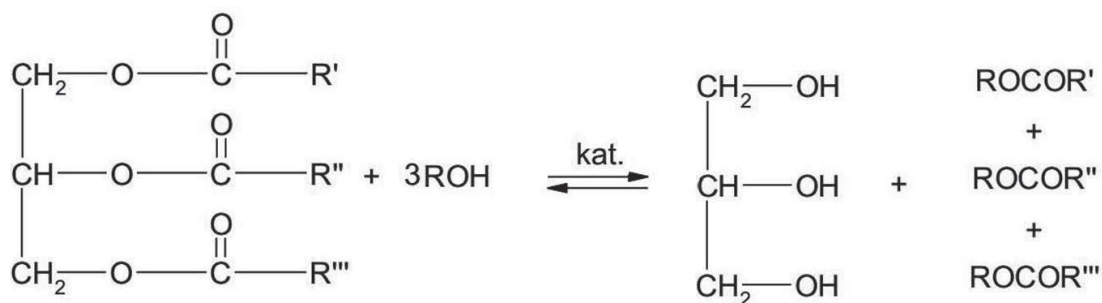


NOWE KIERUNKI WYKORZYSTANIA GLICEROLU W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM

Malejące zasoby złóż kopalnych oraz stały wzrost ich cen spowodował zwrócenie się w kierunku surowców odnawialnych. Jednym z nich są estry metylowe olejów roślinnych, tzw. biodiesel otrzymywane na drodze transestryfikacji. Jako produkt uboczny pozyskuje się frakcję glicerynową, a co za tym idzie wprowadza się na rynek olbrzymie ilości taniego glicerolu. Tradycyjne metody jego wykorzystania nie są w stanie go zagospodarować, dlatego też poszukuje się nowych metod. W monografii przedstawiono przegląd najnowszych osiągnięć w dziedzinie konwersji glicerolu do wartościowych dla przemysłu chemicznego surowców.

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach obserwujemy stały wzrost udziału w rynku energetycznym surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych. Fakt ten związany jest nie tylko z niestabilną sytuacją na Bliskim Wschodzie, a co za tym idzie zwiększenie cen paliw kopalnych, lecz także rosnąca świadomość ekologiczna mieszkańców krajów rozwiniętych i rozwijających się. Jednym z najważniejszych zamienników paliw naftowych są tzw. biopaliwa otrzymywane z surowców naturalnych. Ogólnie podzielić je można, ze względu na stan skupienia na: paliwa stałe (biomasa), ciekłe (bioetanol, biodiesel) i gazowe (biogaz, biowodór). Spośród nich największe znaczenie zdają się mieć estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME - *fatty acid methyl esters*) stosowane jako dodatki (biokomponenty) lub bezpośrednio jako paliwo (np. biodiesel B100) w silnikach wysokoprężnych (Diesla). Otrzymuje się je z olejów roślinnych pochodzących, w zależności od kraju z: rzepaku (Europa), soi (USA), oleju palmowego (południowo-wschodnia Azja). Ponadto, w mniejszym stopniu, wykorzystywane są oleje z kukurydzy, jojoby, kokosów a nawet chwastów – krzew jatrofy w Indiach. Proces produkcji biodiesla polega na reakcji transestryfikacji kwasów tłuszczowych alkoholami alkilowymi (przede wszystkim metanolem) w obecności katalizatorów alkalicznych takich jak wodorotlenek sodu lub potasu, rzadziej kwasowych (H_2SO_4). Rys. 1 przedstawia schemat reakcji transestryfikacji i jej produkty.



Rys. 1. Reakcja transestryfikacji wyższych kwasów tłuszczowych.

Jak widać proces ten daje oprócz pożądaney mieszaniny estrów również produkt uboczny jakim jest odpadowa frakcja glicerynowa. Nie jest to czysty glicerol (gliceryna, 1,2,3-propantriol) lecz jego mieszanina z katalizatorem, nieprzereagowanymi kwasami tłuszczowymi, alkoholem, mydłami oraz szeregiem innych zanieczyszczeń. W zależności od instalacji oraz warunków prowadzenia procesu zawartość glicerolu w produktach ubocznych waha się w granicach 30%-80% [1]. Na każde 100kg otrzymanej mieszaniny estrów powstaje około 11kg frakcji glicerynowej. Zgodnie z dyrektywą 2003/30/WE w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych w 2010 roku udział biokomponentów w rynku paliw transportowych powinien znajdować się na poziomie 5,75% a realizując przepisy dyrektywy 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych w 2020 ich udział powinien sięgnąć 10%. Wzrost ten spowodował zalanie rynku surowców chemicznych przez olbrzymie ilości glicerolu, którego cena systematycznie spada. Tradycyjni odbiorcy glicerolu nie są w stanie wykorzystać obecnych zasobów dlatego też prowadzone są na szeroką skalę badania w celu znalezienia nowych metod zagospodarowania glicerolu. W kolejnych rozdziałach przedstawiony zostanie przegląd nowych kierunków wykorzystania gliceryny w przemyśle chemicznym, dzięki którym być może uda się rozwiązać problem jej nadprodukcji.

2. Klasyczne metody wykorzystania glicerolu

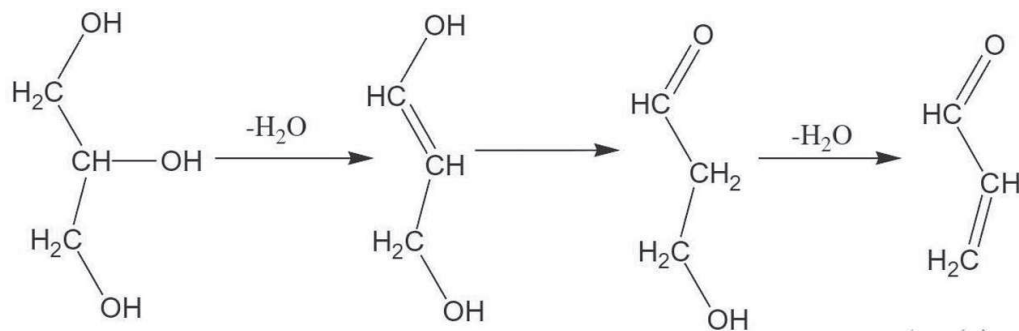
Klasyczne zastosowania znajduje glicerol między innymi w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym, kosmetycznym, tytoniowym oraz produkcji środków wybuchowych. W farmacji używa się go do syntezy nitrogliceryny, która ze względu na zdolność rozkurczania naczyń krwionośnych jest stosowana w lekach dla osób z zaburzeniami krążenia. Stanowi także, ze względu na swoje właściwości higroskopijne, składnik wielu syropów, kremów, eliksirów czy balsamów. W kosmetyce działa jako środek łagodzący, przeciwzapalny oraz rozpuszczalnik do produkcji wyciągów. Liście tytoniu spryskuje się gliceryną w celu zachowania świeżości i zapobiega kruszeniu. W przemyśle spożywczym używa się jej jako środek nawilżający w piekarnictwie, jako rozpuszczalnik do barwników, substancji smakowych oraz zapachowych. Glicerol o wysokiej czystości stosuje się również jako dodatek do pasz zwierząt hodowlanych. Triazotan gliceryny, niepoprawnie zwany nitrogliceryną, od dawna wykorzystywany jest przez przemysł zbrojeniowy do produkcji prochu bezdymnego, dynamitu, żelatyny wybuchowej oraz kordytu (środek zapalający).

