VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

MOŽNOSTI ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍHO GLYCEROLU Z VÝROBY BIONAFTY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE BOHUMIL HÝŽA
AUTHOR

BRNO 2011

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

MOŽNOSTI ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍHO GLYCEROLU Z VÝROBY BIONAFTY

POSSIBILITIES OF WASTE GLYCEROL REPROCESSING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR´S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bohumil Hýža
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — DOC. ING. JURAJ KIZLINK, CSC.
SUPERVISOR

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	**FCH-BAK0624/2010**	Akademický rok:	**2010/2011**
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí		
Student(ka):	**Bohumil Hýža**		
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)		
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)		
Vedoucí práce	**doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.**		
Konzultanti:			

Název bakalářské práce:

Možnosti zpracování odpadního glycerolu z výroby bionafty

Zadání bakalářské práce:

Přehled možností využití glycerolu jako odpadu z výroby bionafty

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

- -	- -	- -
Bohumil Hýža	doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.	doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Student(ka)	Vedoucí práce	Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

- -
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem bakalářské práce je popsat možnosti zpracování odpadního glycerolu pocházejícího z výroby bionafty. Práce je čistě teoretická a informace k ní byly získány z různých literárních zdrojů.

Úvod práce pojednává o technologické stránce výroby bionafty esterifikací rostlinných olejů methanolem. Dále je zde uvedeno množství vyrobené bionafty v různých státech světa.

V teoretické části jsou uvedeny fyzikální a chemické vlastnosti glycerolu a jeho klasické použití například při výrobě nitroglycerinu, ve farmaceutickém průmyslu, atd. Dále jsou zde uvedeny jednotlivé technologické postupy na zpracování glycerolu ve větších množstvích jako je reformování vodní parou, při kterém vzniká syntézní plyn, který lze následně využít pro výrobu kapalných pohonných hmot pomocí Fischer-Tropschovi syntézy. Dále je zde uvedena redukce glycerolu na propylenglykol pomocí vodíku. Dalšími metodami jsou dehydroxylace glycerolu na 1,3 propandiol, halogenace glycerolu za vzniku epichlorhydrinu, katalytická dehydratace glycerolu na akrolein a 3-hydroxypropionaldehyd, oxydehydratace na kyselinu polyakrylovou, butylace glycerolu na katalyzátoru Amberlyst a vznik glycerol-*terc*-butyletherů používaných jako aditiva do pohonných hmot, polymerace glycerolu na polyglyceroly, přeměna glycerolu na kyselinu mléčnou alkalicky katalyzovanou hydrotermickou reakcí, esterifikace karboxylových kyselin glycerolem a vznik glycerolesterů, selektivní oxidace glycerolu na kyselinu glycerovou, kyselinu tartronovou a dihydroxyaceton a glycerol jako přísada do cementů.

V závěru práce jsou uvedeny grafy cenového vývoje glycerolu v posledních letech.

ABSTRACT

The aim of my bachelor thesis is to describe the possibilities of waste glycerol reprocessing. The thesis is purely theoretical and the information were obtained from various literary sources.

Introduction of the study deals with the technological aspects of production of biodiesel by esterification of vegetable oils with methanol. Futhermore, there is described the amount of biodiesel produced in various countries around the world.

In the theoretical part of the study are mentioned physical and chemical properties of glycerol and its traditional uses include the manufacture of nitroglycerin, the pharmaceutical use, etc. There are presented different technological methods for processing large quantities of glycerol too, such as steam reforming, which generates synthesis gas which can be used for production of liquid fuels via Fischer-Tropsch synthesis. There is also desribed reduction of glycerol to propylene glycol with hydrogen. Other methods are dehydroxylation of glycerol to 1,3 - propanediol, halogenation of glycerol to produce epichlorohydrin, the catalytic dehydration of glycerol to acrolein and 3-hydroxy-propionic aldehyde, oxydehydration to polyacrylic acid, glycerol butylation over the Amberlyst catalyst and the formation of glycerol-tert-butyl ethers used as additives for fuels , polymerization of glycerol to polyglycerols, glycerol hydrothermal conversion to lactic acid catalyzed by alkali, esterification of carboxylic acids and glycerol to form glycerol esters, selective oxidation of glycerol to glyceric acid, tartronic acid and dihydroxyacetone, and glycerol as an additive for cement.

In conclusion, there are shown graphs of price trend of glycerol in last few years.

KLÍČOVÁ SLOVA

glycerol, bionafta, syntézní plyn, reformování, Fischer-Tropschova syntéza, esterifikace, 1,3-propandiol, halogenace, epichlorhydrin, akrolein, kyselina polyakrylová, dehydratace, GTBE, MTBE, polyglycerol, kyselina tartronová, dihydroxyaceton, additive for cement, estery glycerolu, selektivní oxidace, propylenglykol.

KEYWORDS

glycerol, biodiesel, syngas, reforming, Fischer-Tropsch synthesis, esterification, 1,3-propanediol, halogenation, epichlorohydrin, acrolein, polyacrylic acid, dehydration, GTBE, MTBE, polyglycerol, tartronic acid, dihydroxyacetone, additives for cement, glycerol esters , selective oxidation, propylene glycol.

HÝŽA, B.: *Možnosti zpracování odpadního glycerolu z výroby bionafty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 41 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

……..
podpis studenta

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat mému vedoucímu práce doc. Ing. Juraji Kizlinkovi CSc. za čas, který mi věnoval na konzultacích, za jeho pomoc při shánění materiálů na tuto práci a zato, že mi pomohl při opravách mé bakalářské práce.

OBSAH:

1. ÚVOD 7

Evropská Unie 7
Česká republika 8
Spojené státy americké 8
Asie a Tichomoří 9
Jižní Amerika 9
1.1. CHARAKTERISTIKA A SLOŽENÍ BIONAFTY 10
1.2. TECHNOLOGIE VÝROBY FAME 11
Esterifikace 11

2. TERORETICKÁ ČÁST 13

2.1. CHEMICKÉ A FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI GLYCEROLU 13
2.2. TRADIČNÍ POUŽITÍ GLYCEROLU 14
2.3. REFORMOVÁNÍ VODNÍ PAROU 16
Výroba vodíku reformováním vodní parou 18
Výroba uhlovodíkových paliv reformováním vodní parou 18
2.4. REDUKCE GLYCEROLU 19
Hydrogenolýza na propylenglykol 19
Dehydroxylace na 1,3-propandiol 21
2.5. HALOGENACE GLYCEROLU 22
Nový proces hydrochlorinace glycerolu 23
Průmyslová aplikace 25
2.6. KATALYTICKÁ DEHYDRATACE GLYCEROLU NA AKROLEIN 25
2.7. OXYDEHYDRATACE NA KYSELINU AKRYLOVOU 28
2.8. DEHYDRATACE NA 3 – HYDROXYPROPIONALDEHYD 28
2.9. BUTYLACE GLYCEROLU A VZNIK *TERC*-BUTYL ETHERŮ 29
Průmyslové využití 31
2.10. POLYMERIZACE NA POLYGLYCEROL 32
2.11. PŘEMĚNA GLYCEROLU NA KYSELINU MLÉČNOU POMOCÍ ALKALICKÉ HYDROTERMICKÉ REAKCE 32
2.12. ESTERIFIKACE GLYCEROLU 34
2.13. SELEKTIVNÍ OXIDACE GLYCEROLU 35
2.14. GLYCEROL JAKO HYDROIZOLAČNÍ PŘÍSADA A PŘÍSADA PROTI PRASKÁNÍ 36

3. ZÁVĚR 37

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ: 39

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK 41

1. Úvod

Ubývání zdrojů ropy a rychlý růst cen pohonných hmot vyráběných z ropy, stejně tak jako obavy z globálního oteplování urychlovaného emisemi z fosilních paliv, jsou hlavními důvody hledání ekologičtějších obnovitelných zdrojů a výroby biologicky rozložitelných paliv. Země po celém světě, v čele se členy EU a také USA, podporují zvýšení produkce a využití biopaliv, zejména bionafty, což je směs methylesterů vyšších mastných kyselin, obvykle získaných zmýdelněním rostlinných a živočišných olejů nebo i tuků, obvykle pod označením **FAME** (fatty acids methyl esters), nebo u nás jako **MEŘO** (methylester řepkového oleje). **[*6*]**

FAME nebo **MEŘO** (biodiesel, biopal, ekodiesel, zelená nafta aj.) může být použit jako náhrada klasického dieselu vyráběného z ropy, aniž by bylo nutné upravovat automobilové motory. Může být také smíchán s konvenční motorovou naftou v různých poměrech a produkovat tak směs bionafty a obyčejného dieselu. Hlavní předností bionafty je její vysoká energetická výtěžnost a velké snížení emisí oxidu uhličitého (o 78 % oproti dieselu), síry (o 100% oproti dieselu), oxidu uhelnatého (o 48 % oproti dieselu), mikročástic (o 47 % oproti dieselu) a emisí uhlovodíků, které rozkládají **ozon** (o 85 % oproti dieselu). **[*14*]**

Celková světová produkce bionafty v roce 2006 byla odhadnuta na 4,8 milionu tun. Evropa je největším producentem bionafty na celém světě s přibližným podílem 77% na celosvětovém trhu v roce 2006, následuje USA s přibližným podílem 13 % a zbytek světa s 10 % produkce. Produkce bionafty v EU vzrostla o více než 50 % v roce 2006 a v roce 2005 meziročně vzrostla o 65 %.

Celosvětová produkce bionafty podle odhadů dosáhne 37,,000,000 000 galonů (140 miliard litrů) do roku 2016 průměrným ročním růstem přes 30 % (galon je asi 4,5 litru). Očekává se, že příští desetiletí bude Evropa i nadále hlavním producentem bionafty na světě, druhým největším producentem bude i nadále USA. **[*6*]**

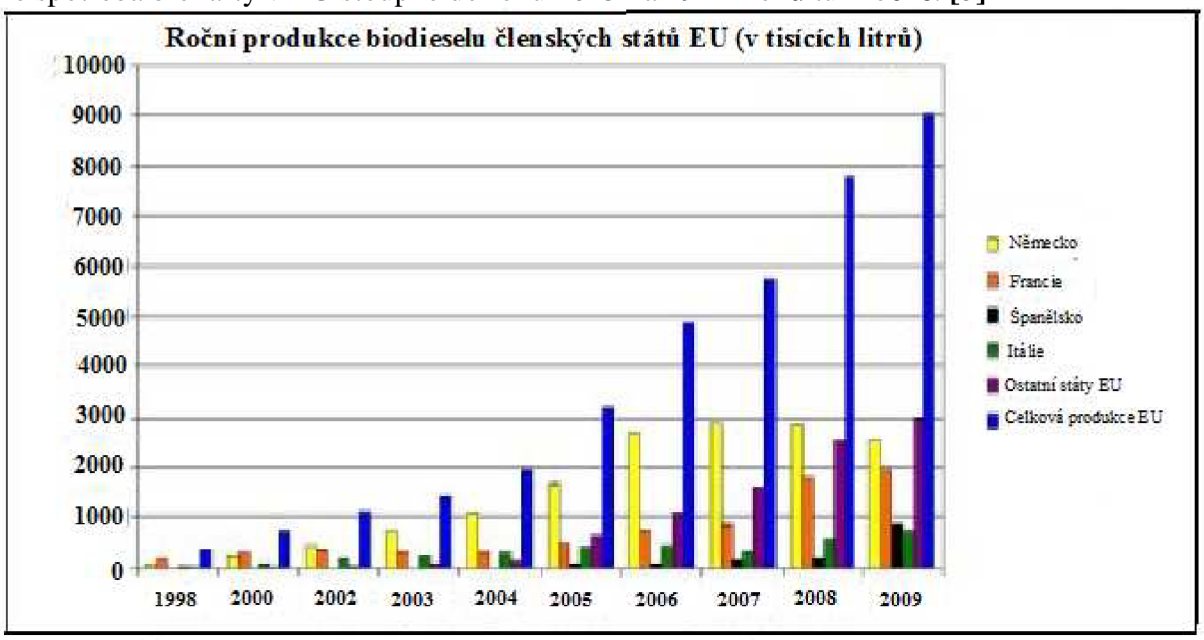
Evropská Unie

EU je největším světovým výrobcem bionafty díky novým směrnicím týkajících se biopaliv, osvobozením od daní a ekonomickým využitím zemědělské půdy. Výroby bionafty roste ročně o 35% od roku 2002. V roce 2005 vyprodukovala EU 4 miliardy litrů (asi 1,,000,000 000 galonů) bionafty z řepkového oleje jako hlavní vstupní suroviny.

V roce 2006 bylo Německo předním výrobcem bionafty s více než 2,600 000 tun biodieselu vyrobených v roce 2006, následováno Francií, která vyrobila 743 000 tun, Itálií, která vyrobila 447 000 tun, Velkou Británií se 192 000 tun a Rakouskem se 123 000 tun. Německo, Itálie a Francie společně produkovali celých 70% světové bionafty v roce 2006 a očekává se, že budou hrát tyto tři státy i nadále významnou roli ve světové produkci biodieselu. Většina členských států EU zavedla podpůrnou legislativní soustavu, včetně daňových zvýhodnění s cílem zvýšit výrobu bionafty.

Členské státy EU zveřejnily v roce 2000 Bílou knihu o strategii EU pro využívaní obnovitelných zdrojů energie. Jejím cílem bylo podpořit alternativní zdroje energie tak, aby do roku 2020 využívalo 23 % silniční dopravy alternativní zdroje energie. V současné době existuje téměř 200 plně funkční závodů na výrobu bionafty v celé Evropě,

desítky dalších z nich jsou v současné době ve výstavbě. Jakmile začnou tyto továrny pracovat, bude poptávka po vstupních surovinách dramaticky růst. Předpovědi expertů tvrdí, že spotřeba bionafty v EU stoupne do roku 2015 na 19 milionů tun ročně. **[*6*]**



***Graf 1-1 Roční produkce bionafty ve státech EU v letech 1998 - 2009 v tisících tun*[*9*]**

Česká republika

V ČR je vybudováno 17 jednotek na výrobu FAME, které používají české a zahraniční technologie, které zpracovávají převážně řepkový olej na MEŘO. Významnými producenty MEŘO podle roční výrobní kapacity jsou :

PR PREOL a.s. Lovosice	kapacita 100 kt
AGP a.s. Jihlava,	kapacita 55 kt
SETUZA a.s. Olomouc	kapacita 39 kt
PAVEX a.s. Pardubice	kapacita 20 kt
SETUZA a.s. Mydlovary	kapacita 13 kt
HH- Corporation Č.Třebová	kapacita 13 kt

Výroba FAME byla v ČR zahájena v roce 1991 a její rozvoj byl podpořen tzv. „Oleoprogramem“ vyhlášeným ministerstvem zemědělství v roce 1992. **[*2*] [*11*]**

Spojené státy americké

V USA roste povědomí o tom, že je třeba podporovat výrobu a využití biopaliv. To je patrné ze zákona z roku 2007 o obnovitelných zdrojích paliv, o ochraně spotřebitele a energetické účinnosti, který stanovuje vyšší standardy účinnosti paliva a podporuje zvýšení produkce domácích biopaliv. Konkrétně se to vztahuje na výrobu bioethanolu z kukuřice a jiných zdrojů, jako jsou dřevěné štěpky a nasekaná tráva, která by se měla zvýšit téměř pětinásobně v průběhu příštích 15 let. Přesto i kdyby v USA začali na 100 % své zemědělské půdy pěstovat suroviny pro výrobu bioetanolu, vyrábělo by se přibližně 100 miliard galonů (450 miliard litrů) bioethanolu za rok, zatímco v USA se spotřebuje přibližně 140 miliard galonů ročně benzínu samotného.

V současné době je v USA 17 továren, které ve velkém měřítku vyrábějí bionaftu (325 milionů galonů, což je asi 1,3 miliardy litrů). Hlavní surovinou pro výrobu bionafty jsou sojové boby. V současné době je v USA ve výstavbě nebo ve fázi plánování 36 nových elektráren, čímž se zvýší celkové výrobní kapacity biodieselu na 1,2 miliard galonů (4,5 miliardy litrů) ročně (USA v současné době spotřebuje více než 40 miliard galonů =151,4 miliard litrů nafty ročně).

Výrobní kapacita závodů v USA je průměrně 29,000 000 galonů (110 milionů litrů) bionafty za rok, ale plány na výstavbu větších továren, které jsou schopné produkovat více než 80 milionů galonů (300,000 000 litrů) za rok, byly ohlášeny několika společnostmi. Tento rychlý růst je způsoben tím, že Americká vláda chce, aby se do roku 2012 vyrábělo v USA 7,5 miliardy galonů (28,4 miliardy litrů) obnovitelných paliv.

