

**BIOMASA – ŹRÓDŁO CENNYCH ZWIĄZKÓW  
ORGANICZNYCH**

**BIOMASS A SOURCE OF VALUABLE ORGANIC  
COMPOUNDS**

**Monika Retajczyk, Agnieszka Wróblewska**

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej,  
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
e-mail: monika.retajczyk@zut.edu.pl, agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Uwodornienie monosacharydów

1.1 Glukoza

1.2. Fruktioza

2. Terpeny

3. Gliceryna

3.1. Polimeryzacja glicerolu

3.2. Konwersja glicerolu do glikolu propylenowego

4. Tłuszcze

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---

**Mgr Monika Retajczyk** ukończyła Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu. Studia. Ukończyła studia pierwszego stopnia o specjalności chemia i analiza żywności i studia drugiego stopnia o specjalności synteza organiczna. W czasie pracy magisterskiej zajmowała się syntezą ligandów do katalizatorów metatezy olefin. Obecnie jest doktorantką na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, gdzie zajmuje się pozyskiwaniem związków naturalnych i ich izomeryzacją na katalizatorze Ti-SBA-16.

**Dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska**, prof. ZUT ukończyła Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej na Politechnice Szczecińskiej. Obecnie pracuje na stanowisku profesora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej i jest kierownikiem Zakładu Syntezy Organicznej i Technologii Leków. Stopień doktora habilitowanego uzyskała w 2009 roku. Zajmuje się procesami utleniania i izomeryzacji związków pochodzenia naturalnego, min. limonenu, alfa-pinenu i eugenolu na katalizatorach tytanowo-silikatowych (TS-1, TS-2, Ti-BETA, Ti-MWW, Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-SBA-15 i Ti-SBA-16) oraz na katalizatorach otrzymanych przez karbonizację odpadowych materiałów pochodzenia roślinnego. Ponadto prowadzi badania nad zastosowaniem związków pochodzenia naturalnego do otrzymywania kremów i lakierów o działaniu leczniczym.

### ABSTRACT

So far, much attention was paid to processes which allow to obtain biofuels from biomass and less important was receiving from biomass valuable chemical compounds. Biomass is a source of a variety of compounds, such as: hydrocarbons, triglycerides, glycerol, hydroksymetylofurfural, cellulose, hemicellulose and pentoses, lignin and lignocellulose. Taking into account the application of the mentioned above compounds, a large number of articles describing catalytic conversion of biomass to valuable chemical compounds has been written during last 10 years. The articles presented specific types of reactions for compounds contained in biomass, such as: hydrolysis, hydrogenation or isomerization, which allow to obtain valuable products. The reactions are catalyzed among others by: metals deposited on the activated carbon, metal oxides, alloys and zeolites.

Researchers still improve processes, adapting them to the structure of highly functionalized particles contained in biomass and process needs. At the same time, scientist focused on cost reduction.

Renewable raw materials are converted to the intermediates in physical, chemical and physicochemical processes. Next, obtained intermediates are used for receiving valuable chemicals, such as: lubricants, solvents and products that were previously obtained from petroleum.

This work presents the conversion of biomass to compounds which have been already prepared by conventional synthetic methods. Besides chemical pure compounds, catalytic reactions with using metals, lead to obtain mixtures of compounds which can be used for the large volume production: additives for paper, paints, resins, foams, surfactants, lubricants and plasticizers.

In the chemical industry for many years it has been placed emphasis on processes that are environmentally friendly. Scientists have also focused on improving the activity of used catalysts and the selectivity of products.