3. Nowe szlaki konwersji glicerolu

3.1. Dehydratacja glicerolu

Dehydratacja glicerolu prowadzi do otrzymania ważnego związku, jakim jest akroleina (propenal). Znajduje ona zastosowanie przede wszystkim w produkcji kwasu akrylowego, który sta-

nowi powszechnie stosowany monomer winylowy. Wykorzystywana jest także do syntezy metioniny – aminokwasu dodawanego do pasz zwierząt, alkoholu allilowego oraz jako środek biobójczy w obiegach wodnych. Interesującym jest fakt, że do niedawna to właśnie akroleina była jednym z substratów do wytwarzania gliceryny. Do dziś stosowany jest proces otrzymywania akroleiny z propylenu w wyniku reakcji utleniania tlenem z powietrza wobec katalizatorów bizmutowo-molibdenowych [2]. Schematyczny proces reakcji dehydratacji glicerolu do akroleiny przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Schemat reakcji prowadzących do otrzymywania akroleiny poprzez dehydratację glicerolu.

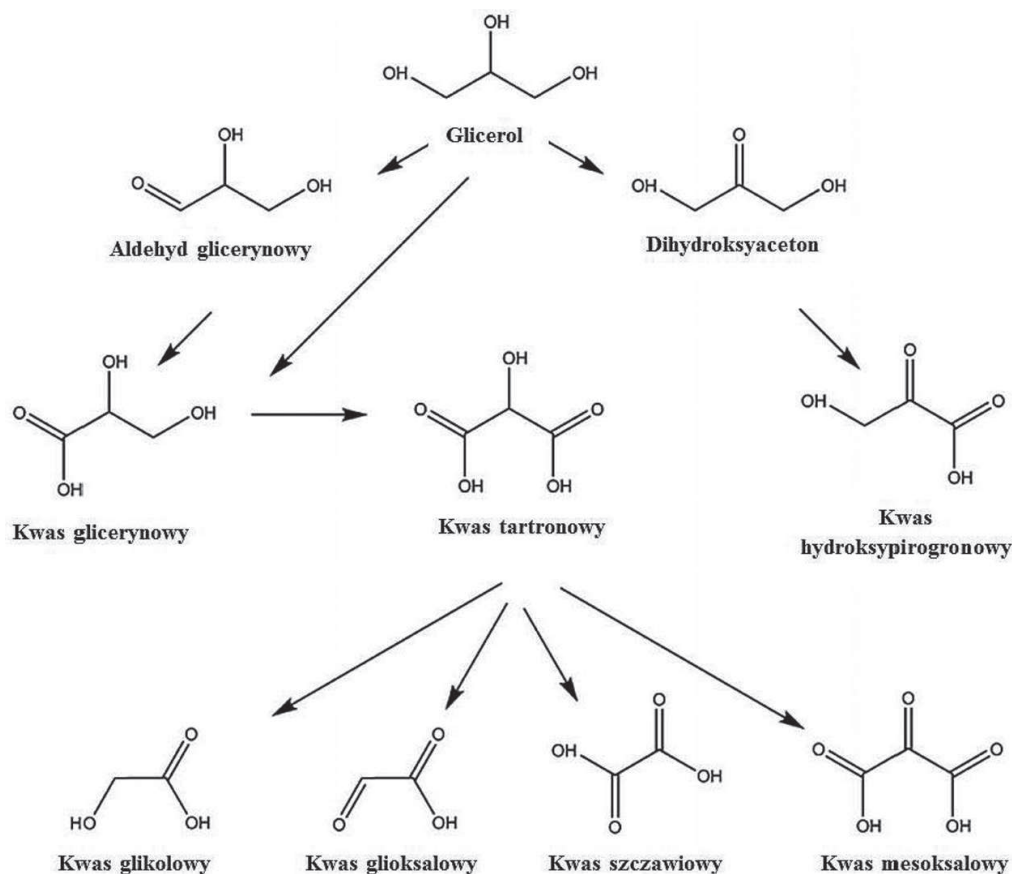
Pierwszym procesem konwersji bezwodnego glicerolu do akroleiny był ten opisany przez Adkinsa i Hartunga [3]. W temp. $\sim 200^{\circ}\text{C}$ gliceryna ulega reakcji z wodorosiarczanem potasu w obecności siarczanu potasu, po czym produkt poddaje się oczyszczaniu. Reakcja ta zapewnia konwersję glicerolu na poziomie 33-48%. W 1950 roku Waldmann i Frantisek otrzymali 13,5g akroleiny w wyniku destylacji mieszaniny 50g glicerolu, 100g bezwodnika ftalowego i 3g kwasu benzenosulfonowego [4].

Szerokie badania prowadzone były z wykorzystaniem wody w warunkach pod- i nadkrytycznych. Buhler i wsp. [5] wykorzystali przepływowy układ z gorącą sprężoną wodą (HCW, *hot compressed water*). Pracując w zakresie temperatur 300°C - 474°C i ciśnieniu 25-45 MPa uzyskali niską konwersję glicerolu (31%) oraz selektywność do akroleiny (37%). Autorzy zasugerowali, że w zakresie badanych stężeń glicerolu 0,19-0,57M dehydratacja zachodzi w wyniku dwóch konkurencyjnych mechanizmów: jonowego i rodnikowego. Podczas gdy reakcja jonowa przebiega w warunkach poniżej temperatury krytycznej (w stanie ciekłym), mechanizm rodnikowy preferowany jest w obszarze nadkrytycznym. Głównymi produktami reakcji była akroleina i kwas allilowy a jako składniki uboczne uzyskali oni metanol, aldehyd octowy, aldehyd propionowy, etanol, formaldehyd, tlenek węgla i wodór. Watanabe i wsp. [6] wykazali natomiast, że produkcja akroleiny może zostać zwiększona poprzez wykorzystanie bardziej stężonego roztworu glicerolu, dodatku H_2SO_4 jako katalizatora oraz podniesienie ciśnienia. Otrzymali 80% selektywność do akroleiny przy 90% konwersji glicerolu w temperaturze 400°C i ciśnieniu 34,5 MPa.

Katalizatory kwasowe wykorzystali również Chai i wsp. oraz Tsukuda [7,8]. Reakcję dehydratacji prowadzono w temperaturze 325°C w obecności kwasów: fosforowego(V), oksoborowego oraz heteropolikwasu osadzonych na nośnikach tlenkowych (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), krzemionce oraz glinokrzemianach. Całkowitą konwersję glicerolu przy selektywności do akroleiny wynoszącej 61% uzyskali przy wykorzystaniu kwasu dodekafosforowolframowego. Podobne badania prowadziła grupa prof. Kijeńskiego z Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie [8]. Badając układ katalityczny $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o kwasowości Hammetta $\text{H} = -20$ w temp. 300°C otrzymali konwersję glicerolu do akroleiny na poziomie 30% i 28% do kwasu allilowego.

3.2. Utlenianie glicerolu

Utlenianie, jak wiele procesów chemicznych, zachodzić może nieselektywnie, jak również przy użyciu odpowiednich układów katalitycznych w sposób selektywny. I tak utlenianie I-rzędowych grup hydroksylowych prowadzi do powstania takich związków jak: aldehyd glicerynowy, kwas glicerynowy i kwas tartronowy, który z kolei ulega dalszej konwersji w obecności czynnika utleniającego do kwasu mesoksalowego, glikolowego, glioksalowego i szczawiowego. Natomiast bezpośrednie utlenienie II-rzędowej grupy –OH skutkuje tworzeniem dihydroksyacetonu, kwasu hydroksypirogronowego oraz mesoksalowego. Możliwe drogi utleniającej konwersji glicerolu przedstawia rys. 3.