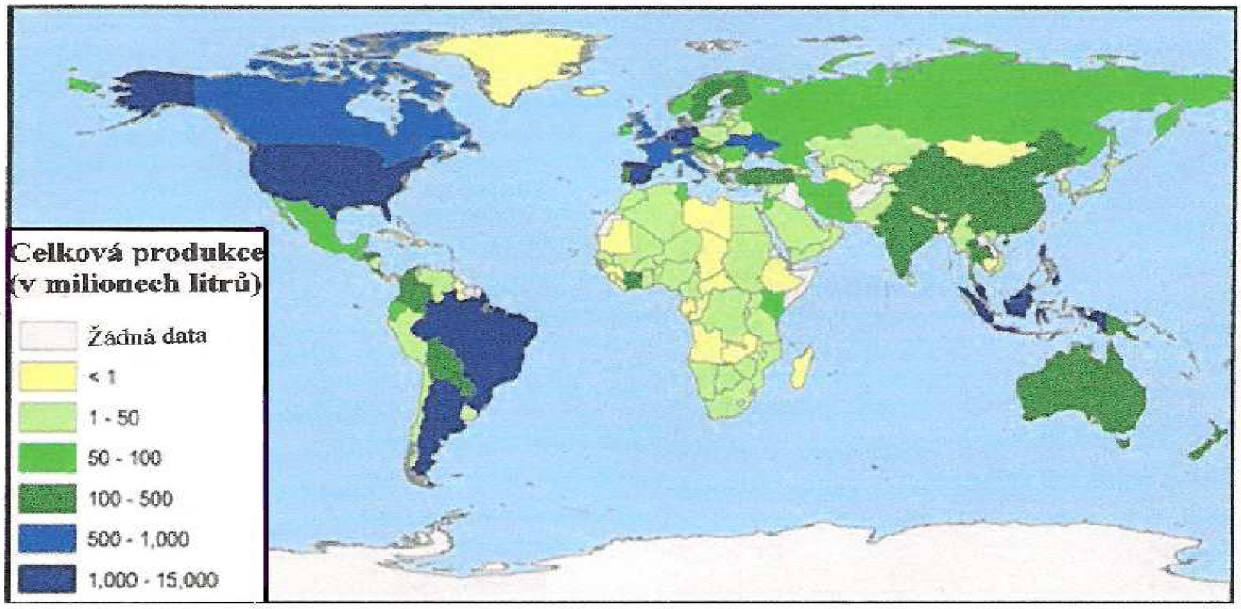
V USA se očekává, že se postupně stane hlavním producentem bionafty (v současnosti je USA hlavním producentem bioetanolu). Tato očekávání jsou reakcí na rekordní ceny ropy a pohonných hmot a také na energetický zákon z roku 2005. V USA se předpokládá, že poptávka po bionaftě se výrazně zvýší do roku 2015. **[*6*]**

Asie a Tichomoří

Zájem o bionaftu se zvyšuje v regionu Asie a Tichomoří, a to zejména v jihovýchodní Asii. Jedním z hlavních důvodů je znepokojení z vysoké úrovně znečištění vytvořené dopravou. V důsledku toho některé asijské státy zavádějí podporu bionafty jako pohonné hmoty. **[*6*]**

Jižní Amerika

Brazílie, která se zaměřuje především na výrobu bioethanolu, jeví zvýšený zájem i o výrobu bionafty. Současná výrobní kapacita činí 20,000 000 litrů (přibližně 4,5 milionů galonů) ročně a je plánováno zvýšit produkci až na 2 400 mil. litrů (530 miliónů galonů) do roku 2013. Hlavní používané suroviny jsou skočec obecný, sojové boby a slunečnice. **[*6*]**



Obrázek 1-1 Celosvětová produkce bionafty v milionech litrů **[*10*]**

1.1. Charakteristika a složení bionafty

Bionafta je směs methylesterů mastných kyselin obsažených ve výchozí přírodní surovině tj. v příslušném rostlinném oleji. Nejpoužívanějšími surovinami pro výrobu bionafty jsou řepkový, slunečnicový, sójový a palmový olej, které mají následující složení obsažených mastných kyselin **[*2*], [*11*]** :

mastná kyselina	Označení	řepkový (hm%)	slunečnicový (hm%)	sójový (hm%)	palmový (hm%)
myristová	14:0	-	-	-	1 – 2
palmitová	16:0	4 – 5	6 – 7	9 – 11	40-47
stearová	18:0	1 – 2	3 – 5	3 – 5	4-6
olejová	18:1	45-60	20-30	20-27	33-38
linolová	18:2	16-28	56-66	48-55	1-3
linolenová	18:3	9-13	pod 1,5	5-11	pod 1
eruková	22:1	pod 1	-	-	-

Pozn. ve sloupci „označení“ první číslo znamená počet uhlíků a druhé číslo počet dvojných vazeb.

Methylestery získané z uvedených surovin mají stejné složení jako výchozí oleje a jejich vlastnosti jsou ovlivněny různým obsahem jednotlivých kyselin. Nejpoužívanějšími methylestery v ČR a v Evropě jsou estery z řepkového oleje a kvalitativní normy na FAME vycházejí z těchto esterů, které jsou označovány též jako RME nebo MEŘO.

FAME musí svojí kvalitou vyhovovat parametrům stanovených ČSN 14214 **[*2*], [*11*]**:

	Hodnota	Metoda
Obsah esteru, min.	96,5 m/m	ČSN EN 14103
Hustota při 15°C	860-900 kg/m^3	ČSN EN ISO 3675
Viskozita 40 °C	3,5-5,0 mm^2/s	ISO 3104
Obsah vody, max.	300 mg/kg	ČSN EN ISO 12937
Obsah metanolu max.	0,2 % m/m	ČSN 14110
Číslo kyselosti,max.	0,5 mg/g max.	ČSN EN 14104
Obsah kovů I.skup (Na+K),max.	5,0 mg/kg	ČSN EN 14109
Obsah kovů II.skup (Ca+Mg)max.	5,0 mg/kg	pr EN 14538
Hustota při 15°C	860-900 kg/m^3	ČSN EN ISO 3675
Jodové číslo max.	120 J2/100 g	ČSN 14111
Cetanové číslo, min.	51	EN ISO 5165
Bod vzplanutí min.	120 °C	ČSN EN ISO 2719
Koroze na mědi 3h/50°C	třída 1	EN ISO 2160
Oxidační stabilita, min.	6 hod..	ČSN EN 14112
Filtrovatelnost CFPP, max..tř. B	0 °C	ČSN EN 116
tř. D	-10 °C	
tř. F	- 20 °C	
Obsah volného glycerolu,max.	0,022% m/m	ČSN EN 14105,14106
Obsah celkového glycerolu,max.	0,25% m/m	ČSN EN 14105
Obsah max.		ČSN EN 1415

monoglyceridů	0,8 % m/m	
diglyceridů	0,2 % m/m	
triglyceridů	0,2 % m/m	
Obsah kyseliny linolenové max.	12 % m/m	ČSN EN 14103
Obsah sulfátového popela,max.	0,02 % m/m	ČSN 65 6063, ISO 3987
Mechanické nečistoty, max.	24 mg/kg	ČSN 65 6080, ČSN
Obsah fosforu, max.	10 mg/kg	ČSN EN 14107
Obsah síry. max.	10 mg/kg	EN ISO 3675

Většina stanovených parametrů závisí na použité technologii a dodržení výrobních postupů. Některé parametry jsou dány použitou surovinou a technologicky se nedají ovlivnit. Jedná se o **jodové číslo**, které je dáno obsahem nenasycených kyselin a které je u sójového oleje 120 – 140, u slunečnicového oleje 125 – 136. To se promítne do snížené oxidační stability **FAME** a naopak mírnému zlepšení ukazatele filtrovatelnosti. **Jodové číslo** palmového oleje je 44 – 54, což naopak zvýší oxidační stabilitu. Obsah nasycených mastných kyselin zvyšuje bod tání, což se projeví ve **zhoršení filtrovatelnosti** (CFPP). Snížená hodnota filtrovatelnosti je u esterů kyselin palmového oleje, který obsahuje vyšší podíly nasycených mastných kyselin tj. kyseliny palmitové a stearové a jeho použití je možné pouze v letním období.

K výrobě **FAME** se používají též upotřebené rostlinné oleje a tuky, odpadající při různých operacích v potravinářském průmyslu hlavně ze smažících procesů. Jsou též nazývány „fritovací oleje“. Jde o produkt různého složení v závislosti na použitých olejích případně tucích a kromě rostlinných olejů mohou obsahovat hydrogenované oleje a živočišné tuky, které mají vysoký obsah nasycených kyselin.

Kromě methylesterů mastných kyselin lze jako biopalivo použít též jejich ethylestery. Tyto produkty mají obdobné vlastnosti jako methylestery a poněkud lepší nízkoteplotní vlastnosti, tj. bod tuhnutí, resp. filtrovatelnost. Za současných cenových relací metanolu a etanolu jsou náklady na jejich výrobu vyšší než u methylesterů. **[*2*]**

1.2. Technologie výroby FAME

Methylestery mastných kyselin se mohou vyrábět přímou esterifikací mastných kyselin methanolem, nebo přeesterifikací přírodních olejů a tuků methanolem, což je základní technologický postup výroby **FAME**.

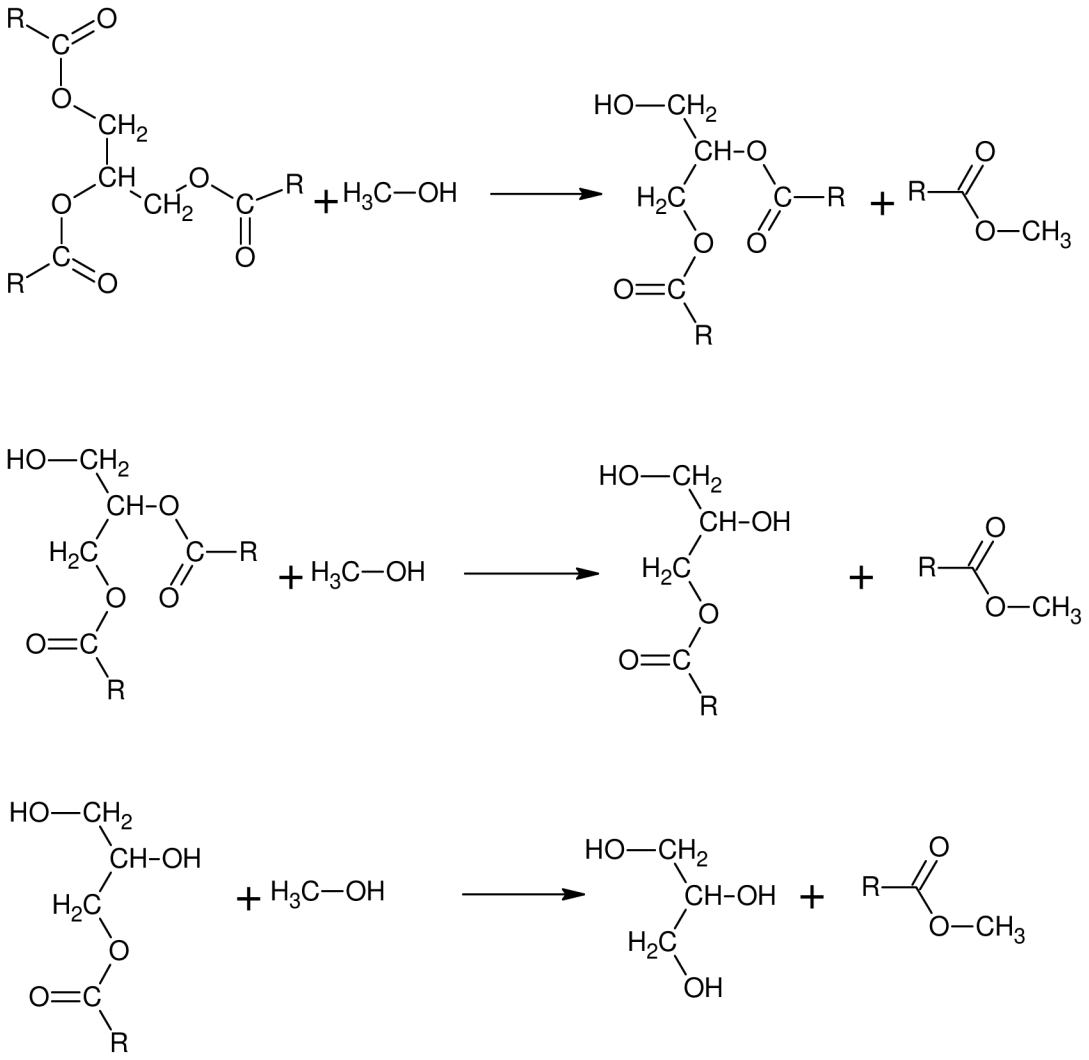
Esterifikace

Mastné kyseliny se získávají hlavně štěpením olejů a tuků a jejich esterifikace se provádí reakcí s bezvodým methanolem při teplotách nad 110 °C, zpravidla v přítomnosti kyselých katalyzátorů (kyselina sírová, kyselina p-toluensulfonová, katexy), za normálního nebo zvýšeného tlaku.

$$R\text{-}COOH + CH_3 - OH \leftrightarrow R\text{-}COOCH_3 + H_2O$$

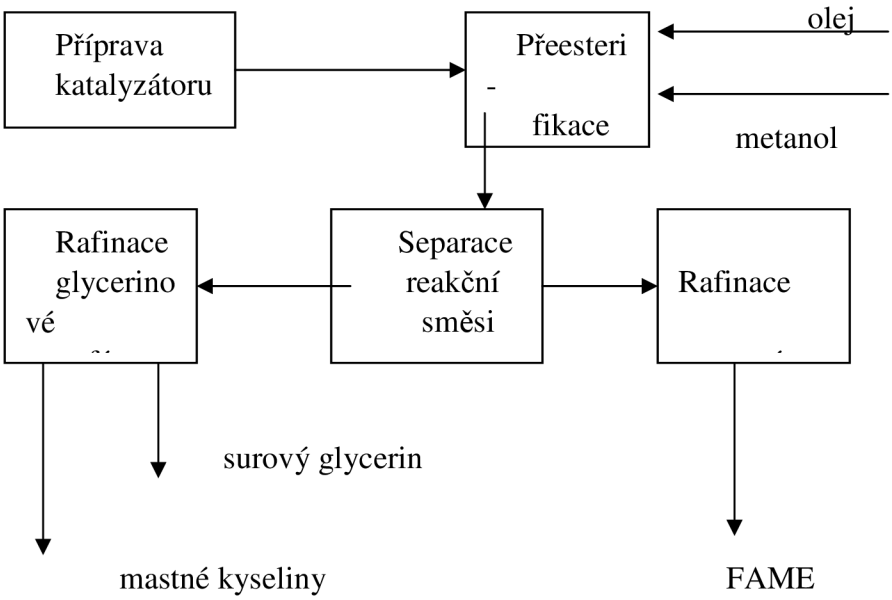
Přeesterifikace se provádí v různých technologických modifikacích , kdy bezvodý methanol reaguje s olejem (triacylglycerol) v přítomnosti alkalických homogenních katalyzátorů (NaOH, KOH, K_2CO_3, methanolát sodný, aj.) nebo heterogenních katalyzátorů (pevné lože), při normální nebo zvýšené teplotě, v jednom nebo několika stupních. Po reakci

přeesterifikace se reakční směs rozdělí na dvě nemísitelné fáze. Esterová fáze se neutralizuje, promývá a zbavuje methanolu a vody, čímž se získá **FAME**. Druhá tzv. „glycerinová“ fáze se zbaví methanolu, působením minerální kyseliny se zneutralizuje zbylý katalyzátor a rozloží se obsažená mýdla. Získá se surový glycerin a mastné kyseliny. Proces může být veden šaržově nebo kontinuálně. Přeesterifikace triacylglycerolů je třístupňová rovnovážná reakce a probíhá přes diacylglyceroly a monoacylglyceroly. Dosahuje se celkové konverze triacylglycerolů více jak 98 %. **[*2*], [*11*]**



***Obrázek 1-2 Reakční schéma výroby FAME* [*2*]**

Schéma výroby FAME [*2*]:



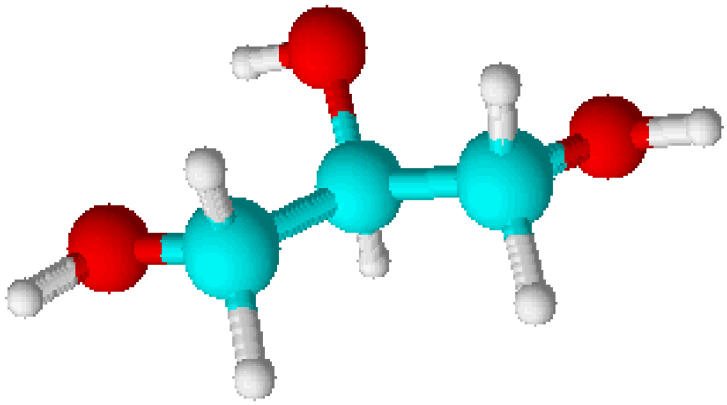
Odpadní mastné kyseliny je možné zpracovat přímou esterifikací metanolem, zpravidla s použitím kyselých katalyzátorů na FAME. Lze je použít i pro výrobu mýdla, jako přídavek do krmiv aj. Zpracování surového glycerinu je uvedeno dále v této práci.

2. Teroretická část

2.1. Chemické a fyzikální vlastnosti glycerolu

Glycerol, neboli 1,2,3-propantriol (obrázek 2-1) je bezbarvá, viskózní kapalina bez zápachu se sladkou chutí. Surový glycerol je 70-80% čistý a pomocí vakuové destilace je přečišťován ke komerčnímu použití o koncentraci zhruba 95,5-99 %. Glycerol je plně rozpustný v alkoholech a vodě, částečně rozpustný v mnoha známých rozpouštědlech jako jsou étery nebo dioxan, je však nerozpustný v uhlovodících. Čistý glycerol má hustotu 1,261 $g \cdot cm^{-3}$, bod tání při 18,2 ˚C a teplota varu 290˚C za normálních atmosférických podmínek. Za nižších teplot tvoří glycerol krystaly. Glycerol má více než 1500 různých využití jako jsou použití v kosmetice, přísada do toaletních potřeb, ve farmaceutickém průmyslu a potravinářském průmyslu.

