371 29868438; e-mail: raimonds.murnieks@rtu.lv

Valdis Kampars, Dr.habil.chem, Head of the Institute of Applied Chemistry, Prof., Leading Researcher at Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry, Institute of Applied Chemistry. He is the author of more than 380 research publications in the field of synthesis and investigation of organic chromophores for energy conversion and information technology and in the field of synthesis and investigation of biofuels. He is a Project Director and Assistant Director of international collaborative and national scientific projects. Lecture courses at Riga Technical University: Structure of Matter, Fuels and Lubricants, Atomic Spectroscopy, Molecular Spectroscopy, Chemical Analysis. He is a full member of Latvian Academy of Sciences.

Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia; Phone: +371 7089224, +371 9230958; e-mail: kampars@ktf.rtu.lv

Aivars Blums, Dr. chem. Education: obtained the degree of Candidate of Sciences in inorganic chemistry in 1967 at Riga Politechnical Institute, Dr.chem in 1992.

Position: Leading Researcher at the Institute of Applied Chemistry, Riga Technical University.

Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia; Phone: +371 29713220; e-mail: aivars@ktf.rtu.lv

Ruta Kampare, Chemical Engineer. Education: Since 1966 – 1971 Riga Politechnical Institute, Faculty of Chemistry

Experience: 1971 – 1973 Senior Laboratory Assistant at the Department of Organic Chemistry, 1973 – 1995 Senior Engineer at the Department of

Organic Chemistry, 1995 – 2006 Quality Inspector at the Latvijas Balzams Joint Stock Co., since 2007 Researcher at the Institute of Applied Chemistry (Riga Technical University). Research direction: studies of the quality of biodiesel, its raw materials and by-products.

Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia, Phone: +371 29443106; e-mail: ruta@ktf.rtu.lv

Kristaps Malins, Master's degree in chemistry. Education: since 2007, Doctoral student at Riga Technical University (RTU), Faculty of Materials Science and Applied Chemistry (FMSAC). Master's degree: 2004 – 2007 (RTU, FMSAC, study program "Chemistry"). Bachelor's degree: 2001 – 2004 (RTU, FMSAC, study program "Chemistry").

Experience: Since 2006, Laboratory Assistant at the Institute of Applied Chemistry (Riga Technical University) under the guidance of Dr. habil. sc. ing., Professor V. Kampars. Since 2007, Researcher at the Institute of Applied Chemistry (Riga Technical University) under the guidance of Dr. habil. sc. ing., Professor V. Kampars. Research directions: studies of biodiesel synthesis from different raw materials using homogenous and heterogeneous basic and acid catalysts in transesterification and esterification reactions; studies of the kinetics of transesterification and esterification reactions using microwave irradiation, ultrasound power and high pressure.

Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia; Phone: +371 26718554; e-mail: mkrist@inbox.lv

Zane Sustere, Master's degree in chemistry. Education: since 2010, Doctoral student at Riga Technical University (RTU), Faculty of Materials Science and Applied Chemistry (MSAC). 2008 – 2010 she obtained the degree of Master of Science in chemistry at RTU, MSAC. 2004 – 2008 she obtained the first level of higher education in chemistry at RTU, MSAC. Experience: since 2010, Researcher at the Institute of Applied Chemistry (Riga Technical University). Research directions: chemical interesterification of rapeseed oil using ethyl-, methyl-acetate and other esters of carboxylic acids; studies of different catalysts and the kinetics of reaction. Since 2007, she is an Assistant Lecturer at the Laboratory of Spectrometry and the Laboratory of Gas Chromatography (Institute of Applied Chemistry).

Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia; Phone: +371 28323981; e-mail: zanesustere@inbox.lv

Raimonds Murnieks, Valdis Kampars, Aivars Blums, Ruta Kampare, Kristaps Malins, Zane Shustere. The Influence of Glycerol Acetals on the Properties of Mixed Gasoline

The by-product of synthesis of the biodiesel is glycerol, for which production quantities have increased, while demand has remained constant. The traditional glycerol market is related to the soap, cosmetics, food and personal-care sectors, which cannot drain these huge amounts of glycerol produced by the biodiesel industry. As a result, new opportunities are sought for increasing amount of glycerol consumption. Glycerol is a good platform for other chemicals, especially oxygenated compounds. Hence, it reacted with ethanal (paraldehyde), propanal, isobutanal and pentanal to produce the corresponding acetals, respectively. These components were blended in 5 and 10 vol.% with gasoline containing 0, 5 and 10 vol.% bioethanol. The blends were subjected to analysis of vapour pressure, distillation curve and density. The results were compared with the values specified in the Latvian standard LVS EN 228. The acetals improved the shape of distillation curve for blends containing bioethanol, approaching those of pure gasoline. The addition of acetals resulted in a reduced saturated vapour pressure and an increased density for all blended gasoline samples. The density specification (0.775 g/cm^3) of the Latvian standard LVS EN 228 was met when the quantity of additives did not exceed 5 vol.%, however samples with 10 vol.% of additive fell slightly outside the specification. These results have confirmed that glycerol acetals can be successfully blended with regular gasoline up to 5 vol.%, thereby maintaining conformance with the Latvian standard LVS EN 228 and even allowing improvement over some gasoline properties. As longer hydrocarbon chains tend to raise the boiling point, acetals are of interest as a gasoline additive because they contain substituted linear hydrocarbon chains, which have less than 4 carbon atoms.

Раймонд Мурниекс, Валдис Кампарс, Айвар Блумс, Рута Кампаре, Кристап Малиньш, Зане Шустере. Влияние ацеталей глицерина на свойства смешанного бензина.

Глицерин - это побочный продукт синтеза биодизельного топлива, объем которого в производстве сильно вырос, а спрос остался на прежнем уровне. В связи с этим начался интенсивный поиск новых направлений в использовании глицерина. Одним из таких направлений может быть синтез ацеталей и кеталей, а так же использование продуктов синтеза в виде присадок для топлива. В этой работе синтезировались и исследовались разные ацетали глицерина (продукты реакции этанала, пропанала, изобутанала и пентанала с глицерином). Эти ацетали глицерина добавлялись к бензину с 5% и 10% содержанием по объему. Исследовались так же смешанные бензины с 5% и 10% содержанием биэтанола. Были установлены некоторые важные характеристики бензина (давление пара, фракционный анализ, плотность). Полученные результаты сравнивались с данными указанными в стандарте „LVS EN 228”. Исследуемые соединения улучшают форму кривой фракционного анализа бензинов, которые содержат биэтанол. У всех образцов смешанных бензинов при добавлении ацеталей понижалось давление пара, но увеличивалась плотность. При добавлении присадок с содержанием ацеталей до 5% (по объему), норма, исходя из данных стандарта „LVS EN 228”, не была превышена. При добавлении присадок с 10% содержанием ацеталей (по объему), большая часть образцов немного превышала максимально допустимую норму стандарта по отношению к плотности бензина (0.775 g/cm^3). В целом, исследования подтверждают, что ацетали глицерина в количестве до 5% по объему могут быть успешно использованы в качестве присадок для бензина, так как улучшают отдельные его свойства. При этом физические и химические показатели бензина соответствуют стандарту „LVS EN 228”. В связи с тем, что удлинение углеводородной цепи увеличивает температуру кипения бензина, особый интерес представляют ацетали, в которых углеводородная цепочка заместителя не содержит больше чем четыре атома углерода.