Rys. 3. Możliwe produkty utleniania glicerolu [9].

Wszystkie wymienione związki stanowią wartościowe substraty do dalszych procesów, zarówno chemicznych jak i biochemicznych. Reakcje nieselektywne nie są obecnie pożądanym szlakiem przerobu glicerolu. Wiąże się to z poszukiwaniem nowych katalizatorów heterogenicznych, które pozwolą wyeliminować tzw. utleniacze stechiometryczne (manganian(VII) potasu, kwas azotowy(V) czy chromowy(VI)) generujące duże ilości szkodliwych dla środowiska odpadów poreakcyjnych. Zastosowanie katalizy pozwoli na wykorzystanie znacznie czystszych i ekonomicznie uzasadnionych utleniaczy takich jak: czysty tlen, tlen powietrza oraz nadtlenuk diwodoru. Literatura podaje wiele rozwiązań stosowanych, na razie tylko w skali laboratoryjnej, prowadzących do uzyskania utlenionych pochodnych glicerolu [10-16].

Szeroko opisywane są procesy z wykorzystaniem katalizatorów zawierających nanocząstki metali szlachetnych – Pt, Pd i Au. Ze względu na wysoką temperaturę wrzenia glicerolu reakcje prowadzone są w fazie wodnej z wykorzystaniem wody jako rozpuszczalnika. Garcia i wsp. [10] zbadali wpływ warunków prowadzenia reakcji na selektywność do poszczególnych pro-

duktów utleniania przy zastosowaniu katalizatorów 5%Pd/C i Bi-Pt/C. Jeśli reakcja miała miejsce w reaktorze periodycznym w warunkach zasadowych (pH 11) a katalizatorem był 1%Bi-5%Pt/C to głównym produktem okazał się być dihydroksyaceton ($Y_{\text{DHA}}=20\%$), przy konwersji glicerolu na poziomie 30%. Wyższe stopnie produkcji DHA (*dihydroxyacetone*) i konwersji glicerolu, odpowiednio 30% i 40% otrzymano w reaktorze o stałym złożu katalizatora 0,6%Bi-3%Pt/C. Ponadto wykazano wpływ bizmutu na selektywność tworzenia DHA. Natomiast w środowisku kwasowym, również wykorzystując katalizator platynowy promotowany bizmitem, po otrzymaniu początkowej selektywności $S_{\text{DHA}} = 80\%$ zauważono znaczny spadek aktywności układu wraz z czasem trwania procesu [11]. W swoich pracach Dimitratos i wsp. [12-14] prowadząc reakcję celem otrzymania wysokiej selektywności do kwasu glicerynowego i konwersji glicerolu dowiedli, że katalizatory zawierające pallad wykazują większą aktywność niż te oparte na platynie. Pomimo uzyskanych wyników stwierdzono postępującą wraz z czasem dezaktywację katalizatorów. Związana jest ona z zatrutowaniem tlenem platynowców, które zwiększa się wraz z ciśnieniem parcjalnym gazu. Autorzy przebadali również serię katalizatorów bimetalicznych (Au-Pd, Au-Pt), które okazały się znacznie bardziej stabilne i bardziej odporne na dezaktywację. Wprowadzenie złota pozwoliło nie tylko na podniesienie ciśnienia parcjalnego tlenu, lecz również zwiększyło aktywność katalityczną badanych układów. Złoto było przedmiotem również innego opracowania [15]. Przewidziano w nim wpływ czasu trwania reakcji oraz stężenia zasady oraz dowiedziono, że obecność platyny w katalizatorze bimetalicznym Pt-Au/C daje znacznie wyższą selektywność do DHA niż użycie katalizatora Au/C – 36% w porównaniu do 26%.

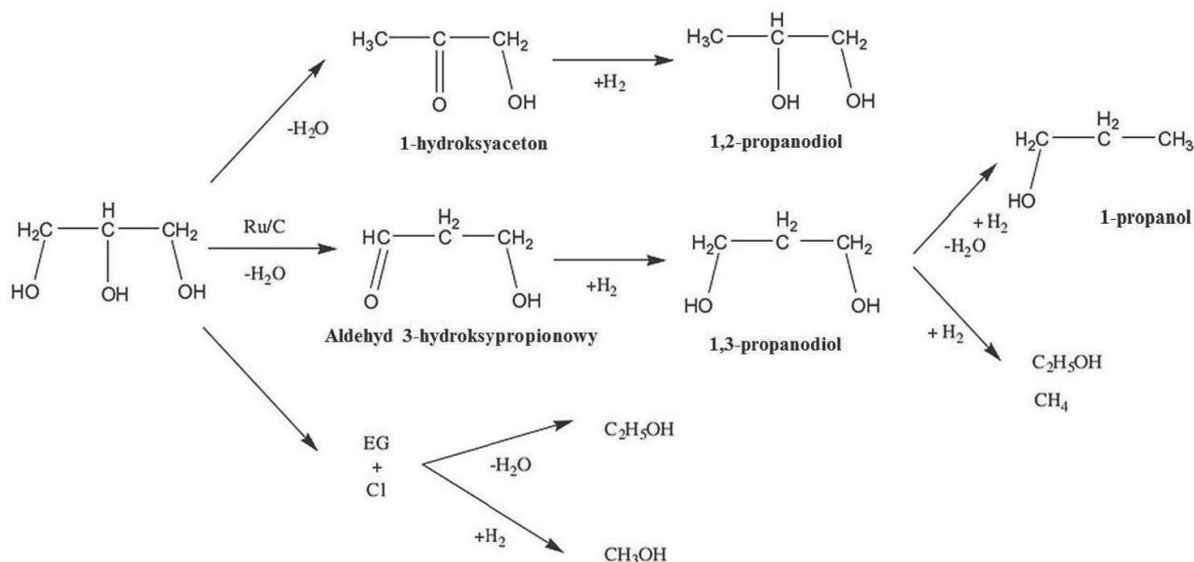
Oprócz metali szlachetnych podjęto próby wykorzystania serii metali przejściowych. Reakcje prowadzono w obecność nadtlenu diwodoru, jako czynnika utleniającego. Stosując krzemionkę zawierającą Ti, V i Fe oraz aluminofosfaty impregnowane Cr, V, Mn i Co nie zaobserwowano tworzenia produktów częściowego utleniania glicerolu. Natomiast otrzymano kwas mrówkowy, monoestry mrówkowe glicerolu oraz mieszaninę acetalu. Wykazano również wpływ wielkości porów na selektywność tworzenia produktów niepełnego utleniania. Ich zwiększenie z ok. 0,5 nm do 15 nm w katalizatorze tytanowo-krzemionkowym (kożel) pozwoliło na otrzymanie takich substancji jak aldehyd glicerynowy, dihydroksyaceton i kwas glicerynowy [16].

Z przytoczonych przykładów nasuwa się wniosek, że na selektywne utlenianie glicerolu ma wpływ szereg czynników – skład katalizatora, metoda jego syntezy, rodzaj reaktora, środowisko reakcji czy też czas jej prowadzenia.