Glycerol obsahuje tři hydrofilní alkoholické skupiny, které jsou zodpovědné za jeho rozpustnost ve vodě, jeho hygroskopickou povahu a ve značné míře také i pěnění při destilaci. Jedná se o velmi flexibilní molekulu, která je schopna tvořit jak intermolekulární vodíkové vazby, tak i vodíkové vazby mezi dalšími molekulami. **[*1*]**



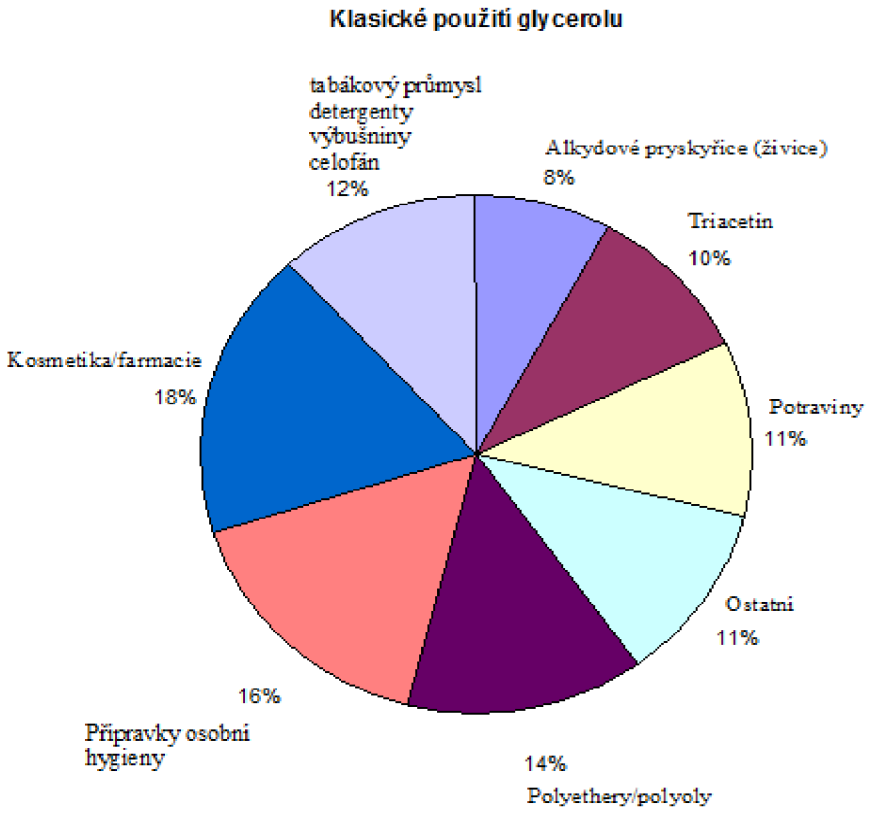
Obrázek 2-1 Molekula glycerolu (červeně jsou atomy kyslíku, bílé jsou atomy vodíku a zelené jsou atomy uhlíku)

Fyzikálně – chemické vlastnosti surového glycerolu a jeho složení [*12*]

glycerol	55-60 % m/m, min.
voda	8-14 % m/m, max.
síra	100 mg/kg, max.
methanol	6-12 % m/m, max.
fosfor	500 mg/kg, max.
Na+K	10 000 mg/kg, max.
Ca+Mg	5 000 mg/kg, max.- mechanické nečistoty
organické látky	25-30 % m/m, max.
hustota při 20 °C	1010-1060 kg/m^3
viskozita při 40 °C	150-260 mm^2/s
teplota tuhnutí	-15 °C
teplota vzplanutí	10 °

2.2. Tradiční použití glycerolu

Glycerol lze použít jako přísadu nebo jako surovinu ve škále odvětví sahající od potravinářského průmyslu, přes průmysl tabákový a farmaceutický až po průmysl chemický - syntéza trinitroglycerinu, alkydových pryskyřic (živic) a polyuretanů (obrázek 2-2). V současné době se množství glycerolu, které je každoročně použito v technických aplikacích, pohybuje okolo 160 000 tun a očekává se, že toto číslo bude nadále růst. Farmacie a výroba zubní pasty a kosmetiky představují asi 28 %, tabákový průmysl 15 %, potraviny 13 % a výroba urethanů 11 %. Zbytek tvoří výroba laků, inkoustů, lepidel, syntetických plastů, regenerované celulózy, výbušnin a další různá průmyslová použití. Glycerol se také stále častěji používá jako náhrada za ethylenglykol (toxicita) v nemrznoucích směsích a také za propylenglykol hlavně ve farmacii. **[*1*]**



***Obrázek 2-2 Klasické použití glycerolu* [*1*]**

Jako jedna z hlavních surovin pro výrobu polyolů pro pružné pěnové hmoty, a v menší míře pro tuhé polyuretanové pěny, je glycerol iniciátorem, do kterého se přidává propylenoxid a ethylenoxid. **[*1*]**

Glycerol je široce používán na výrobu alkydových pryskyřic (živic) a celofánu a jako plastifikátor dodávající pružnost, ohebnost a houževnatost při povrchových úpravách materiálů a jejich barvení. **[*1*]**

Většina glycerolu na trhu dnes splňuje přísné požadavky **United States Pharmacopeia (USP) a Food chemicals Codex (FCC)**. Ovšem můžeme na trhu nalézt i glycerol, který nemá certifikáty USP nebo FCC kvality. **[*1*]**

Glycerol je často používán jako zvlhčující látka. Čerpá vodu ze svého okolí a naopak uvolňuje do okolí teplo vznikající při absorpci. Díky této vlastnosti se glycerol přidává do lepidel aby nezasychala příliš rychle.Glycerol se také používá jako mazací materiál pro různé konstrukce. Tisíce tun glycerolu je používáno každý rok ke změkčování různých materiálů jako je například oplechování a těsnění. Může být použit také jako rozpouštědlo, sladidlo, a konzervační prostředek v potravinách a nápojích a jako zvlhčující a uklidňující činidlo v kosmetice. Použitelnost glycerolu jako změkčovadla a maziva je opravdu široká, zejména v potravinářském průmyslu, protože je netoxický. Glycerol se používá také při výrobě alkydových pryskyřic (živic), aby zlepšil jejich pružnost. Alkydové pryskyřice se používají jako pojiva v produktech jako jsou nátěry a inkousty, kde je nežádoucí jejich křehkost.Glycerol se také používá jako speciální mazadlo v odvětvích, kde je vyžadována oxidační stabilita, například mazání ve vzduchových kompresorech. Vzhledem k rychlému poklesu jeho ceny rychle nahradil jiné polyoly, které se používají ve velkém měřítku jako

sladidla pro diabetiky. Polyoly se používají hlavně v cukrářství a potravinářském průmyslu. Nejpoužívanější polyoly jsou sorbitol, mannitol a maltitol. Glycerol obsahuje přibližně 27 kalorií na čajovou lžičku a je až o 60 % sladší než sacharóza, ale obsahuje zhruba stejné množství využitelné energie jako stolní cukr. Nicméně glycerol nezpůsobuje zvýšení hladiny cukru v krvi, ani se jím nemohou živit bakterie, které způsobují zubní plak. Jako přídavek stravy je glycerol veden jako **E422**. Glycerol je hygroskopický, a proto snižuje ztráty vody a prodlužuje trvanlivost. **[*1*]**

Glycerol je přidáván do zdravotnických a farmaceutických přípravků, především jako prostředek ke zlepšení vláčnosti a jako zvlhčující látka, která udržuje přípravek vlhký. Také je široce používán jako projímadlo a díky hyperosmotickému účinku se také přidává do sirupů proti kašli a expektorancií. **[*1*]**

V prostředcích osobní hygieny glycerol slouží jako změkčovadlo, zvlhčující látka, rozpouštědlo a mazivo. Například ze zubních past vytlačil glycerol již skoro plně sorbitol díky jeho dobré chuti a rozpustnosti. Dalšími aplikacemi v odvětví osobní hygieny jsou ústní vody, produkty péče o pleť, krémy na holení, přípravky péče o vlasy a mýdla. Je například součástí glycerinového mýdla, které je určeno pro osoby s citlivou pokožkou, protože jeho zvlhčující vlastnosti brání vysychání kůže. Ovšem díky velmi nízkým koncentracím v těchto produktech (0,05 – 1 %) není možné aby tato odvětví snížila velký přebytek glycerolu z výroby bionafty na trhu. **[*1*]**

Glycerol je podobný vzhledem, vůní i chutí **diethylenglykolu** (DEG), který byl často falešně vydáván za glycerol. V USA byl v roce 1938 přijat zákon o jídle, kosmetice a drogerii po sulfonamidové aféře, která způsobila úmrtí více než 100 lidí v důsledku kontaminace léků DEG. Přepracovaný zákon z roku 1938 vycházející z potravinové normy, která pojednává o bezpečnosti kosmetických prostředků, požaduje, aby drogistické zboží bylo kontrolováno z hlediska bezpečnosti před prodejem. Se stejným problémem se v USA potýkali i o 70 let později v roce 2007, kdy zablokovali všechny dodávky zubní pasty z Číny poté, co vyšly na povrch zprávy o kontaminované zubní pastě dovážené z Panamy. Zubní pasta obsahující DEG by mohla zabít nejméně 100 lidí. Jed, který byl falešně označený jako glycerol, byl v roce 2006 přimíchán do zubní pasty v Panamě, což vedlo k výskytu smrtelných otrav. DEG měl pocházet z čínské továrny, která záměrně zfalšovala záznamy, aby mohli vyvážet DEG místo dražšího glycerolu. Nakonec se také velké množství pasty kontaminované DEG dostalo na trh v EU. Množství případů otravy bylo hlášeno v Itálii a jižní Evropě. **[*1*]**

V současné době prochází trh s glycerolem radikálními změnami díky velkým množstvím glycerolu z výroby bionafty. Výzkumní pracovníci hledají nové využití pro glycerin jako náhradu petrochemikálií. Relativně nedávno bylo v tomto vědním oboru dosaženo impozantních úspěchů a velkého množství nových objevů. Tato témata jsou popsána v následujících kapitolách. Díky trvale rostoucí ceně ropy se na začátku 20. století stává glycerol jednou z hlavních surovin pro výrobu chemikálií a paliv. **[*1*]**

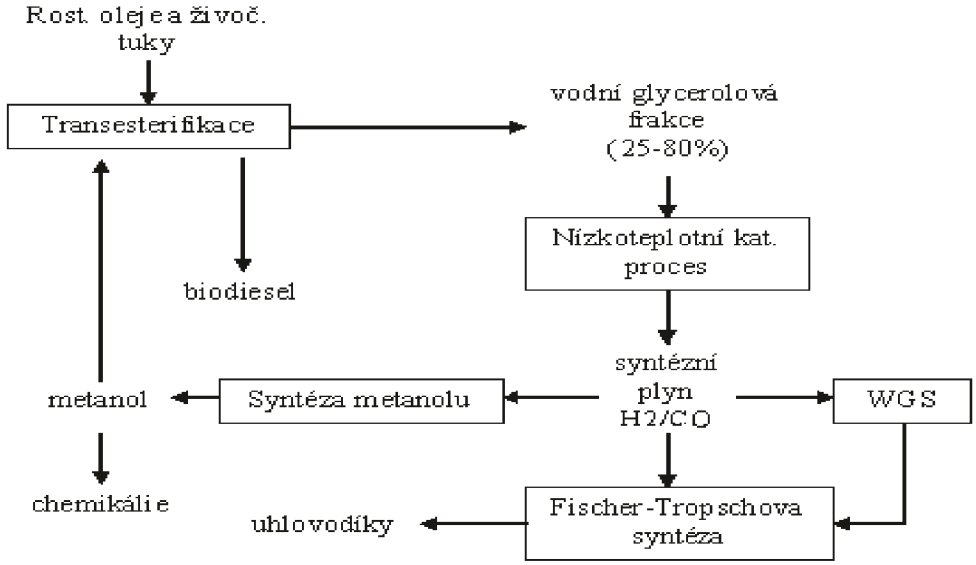
2.3. Reformování vodní parou

Novou technologií v chemii glycerolu je proces reformování vodní fází (APR), při které se glycerol ve vodné fázi přeměňuje na vodík a oxid uhelnatý (syntézní plyn) za relativně mírných podmínek (teploty mezi 225 a 300 °C) na Pt-Re katalyzátoru v jediném reaktoru. Tato výroba syntézního plynu je důležitá pro biorafinaci, protože syntézní plyn může být použit jako zdroj pohonných hmot a výchozí surovinou ve Fischer-Tropschově syntéze, která nabízí energeticky efektivní alternativu k tekutým palivům z ropy. APR proces s použitím

katalyzátoru Pt poskytuje vysoké výnosy vodíkového paliva z glycerolu za velmi nízké koncentrace CO díky příznivějším termodynamickým podmínkám konverze voda-plyn (WGS) a s výrazně nižší spotřebou energie než u tradičního reformování metanu. Vodík vyrobený z obnovitelných zdrojů s nízkým obsahem CO je potřebný pro pohon vysoce účinných palivových článků, které brzy najdou široké uplatnění při vytápění nemocnic, budov a továren a pravděpodobně také při pohonu osobních automobilů a jiných vozidel. Ropa v současné době zajišťuje značnou část (37 %) světové energetiky. Téměř 70 % z toho spotřebuje dopravní sektor, který je v současné době zcela závislý na ropě. Biomasa je hlavním kandidátem jako alternativní zdroj paliv, protože pochází z obnovitelných zdrojů a neprodukuje žádné emise CO_2. Množství biomasy ročně pěstované by postačilo k tomu, aby zajistilo energii přibližně pro 70 % dopravního sektoru. Biomasa se skládá převážně z ligninu a sacharidů (např. škrob a celulóza) a jedna metoda konverze těchto látek na kapalná paliva je kvašení na alkoholy jako jsou ethanol a butanol. Ovšem celková energetická bilance produkce bioetanolu ze škrobů kombinací hydrolýzy, fermentace a destilace není výhodná. Ve skutečnosti je množství energie potřebné k výrobě bioetanolu trochu větší než energetický obsah etanolu (energetická návratnost investic (EROI) ¼ = 1,15). **[*1*]**

Na druhou stranu, energetická bilance pro spřažené APR a FT reakce je příznivá. Výroba syntézního plynu z glycerolu je silně endotermický děj se změnou entalpie asi 80 $kcal \cdot mol^{-1}$, ale konverze syntézního plynu na alkany je vysoce exotermický děj (-110 $kcal \cdot mol^{-1}$). To znamená, že konverze glycerolu na alkany pomocí kombinace reformování a Fischer-Tropschovi syntézy je exotermní děj celkově, se změnou entalpie a celkovým energetickým ziskem asi -30 $kcal \cdot mol^{-1}$ glycerolu. Tento proces je proto zlepšením ekonomické výtěžnosti Fischer-Tropschovi syntézy snížením nákladů na výrobu syntézního plynu a zlepšení tepelné účinnosti tohoto procesu. **[*1*]**

Glycerol může být získán také kvašením glukózy, vzniká 25 % roztoku glycerolu, což nabízí energeticky stejně účinnou alternativu k výrobě bioethanolu, protože při výrobě bioethanolu kvašením ze sacharidů lze dostat pouze roztok obsahující 5 – 10 hm% ethanolu, který je potřeba upravit destilací, aby mohl být použit jako palivo, což je také dosti nákladné.



***Obrázek 2-3 Schéma využití odpadního glycerolu k výrobě syntézního plynu a jeho následné využití pro Fisher-Tropschovu syntézu* [*5*]**

Výroba vodíku reformováním vodní parou

Proces APR produkuje relativně čistý vodík reakcí glycerolu s vodou za vzniku oxidu uhličitého a vodíku.

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$$

Tato reakce probíhá na katalyzátoru v jednom reaktoru při teplotách mezi 200 a 250 °C a při tlacích od 16 až po 40 barr. Proud plynu vznikající při APR lze využít přímo jako palivo pro spalovací motory, plynem poháněné turbíny nebo pohonné jednotky na pevný oxid. Světová produkce vodíku se odhaduje na přibližně 45 milionů tun ročně. Kromě jeho použití jako paliva v dopravní sféře je vodík klíčovou surovinou v mnoha chemických procesech. Volba výchozí produktu pro výrobu vodíku klesá v pořadí glycerol > sorbitol > glukóza. Surový glycerol z výroby bionafty je ideální surovinou pro proces APR. V původní studii probíhala reakce glycerolu za katalýzy vzácnými kovy ve směsi s γ-oxidem hlinitým. Následné studie ukázaly, že nejlepší pro výrobu vodíku z kyslíkatých sloučenin reformováním vodní parou jsou zejména levné materiály na bázi niklu a selektivní APR katalyzátory. Proud plynu opouštějící APR obsahuje převážně oxid uhličitý a vodík. Vodík je snadno oddělitelný z této směsi plynů technologií PSA. Důležité je, že proud plynu opouštějící APR je v požadovaném rozsahu tlaku pro PSA (mezi 16 a 40 barr). Proto se plyn do jednotky PSA nemusí dodávat kompresorem. To má za následek snížení nákladů a zvýšení energetické účinnosti. **[*1*]**

Výroba uhlovodíkových paliv reformováním vodní parou

Kapalné alkany lze vyrábět přímo z glycerolu ve dvou-komorovém reaktoru (obrázek 2-4) využívajícím integrovaný proces sestávající z APR následovaném Fisher-Tropschovou konverzí. Glycerol může být přeměněn tímto způsobem na syntézní plyn s vysokými výtěžky a vysoce selektivně při teplotách mezi 225 a 335 °C podle rovnice:

$$C_3O_3H_8 \xrightarrow{t} 3CO + 4H_2$$

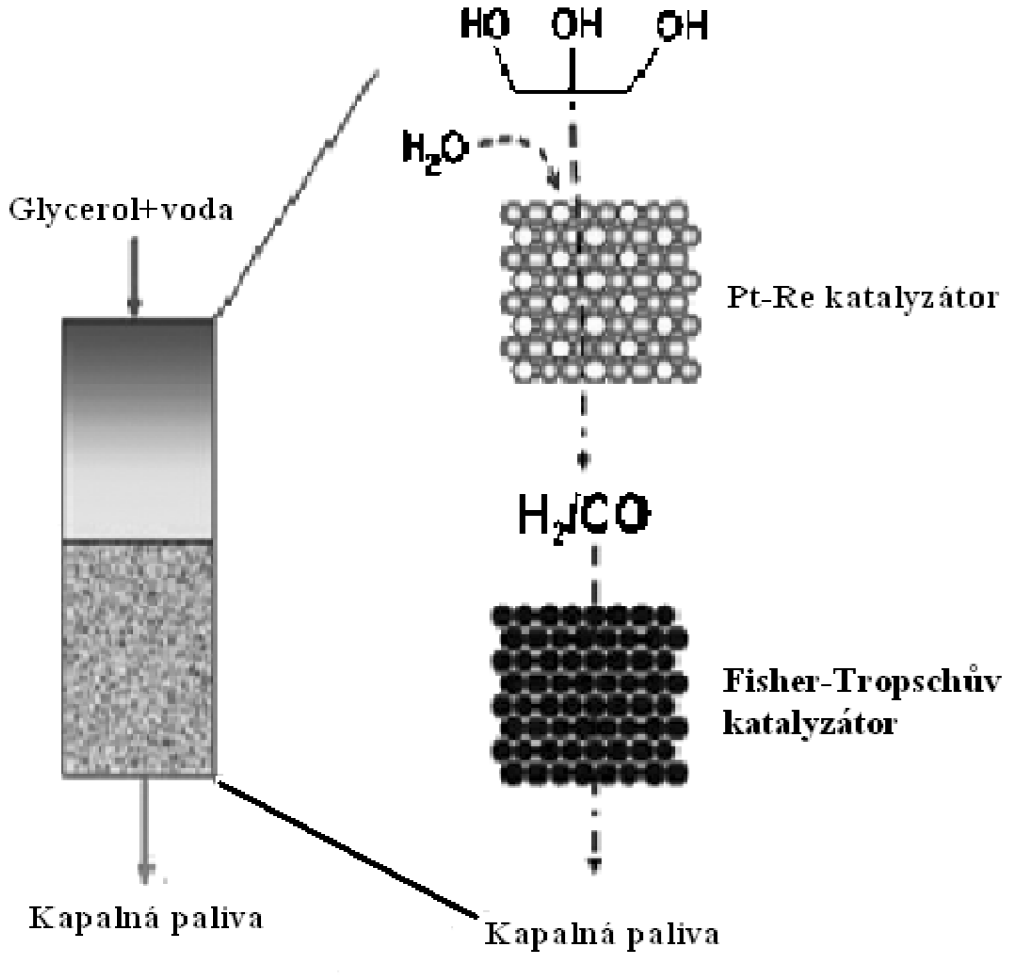
Provoz při nízkých teplotách je příležitostí ke spojení endotermické konverze glycerolu s exotermickou Fischer-Tropschovou syntézou k výrobě kapalných paliv ze surového glycerolu. Rovnice integrovaného procesu je zde:

$$C_3O_3H_8 \xrightarrow{t} \frac{7}{25}C_8H_{18} + \frac{37}{25}H_2O + \frac{19}{25}CO_2$$