**Keywords:** biomass, glucose, glycerol, monoterpenes, hydrogenation, catalysis

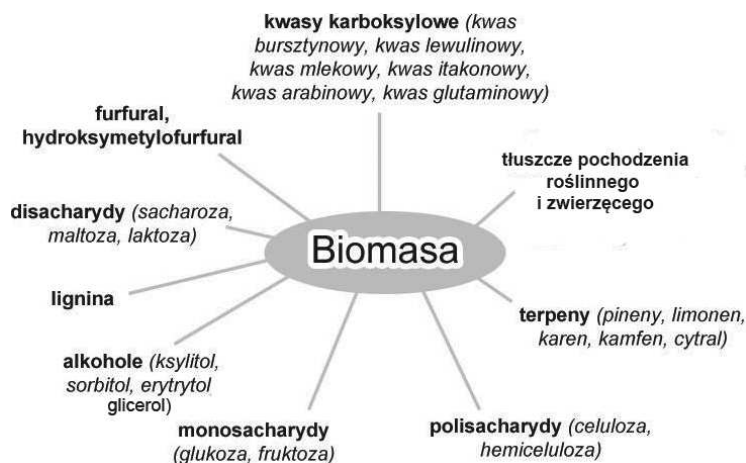
**Słowa kluczowe:** biomasa, glukoza, glicerol, uwodornienie, kataliza

---

## WPROWADZENIE

Dzięki dużej różnorodności surowców zawartych w biomacie - węglowodory, trójglicerydy, glicerol, 5-hydroksymetylofurfural, celuloza, hemiceluloza i pentozy, lignina i lignoceluloza, w ciągu ostatnich 10 lat powstała ogromna liczba publikacji dotyczących katalitycznej konwersji biomasy do użytecznych związków chemicznych. Przedstawione w tym artykule badania skupiają się na specyficznych typach reakcji związków zawartych w biomacie, takich jak: hydroliza, uwodornienie, czy izomeryzacja, które prowadzą do otrzymania wartościowych produktów. Badacze nieustannie ulepszają procesy pozyskiwania cennych związków z biomasy, dostosowując je do struktury wysoko sfunkcjonalizowanych cząsteczek zawartych w biomacie, przy jednoczesnym obniżeniu kosztów [1].

Pod pojęciem surowców odnawialnych kryją się produkty naturalne, takie jak: tłuszcze roślinne i zwierzęce, lateks z drzewa kauczukowego oraz biomasa. Surowce odnawialne dotychczas służyły jako źródło energii, jednak coraz częściej pozyskuje się z nich różnorodne i bardzo cenne związki organiczne, które mogą być półproduktami dla wielu gałęzi przemysłu (Schemat 1). Co roku wytwarzanych jest 170 miliardów ton biomasy w wyniku procesu fotosyntezy. 75% biomasy stanowią węglowodory, 20% lignina, a jedynie około 5% związków zawartych w biomacie jest wykorzystywanych przez ludzi, jako dodatki do żywności lub do innych celów. Węglowodory zawarte w biomacie to heksozy, głównie glukoza oraz pentozy, których głównym składnikiem jest ksyloza. Cukry można przekształcić do użytecznych produktów na dwa sposoby, jednym z nich jest fermentacja, drugim natomiast są reakcje chemiczne [2, 3].



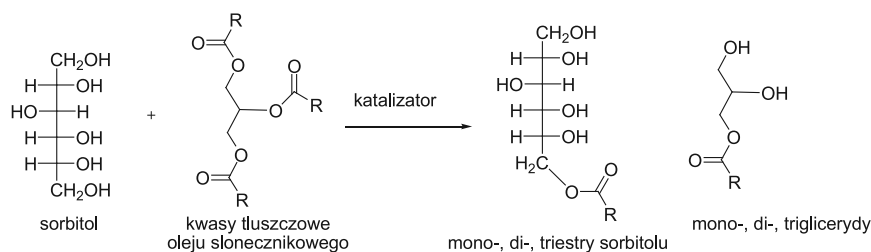
Schemat 1. Związki, których źródłem jest biomasa