3.3. Hydrogenoliza glicerolu

Proces hydrogenolizy glicerolu może przebiegać zarówno selektywnie jak i nieselektywnie. W literaturze podane jest zastosowanie katalizatorów heterogenicznych jak i homogenicznych. Na wynik reakcji mają wpływ takie czynniki jak: ciśnienie wodoru, temperatura, stężenie glicerolu w roztworze oraz rodzaj i ilość katalizatora. Z powstających wieloskładnikowych mieszanin największe znaczenie wydają się mieć 1,2- i 1,3-propanodiol. Ponadto otrzymuje się glikol etylenowy (EG – *ethylene glycol*) i propan. Glikol propylenowy (1,2-PD), trójwęglowy diol z centrum stereogenicznym przy centralnym atomie węgla jest znaczącym dla rynku chemicznego substratem. Wykorzystywany jest do produkcji żywic poliestrowych, ciekłych detergentów, w farmacji i kosmetyce, jako nawilżacz tytoniu, w substancjach zapachowych i smakowych, farbach i wielu innych gałęziach przemysłu. Klasyczne metody syntezy 1,2-PD polegają na hydratacji tlenu propylenu. Natomiast 1,3-propanodiol stosowany jest przede wszystkim do otrzymywania włókien poliestrowych, filmów i pokryć. Kopolimeryzacja 1,3-PD z kwasem tereftalowym prowadzi do powstania poliesteru SORONA opatentowanego przez

firmę DuPont, charakteryzującego się wysoką odpornością chemiczną, stabilnością w obecności światła i możliwością zabarwiania [17]. Obecnie 1,3-propanodiol otrzymuje się w przemyśle naftowym z tlenku etylenu (szlak Shella) lub akroleiny (Degussa-DuPont). Jednak ze względu na toksyczność wymienionych substratów, szczególnie akroleiny poszukuje się nowych źródeł do produkcji 1,3-PD. Szczególne nadzieje wiązane są właśnie z glicerolem. Rys. 4 przedstawia możliwe reakcje hydrogenolizy glicerolu.



Rys. 4. Możliwe reakcje hydrogenolizy i rozkładu glicerolu [18].

Jednym z procesów z wykorzystaniem katalizy homogenicznej jest metoda opracowana przez firmę Shell. Polega ona na zastosowaniu kompleksu palladowego w roztworze wodno-sulfonowym zawierającym kwas metanosulfonowy. Jako produkty otrzymuje się mieszaninę 1-propanolu, 1,2- i 1,3-propanodiolu w stosunku 47:22:31 po 10 godzinach reakcji [19].

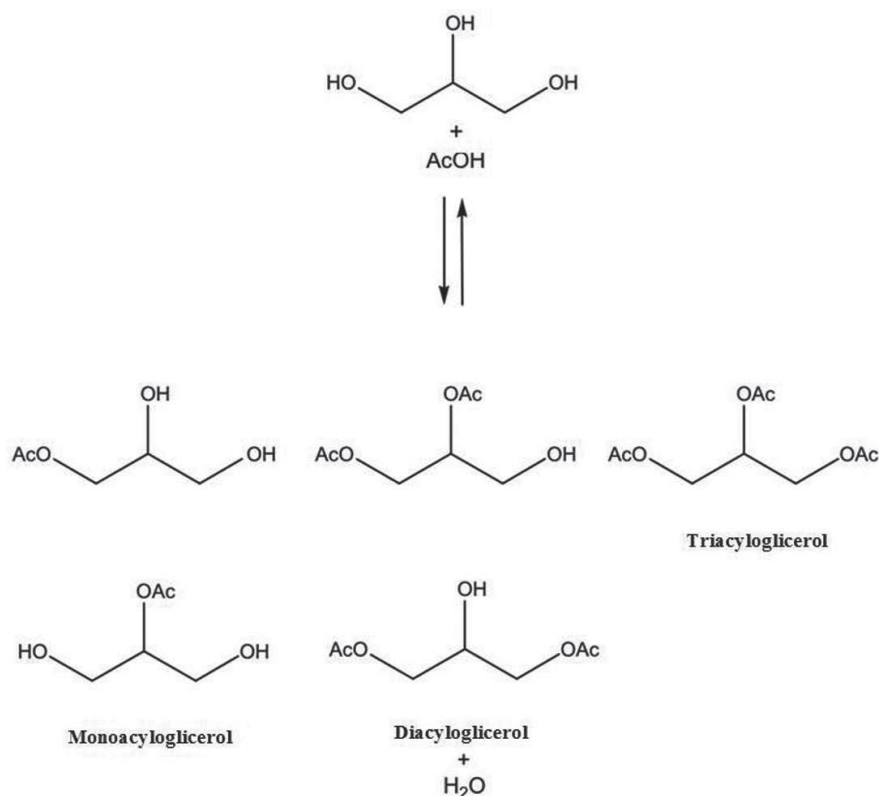
Znacznie szerzej opisywane są procesy z wykorzystaniem katalizatorów heterogenicznych, pozwalających na wyeliminowanie szkodliwych rozpuszczalników. Montassier i wsp. przeprowadzili reakcję hydrogenolizy glicerolu pod ciśnieniem 30 MPa H_2 w temp. 260°C w obecności układów zawierających Ni Raney'a, Ru, Rh i Ir. Wykazali, że głównym produktem reakcji jest metan. Jednak gdy zastosowali oni miedź Raney'a, która znana jest ze zdolności do katalizowania rozrywania wiązań C-O, nie wpływając na wiązania C-C, selektywność procesu przesunęła się w kierunku tworzenia 1,2-PD [20]. Wysoką selektywność do 1,2-propanodiolu na poziomie 95% otrzymano stosując katalizatory zawierające Co, Cu, Mo, Mn i nieorganiczny heteropolikwas przy ciśnieniu wodoru 25 MPa w temp. 250°C [21]. Przedstawiono także dwuetapowy proces jednoczesnej produkcji 1,2- i 1,3-propanodiolu z parowego roztworu glicerolu w temp. 300°C. Pierwszy etap polegał na dehydratacji 10%-40% wodnego roztworu glicerolu w obecności kwasowego katalizatora w temperaturze 250°-350°C. Natomiast kolejnym krokiem była katalityczna hydrogenacja mieszaniny [22]. W 2006 roku Tomishige i wsp. zaproponowali wykorzystanie kombinacji katalizatora Ru/C z kationowymi żywicą Amberlyst 15. Układ ten wykazał wysoką aktywność w procesie hydrogenolizy glicerolu w łagodnych warunkach (120°C i 4 lub 8 MPa H_2) w porównaniu z innymi katalizatorami bifunkcyjnymi metal-kwas (zeolity, sulfonowany cyrkon, kwas wolframowy i ciekły H_2SO_4). W badaniach tych dowiedziono, że dodatek kwasu do katalizatora wpłynął pozytywnie na konwersję i selektywność hydrogenolizy, ponieważ stosując tylko Ru/C otrzymano szereg produktów krakingu glicerolu, np. 1-hydroksyaceton. Dodatek kationowymiennnej żywicy spowodował zwiększenie udziału

reakcji hydrogenacji hydroksyacetonu do 1,2-PD na powierzchni metalu. Ponadto wykazano, że absorpcja grup $-OH$ na Ru/C może katalizować reakcję dehydratacji gliceryny do aldehydu 3-hydroksypropionowego, który następnie ulega konwersji do 1,3-PD. Kolejnym wnioskiem przedstawionym przez autorów była znacznie większa aktywność w omawianym procesie układu z dodatkiem Amberlyst-u 15 niż układu $Ru/C+H_2SO_4$, co może świadczyć o preferowaniu w procesie kwasów stałych [23].