Tento integrovaný proces zlepšuje ekonomickou stránku Fischer-Tropschovi syntézy tím, že odstraní potřebu zplyňování biomasy a zmenší tedy velikost reaktoru a také tím, že produkuje čistý proud plynu, což znamená odstranění následných přečišťovacích kroků. Kromě toho může tento proces vyrábět syntézní plyn o různém H_2 + CO složení, což eliminuje potřebu regulovat poměr vody a plynu vstupujících do reaktoru a umožňuje použití Fischer-Trospchových katalyzátorů, které fungují při různých poměrech H_2: CO. Výroba syntézního plynu a jeho čištění jsou při výrobě kapalných alkanů z biomasy nejdražšími kroky a představují více než 50 % celkových nákladů Fischer-Tropschovi syntézy. **[*1*]**

Proto například konverzí glycerolu na katalyzátoru o obsahu 10 % Pt a Re na uhlíkovém loži a s Pt: Re poměrem 1:1 získáme plyn vhodný pro Fischer-Tropschovu syntézu (poměr H_2: CO mezi 1,0 a 1,6). Syntézní plyn vyráběný v prvním procesu se přivádí přímo do druhého reaktoru s 2,9 % Ru/ TiO_2 na katalyzátorovém loži. Tento kombinovaný proces

produkuje při 275 °C a tlaku 17 barr více než 40 % uhlíku v produktech organické tekuté fáze. Odpadní vody z tohoto procesu obsahují mezi 5 až 15 hm% methanolu, ethanolu a acetonu, které mohou být odděleny od vody destilací a znovu použity, nebo recyklovány. [*1*]



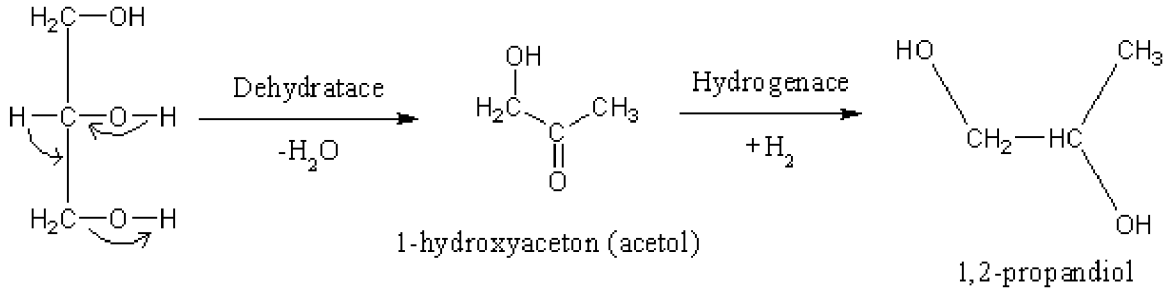
Obrázek 2-4 Schéma integrovaného systému APR-FT s katalyzátory [*1*]

2.4. Redukce glycerolu

Hlavním produktem získávaným redukcí glycerolu je 1,2-propandiol.1,2-propandiol je důležitá chemická surovina tradičně získávaná z propylenoxidu. Bio varianta umožňuje redukci glycerolu na 1,3-propandiol, což je důležitý monomer, který polymerizací s kyselinou tereftalovou tvoří polyesterová vlákna známá jako **Sorona** (DuPont), nebo **Corterra** (Shell). Propandiol tak může být produkován selektivní dehydroxylací glycerolu prostřednictvím hydrogenolýzy nebo biokatalytické redukce. [*1*]

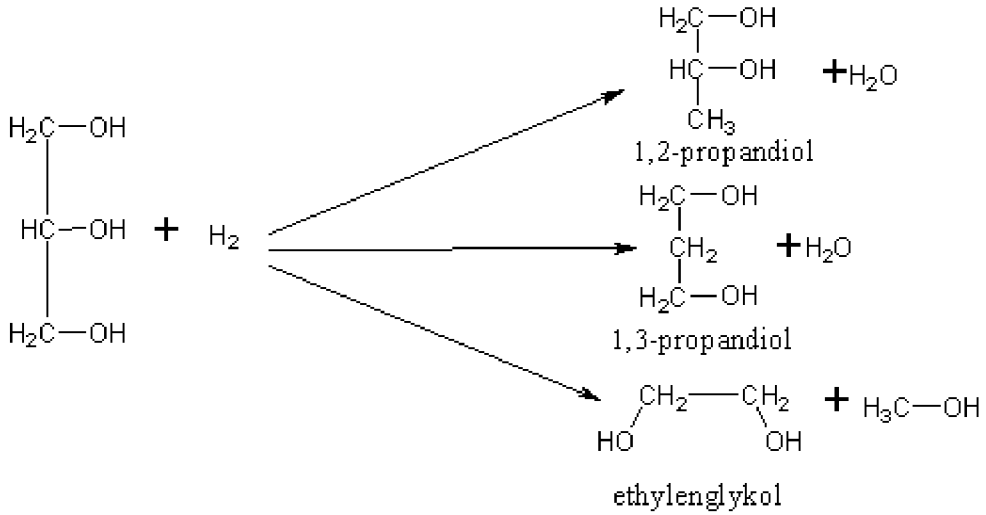
Hydrogenolýza na propylenglykol

Propylenglykol je možno připravit hydrogenolýzou (hydrogenační dehydratací) glycerinu na přechodných kovech do 1. stupně. Meziproduktem je 1-hydroxyaceton (acetol).



Obrázek 2-5 Průběh hydrogenolýzy glycerolu s meziproduktem

Katalytickou hydrogenolýzou se tedy odštěpuje přednostně hydroxyl v krajní poloze, 1,3-diol vzniká pouze jako minoritní vedlejší produkt. Do určité míry probíhá při hydrogenolýze i štěpení C-C vazeb, takže dalším vedlejším produktem je ethylenglykol (obrázek 2-6).



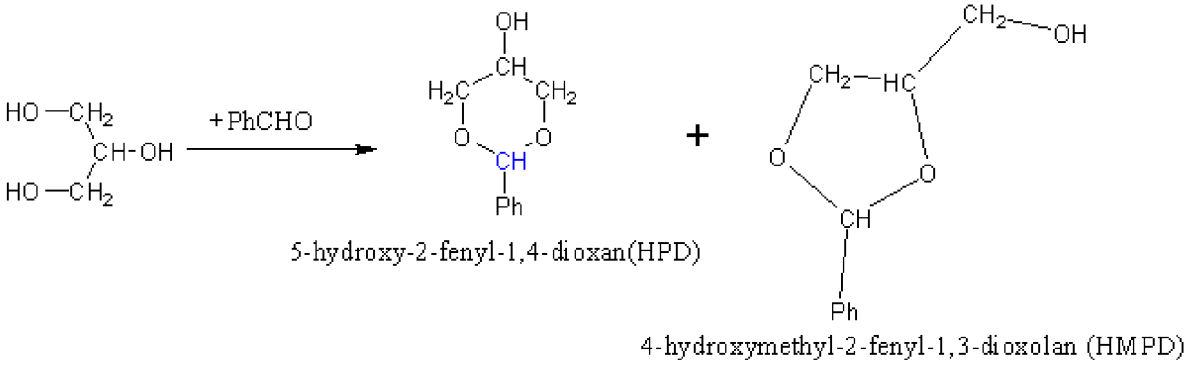
Obrázek 2-6 Možnosti průběhu hydrogenolýzy glycerolu

Na opravdu selektivních katalyzátorech jsou však obě zmíněné vedlejší reakce značně potlačeny. Byla zkoušena celá řada typů katalyzátorů včetně vzácných kovů, jako nejnadějnější pro průmyslový proces se však v současné době jeví katalyzátory obsahující měď, které asi představují nejvhodnější kompromis mezi cenou a katalytickými vlastnostmi. Suppes a kol. patentovali postup selektivní přeměny glycerinu na propylenglykol při tlaku 1 – 25 barr a teplotě 150 – 250 °C na práškovém mědnato-chromitém katalyzátoru. Kombinace Cu se vzácnými kovy (Pd, Rh) na nosičích (ZnO, C, Al_2O_3) je použita jako katalyzátor v jiných postupech. Nejlepší selektivity na 1,2-propandiol bylo dosaženo s vodným roztokem glycerolu na katalyzátoru CuO/ZnO. **[*13*]** Hlavní oblastí použití propylenglykolu je výroba nenasycených polyesterových pryskyřic. Dalšími významnými oblastmi použití jsou různé funkční kapaliny, jako rozmrazovače a nemrznoucí směsi. Vedle toho se propylenglykol uplatňuje v široké škále výrob malotonážních specialit. Proces výroby propylenglykolu z glycerinu je momentálně ve stadiu realizace prvních jednotek. Nové projekty oznámily např. firmy Huntsman a Dow. Technologie vycházející z glycerolu tvoří alternativu k tradičním postupům hydratace propylenoxidu. Ekonomická výhodnost nových technologií tedy do

značné míry závisí na poměru cen propylenu vůči glycerolu. V roce 2006 a ještě i v roce 2007, tedy v období růstu cen ropy a klesající ceny glycerolu, byly do vývoje nové technologie vkládány ve světě značné prostředky a odhadovalo se, že tradiční proces spotřebovávající propylen bude časem úplně nahrazen postupem na bázi glycerinu. Podle informací např. od firmy Dow Chemical z března 2008 přestává být výroba propylenglykolu z glycerinu rentabilní při cenách glycerinu nad 100 centů/libru. V březnu 2008 se cena glycerinu v USA pohybovala v rozmezí 70 – 79 centů za libru a začala se tedy k uvedené hranici přibližovat. Vše tedy bude opět záviset na vývoji cen. **[*5*]**

Dehydroxylace na 1,3-propandiol

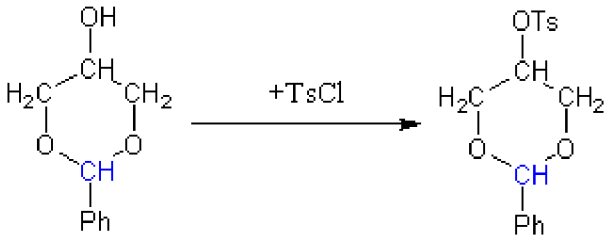
1,3-propandiol (PDO) se v současné době vyrábí z ropných produktů jako ethylenoxid s použitím chemických katalyzátorů vyvinutých společností Shell. Na druhou stranu, DuPont nedávno nahradil starší výrobu akroleinu (Degussa-DuPont) biologickým procesem s glukózou, založeném na geneticky modifikované ***Escherichia coli***. Vytvořený polyester byl popsán jako"Nový nylon" a je používaný na výrobu koberců a jiných textilních vláken, neboť je jedinečnou kombinací chemické odolnosti, stability, elasticity a má výborné barvící vlastnosti. V roce 2003 byla popsána výroba PDO selektivní dehydroxylací glycerolu. Proces selektivně přeměňuje centrální hydroxylovou skupinu glycerolu na tosyloxy skupinu a pak se odštěpí transformovaná skupina pomocí katalytické hydrogenolýzy. Tato metoda se skládá z acetalizace, tosylace a detosyloxylace. Ve srovnání s hydroxylovou skupinou je snadněji odštěpitelná tosyloxy skupina a je snadnější ji nahradit hydridovým iontem. Prvním krokem v přeměně glycerolu na 1,3 - propandiol je acetalizace glycerolu benzaldehydem. Jeho účelem je chránit první a třetí hydroxylovou skupinu glycerolu tak, že jen centralní hydroxylová skupina je ve druhém kroku tosylována. Kondenzace glycerolu a benzaldehydu je rovnovážná reakce, ale může být řízena kontinuálním odstraňováním vznikající vody. Druhým krokem je tosylace nechráněné hydroxylové skupiny acetalizovaného glycerolu a její přeměna na skupinu, která se bude snadno odštěpovat. Posledním krokem je detosyloxylace následovaná nebo předznamenaná hydrolýzou. Detosyloxylace, která odstraňuje tosylovanou centrální hydroxylovou skupinu, zatímco reakce hydrolýzy odkrývá chráněnou první a třetí hydroxylovou skupiny. Podle návrhu se uskutečňuje tato reakce prostřednictvím molekulárního vodíku v přítomnosti přechodných kovů jako katalyzátoru. **[*1*], [*13*]**



5-hydroxy-2-fenyl-1,4-dioxan(HPD)

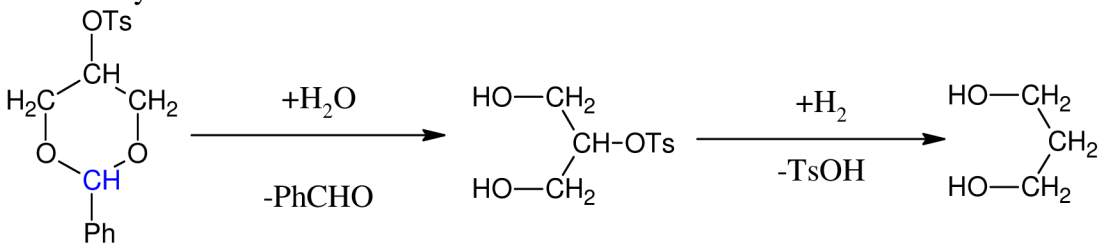
4-hydroxymethyl-2-fenyl-1,3-dioxolan (HMPD)

1.krok acetalizace

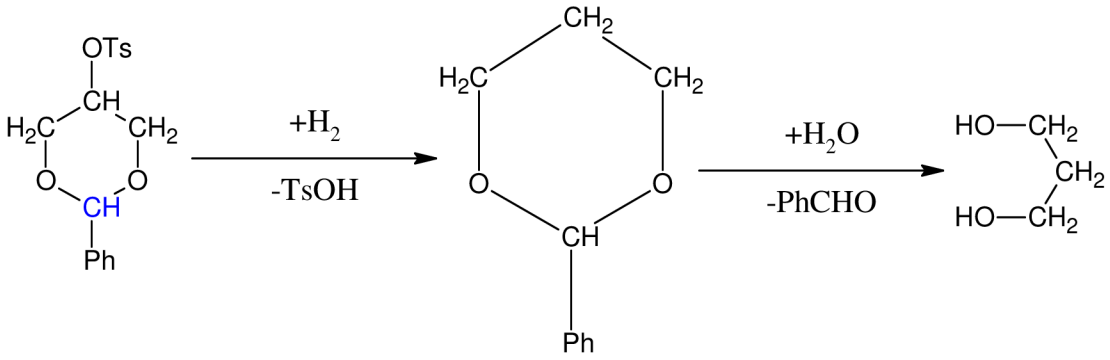


2-fenyl-5-tosyloxy-1,3-dioxan (PTD)

2.krok tosylace



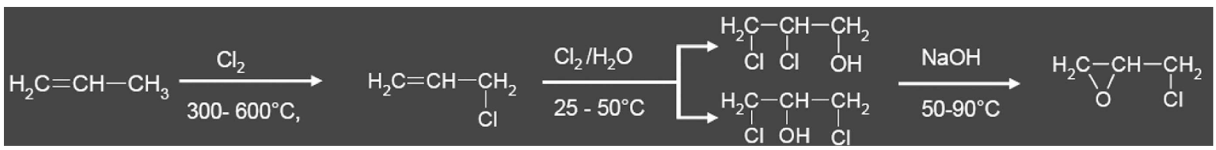
nebo



3.krok detosyloxylace

2.5. Halogenace glycerolu

Epichlorhydrin je základní monomer pro epoxidové pryskyřice a je tradičně vyráběn z propylenu. Meziproduktem při výrobě epichlorhydrinu je dichlorpropanol. Z něho vzniká epichlorhydrin působením silné alkálie. Petrochemický způsob výroby dichlorpropanolu je založen na chlorohydrinaci allylchloridu produkovaného chlorací propylenu (obrázek 2-7). **[*5*]** Při tomto procesu vzniká směs 1,2-dichlorpropanolu (30 %) a 1,3-dichlorpropanolu (70 %). 1,2-dichlorpropanol se musí dále upravovat na 1,3-izomer, čímž se zpomaluje tento proces. Celkový výtěžek je sice 97 %, ale je přitom produkováno velké množství odpadních vod, které jsou kontaminovány vedlejšími chlorovanými produkty jako jsou 1,2 - a 1,3 - dichlorpropan, 1,2,3-trichlorpropan, penta- a hexachlorhexan. Například největší výrobce na světě, firma Dow Chemical, produkuje 45 000 tun odpadní vody ročně. **[*1*]**



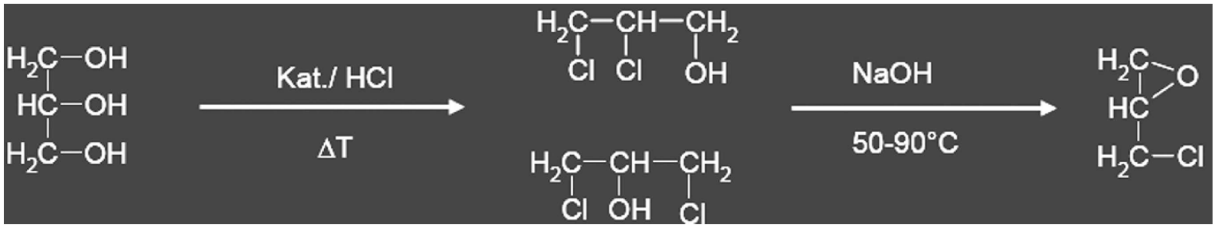
Obrázek 2-7 Klasický způsob výroby epichlorhydrinu z propylenu **[*1*]**

Již v roce 1931 byl popsán tradiční proces hydrochlorace glycerolu, který má ovšem špatnou selektivitu a velmi nízkou produktivitu. Zahrnuje reakci glycerolu s vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové v přítomnosti kyseliny octové jako katalyzátoru a probíhá při teplotě 80 až 100 °C. Počáteční chlorování poskytuje především 1-monochloropropandiol a vodu spolu s malým množstvím 2-monochlorpropandiolu. Následuje druhá hydrochlorinace, při které vzniká 1,3-dichlorpropanol a v malém množství 1,2 dichlorpropanol jako vedlejší produkt. **[*1*]**

V pozdějších patentech je popsán dvoufázový proces této výroby za přítomnosti vody a organického rozpouštědla, ve kterém je 1,3-dichlorpropanol rozpustný a reakci je možno provést při teplotě varu použitého rozpouštědla. Všechny tradiční procesy používající glycerol jako výchozí surovinu mají značné nevýhody jako jsou: ztráta katalyzátoru během reakce díky nízkému bodu varu kyseliny octové, zpomalení reakce způsobené zavedením vody do reakční směsi ve formě vodné HCl a obtížné získávání α,γ-chlorhydrinu z reakční směsi. **[*1*]**