Scheme 1. The compounds originating from the biomass

## 1. UWODORNIENIE MONOSACHARYDÓW

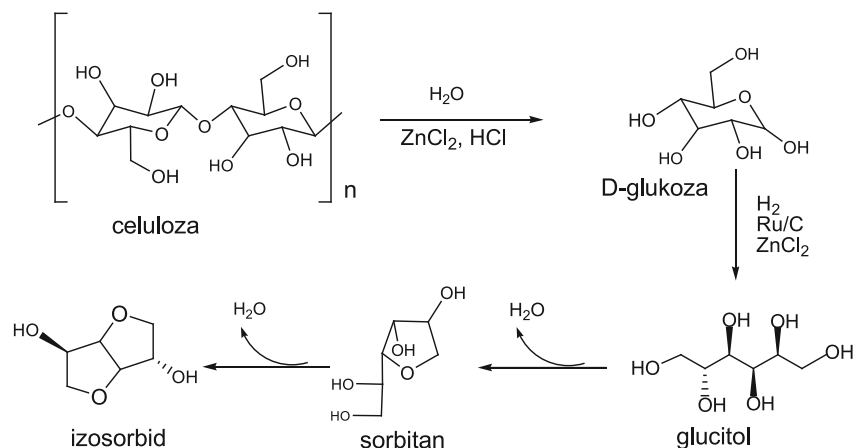
### 1.1. GLUKOZA

Ponad 800 000 ton sorbitolu rocznie otrzymuje się w procesie katalitycznego uwodornienia D-glukozy uzyskanej na drodze hydrolizy skrobi, która z kolei jest pozyskiwana z upraw zbóż, ziemniaków, manioku, a także kukurydzy. Sorbitol jest związkiem szeroko stosowanym w przemyśle, w szczególności w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, papierniczym, jako zmiękczący i nawilżający stabilizator. Związek ten stosuje się również do otrzymywania witaminy C. Ester sorbitolu pozyskiwany w reakcji transestryfikacji z olejem słonecznikowym tworzy przyjazny środowisku emulgator Hostacerin SFO (Schemat 2).



Schemat 2. Schemat reakcji otrzymywania emulgatora Hostacerin SFO  
 Scheme 2. The reaction scheme for preparing the emulsifier Hostacerin SFO

Poprzez podwójne odwodnienie sorbitolu można otrzymać sorbid, który ma duże znaczenie i ze względu na pozytywny wpływ na środowisko stosowany jest do syntezy farmaceutyków, środków higieny osobistej oraz polimerów. Ponadto pochodne 1,4-dianhydrosorbitolu mogą zastąpić groźne dla zdrowia ftalany oraz bisfenol A. Azotowe pochodne 1,4-dianhydrosorbitolu są stosowane w leczeniu choroby wieńcowej oraz jaskry. Związek ten może być otrzymywany z celulozy w trzech następujących po sobie etapach, bez wyodrębniania produktów pośrednich (Schemat 3). W pierwszym etapie zachodzi depolimeryzacja w obecności  $ZnCl_2$  w środowisku HCl. W kolejnym etapie prowadzona jest reakcja uwodornienia z zastosowaniem katalizatora Ru/C, ostatni natomiast to dehydratacja [4–8].



Schemat 3. Schemat otrzymywania izosorbidu z celulozy

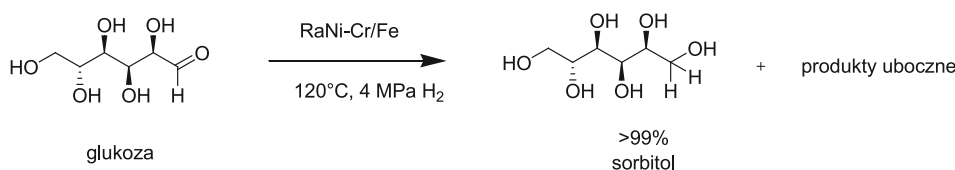
Scheme 3. Reaction scheme the preparation of isosorbide from cellulose

Dehydratację wodnego roztworu sorbitolu zawierającego 5% wag. tego związku przeprowadza się w  $245^\circ\text{C}$  i w atmosferze wodoru. Reakcję prowadzi się w reaktorze ze stali nierdzewnej, natomiast katalizatorem w tej reakcji jest  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Przy wartości parametru WHSV (wyrażającym przepływ masy reagentów w czasie na masę katalizatora)  $11,64\text{ h}^{-1}$ , w wyniku tej reakcji jako jedyny produkt otrzymuje się dwuanhydrat sorbitolu (konwersji surowca 19%) [9].