Inną koncepcję otrzymywania 1,3-propanodiolu z glicerolu przedstawiono w pracy [24]. Metoda ta polega na transformacji 2-rzędowej grupy $-OH$ w cząsteczce gliceryny w grupę tosyłową (reakcja tosyłacji) a następnie usunięcie jej w wyniku katalitycznej hydrogenolizy (detosyloksylacja). W wyniku tego procesu otrzymano wysoki stopień produkcji 1,3-PD wynoszący 72%. Związkiem przejściowym ulegającym detosyloksylacji był w tym przypadku 2-fenilo-5-tosylo-1,3-dioksan.

3.4. Estryfikacja glicerolu

W związku z tym, że proces estryfikacji glicerolu może prowadzić do otrzymania wielu użytecznych związków chemicznych prowadzone są badania nad otrzymaniem nowych układów wykazujących zdolność katalizowania tej reakcji. Estryfikacja glicerolu może przebiegać z kwasami karboksylowym, jak również być skutkiem karboksylacji oraz nitrowania. Pożądanymi produktami tej reakcji są mono- i diglicerydy (MG i DG), które będąc cząsteczkami amfifilowymi znajdują zastosowanie jako niejonowe detergenty oraz emulsyfikatory, mogące ulegać biodegradacji. Ponadto stosuje się je w przemyśle spożywczym (produkcja pieczywa, margaryny, sosów i nabiału), kosmetycznym poprawiając konsystencję kremów i balsamów oraz stosowane są jako oleje procesowe w wielu urządzeniach [25]. Tradycyjne szlaki pozyskiwania MG polegają na hydrolizie triglicerydów bądź też ich glicerolizie. Jako przykład podać można ka-



Rys. 5. Reakcja acetylacji glicerolu i jej produkty [35].

talizowany zasadą proces transestryfikacji triglicerydów glicerolem w podwyższonej temperaturze (ok. 300°C), lub też bezpośrednia estryfikacja gliceryny z kwasami tłuszczowymi. Procesy te jednak nie zachodzą selektywnie i udział w nich konkretnych grup – OH glicerolu nie jest faworyzowany. Jako produkt otrzymuje się mieszaninę MAG (ok. 40-60%), DAG (ok. 35-45%), niewielkiej ilości triglicerydów i nieprzereagowanego glicerolu [26].

Reakcje estryfikacji glicerolu są bogato opisywane w literaturze. Warto wymienić takie układy katalityczne jak tlenki metali: MgO, CeO₂, La₂O₃ i ZnO; hydrotalcyty Al-Mg; zawierające Cs sepiolity oraz MCM-41 [27-32]. W pracy Cormy i wsp. badano proces transestryfikacji glicerolu z estrami metylowymi kwasu oleinowego. Autorzy wykazali, że katalizatory będące zasadami Brønsted'a charakteryzują się wyższą aktywnością i selektywnością niż te będące zasadami Lewis'a (hydrotalcyty). Selektywność do MG jest większa, ponieważ katalizatory te ulegają znacznie wolniej dezaktywacji, co pozwala z kolei na dłuższy czas prowadzenia transestryfikacji diglicerydów [33].

Interesujące dane przedstawił Melero i wsp. otrzymując w wyniku estryfikacji glicerolu kwasem octowym mieszaninę diacyloglicerole (DAG) i triacylogliceroli (TAG, triacetyna), które okazały się wartościowymi komponentami paliw silnikowych [34]. Jako dodatek do oleju napędowego pomagają one polepszyć jego parametry lepkościowe, natomiast dodatek do benzyny wpływa na jej właściwości przeciwstukowe. Autorzy jako katalizatory stosowali kwas sulfonowy i SBA-15 otrzymując wysokie stopnie konwersji glicerolu (90%) i 80% selektywność do DAG i TAG po 4 godzinach reakcji. Jako optymalne warunki podawane są: temperatura 125°C i stosunek molowy glicerolu do kwasu octowego wynoszący 1:9.

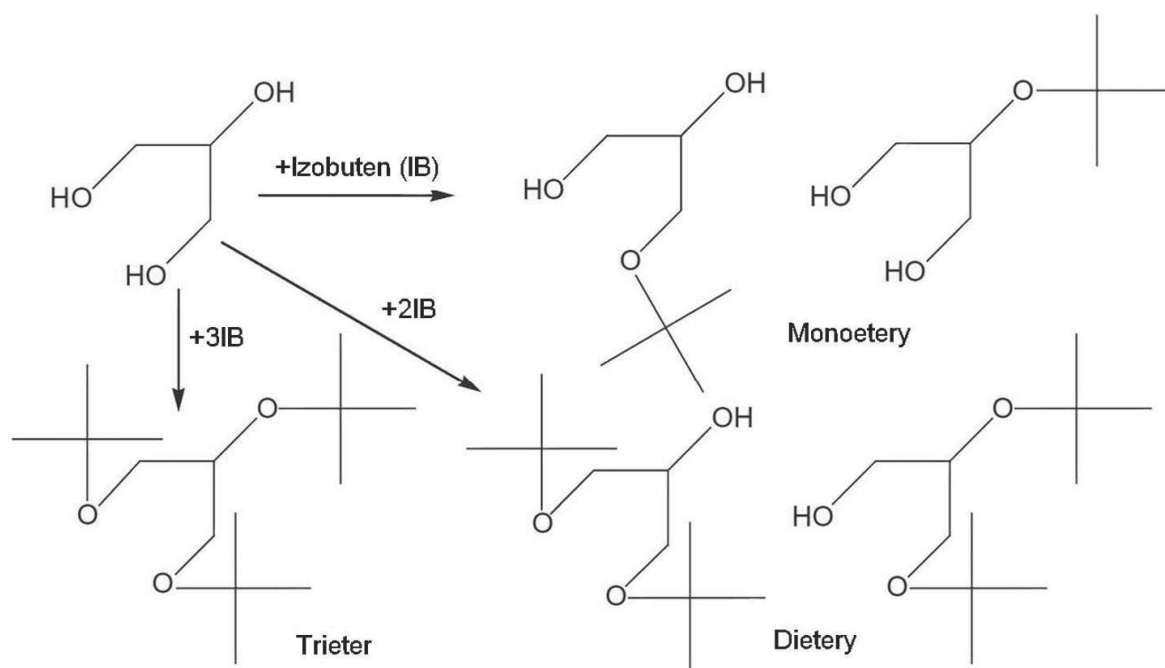
Monoglicerydy można otrzymywać również w wyniku reakcji glicerolizy estrów metylowych lub etylowych kwasów tłuszczowych. Ze względu na ich dużą produkcję – stanowią tzw. biodiesel, oraz zdecydowanie lepszą rozpuszczalność w glicerolu niż triglicerydy (mniejsza hydrofobowość) stanowią doskonałe źródło do produkcji MG. W pracy [28] badano reakcję stearynianu magnezu z glicerolem w obecności tlenków zasadowych: ZnO, MgO, CeO₂ i La₂O₃. Najbardziej obiecujące wyniki – wydajność monoestru 64% i konwersję glicerolu 80% otrzymano dla katalizatora 2%MgO. Podobne badania przeprowadzono dla oleinianu metylu. W wyniku zastosowania tlenku magnezu o wysokiej powierzchni, temperatury 220°-260°C, stosunku molowym glicerol:ester 2-6 w ciągu 2 godzin prowadzenia reakcji otrzymano monoolein gliceryny z wydajnością 77% [36].

Ciekawe wyniki otrzymano przy zastosowaniu jako katalizatora pochodnych guanidyny (imino-mocznika): 7-metylo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-en oraz 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5en osadzony na polistyrenie. Reakcję prowadzono zarówno w warunkach homo- jak i heterogenicznych, a badanymi obiektami były estry metylowe kwasów: laurynowego, mirystynowego, palmitynowego i stearynowego. Podczas procesu homogenicznego uzyskano wydajność tworzenia estrów powyżej 95% (62-65% MG, 30-34% DG i pon. 5% TG), natomiast układ heterogeniczny zapewnił wydajność na poziomie 96% (47-62% MG, 32-45 DG i 6-8% TG) [37].