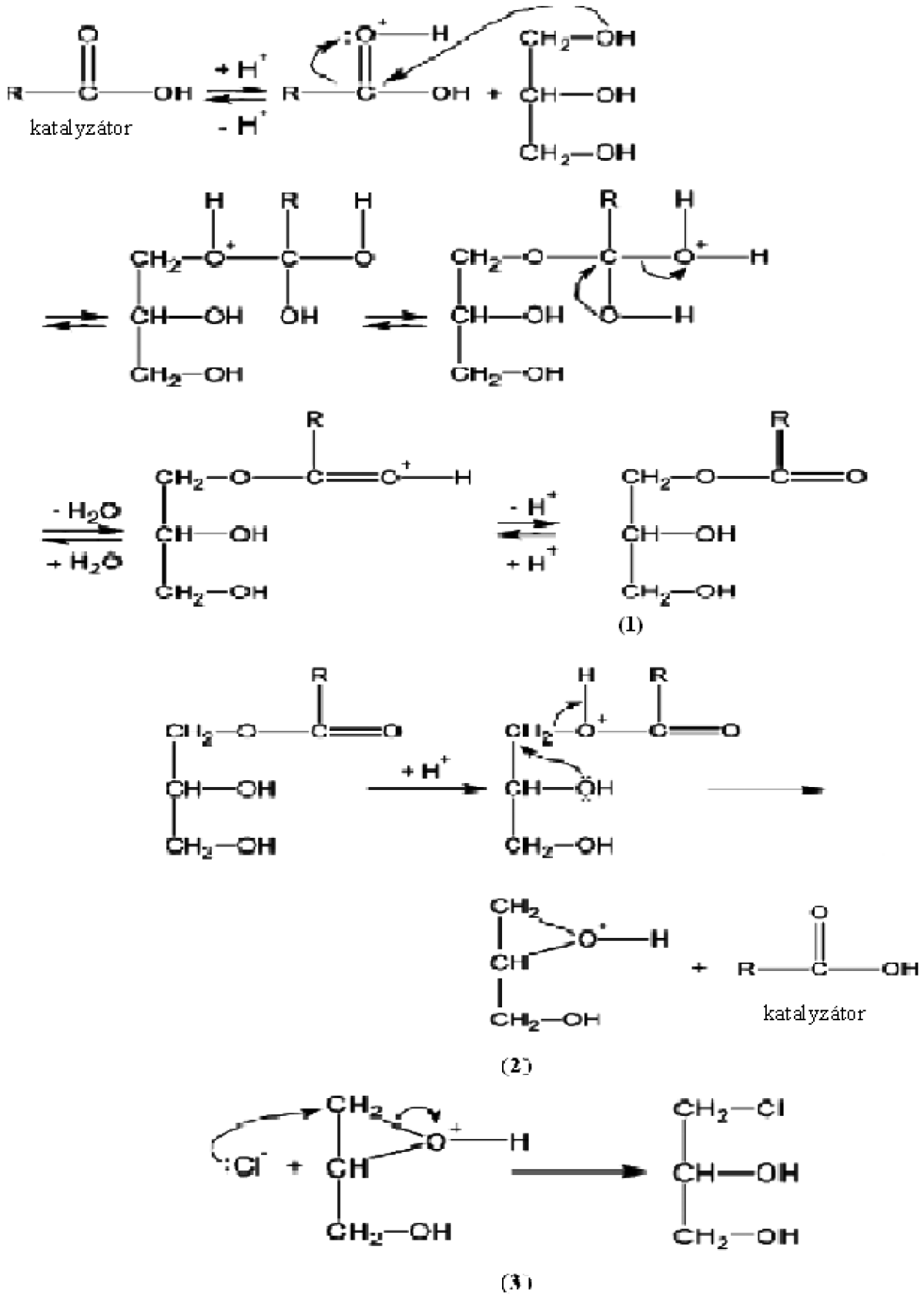
Nový proces hydrochlorinace glycerolu

Novější proces hydrochlorinace umožňuje přímou syntézu 1,3-dichloropropanolu z glycerolu a kyseliny chlorovodíkové a dehydrochlorací pomocí hydroxidu sodného vzniká epichlorhydrin.



***Obrázek 2-8 Nový proces výroby epichlorhydrinu z glycerolu* [*1*]**

Modifikovaný selektivní proces výroby 1,3 – dichlor -2-propanolu z čistého nebo surového glycerolu využívá plynný bezvodý chlorovodík v přítomnosti netěkavého, kyselého, organického katalyzátoru. To také umožňuje kontinuální odstraňování reakční vody ze systému, což vede ke zlepšení účinnosti a hospodárnosti procesu. Použití chlorovodíku v plynné fázi, nikoli ve vodném roztoku, vylučuje přítomnost vody, což by mělo negativní účinek na reakční rovnováhu. Použití katalyzátorů na bázi karboxylových kyselin, které mají mezi 3 až 10 atomy uhlíku, s bodem varu nad 120 °C, je alternativou ke kyselině octové, protože kompenzují ztrátu katalyzátoru v důsledku reakční teploty, která je skoro stejná jako bod varu kyseliny octové kyseliny a koncentrace katalyzátoru tak zůstává konstantní během reakce. α.γ-dichlorhydrin je odváděn spolu s vodou z reakce, například tím, že je do reakčního prostoru přiváděn nepřetržitý proud chlorovodíku odděleně, protože α,γ-dichlorhydrin je více těkavý než glycerol nebo monochlorhydriny. Reakční teplota je udržována mezi 80 a 180 °C a tlak plynného chlorovodíku je nižší než 5 barr. Tříkrokový reakční mechanismus je znázorněn na obrázku 2-9 a zahrnuje v prvním kroku esterifikaci probíhající mechanismem nukleofilní substituce na acylovém uhlíku za vzniku vody (1), následuje vytvoření oxoniové skupiny a rozštěpením vazby mezi alkylem a kyslíkem a vzniká karboxylová kyselina (2), a následně vzniká i epichlorhydrin (3). **[*1*], [*13*]**



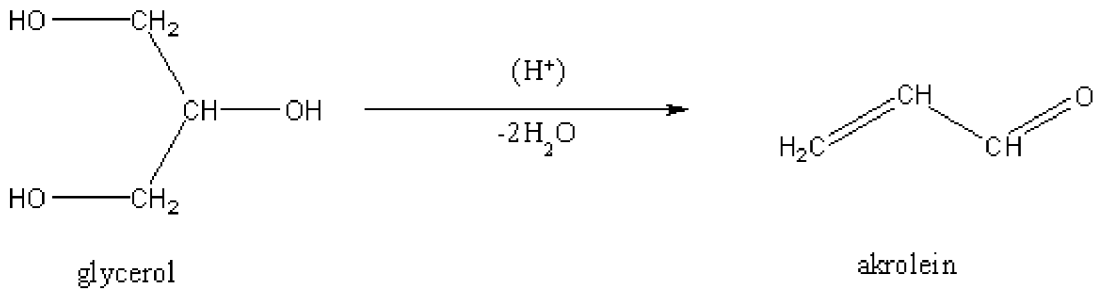
Obrázek 2-9 Mechanismus chlorace glycerolu [*1*]

Průmyslová aplikace

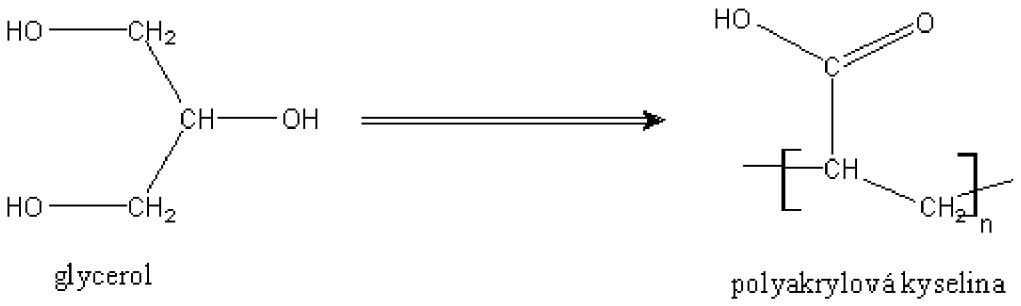
Od roku 2007 jsou ve světě tradiční petrochemické technologie výroby epichlorhydrinu postupně doplňovány a nahrazovány procesy na bázi glycerolu. Jedním z prvních realizátorů nové technologie byl se svojí jednotkou o kapacitě 15 000 t/rok Spolek pro chemickou a hutní výrobu Ústí nad Labem. Přibližně ve stejném období realizovala svoji první jednotku o kapacitě 10 000 t/rok i firma Solvay ve francouzském Tavaux. Krátce na to byla oznámena řada nových projektů využití této technologie. Třeba firma Solvay staví velkokapacitní (100 000 t/rok) jednotku v Thajsku, ještě větší jednotku (150 000 t/rok) staví firma Dow Chemical v Číně (Shanghai). Rovněž český Spolek pro chemickou a hutní výrobu staví svoji první jednotku výroby epichlorhydrinu z glycerinu v Malajsii a údajně uvažuje o další jednotce v Jižní Americe. Jsou však zprávy, že současné cenové výkyvy, tj. oscilující ceny glycerolu, závažně poznamenávají i ekonomiku nových procesů výroby epichlorhydrinu. Pokud by se však cenové poměry stabilizovaly způsobem preferujícím výrobu z glycerinu a došlo tak k podstatně rozsáhlejšímu nahrazování petrochemických procesů jednotkami využívajícími jako surovinu glycerol, mohla by se výroba epichlorhydrinu stát nejvýznamnější oblastí spotřeby glycerolu. Při globální kapacitě výroby epichlorhydrinu zhruba 1,4 milionů t/rok by v ní mohla najít uplatnění velká část glycerolu produkovaného při výrobě FAME. **[*5*]**

2.6. Katalytická dehydratace glycerolu na akrolein

Akrolein je důležitou surovinou pro chemický průmysl, kterou lze získat dehydratací glycerolu. Akrolein může polymerovat na akrylové pryskyřice, které tvoří základ superabsorbčních polymerů široce používaných ve výrobcích dětské hygieny. Když je glycerol proponovaný, energie potřebná k jeho dehydrataci se výrazně snižuje z přibližně 60 $kJ \cdot mol^{-1}$ až na 20 $kJ \cdot mol^{-1}$. Z tohoto důvodu je dehydratace na akrolein prováděna v kyselém prostředí. Akrolein je výbušná a toxická chemická látka, jejíž zpracování vyžaduje nejvyšší bezpečnostní opatření. Nejvýznamnější přímé použití akroleinu je při regulaci vodní vegetace, kdy slouží jako herbicid. Ničí rostlinné buňky tím, že rozrušuje buněčné membrány, a také jejich afinitu k sulfhydrylové skupině, což způsobuje denaturaci zásadních enzymů. Dále se používá při výrobě 3-methylthio propionaldehydu (známého jako MMP), předchůdce methioninu, což je esenciální aminokyselina potřebná pro zvířata pro správný růst, zdraví a reprodukci. **[*13*]**



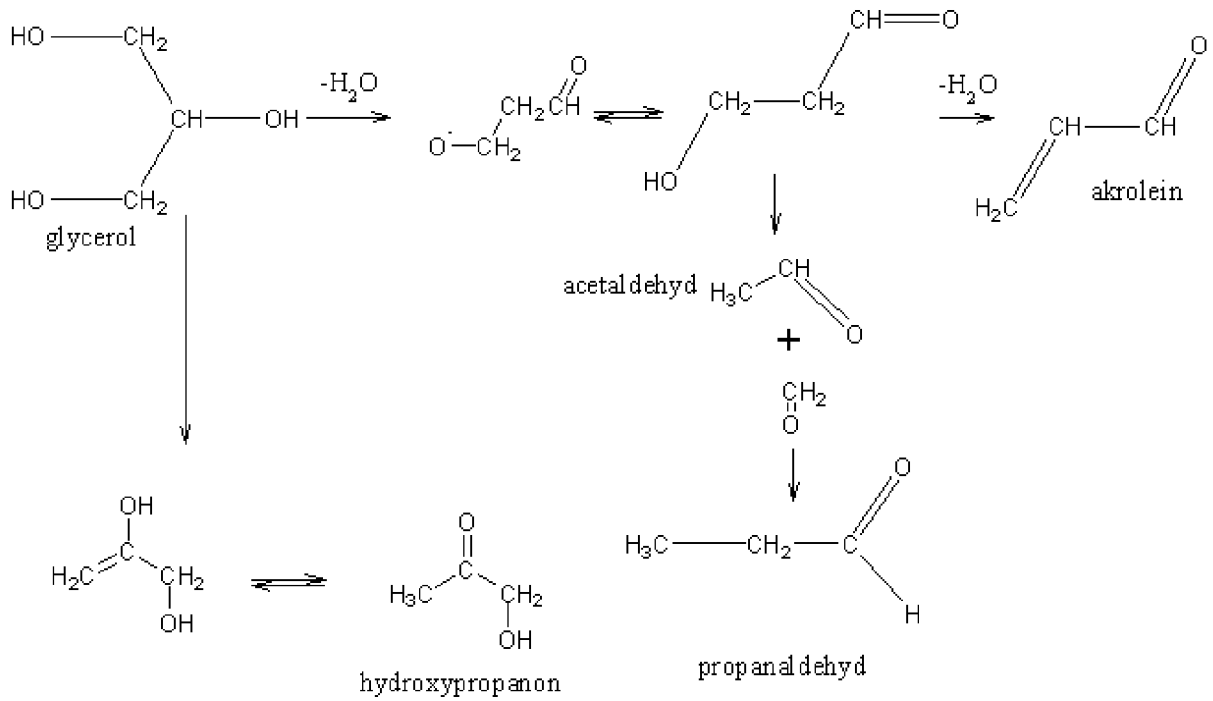
Obrázek 2-10 Rovnice vzniku akroleinu z glycerolu



Obrázek 2-11 Souhrnná rovnice oxydehydratace glacerolu až na kyselinu polyakrylovou

Jako obecné pravidlo platí, že hydratační reakce probíhají za nízkých teplot a dehydratační reakce při vysokých teplotách. Chceme-li získat akrolein je tedy nutné použít dostatečně vysokou teplotou nebo částečné vakuum k odstartování reakce. Reakce může být uskutečňována v kapalné nebo plynné fázi a je katalyzována kyselinami. V polovině 90. let minulého století společnost Degussa představila metodu založenou na dehydrataci glycerolu na pevných kyselých katalyzátorech. V tomto případě probíhá celá reakce v plynné fázi při teplotách mezi 250 °C až 340 °C na pevných kyselých katalyzátorech. Při tomto procesu je však dehydratace glycerolu na akrolein doprovázena vedlejšími reakcemi s produkty jako hydroxypropanon, propanaldehyd, acetaldehyd, aceton, adukty akroleinu a glycerolu, produkty polykondenzace glycerolu a cyklické ethery glycerolu (obrázek 2-12), které mohou zanášet katalyzátor. To má za následek deaktivaci katalyzátoru a tedy i snížení výtěžnosti a selektivity reakce na akrolein. Přítomnost vedlejších produktů v akroleinu, jako jsou hydroxypropanon nebo propanaldehyd, které mohou být obtížné izolovatelné, vyžaduje separaci a čištění, což má za následek vysoké náklady a tím i vyšší cenu akroleinu. Kromě toho je nezbytné pravidelně regenerovat katalyzátor. Jako důsledek těchto argumentů je to, že proces není komerčně využíván a oxidace propylenu s Bi-Mo směsným katalyzátorem je stále více ekonomicky atraktivní. V praxi se proto pro výrobu akroleinu obvykle používá oxidace propylenu vyrobeného z ropy. **[*1*]**, **[*13*]**, **[*15*]**

Vylepšený způsob výroby akroleinu je dehydratace glycerolu v plynné fázi pomocí pevných katalyzátorů s H_0 mezi -9 a -18,5 Takové katalyzátory jsou méně rychle deaktivovány, umožňují pracovat v delších cyklech a nepotřebují tak velký objem reaktoru. Typický reaktor se skládá z trubice 85 cm dlouhé, o vnitřním průměru 6 mm, slouží k provádění dehydratace glycerolu v plynné fázi za atmosférického tlaku. Reaktor, který obsahuje pevný směsný katalyzátor ZrO_2-WO_3 (velikost částic 0,5 až 1,0 mm), je umístěn ve vytápěné komoře, ve které je teplota udržována na 300 °C. Tato reakce má vyšší výtěžky při provádění v přítomnosti kyslíku a to díky inhibici vzniku vedlejších produktů jako jsou propanaldehyd a hydroxypropanon, které vznikají hydrogenací akroleinu a tím také zamezuje deaktivaci katalyzátoru jeho zanesením. Výtěžky získané za nepřístupu kyslíku do reaktoru byly – akrolein (35 %), hydroxypropanon (14 %), acetaldehyd (3,4 %) a propanaldehyd (7,8 %). Za přístupu kyslíku do kolony (průtok 0,8 l/h) byly výtěžky – akrolein (53 %), propanaldehyd (4 %) a acetaldehyd (10 %). Úroveň koncentrace kyslíku v reaktoru nesměla překročit 7 %, jinak by došlo k výbuchu. **[*1*]**, **[*15*]**



Obrázek 2-12 Schéma výroby akroleinu se všemi vedlejšími produkty této reakce

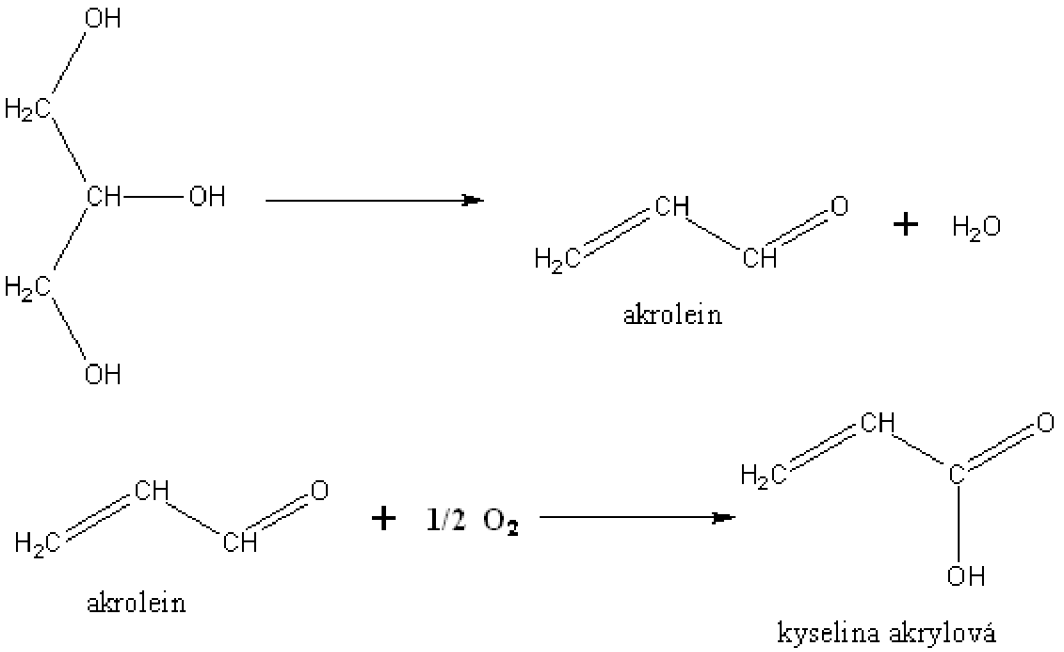
Dehydratace glycerolu se provádí také v plynném skupenství na křemičitých heteropolykyselinách. Křemičito-wolframové kyseliny, $H_4SiW_{12}O_{40}.24H_2O$ (HSiW) na silikagelu s velikostí pórů 10 nm vykazují nejvyšší katalytickou účinnost při 275 °C a atmosférickém tlaku. Silikagel typ Q10, který má největší rozměry pórů je nejvhodnější nosičem katalyzátoru pro reakci. **[*1*], [*15*]**