Reakcja odwodnienia sorbitolu zazwyczaj prowadzona jest w reaktorze zaopatrzone w mieszadło, w zakresie temperatur  $80\text{--}150^\circ\text{C}$ , pod ciśnieniem od 3 do 7 MPa i w obecności katalizatora na bazie niklu (Nikiel Raneya). Reakcja przebiega w środowisku lekko kwaśnym (pH od 4,5 do 7,0). Szybkość reakcji uwodornienia wzrasta wraz z podwyższaniem pH. Warunki wyższego pH sprzyjają zachodzeniu reakcji Cannizaro, w wyniku czego w reakcji uwodornienia glukozy uzyskuje się 50% sorbitolu oraz 50% kwasu glukonowego [10].

Działanie katalizatora jakim jest Nikiel Raneya może być ulepszone dzięki dodaniu metalicznego aktywatora, co daje poprawę jego aktywności oraz stabilności. Katalizatory te wykazywały selektywność powyżej 99%. Podejmowano również próby uwodornienia glukozy do sorbitolu na Niklu Raneya aktywowanym metalami, takimi jak: Mo, Cr oraz Fe (Schemat 4). Taki układ katalityczny uzyskuje się poprzez działanie sody na stop Ni-Al-M. Uzyskany w ten sposób katalizator wykazuje 7-krotnie wyższą aktywność w porównaniu z katalizatorem bez metalicznego aktywatora. Wyższa aktywność została przypisana polaryzacji wiązania  $\text{C}=\text{O}$  (z aldehydowej formy glukozy) poprzez naładowany dodatnio metal, pełniący funkcję aktywatora, działającego jako centrum kwasowe Lewisa. Ciekawą obserwacją było zachowanie katalizatorów promowanych żelazem, które bardzo szybko ulegają dezaktywacji przez ługowanie. Natomiast katalizatory promowane Mo i Cr wyróżniają się powolnym starzeniem, co wynika z zatrucia centrów przez zaadsorbowanie związków

organicznych. Dezaktywacja katalizatora Nikiel Raneya jest wywoływana obecnością kwasu glukonowego powstającego w reakcji Cannizaro, który powoduje zatrucie centrów aktywnych. Po wielokrotnym wykorzystaniu katalizatora do procesów przemysłowych dochodzi do spiekania metalu, co wpływa na zmniejszenie aktywności powierzchniowej katalizatora, a tym samym ma wpływ na jego dezaktywację [11,12].



Schemat 4. Reakcja uwodornienia glukozy do sorbitolu katalizowanej Niklem Raneya modyfikowanym Cr/Fe  
Scheme 4. The reaction of hydrogenation of glucose to sorbitol catalyzed with Raney nickel modified with Cr/Fe

Nikiel próbowano zastąpić katalizatorem niklowym na odpowiednio dobranym nośniku. Uwodornienie roztworu zawierającego 40% wag. glukozy było prowadzone w 130°C pod ciśnieniem wodoru (8 MPa). Proces przebiegał w reaktorze fluidalnym w obecności katalizatora niklowego osadzonego na ziemi okrzemkowej, zawierającego 48,4% wag. niklu. Aktywność tego katalizatora była niska ( $5,9 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g Ni}^{-1}$ ) i wzrastała w czasie z powodu stopniowego ługowania niklu i nośnika w środowisku reakcji. Z użyciem takiego katalizatora można uzyskać sorbitol przy konwersji glukozy na poziomie 100%. Amorficzny katalizator Ni-B/SiO<sub>2</sub> został przygotowany przez redukcję wodnym roztworem KBH<sub>4</sub>. Najlepsze właściwości wykazał katalizator o wielkości ziaren nośnika w postaci SiO<sub>2</sub> pomiędzy 40 a 60 w skali mesh oraz katalizator uzyskiwany w procesie kalcynacji w temperaturze 200°C w czasie dwóch godzin. Katalizator ten wykazywał wyższą aktywność (TON :  $0,024 \text{ s}^{-1}$ ) niż Nikiel Raneya. Katalizator Ni/SiO<sub>2</sub> był otrzymywany różnymi metodami, jednak miał on tendencję do dezaktywowania się w wyniku ługowania, spiekania metalu oraz degradacji nośnika. Katalizatory Ni/SiO<sub>2</sub> były przygotowywane poprzez impregnację kompleksu niklu z etylenodiaminą. Po 5 godzinach w strumieniu, katalizator ten nie ulegał wymywaniu, jednak wykazywał nieco mniejszą aktywność niż dostępne komercyjne katalizatory oraz mniejszą selektywność w reakcji otrzymywania sorbitolu. Katalizatory niklowe osadzone na tlenkach ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> oraz mieszaninie ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, wykazywały wyższą aktywność i stabilność niż katalizator Ni/SiO<sub>2</sub> ze względu na brak ługowania nośnika [13–17].