3.5. Eteryfikacja glicerolu

Glicerol może brać również udział w reakcjach tworzenia związków zawierających wiązania tlenowe. Najważniejszym z nich są eteryfikacja z alkoholami (np. metanolem lub etanolem) i alkenami (np. izobutenem). Najistotniejsze znaczenie spośród produktów tych procesów mają estery tert-butyłowe glicerolu (GTBE - *glycerol tertiary butyl ether*), które z powodzeniem zastąpić mogą obecnie dodawane do paliw estery tert-butyłowe metanolu i etanolu (MTBE - *methyl tertiary butyl ether* i ETBE - *ethyl tertiary butyl ether*), których neutralny wpływ na środowisko naturalne jej poddawany pod dyskusję. Reakcja eteryfikacji glicerolu może być prowadzona przy użyciu kwasowych katalizatorów homogenicznych takich jak kwas p-toluenosulfonowy

i metanosulfonowy oraz heterogenicznych – zeolitów i silnych kwasowych żywicy jonowymiennych [38,39]. W pracach Klepacovej i wps. autorzy przedstawiają proces eteryfikacji glicerolu izobutylenem i alkoholem tert-butylovym przy użyciu jako katalizatora żywicy jonowymiennych i zeolitów H-Y i H-β. Porównanie stopnia konwersji glicerolu i selektywności w tworzeniu eterów di- i tri-tert-butylovych wykazało, że kwasowa żywica jest wysoce aktywna w reakcji z izobutylenem ze względu na dużą średnicę porów oraz, że stosowanie alkoholu powoduje dezaktywację katalizatora w wyniku tworzenia wody. Zeolity również zostały wykluczone jako obiecujące w tej reakcji ze względu na zbyt małą objętość porów [40,41]. W pracy Karinen i wsp. gdzie również przedstawiono badania nad żywicami kwasowymi w reakcji glicerolu z izobutenem otrzymano oprócz pożądaných eterów pochodne izobutenu w postaci C₈-C₁₆ węglowodorów. Optymalnymi warunkami prowadzenia procesu okazały się być stosunek molowy izobuten/glicerol wynoszący 3 oraz temperatura 80°C (rys. 6) [42].



Rys. 6. Schemat reakcji eteryfikacji glicerolu izobutenem [42].

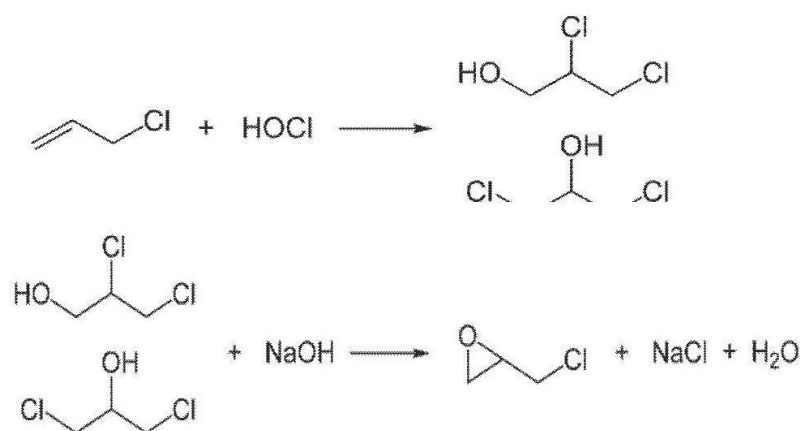
Nienasycone etery były pozyskiwane w reakcji telomeryzacji butadienu glicerolem wobec kompleksów metali przejściowych (Pd oraz TPPTS) jako katalizatorów. Na produkty składały się w tym przypadku etery liniowe i rozgałęzione, które ze względu na charakter amfifilowy mogą być stosowane jako niejonowe surfaktanty nieszkodliwe dla środowiska naturalnego [43].

Innymi wartościowymi związkami otrzymywanymi w procesie eteryfikacji są poliglicerole (PG) i ich estry, które znajdują zastosowanie jako biodegradowalne surfaktanty, nawilżacze, w przemyśle kosmetycznym oraz jako dodatki w środkach spożywczych. Zarówno PG jak i ich metakrylany używane są w konserwacji drewna [44,45]. Poliglicerole i estry otrzymuje się w wyniku reakcji oligomeryzacji glicerolu oraz estryfikacji lub transestryfikacji oligomerów z kwasami tłuszczowymi lub estrami metylowymi. Jedną z metod ich pozyskiwania jest reakcja prowadzona w obecności katalizatora homogenicznego a jako produkt otrzymuje się mieszaninę PG oraz estrów. Oprócz liniowych poligliceroli obecne są również rozgałęzione poliole i heterocykliczne związki tlenowe [46]. Barrault i wsp. wykazali, że znaczący wpływ na proces polimeryzacji ma wielkość porów katalizatora. Jeśli zastosowany zostanie zasadowy katalizator mezoporowaty następuje znaczące przesunięcie selektywności reakcji w kierunku di- i trig-

liceroli bez obecności związków cyklicznych i akroleiny. Najlepsze wyniki uzyskano dla katalizatora Cs/fujazyt X, podczas gdy układy zawierające Mg i La kierowały reakcję w kierunku dehydratacji glicerolu i tworzenia akroleiny [47].

3.6. Produkcja epichlorohydryny

Jednym z istotnych z punktu widzenia przemysłu chemicznego procesów, którym może ulegać glicerol, jest reakcja jego chlorowania prowadząca do otrzymania epichlorohydryny (1-chloro-2,3-epoksypropanu, EPI). Związek ten odgrywa ważną rolę w produkcji żywic epoksydowych i fenylowych, elastomerów, lakierów nawierzchniowych, farb podkładowych oraz środków farmaceutycznych. Stosowana jest również jako dodatek do PCW, kauczuków, smarów, olejów smarnych oraz środków pomocniczych do uszlachetniania papieru. Do niedawna stanowiła również jeden z substratów do tzw. chlorowych metod syntezy gliceryny. Klasyczna metoda syntezy epichlorohydryny polega na chlorowaniu propylenu do chlorku allilu a następnie jego epoksydację (rys.7).



Rys. 7. Otrzymywanie epichlorohydryny z chlorku allilu [48].

Produkcja EPI z glicerolu może być prowadzona kilkoma szlakami. Najstarsza metoda opracowana na początku XX wieku polega na jego chlorowaniu za pomocą gazowego chlorowodoru lub stężonego kwasu solnego w obecności katalizatorów, którymi najczęściej są kwasy karboksylowe takie jak kwas octowy, propionowy, mrówkowy, bursztynowy, azelainowy, cynamonowy, fenyloctowy, adypinowy i kaprylowy. W 2007 roku firma Solvay uruchomiła instalację wykorzystującą opatentowany proces Epicerol, który polega na syntezie epichlorohydryny z glicerolu i chlorowodoru. Metoda ta wyeliminowała z użycia kosztowne substraty tj. chlor i propylen a pozwoliła wykorzystać odpadowy HCl. Ponadto w instalacji tej stosuje się odpadowy glicerol powstający przy produkcji biodiesla. W pierwszym etapie katalizowanym przez kwasy karboksylowe (np. kwas octowy) na glicerynę działa się bezwodnym chlorowodorem. Następnie otrzymany 1,3-dichloropropan-2-ol poddaje się reakcji z zasadą uzyskując pożądaną epoksyd [49]. W 2012 roku zostanie uruchomiona instalacja do wytwarzania epichlorohydryny z glicerolu w Zakładach Chemicznych ZACHEM SA w Bydgoszczy, które są jej głównym producentem w kraju [50].