Další způsob výroby je založen na reakci v subkritické a superkritické vodě. Akrolein lze získat s 84% selektivitou a 40% konverzí z glycerolu přidáním 5 mM H_2SO_4 k vodě při 350 °C a 34,5 MPa. Vylepšená verze, kdy je reakce katalyzována síranem zinečnatým v subkritické a superkritické vodě (300-390 °C, 25-34 MPa, 10-60 s) poskytuje 75% maximální selektivitu akroleinu při 50% konverzi glycerolu.. Výtěžek akroleinu může být zvýšen díky vyšší koncentraci glycerolu a H_2SO_4 a zvýšením tlaku. Podrobně kinetický model pro analýzu dehydratace superkritickou vodou při 350-475 °C a 25-45 MPa bez přísad, dochází k závěru, že přeměna glycerolu probíhá současně oběma mechanismy - iontovým i radikálovým. Převahu iontového nebo radikálového průběhu můžeme ovlivnit teplotou a tlakem. Iontové reakce jsou upřednostňovány v podkritické vodě (tekutém stavu), zatímco radikálový mechanismus převažuje v superkritické vodě. Tento kinetický model také naznačuje, že dehydratace glycerolu na akrolein probíhá hlavně přes iontové reakce, zatímco konkurenční dehydratace na allylalkohol a rozštěpení C-C vazeb na acetaldehyd a formaldehyd probíhá přednostně radikálovým mechanismem. **[*1*], [*13*], [*15*]**

Akrolein se v současné době vyrábí oxidací propylenu. Ovšem cena propylenu se zvýšila čtyřikrát od roku 1999, čímž se výroba akroleinu z levnějšího glycerolu stává komerčně atraktivní. První zařízení na výrobu akroleinu z glycerolu by měla být brzy postavena firmou Arkema se sídlem v Beaumontu v Texasu. Jedná se o hybridní proces, ve kterém je oxidace propylenu na akrolein spojena s dehydratací glycerolu. **[*1*]**

2.7. Oxydehydratace na kyselinu akrylovou

Kyseliny akrylové může být produkována oxidačně-dehydratační reakcí glycerolu v přítomnosti molekulárního kyslíku. Po dehydrataci následuje aerobní oxidace vzniklého akroleinu přímo na kyselinu akrylovou (obrázek 2-13). **[*1*]**



Obrázek 2-13 Schéma výroby kyseliny akrylové v jednotlivých krocích

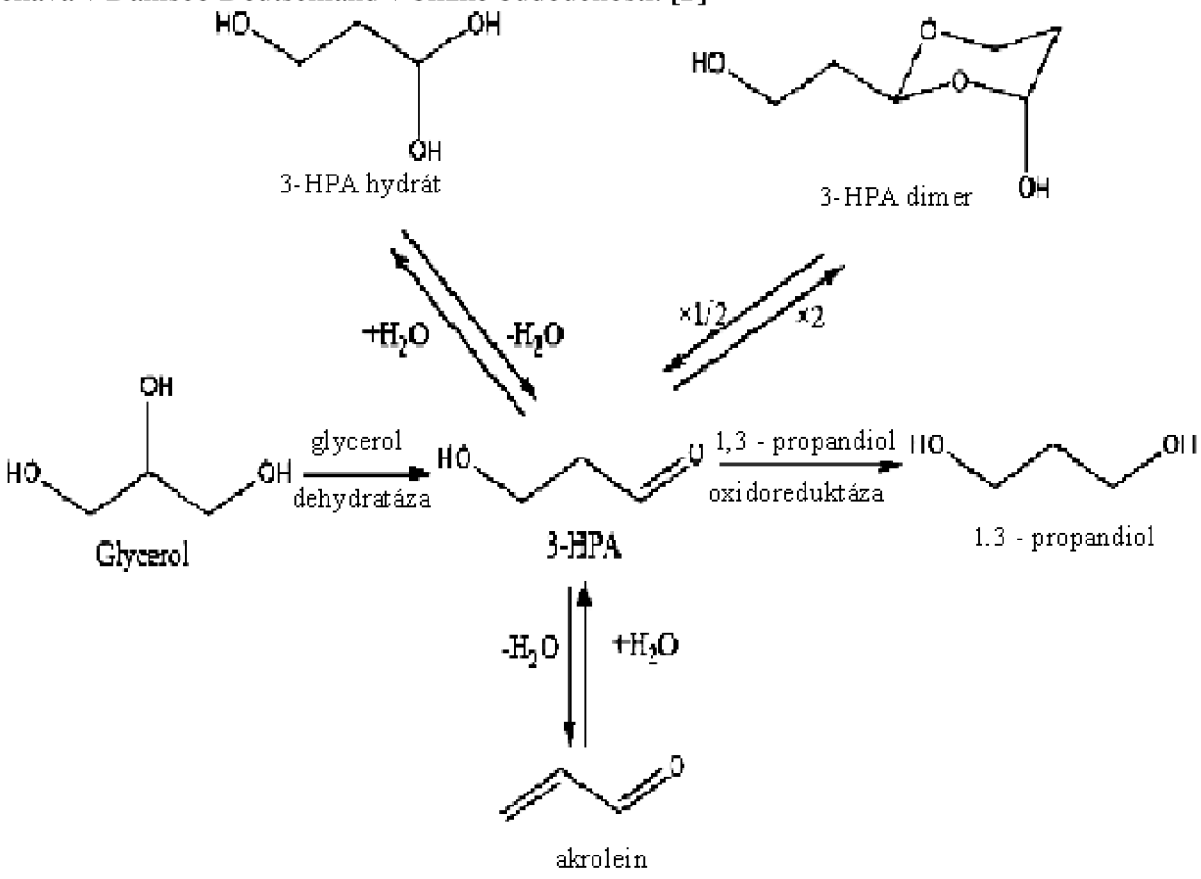
Exotermní oxidační reakce je spojena s endotermickou dehydratační reakcí, což zajišťuje lepší tepelnou rovnováhu celkového procesu.Reakce probíhá na dvou katalyzátorech. Prvním katalyzátorem je ZrO_2-WO_3 a druhým katalyzátorem je směsný oxidační katalyzátor W-Sr-V-Cu-Mo s kyselinou octovou. Směs plynů postupně přechází přes první a druhý katalyzátor. Reaktor je umístěn ve vytápěné komoře při 280 °C a je do něj vháněn vodný roztok obsahující 20 hm% glycerolu (průtok 9 $g \cdot h^{-1}$) a kyslíku (průtok 14 $ml \cdot min^{-1}$). Akrylová kyselina je získána se 74% výtěžkem. **[*1*]**

2.8. Dehydratace na 3 – hydroxypropionaldehyd

3-Hydroxypropionaldehyd (3-HPA) je výchozí látkou pro výrobu mnoha chemických látek, včetně akroleinu, akrylové kyseliny a 1,3-propandiolu, a je také používán pro výrobu polymerů. 3-HPA může být vyráběn z glycerolu. Biotechnologická produkce (obrázek 2-14) má několik výhod ve srovnání s chemickými metodami a může být prováděna s vodným roztokem glycerolu, a to buď při pokojové teplotě nebo při 37 °C za atmosférického tlaku. Jedná se o enzymaticky katalyzovanou reakci s výtěžky 85 – 87 mol% 3-HPA na mol glycerolu, což jsou vyšší výnosy než ty získané chemickou syntézou. Jsou zaznamenány prozatím tyto rody bakterií vhodných pro tuto syntézu: ***Klebsiella (Aerobacter), Citrobacter, Enterobacte, a Clostridium Lactobacillus***. **[*1*]**

3-HPA má značný průmyslový význam, protože jde poměrně snadno převést na řadu ve komoditních chemikálií jako jsou akrolein, 3-hydroxypropionát, kyselina akrylová, kyselina malonová a akrylamid. Samotný 3-HPA vykazuje antimikrobiální aktivitu na široké spektrum patogenů a organismů, které způsobují degradaci potravin, a nachází uplatnění také jako

konzervační prostředek a jako léčebný prostředek ve farmaceutickém průmyslu. V současné době se 3-HPA vyrábí syntézou z petrochemických produktů. Biochemická produkce vycházející z glycerolu je intenzivně studována v Německu a odstartování této výroby se očekává v Danisco Deutschland v blízké budoucnosti. [*1*]



Obrázek 2-14 Schéma vzniku HPA a 1,3-propandiolu [*1*]

2.9. Butylace glycerolu a vznik *terc*-butyl etherů

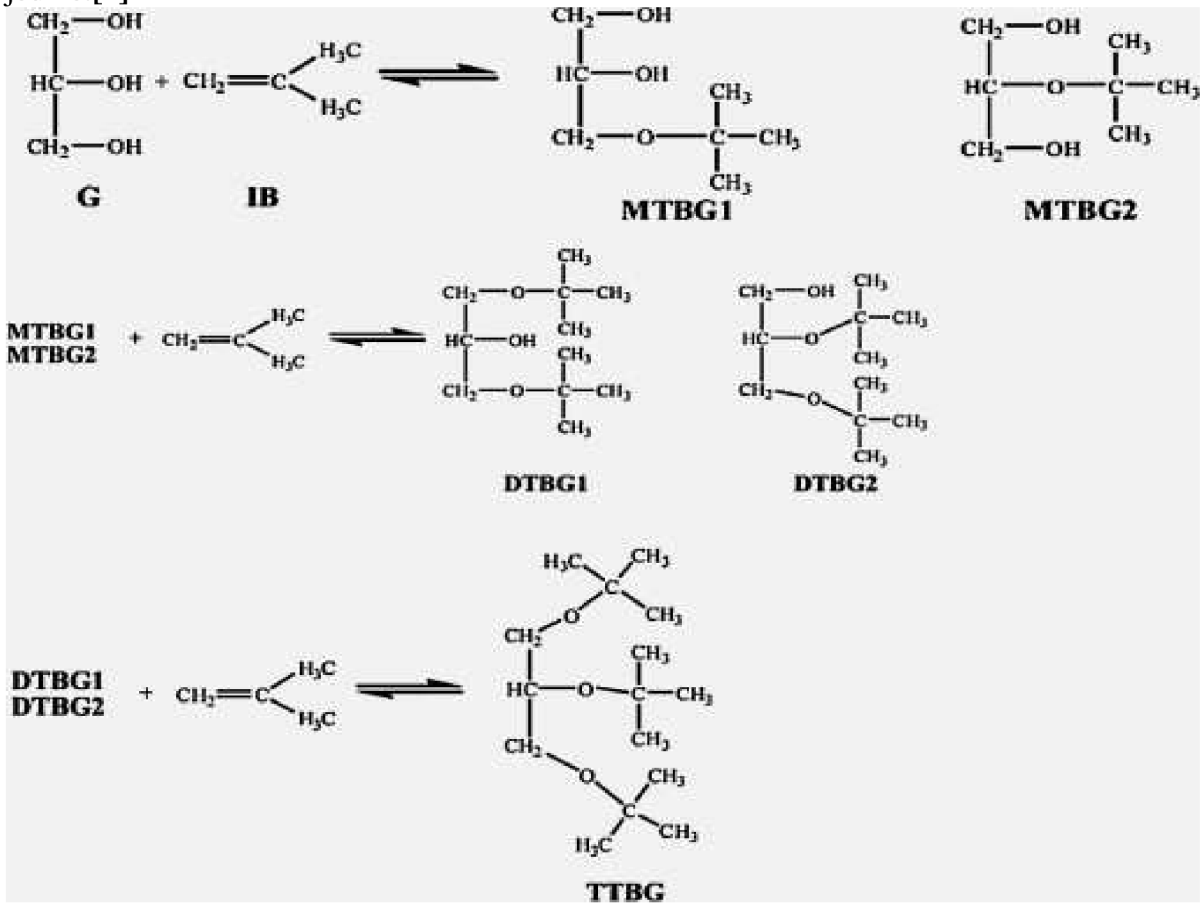
Glycerol nemůže být přidáván přímo do paliva, protože jeho vysoká polarita zajišťuje, že je prakticky nerozpustný v konvenčních palivech. Díky jeho hygroskopickým vlastnostem je navíc nevhodné ho použít jako příměs do paliva v nezměněné formě. Kromě toho glycerol polymeruje při vysokých teplotách a ucpává vstřikovací trysky spalovacích motorů a částečně se oxiduje na toxický akrolein. Na druhou stranu, kyslíkaté sloučeniny jako je methyl-*terc*-butyl ether (MTBE, nyní zakázány v mnoha amerických státech) jsou ceněnými přísadami do paliv vzhledem k jejich antidetonačním vlastnostem a také díky tomu, že zvyšují oktanové číslo u benzínu. Zejména glycerol-*terc*-butyl ethery (GTBE) jsou vynikající přísadou při reformulování nafty a bionafty. Směs glycerol-1,3-di-, 1,2-di- a 1,2,3-tri-*terc*-butyl etherů, které jsou rozpustné v nepolárních palivech, mohou být přimíchány do standardní nafty obsahující 30- 40 % aromatických látek. To umožňuje výrazně snížit emise prachových částic, uhlovodíků, oxidu uhelnatého a aldehydů. GTBE způsobuje zvýšení oktanového čísla paliva, ale jelikož se jedná o rozvětvenou molekulu, způsobuje pokles cetanového čísla. [*1*]

Aditivované motorové nafty jsou důležité jak pro emise daného vozidla, tak také pro účinnost naftových motorů. Obecně platí, že přidání těchto etherů má pozitivní vliv na kvalitu

motorové nafty a pomáhá ke snížení kouřivosti a emisí pevných částic, oxidů uhlíku a karbonylových sloučenin. Kromě toho je použití nafty omezeno i teplotně – u nafty vyráběné z ropy je bod zákalu -16 °C a u bionafty se začínají pevné částice srážet již kolem 0 °C. Přidání etherů jako **GBTE** snižuje bod zákalu dieselových pohonných hmot. **[*1*], [*14*]**

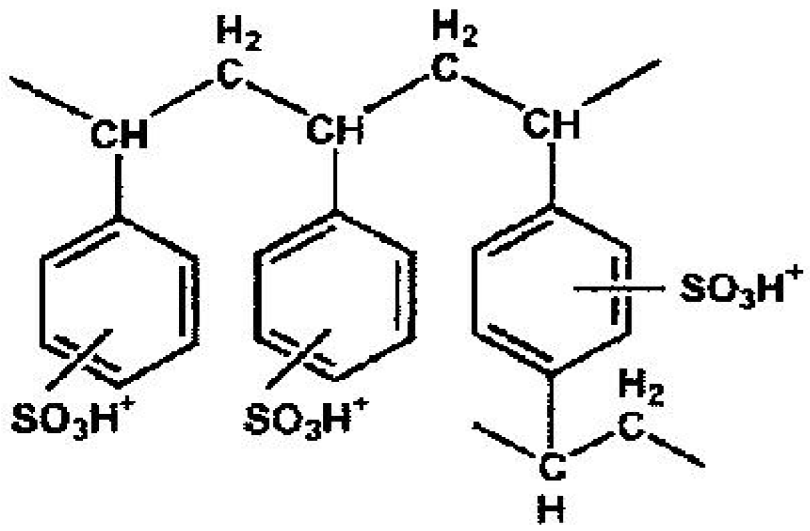
Podle směrnice EU bude muset 5,75 % z celkového množství spotřebovaného paliva v EU do roku 2010 pocházet z obnovitelných zdrojů. Jen v samotném Německu by bylo toto množství ekvivalentem pro 30 milionů tun bionafty, což by znamenalo 3 miliony tun vyrobeného odpadního glycerolu, nebo pro 10 milionů tun **GTBE**. Pokud by tohoto stavu bylo dosaženo, mohlo by být toto množství glycerolu snadno využito pro výrobu GTBE díky velkému množství isobutylenu, který se nadále používá jako výchozí materiál pro výrobu **MTBE**, které je sice zakázáno v Kalifornii, New Yorku a dalších 18 amerických státech, ale v EU je stále povoleno.**[*1*], [*4*]**

Glycerol alkyl ethery jsou snadno syntetizovatelné etherifikací alkenů (obrázky 2-15), zejména isobutylenu, v přítomnosti kyselého katalyzátoru při teplotách 50 až 150 °C a s molárním poměrem glycerolu: isobutylenu 1: 2 nebo vyšším. Můžeme zvýšit výtěžek reakce tím, že optimalizujeme reakční podmínky, zejména teplotu, molární poměr, typ a množství katalyzátoru. Zpočátku se reakční směs skládá ze dvou fází, z nichž jedna je na glycerol bohatá polární fáze (obsahující kyselý katalyzátor a mono-*terc*-butyl ether glycerolu), a druhá obsahuje glycerol - diethery a triethery. Jak reakce pokračuje produkty se hromadí v jedné nebo druhé fázi podle jejich rozpustnosti. Během reakce se mění rozpustnost se zvyšující se koncentrací produktů reakce. Při konverzi glycerolu asi kolem 60-70 % se obě fáze sloučí do jediné.**[*4*]**



***Obrázek 2-15 Schématické znázornění vzniku glycerol-tri-terc-butyl etherů* [*4*]**

Etherifikace glycerolu s isobutylenem v kapalné fázi bez rozpouštědla, katalyzována silně kyselými pryskyřicemi jako jsou **Amberlyst** nebo zeolity s velkými póry, nabízí úplnou konverzi glycerolu. Vysoko porézní pryskyřice jsou velmi aktivní díky jejich velikosti pórů, která zůstává konstantní vzhledem k vysoké úrovni zesíťovaní při nabývání na objemu v reakčním médiu. Kompletní přeměny glycerolu, se selektivitou na di-a triethery větší než 92%, je dosahováno na katalyzátoru Amberlyst typ 35 (obrázek 2-16) při 60 °C. Obecně platí, že vzniká pět etherů a optimální selektivity na ethery je dosaženo při 80°C s molárním poměrem isobuten: glycerol asi 3: 1. Mono-, di- a tri-*terc*-butyl ether vznikající při reakci byly charakterizovány pomocí MS, NMR, IR a Rammanovy molekulární spektroskopie. Nevýhodou při používání iontoměničových Amberlyst pryskyřic (živic) je, že se methanol, soli a voda přítomné v surovém glycerolu musí odstranit, aby se zabránilo otravě katalyzátoru. Aniony ze surového glycerolu se odstraní na vrstvě silně kyselého katexu a zbytkový methanol se odstripuje. [*4*]