Katalizatory niklowe były podatne na wymywanie i spiekanie oraz wykazywały niską aktywność, dlatego stopniowo zaczęła wzrastać liczba procesów wykorzystujących katalizatory rutenowe. Porównanie aktywności katalizatorów na bazie niklu i rutenu w tych samych reakcjach wykazało, że katalizatory rutenowe są 50 razy bardziej aktywne niż niklowe oraz charakteryzują się dłuższym czasem życia [12, 16, 18].

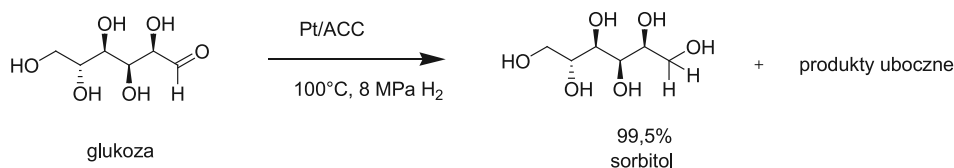
Alternatywą dla reakcji uwodornienia glukozy do sorbitolu z wykorzystaniem katalizatorów na bazie niklu, może być użycie katalizatora rutenowego osadzonego na węglu. Proces przebiega w autoklawie ze stali nierdzewnej, pod ciśnieniem wodoru równym 4 lub 6 MPa oraz w zakresie temperatur od 100 do 140°C. Warto zauważyć, że zastosowanie katalizatora rutenowego osadzonego na węglu pochodzenia torfowego umożliwia uzyskanie wyższej aktywności niż dla katalizatora osadzonego na węglu drzewnym [16].

Innym, stosowanym w tej przemianie katalizatorem jest katalizator rutenowy osadzony na tlenku niklu modyfikowany tlenkiem tytanu (Ru/NiO-TiO<sub>2</sub>). Zastosowanie takiego katalizatora pozwala na uzyskanie sorbitolu z większą selektywnością. Odpowiedni dobór warunków reakcji przy określonej zawartości rutenu i tlenku niklu pozwala na uzyskanie sorbitolu z selektywnością powyżej 96%, przy konwersji surowca bliskiej 97%. Powodem tak wysokiej selektywności może być mniejszy stopień wyługowania rutenu z nikłowego podłoża w porównaniu z układem katalitycznym, w którym ruten jest osadzony na tlenku tytanu [19].