3.7. Reforming glicerolu do wodoru i gazów syntezowych

Konwersja glicerolu w gaz syntezowy z uwzględnieniem następczej reakcji konwersji tlenu węgla z parą wodną (*water gas shift reaction*, WGSR) stanowi obecnie jeden z najbardziej omawianych w literaturze metod zagospodarowania tego substratu. Gaz syntezowy z glicerolu może

być otrzymywany na drodze trzech reakcji: reformingu w fazie wodnej, reformingu parowego oraz zgazowania w wodzie w warunkach pod- nadkrytycznych. Głównym produktem wymienionych procesów jest wodór, który stanowi kluczowy składnik wielu gałęzi przemysłu chemicznego i nie tylko. Szczególnie w dobie rozwoju nowoczesnych technologii pozyskiwania energii zainteresowanie wodorem systematycznie wzrasta, chociażby w celu jego wykorzystania w ogniwach paliwowych. Warty wspomnienia jest również fakt że w wyniku reformingu z jednej cząsteczki glicerolu możemy otrzymać maksymalnie aż siedem cząsteczek wodoru, natomiast w przypadku szeroko badanej konwersji bioetanolu sześć a metanolu zaledwie trzy. Schematycznie proces reformingu glicerolu możemy zapisać jako:



Badania w zakresie reformingu w fazie wodnej prowadzone były na szeroką skalę przez zespół prof. Dumesica [51-53], którzy oprócz glicerolu wykorzystywali także inne polialkohole (sorbitol, glikol etylenowy). Wykazano w nich, że istnieje możliwość otrzymywania wodoru i lekkich węglowodorów (głównie metanu) z tych surowców w temp. ok. 250°C oraz stosując katalizatory heterogeniczne. Proces ten charakteryzuje się dużą oszczędnością kosztów w porównaniu z reformingiem parowym ponieważ nie zachodzi tu energochłonny etap odparowywania mieszaniny reakcyjnej. Ponadto relatywnie niska temperatura reakcji sprawia, że termodynamicznie faworyzowana jest konwersja tlenku węgla parą wodną. Z tego powodu powstająca mieszanina gazów zawiera bardzo małe ilości CO (poniżej 1000 ppm) [53]. Autorzy uzyskali wysoka selektywność do wodoru stosując katalizatory Pt, Pd i stop Raney'a NiSn oraz na nośniku Al₂O₃. Dodatek cyny poprawił selektywność do wodoru i znacząco ograniczył tworzenie się metanu, który jest odpowiedzialny za powstawanie depozytów węglowych powodujących dezaktywację katalizatora. Na zwiększenie selektywności tworzenia wodoru miały również wpływ duże szybkości przepływu mieszanki reakcyjnej jak również zasadowe i obojętne środowisko prowadzenia procesu [53]. Na dzień dzisiejszy istnieje kilka opracowań literaturowych podejmujących temat reformingu glicerolu w fazie wodnej. Najczęściej proces prowadzony jest w temp. nie przekraczającej 250°C i ciśnieniu do 7,5 MPa oraz zastosowaniu katalizatorów heterogenicznych takich jak Pt, Pd, Ni, Pt-Re, Pt-Mo, Pt-Ru na nośnikach Al₂O₃, CeO₂, C, ZrO₂, MgO [54-57].

Znacznie bogatsze informacje znaleźć można na temat dotyczący reformingu parowego glicerolu. W przeciwieństwie do reakcji w fazie wodnej, proces ten przebiega w znacznie wyższych temperaturach (400°-900°C) co czyni ten proces mniej ekonomicznym. Pomimo tego faktu prowadzone są ciągłe badania w celu znalezienia odpowiedniego układu katalitycznego, który pozwoliłby na obniżenie temperatury reakcji zachowując przy tym wysoką stabilność i aktywność w czasie oraz zapewniając maksymalnie wysokie stopnie konwersji glicerolu i selektywności do wodoru. Obecne źródła wskazują na zastosowanie w tym procesie takich metali jak: Ni, Pt, Pd, Ru, Ir, Rh i Co na nośnikach Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, MgO, C czy TiO₂. Rozwinięcie zagadnienia wraz z odnośnikami literaturowymi i zestawieniami porównawczymi można znaleźć w pracy przeglądowej [58].

Jednym z najnowszych trendów w procesie reformingu glicerolu są próby jego prowadzenia w warunkach pod- i nadkrytycznych. Na chwilę obecną istnieje niewielka liczba publikacji poruszających to zagadnienie, jednak informacje w nich zawarte przedstawiają ten proces jako wielce obiecujący [59-64]. Prowadzone są badania zarówno w obecności katalizatorów heterogenicznych oraz homogenicznych jak i bez ich udziału. Spośród opisywanych układów warto

wymienić takie katalizatory jak: Na_2CO_3 [59], K_2CO_3 [60], C [61], Ru/TiO₂ [62], Ru/Al₂O₃ [63] czy Ru/C [64]. Reakcje prowadzone były z temp. 400°-800°C i ciśnieniu 25-30 MPa. Skład mieszaniny powstałych gazów (H₂, CO, CO₂, CH₄) był ściśle związany z rodzajem użytego katalizatora. Zawartość najbardziej pożądanego składnika – wodoru wahała się od 0% do 54% w zależności od warunków reakcji. W swojej pracy Kersten i wsp. prowadzili proces w warunkach katalitycznych jak również bez udziału katalizatorów [65]. Dowiedli oni, że obecność katalizatora ma kluczowe znaczenie ponieważ bez jego obecności jedynie bardzo rozcieńczone roztwory glicerolu (poniżej 2% mas surowca) ulegają całkowitemu zgazowaniu.

Oprócz opisanych reakcji reformingu glicerolu literatura podaje również możliwość jego prowadzenia w warunkach autotermicznych. Zajmował się tym zagadnieniem m. in. Schimdt i wsp. [66] wykorzystując katalizatory rodowe na ceramicznej piance (92% Al₂O₃ i 8 % SiO₂). Reakcja prowadzona była w temp. 825°-1055°C przy różnych stosunkach molowych S/C i C/O. Układ RhCe/monolit okazał się bardzo aktywny i w całym zakresie badanych temperatur konwersja glicerolu utrzymywała się na poziomie 100% dając bogatą w wodór mieszaninę gazów. Ponadto zastosowanie tego katalizatora ograniczyło do 2% powstawanie niepożądanych w tym procesie produktów (metan, etylen).

4. Podsumowanie

Przedstawione metody budzą duże nadzieje na zagospodarowanie gliceryny, której coraz większe ilości pojawiają się na rynkach światowych. Wykorzystanie selektywnych katalizatorów pozwoli na otrzymywanie szeregu ważnych w przemyśle chemicznym substratów. Opisane szlaki konwersji nie zamykają jednak możliwości jakie oferuje glicerol. Na dzień dzisiejszy mówi się o ponad 1500 różnych dróg jego utylizacji. Ponadto szeroki wachlarz zastosowań glicerolu przedstawiają badacze zajmujący się procesami biokatalitycznymi oraz mikrobiologdy. Dzięki wykorzystaniu odpowiednich szczepów bakterii i syntezie nowych enzymów możliwe stają się takie drogi przemian, jak na przykład otrzymywanie etanolu (bakterie *Saccharomyces cerevisiae*) [67] czy β-karotenu (*Blakeslea trispora*) [68].