Obrázek 2-16 katalyzátor Amberlyst 35 [*1*]

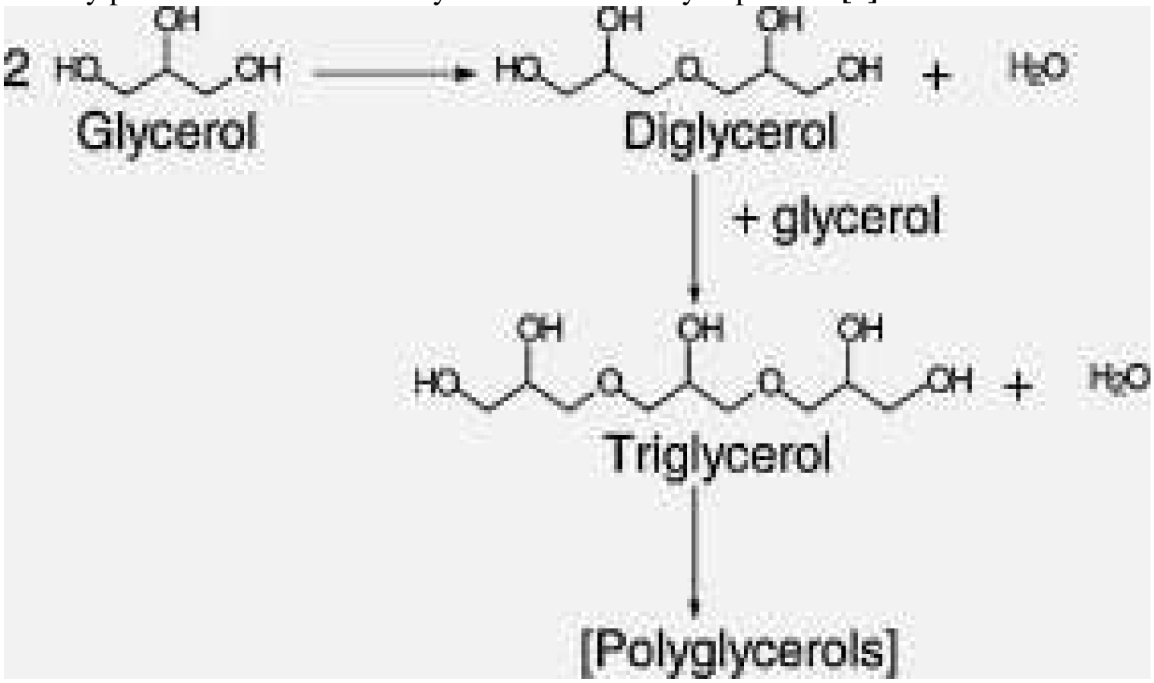
Průmyslové využití

GTBE jsou již uváděny na trh jako okysličující přísady do pohonných hmot. Například americká společnost CPS převádí glycerol pocházející z výroby bionafty a etanolu na ethery pomocí olefinů dodávaných petrochemickými výrobci. Společnost se domnívá, že kombinace nízkomolekulárních olefinů, glycerolu a parafinů z dekarboxylovaných mastných kyselin by měla rychleji pronikat na trh. Na rozdíl od toxického a ve vodě rozpustného MTBE, jsou **GTBE** nerozpustné ve vodě a jsou jen mírně toxické.

V Evropě například společnost Procede Twente vede projekt s názvem „GTBE project". **GTBE** bylo zaevidováno jako obchodní známka pro komerční produkt a společnost se spojila s další firmou, aby vytvořili GTBE Company NV za účelem komercializace této technologie. [*1*]

2.10. Polymerizace na polyglycerol

Polyglycerol je velmi rozvětvený polyol . Jde o čirou, viskózní kapalinu dobře rozpustnou ve vodě a polárních organických rozpouštědlech jako je methanol, a je v podstatě netěkavý při pokojové teplotě. Jeho viskozita stoupá s molekulovou hmotností. Jeho dobrá použitelnost, v kombinaci s dobře prostudovanou reaktivitou hydroxylových funkčních skupin, tvoří základ pro různé deriváty. Na trhu je komerčně dostupné velké množství polyglycerolů pro aplikace sahající od kosmetiky až k řízenému uvolňování léčiv. Biokompatibilita je atraktivní rys alifatických polyetherových struktur obsahujících hydroxylové funkční skupiny na koncích řetězců. Mezi ně patří polyglyceroly nebo lineární polyethylenglykoly (PEG), které jsou schváleny pro širokou škálu lékařských a biomedicínských použití. [*4*]



Obrázek 2-17 Rovnice vzniku polyglycerolu [*4*]

2.11. Přeměna glycerolu na kyselinu mléčnou pomocí alkalické hydrotermické reakce

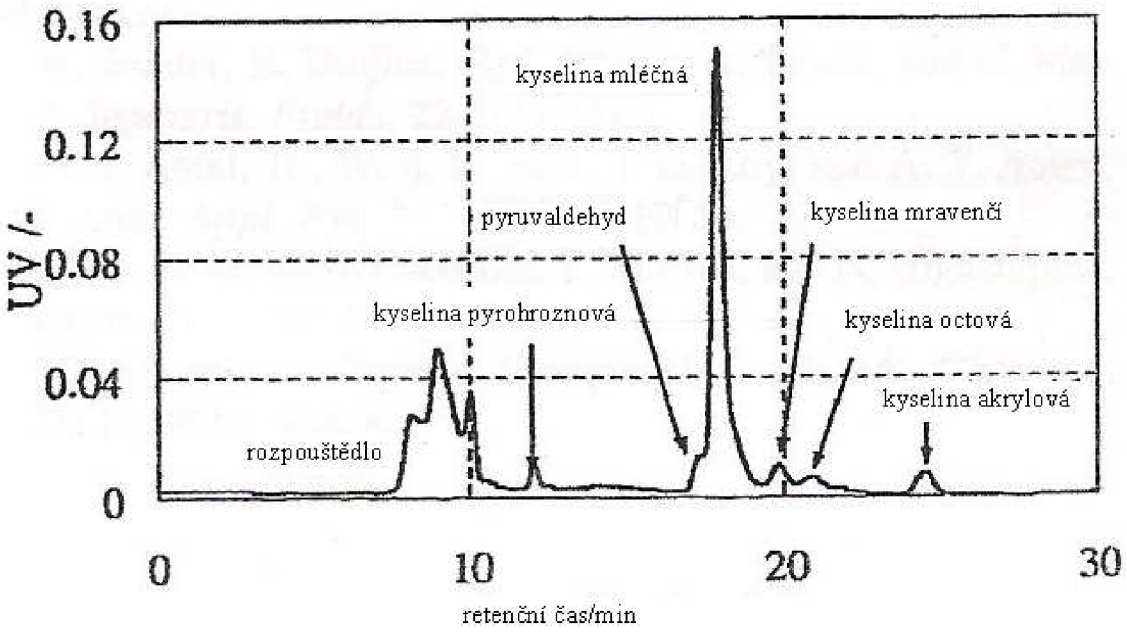
Jelikož glycerol z výroby bionafty obsahuje velké množství alkálií, je možné uvažovat o jeho alkalické hydrotermické konverzi na kyselinu mléčnou.

Pokusy hydrotermického rozkladu glycerolu pomocí alkálií ukazují, že glycerol může být přeměněn na kyselinu mléčnou s vysokým výtěžkem, až 90 % podle kvality použitého glycerolu. Nejprve je potřeba při konverzi glycerolu na kyselinu mléčnou rozložit glycerol na pyruvaldehyd pomocí eliminace vodíkem, kdy se H^- iont přesune na sousední vodík. Pyruvaldehyd je následně přeměněn na kyselinu mléčnou benzylovým přesmykem.

Reaktor použitý v této studii byl Swangelok SUS 316 se dvěma uzávěry. Uzávěry jsou vybaveny tenkými tryskami a tlakovými ventily pro odebírání plynných vzorků. Vnější průměr reaktoru byl 12,7 mm, tloušťka stěny byla 1 mm, délka 111 mm a kapacita 10 ml.

Reakční teplota byla udržována lázní roztavené soli. Nejdříve bylo požadované množství glycerolu a hydroxidu sodného přidáno do reaktoru a uzavřeno. Koncentrace glycerolu a NaOH byli 0,33 M, respektive 0,25-1,25 M. Roztok vnášený do reaktoru měl objem 5 ml. Potom byl reaktor umístěn do solné lázně, která byla předehřáta na požadovanou teplotu. Všechny experimenty byly prováděny odplyněnou vodou a v reaktoru čištěném dusíkem. Po reakci byl reaktor rychle ochlazen ve studené vodě. Po zchlazení byli odebrány kapalné a plynné vzorky pro analýzu. Výtěžek produktu je definován jako molární frakce produktu ku počátečnímu množství glycerolu. **[*3*]**

Obrázek 2-18 ukazuje výsledky pro kapalné vzorky po reakci glycerinu při teplotě 300 °C, reakční čas 60 minut a s 0,25 M NaOH. Hlavním produktem je kyselina mléčná. V malých množstvích byly jako příměsi detekovány pyruvaldehyd, kyselina octová a kyselina mravenčí. Tato kyselina mléčná byla získána ve formě biodegradabilního polymeru kyseliny mléčné.



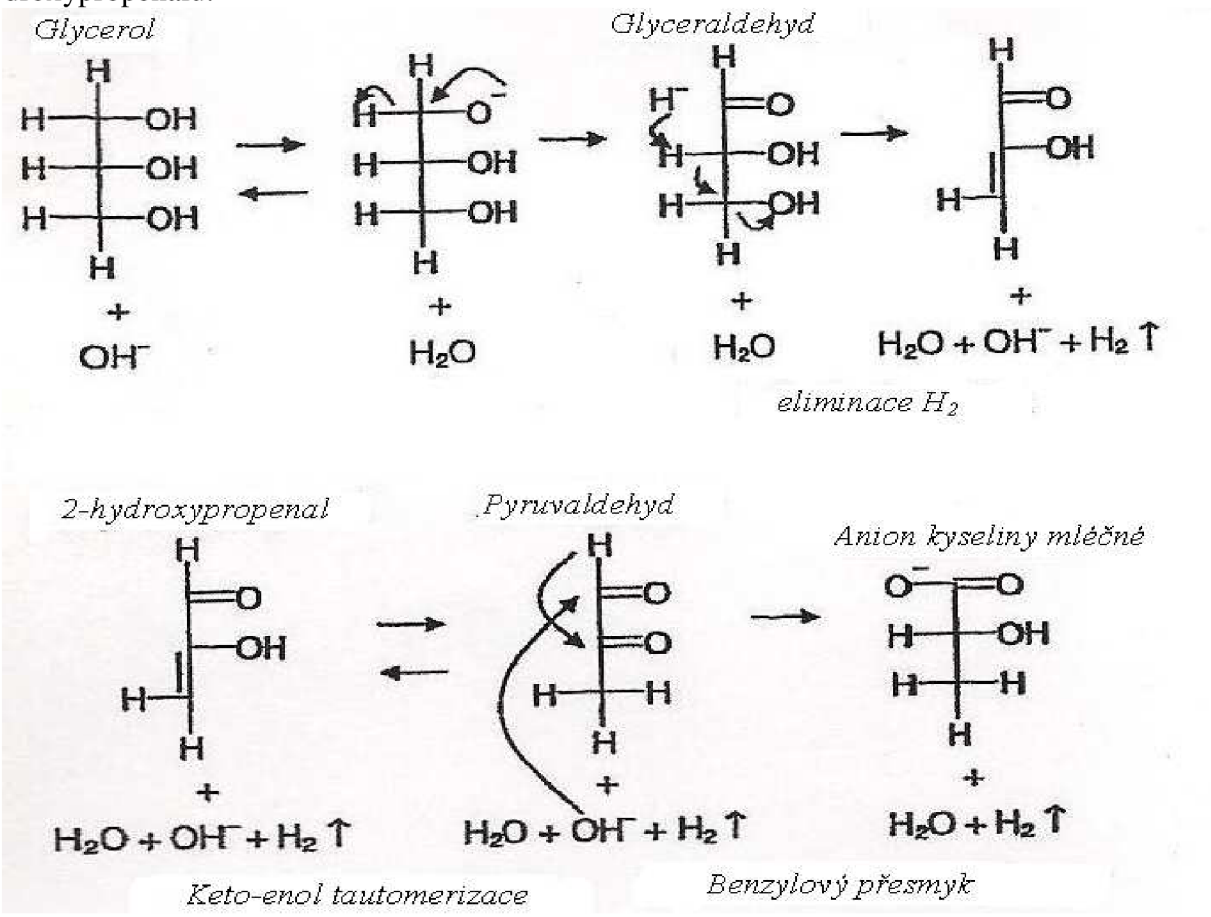
Obrázek 2-18 HPLC chromatogram roztoku po 60 minutách reakce při 300 °C a koncentraci NaOH 0,25 M **[*3*]**

Největších výtěžků kyseliny mléčné (téměř 90 mol%) bylo dosaženo po 90 minutách reakce při 300 °C a koncentraci NaOH 1,25 M. **[*3*]**

Jak je patrné z obrázku 2-18, bylo detekováno malé množství pyruvaldehydu. Je všeobecně známo z chemie cukrů, že pyruvaldehyd snadno podléhá benzylovému přesmyku za vzniku kyseliny mléčné v alkalickém prostředí a předchozí studie také ukazují, že pyruvaldehyd může zreagovat na kyselinu mléčnou reakcí s vodou při 300 °C bez zásadité katalýzy mechanismem podobným benzylovému přesmyku. Je tedy pravděpodobné, že pyruvaldehyd je meziproduktem při konverzi glycerolu na kyselinu mléčnou. **[*3*]**

Dále byl zkoumán mechanismus přeměny glycerolu na pyruvaldehyd. Reakční schéma, které by mohlo nejlépe vysvětlit tento mechanismus je na obrázku 2-19. Glycerol zřejmě nejdřív tvoří glycerol alkoholát, protože disociační konstanta glycerolu je 14,4 a je velmi blízká disociační konstantě vody. Následně glycerol alkoholát ztrácí H^- a získáváme glyceraldehyd, který je následně eliminací (mechanismus eliminace E2), kdy dochází k odtržení alfa-vodíku pomocí H^- následované odtržením OH^- skupiny. Odtržení alfa vodíku

pomocí H^- je velmi rychlé díky vysoké aciditě alfa vodíku. Výsledkem je, že glyceraldehyd odštěpí H_2 a vodu za vzniku 2-hydroxypropenalu, který má konjugovanou dvojnou vazbu a je termodynamicky stálý, což je důvodem proč je reakční rovnováha posunuta směrem k 2-hydroxypropenalu.



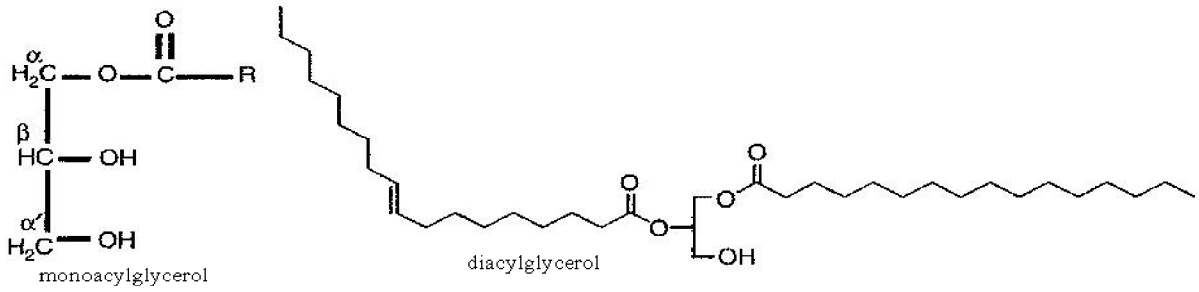
***Obrázek 2-19 Reakční mechanismus vzniku kyseliny mléčné z glycerolu* [3]**

Na základě mechanismu na obrázku 2-19 se H_2 se odštěpuje při reakci glycerolu s vodou za zvýšené teploty a za zásadité katalýzy. Jeden mol glycerolu dává vznik jednomu molu H_2 a jednomu molu kyseliny mléčné podle následující rovnice **[3]**:

$$C_3H_8O_3 + NaOH \longrightarrow C_3H_5O_3{\cdot}Na + H_2\uparrow + H_2O$$

2.12. Esterifikace glycerolu

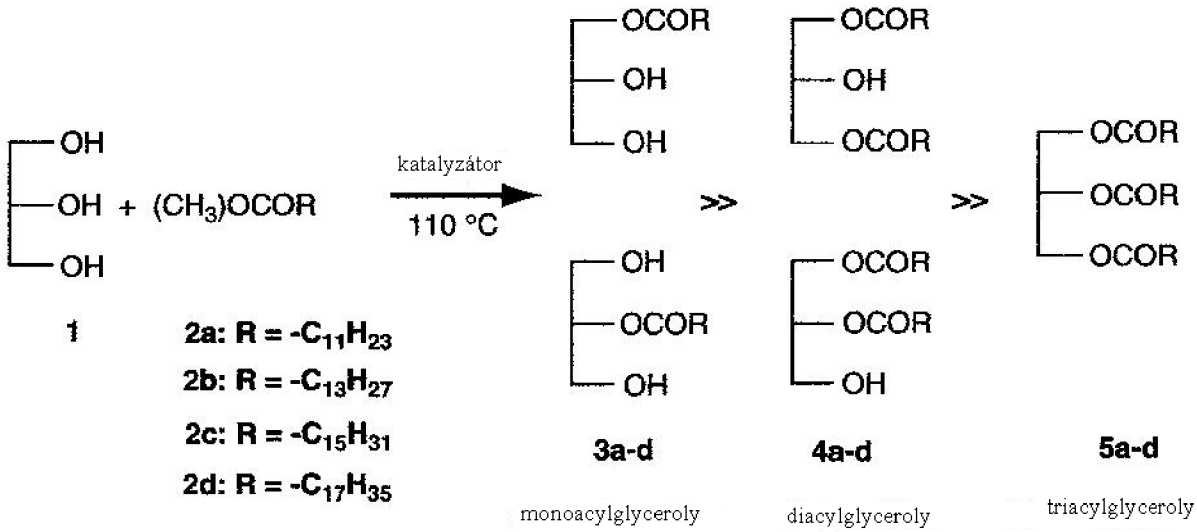
Esterifikací karboxylových kyselin glycerolem vznikají monoacylglyceroly (MAG) a diacylglyceroly (DAG). MAG jsou užitečné jako neiontové povrchově aktivní látky a emulgátory. MAG a DAG (obrázek 2-20) jsou široce používané jako přídavné látky do mlékárenských a pekařských výrobků a do margarínů a omáček. V kosmetickém průmyslu slouží jako prostředky pro udržení konzistence krémů a pleťových vod. Navíc díky vynikajícím mazacím a plastifikačním vlastnostem, jsou MAG používány v olejích pro textilní průmysl. **[1]**