Szybkości reakcji prowadzonych w reaktorze ze złożem ociekowym są niższe niż tych zachodzących w reaktorze zbiornikowym z mieszaniem i z ciągłym przepływem reagentów, ze względu na ograniczenie przenoszenia masy pomiędzy fazą stałą, ciekłą i gazową. Aktywność katalizatorów rutenowych jest proporcjonalna do powierzchni właściwej katalizatora i nie zależy od rozmiarów cząsteczek. Jednym z przebadanych katalizatorów rutenowych w reakcji uwodornienia glukozy był katalizator osadzony na mezoporowatym materiale typu MCM-40. Katalizator Ru/MCM-40 otrzymuje się poprzez nasycenie MCM-40 chlorkiem rutenu oraz redukcją z wykorzystaniem formaldehydu, która jest prostszym rozwiązaniem niż redukcja wodorem w wysokiej temperaturze i pod ciśnieniem, co niewątpliwie jest zaletą tej metody. Zastosowanie tak przygotowanego katalizatora pozwoliło na uzyskanie sorbitolu z wydajnością 83%, która zmniejszyła się do 63% w 4 cyklu stosowania katalizatora. Rutenowe nanocząstki osadzone na mezoporowatych mikrowłóknach węglowych wykazywały dużo wyższą stabilność i aktywność niż katalizatory rutenowe, osadzone na węglowych nanorurkach o wielowarstwowych ścianach. Aktywność katalityczna poprawiła się poprzez włączenie azotu w strukturę mikrowłókien, m.in. dzięki zwiększeniu adsorpcji wodoru [20–22].

ACC (ang. *Activated Carbon Clothes*) to materiał wykazujący szereg zalet w stosunku do zwykłej formy sproszkowanych węgli aktywnych (m.in. ma on większą powierzchnię właściwą). Materiał ten całkowicie składa się z węgla aktywnego. Jest to elastyczny materiał posiadający zdolność wydajnego przenoszenia masy z fazy ciekłej bez konieczności stosowania dekantacji i filtracji, a przy tym może być zastosowany do każdego typu reaktora, bez względu na geometrię. Katalizator Ru/ACC wykazuje wysoką aktywność w reakcji otrzymywania sorbitolu (2,40 mol h<sup>-1</sup> g Ru<sup>-1</sup>) oraz wysoką selektywność wynoszącą 99,5%, przy konwersji surowca sięgającej 99,7%. Dodatkowym atutem tego katalizatora jest jego łatwe odzyskiwanie. Jeszcze lepsze wyniki udało się osiągnąć z użyciem katalizatora platynowego (Pt/ACC), aż 99,5% selektywności przy 100% konwersji surowca (Schemat 5) [23].





Schemat 5. Reakcja uwodornienia glukozy do sorbitolu katalizowana Pt/ACC

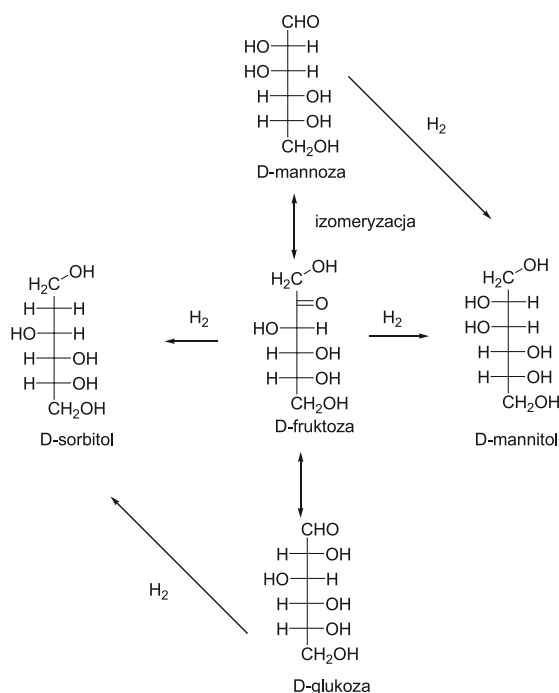
Scheme 5. Hydrogenation of glucose to sorbitol catalyzed by Pt /ACC