Glicerol stanowi doskonały substrat do syntez nowych związków a jego teoretycznie nie ograniczone zasoby skłaniają do ciągłych poszukiwań nowych rozwiązań.

Literatura

- [1] W. Wasilewicz-Niedbalska, J. Kijeński, *Chemik*, **57** (2004) 121
- [2] D. Arntz, A. Fischer, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, H. Schwind, *Acrolein and ethacrolein w Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, Wiley-VCH, Weinheim
- [3] H. Adkins, W.H. Hartung, *Org. Synth.*, **1** (1941) 15
- [4] H. Waldmann, P. Frantisek, *Chem. Ber.*, **83** (1950) 287
- [5] W. Buhler, E. Dinjus, H.J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, *J. Supercrit. Fluids.*, **22** (2002) 37
- [6] M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T.M. Aida, H. Inomata, *Bioresour. Technol.*, **98** (2007) 1285
- [7] S. Chai, H. Wang, Y. Liang, B. Xu, *J. Catal.*, **250** (2007) 342
- [8] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catal. Como.*, **8** (2007) 1349
- [9] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.*, **10** (2008), 13
- [10] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. A: Gen.*, **127** (1995) 165
- [11] A. Abbadi, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A: Gen.*, **148** (1996) 113
- [12] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catal. Lett.*, **99** (2005) 181
- [13] N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *J. Mol. Catal. A*, 256 (2006) 21.
- [14] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Appl. Catal. A: Gen.*, **291** (2005) 210

- [15] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal. B: Environ.*, **70** (2007) 637
- [16] H.J. Kluytmans, A.P. Markusse, B.F.M. Kuster, G.B. Marin, J.C. Schouten, *Catal. Today*, **57** (2000) 143
- [17] P.N. Caley, R.C. Everett, Patent USA 3,350,871 (1967) należący do DuPont
- [18] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.*, **240** (2006) 213
- [19] E. Drent, W.W. Jager, Patent USA 6,080,898 (2000) należący do Shell Oil Co
- [20] P. Montassier, J.M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Appl. Catal. A: Gen.*, **121** (1995) 231
- [21] S. Ludwig, E. Manfred, Patent USA 5,616,817 (1997)
- [22] T. Haas, A. Neher, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, Patent USA 5,426,249 (1995)
- [23] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.*, **240** (2006) 213
- [24] K. Wang, M.C. Hawley, S.J. DeAthos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (2003) 2913.
- [25] D.E. Stevenson, R.A. Stanley, R.H. Furneaux, *Biotechnol. Lett.*, **15** (1993) 1043
- [26] J.N. Beltrami, Ch. Zhou, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Rozdział 17 *Catalytic Conversion of Glycerol to Valuable Commodity Chemicals* (M. Lackner, Ed.), RCS, 2010, 447
- [27] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *J. Catal.*, **173** (1998) 315
- [28] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A: Gen.*, **218** (2001) 1
- [29] Y. Pouilloux, S. Metayer, J. Barrault, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, **3** (2000) 589
- [30] J. Barrault, S. Bancquart, Y. Pouilloux, *C. R. Chimie*, **7** (2004) 593
- [31] A. Corma, S.B.A. Hamid, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.*, **234** (2005) 340.
- [32] J. Perez-Pariente, I. Diaz, F. Mohino, E. Sastre, *Appl. Catal. A: Gen.*, **254** (2003) 173
- [33] A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.*, **148** (1994) 569
- [34] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua, *Energy Fuels*, **80** (2007) 33
- [35] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Catal. Commun.*, **10** (2009) 481
- [36] C.A. Ferretti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48** (2009) 10387
- [37] F. Jerome, *Green Chem.*, **6** (2004) 72
- [38] H.S. Kesling, L.J. Karas, F.J. Liotta, Patent USA 5,308,365 (1994) należący do ARCO Chemical Technology
- [39] V.P. Gupta, Patent USA 5,476,971 (1995)
- [40] K. Klepacova, D. Mravec, M. Bajus, *Chemical Papers-Chemicke Zvesti*, **60** (2006) 224
- [41] K. Klepacova, D. Mravec, E. Hajekova, M. Bajus, *Petrol. Coal*, **45** (2003) 54
- [42] R.S. Karinen, A.O.I. Krause, *Appl. Catal. A: Gen.*, **306** (2006) 128
- [43] F. Takenaka, H. Uchiyama, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **64** (2000) 378
- [44] J.M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A: Gen.*, **227** (2002) 181
- [45] S. Morlat, N. Cezard, B. Loubinoux, J.L. Philippart, J.L. Gardette, *Poly. Degrad. Stab.*, **72** (2001) 199
- [46] H. Stuhler, Patent USA 4,551,561 (1985)
- [47] U. Hees, R. Bunte, J.W. Hachgenei, P. Kuhm, E.G. Harris, Międz. Zgłoszenie Patentowe. WO9325511 (1993)
- [48] www.wikipedia.org
- [49] P. Krafft et al., Patent Międzynarodowy 2005/054167 A1 (2005)
- [50] http://zachem.com.pl/Fundusze_pomocowe/Innowacyjna_Gospodarka/produkcja_epi_z_gliceryny
- [51] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature*, **418** (2002) 964
- [52] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B: Environ.*, **56** (2005) 171
- [53] J.W. Shabaker, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, **222** (2004) 180
- [54] S.H. Cho, D.J. Moon, *J. Nanosci. Nanotech.*, **11** (2011) 7311
- [55] R.M. Ravenelle, J.R. Copeland, A.H. Pelt, J.C. Crittenden, *Top. Catal.*, **55** (2012) 162

- [56] L. Zhang, A.M. Karim, M.H. Engelhard, Z. Wei, D.L. King, Y. Wang, *J. Catal.*, **287** (2012) 37
- [57] Y. Guo, M.U. Azmat, X. Liu, Y. Wang, G. Lu, *Appl. Energy*, **92** (2012) 218
- [58] M. Cichy, T. Borowiecki, *Przem. Chem.*, **88** (2009) 995
- [59] J.G. van Bennekom, R.H. Venderbosch, D. Assink, H.J. Heeres, *J. Supercrit. Fluids*, **58** (2011) 99
- [60] A.G. Chakinala, D.W.F. Brilman, W.P.M. van Swaaij, S.R.A. Kersten, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49** (2010) 1122
- [61] E. Supp, *How to Produce Methanol from Coal*, Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [62] J.M.L. Penninger, M. Rep, *Int. J. Hydrog. Energy.*, **31** (2006) 1597
- [63] A.J. Byrd, K.K. Pant, R.B. Gupta, *Fuel*, **87** (2008) 2956
- [64] M. Schubert, *Catalytic hydrothermal gasification of biomass – salt recovery and continuous gasification of glycerol solutions*, Rozprawa Doktorska, ETH, Zürich, 2010
- [65] S.R.A. Kersten., B. Potic, W. Prins. W.P.M. Van Swaaij, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (2006) 4169
- [66] P.J. Dauernhauer, J.R. Salge, D.L. Schmidt, *J. Catal.*, **244** (2006) 238
- [67] F. Mantzouridou, E. Naziri, M.Z. Tsimidou, *J. Agric. Food Chem.*, **56** (2008) 2668
- [63] S.K. Athalye, R.A. Garcia, Z. Wen, *J. Agric. Food Chem.*, **57** (2009) 2739