Obrázek 2-20 Molekuly monoacylglycerolu a diacylglycerolu [*1*]

V současné době jsou vyráběny průmyslově, a to buď kontinuální glycerolýzou tuků a olejů při vysokých teplotách (od 220 do 250 °C) na alkalických katalyzátorech v atmosféře dusíku, nebo přímou esterifikací glycerolu s mastnými kyselinami. Tyto katalytické procesy vyžadují silně zásadité katalyzátory jako KOH, NaOH nebo $Ca(OH)_2$. Bohužel jdou těmito procesy vyrobit jen monoglyceridy znečištěné vedlejšími produkty jako jsou di- a triglyceridy a mýdla. Z tohoto důvodu MAG určené pro použití v potravinách musí projít destilací. [*1*], [*13*]

Alternativní postup využívá guanidin jako katalyzátor, aby probíhala jednokroková syntéza glycerol-esterů s vysokým výtěžkem a vysokou selektivitou na MAG. Molární poměr glycerol: methylesterům této reakce je 1:1. Na obrázku 2-21, počínaje 2a, bylo po 50 h reakce dosaženo více než 98% výtěžku s velmi vysokou selektivitou (78 %) na 3a. [*1*]

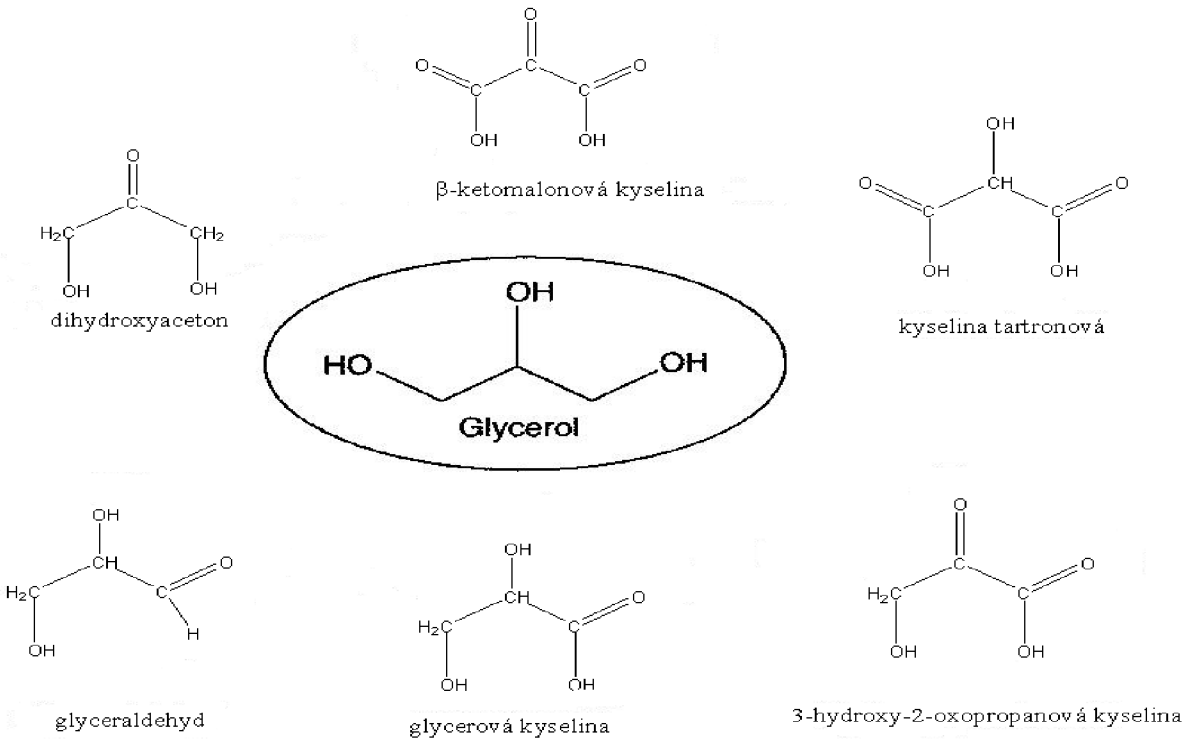


Obrázek 2-21 Schéma vzniku mono-, di- a triacylglycerolů [*1*]

2.13. Selektivní oxidace glycerolu

Příkladem nedávného pokroku v této oblasti jsou nově vyvinuté zlaté katalyzátory, které jsou používány při vysoce selektivním procesu výroby glycerové kyseliny. Tato zajímavá bifunkční molekula je základem potravinových doplňků nebo léčivých přípravků, které jsou nyní uváděny na trh pro zlepšení metabolismu ethanolu.

Kromě běžných platinových a palladiových katalyzátorů jsou i nově navržené bi- a polymetalické systémy, které jsou dobrými katalyzátory pro intenzivní oxidaci glycerolu na tartronovou a mesovinnou kyselinu (Obrázek 2-22). **[*13*]**



Obrázek 2-22 Produkty selektivní oxidace glycerolu [1]

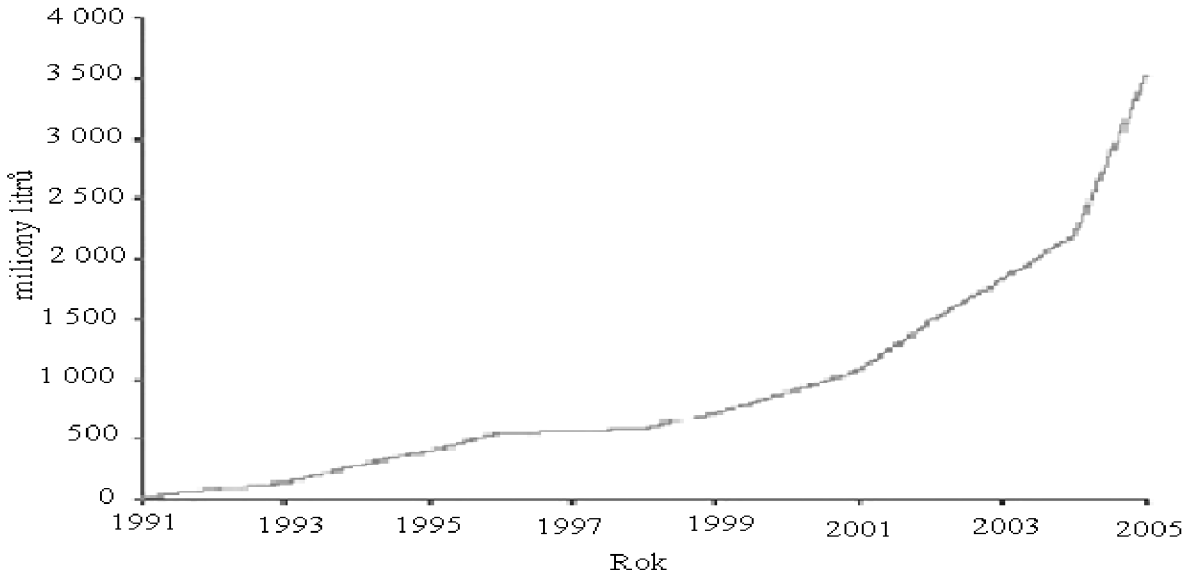
2.14. Glycerol jako hydroizolační přísada a přísada proti praskání

Čistý glycerol zlepšuje pevnost v tlaku, ale průmyslovému využití této vlastnosti bránila dříve vysoká cena čistého materiálu. Glycerol byl také používán ve spojení s polymerními materiály pro prevenci povrchového praskání betonu. Lakování vodným roztokem alkoholu a glycerolu nebo polyglycerolu, nebo směsí obou, je aplikováno na čerstvý a nevytvrzený betonový povrch obsahující polymerní materiál tvořící tenký film na povrchu, jako je kopolymer butadienu a styrenu. **[*1*]**

Malé množství glycerolu může být použito také v přísadách pro zlepšení izolace betonu. Typické aditivum má řadu komponentů jako například oxid hlinitý (10 %), báze (4 %), mastné kyseliny (3,5 %) a glycerol (0,5 %). Suspenze tohoto složení s vodou může být přidána do čerstvého cementu na opravy starých betonových konstrukcí. **[*1*]**

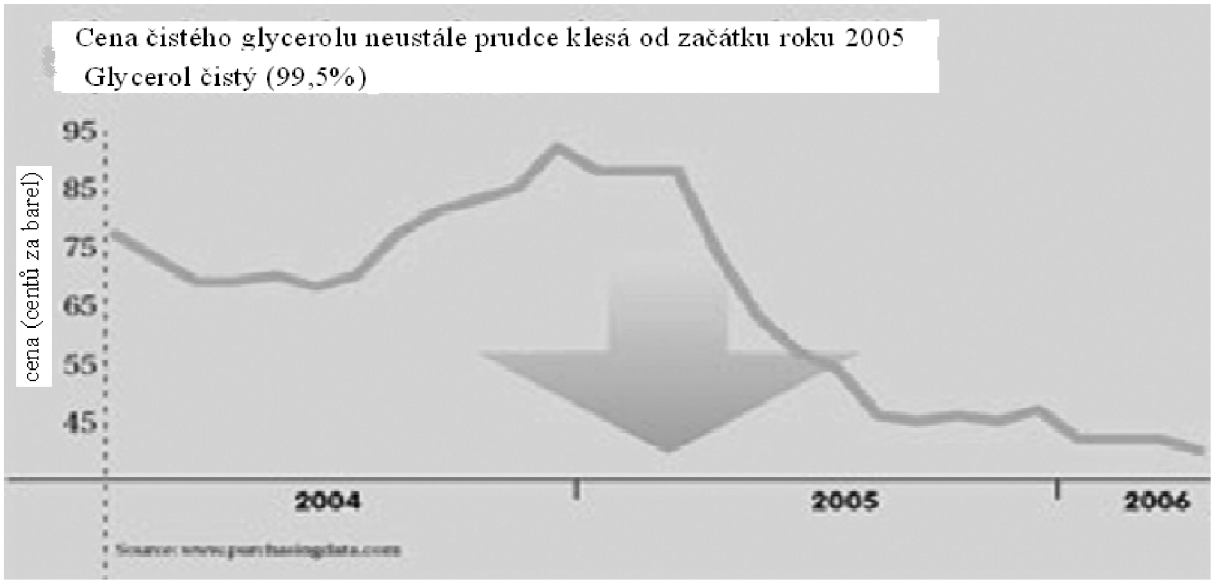
3. Závěr

Jak je vidět, glycerol je chemickou surovinou budoucnosti a ve světě jsou zkoumány nové a nové možnosti využití glycerolu z výroby bionafty. Navíc jde o surovinu, v této době, velmi levnou, které je velký nadbytek a pořádně se neví co s ní. Zde je uvedeno, jak stoupala produkce glycerolu v posledních letech. Je vidět velmi prudký nárůst s nástupem výroby biodieselu v masovém měřítku.

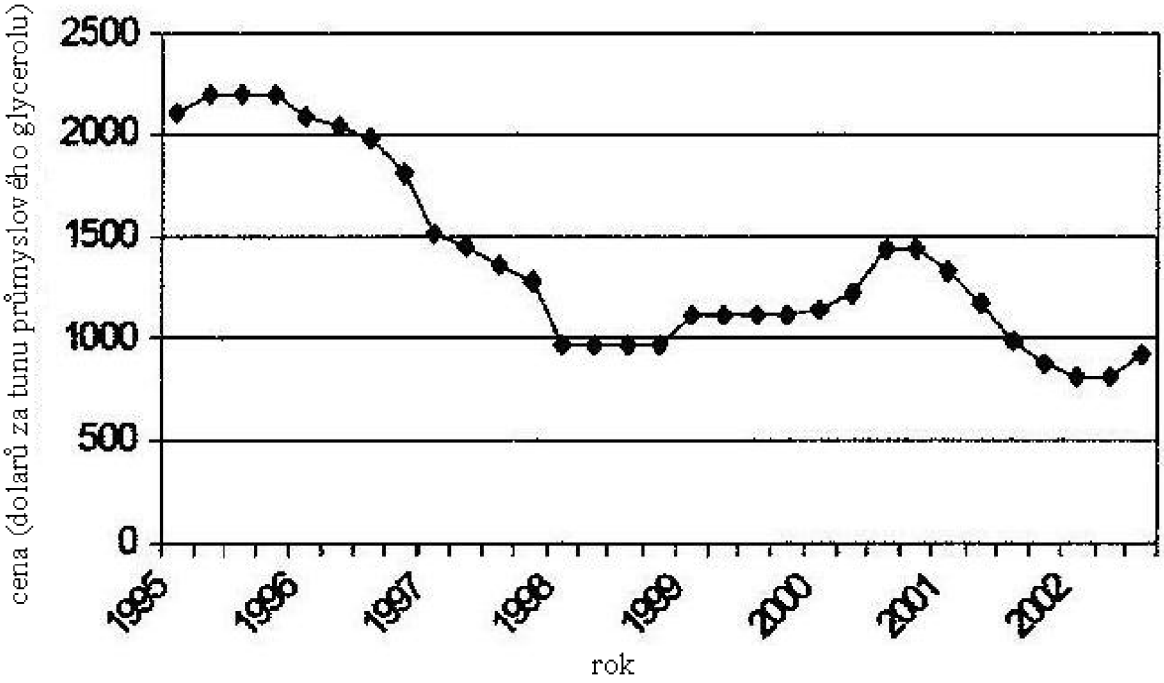


Graf 3-1 Produkce glycerolu od roku 1991 [1]

Dále je uveden graf cenového vývoje surového průmyslového glycerolu (graf 3-3) a rafinovaného glycerolu (graf 3-2) za poslední roky. Z těchto dat je patrné, že glycerol bude na trhu, nejen s pohonnými hmotami, chemickou komoditou číslo jedno díky jeho nízké ceně, široké využitelnosti a lehké dostupnosti.



Graf 3-2 Vývoj ceny destilovaného glycerolu od roku 2004 [7]



Graf 3-3 Vývoj ceny průmyslového (surového) glycerolu od roku 1995 [1]

Seznam použitých zdrojů:

1. PAGLIARO, M., ROSSI, M.: *Future of glycerol*. 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010. 162 s. Dostupné z WWW: <www.google.cz/books>. ISBN 978-1-84973-046-4.

2. SOUČEK, J.: *Výroba a užití kapalných biopaliv*, VŠCHT, Praha 2006. [citováno 25.4.2011], 20 s. Dostupné z WWW: <www.scienceshop.cz>.

3. KISHIDA, H.; et al.: Conversion of glycerin into lactic acid by alkaline hydrothermal reaction. *Chemistry Letters*, **34** (11) 1560-1561 (2005)

4. RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R.: *Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol into fuel additives: A critical review.* Renewable and sustainable energy reviews vol.14. 2010, 3, s. 987-1000. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>.

5. KOLENA, J.; ŠIMÁČEK P.: Glycerin – odpad z výroby FAME, nebo cenný meziprodukt?. In *Odpadové fórum 2009, Milovy, 20. – 22. 4. 2009* [online]. 2009 [citováno 25.4.2011]. Dostupné na www: http://www.petroleum.cz/upload/ aprochem2009_190.pdf

6. Firemní stránka Dekeloil, *Biodiesel-global market* [online], 2008, poslední revize 15.4.2010 [cit. 25.4.2011]. Dostupné z www: <http://www.dekeloil.com/ nrg_biodiesel_global%20market.html>

7. Miller-Klein Associates; *Impact of biodiesel production on the glycerol market* [online], říjen 2006, 5 stran, dostupné z www: <http://ebookbrowse.com/impact-of-biodiesel-production-on-the-glycerol-market-pdf-d30661619>

8. KLEPACOVA, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M.; *tert*-butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Applied catalysis A,* **294** (2) 141-147 (2005)

9. Europian biodiesel board http://www.ebb-eu.org/stats.php

10. JOHNSTON, M.; HOLLOWAY, T.: Global comparison of national biodiesel production potencial, *Environmental Science Technology*. 2007, vol. 41, no.23, pp 7967-7973. Dostupné na www: <http://www.sage.wisc.edu/pubs/articles/F-L/Johnston/Johnston_Holloway_EST2007.pdf >

11. Oficiální stránky společnosti Preol a.s. dostupné na www: <http://www.preol.cz/>

12. KIZLINK, J.: *Technologie chemických látek a jejich použití*, VUTIUM, Brno 2010

13. GUERRERO-PERÉZ, M. O.; ROSA, J. M.; BEDIA, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T.: Recent Inventions in glycerol transformations and processing. *Recent patents in chemical Engineering,* **2** (1) 11-21 (2009)

14. HROMÁDKO, J.; HONIG, V.; HROMÁDKO, J.; MILER, R.; KRUPIČKA, J.: Analýza škodlivých emisí vznětového motoru při provozu na rostlinný olej, *CHEMagazín,* **20** (1) 18-20 (2010).

15. CORMA, A.; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P.: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. *Journal of Catalysis,* **257** (1) 163-171 (2008)

16. BP Australia Company, *Understanding CFPP*. 2002, dostupné z www: <http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/australia/corporate_australia/STAGING/local_assets/downloads_pdfs/f/Fuels_winter_Understanding_CFPP.pdf>

17. CLEVELAND, C.; COSTANZA, R.: *Energy return on investment (EROI).* [online] Washington, D.C.: Environmental Information Coalition, National Council for Science and the Environment, Leden 2011; [citováno 25.4.2011]. Dostupné z : <http://www.eoearth.org/article/Energy_return_on_investment_(EROI)>

18. Oficiální výukové stránky FCH VUT Brno, <https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=130804>

Seznam použitých zkratek

MEŘO - methyl estery řepkového oleje
FAME - fatty acids methylesters
CFPP - cold filter plugging point – nejnižší teplota, kdy biodiesel ještě pořád teče přes určitý filtr **[*16*]**
DEG - diethylenglykol
APR - Aqueous-phase reforming
WGS - water-gass shift
EROI - energy return on investment **[*17*]**
FT - Fischer-Trospchova syntéza
PSA - Pressure swing adsorption **[*18*]**
PDO - 1,3-propandiol
3-HPA - 3-hydroxypropionaldehyd
GTBE - glycerol-*terc*-butyl ethery
MTBE - methyl-*terc*-butyl ethery
MS - hmotnostní spektrometrie
NMR - nukleární magnetická rezonance
IR - infračervená spektroskopie
HPLC - kapalinová chromatografie
DAG - diacylglyceroly
MAG - monoacylglyceroly
H_0 - Hammetova funkce acidity
PEG - polyethylenglykoly