Wszystkie badania wskazują, że cząstki rutenu nie ulegają ługowaniu w środowisku reakcji bez względu na ich rozmiar. Jednak ługowaniu mogą ulec niektóre nośniki, np. tlenek glinu i krzemionka. Stabilnymi w środowisku reakcji okazały się  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$ . Po długim czasie przebywania w reaktorze ze złożem fluidalnym pod ciśnieniem,  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  uległ dezaktywacji z powodu przekształcenia struktury tlenku glinu, a także przez zatrucie powierzchni związkami siarki, kwasem glukonowym oraz atomami żelaza, które powstały w procesie wymywania ze ścian reaktora. Wymywanie pierwiastków metalicznych ze ścian reaktora i zatrucie powierzchni katalizatora jest też powodem zmniejszenia konwersji z 99,9% do 98% po 1080 godzinach reakcji w reaktorze. Z kolei katalizator  $\text{Ru/C}$  wzięty do reakcji w ilości 1,6% wag. po 596 godzinach reakcji w reaktorze ze złożem ociekowym pod ciśnieniem, wykazał mniejszą aktywność o 3,7%, przy czym selektywność utrzymała się na stałym poziomie, otrzymano 99,3% sorbitolu [1, 24–26].

Warto zwrócić uwagę na fakt, że nie wykryto ani ługowania, ani spiekania rutenu. Mniejsza selektywność sorbitolu wynika z jego izomeryzacji do mannitolu z powodu długiego kontaktu sorbitolu z katalizatorem. Katalizator zawierający dwa rodzaje metali (1,6% wag.  $\text{Ru}$  – 0,2% wag.  $\text{Pt/C}$ ) wykazuje większą stabilność w czasie w porównaniu z komercyjnie dostępnym katalizatorem  $\text{Ru/C}$  w ilości 1% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Katalizator  $\text{Ru/C}$  był również wykorzystywany w reakcji uwodornienia innych heksoz, takich jak: arabinoza lub galaktoza, a także do uwodornienia disacharydów (maltozy i laktozy) [1, 27, 28].

## 1.2. FRUKTOZA

Reakcja uwodornienia fruktozy może prowadzić do uzyskania dwóch związków, a mianowicie sorbitolu i mannitolu, ze względu na istnienie fruktozy w dwóch formach cyklicznych (w formie  $\alpha$  i  $\beta$ ). W trakcie reakcji dochodzi do izomeryzacji fruktozy do mannozy i glukozy, które w reakcji uwodornienia przekształcają się odpowiednio w mannitol i sorbitol według Schematu 6 [1].



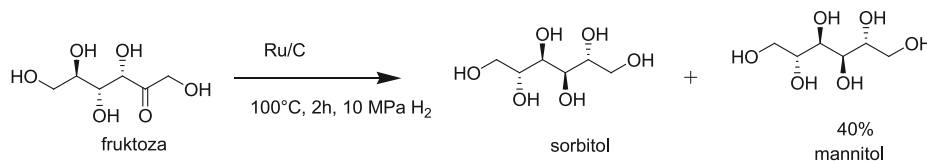
Schemat 6. Schemat uwodornienia fruktozy  
 Scheme 6. Diagram of hydrogenation of fructose

Wyzwaniem jest uzyskanie jak największej ilości mannitolu, który jest wartościowym produktem ze względu na swoje właściwości. Mannitol jest stosowany jako niskokaloryczny słodzik. Dużą selektywność tego związku można uzyskać poprzez zastosowanie odpowiedniego bimetalicznego układu katalitycznego. Selektywność mannitolu bliską 50% można uzyskać przy zastosowaniu katalizatorów na bazie platyny oraz Niklu Raneya [11, 29].

Selektywność na poziomie 67% udało się uzyskać katalizując reakcję przy pomocy  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ . Modyfikacja tego katalizatora poprzez dodatek oksoboranów do środowiska reakcji, pozwoliła osiągnąć selektywność w wysokości 85%. Niestety katalizatory na bazie miedzi nie wykazywały wysokiej aktywności, dlatego podjęto próby z użyciem katalizatorów platynowych modyfikowanych dodatkiem aktywnego metalu. Zastosowanie komercyjnie dostępnego  $\text{Pt}/\text{C}$  zmodyfikowanego dodatkiem 1% wag. cyny zwiększyło selektywność z 47% do 63%. Taką selektywność można osiągnąć w temperaturze  $72^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 0,1 MPa  $\text{H}_2$ . Podobny efekt daje zastosowanie katalizatora palladowego na węglu aktywnym [30, 31].

Inulina jest wielocukrem na bazie monomerów fruktozowych i jest szeroko stosowana w przemyśle spożywczym m.in. do modyfikacji tekstury związków niskotłuszczowych. Może być również przekształcana do mannitolu i sorbitolu w katalitycznej reakcji hydrolizy i uwodornienia. Przykładem takiej reakcji jest reakcja z wykorzystaniem katalizatora rutenowego na podłożu węglowym ( $\text{Ru}/\text{C}$ )

(Schemat 7). Nośnik węglowy w tym katalizatorze ulega utlenieniu, co prowadzi do utworzenia centrów kwasowych. Zastosowanie w tym celu nadsiarczanu amonu prowadzi do otrzymania produktu z selektywnością równą 40%, czyli zbliżoną do tej, w której reakcję uwodornienia fruktozy katalizuje się na Ru/C. Ciekawym spostrzeżeniem w tej pracy jest to, że długie łańcuchy inuliny ulegają hydrolizie dużo szybciej niż inulina składająca się z mniejszej ilości monomerów [17].

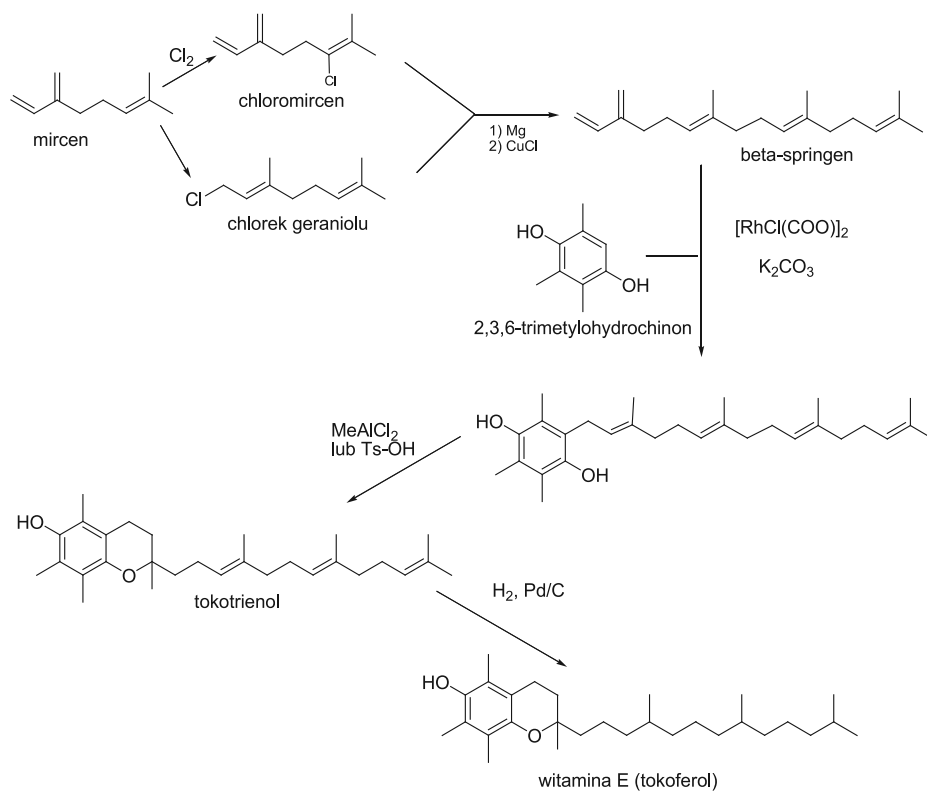


Schemat 7. Uwodornienie fruktozy do mannitolu katalizowane Ru/C  
 Scheme 7. The hydrogenation of fructose to mannitol catalyzed by Ru/C

Przeprowadzono również reakcję uwodornienia na przemysłowych katalizatorach CuO-ZnO, w których 61% stanowił tlenek miedzi, a 39% tlenek cynku. Taki katalizator w temperaturze 90–130°C i pod ciśnieniem 3,5–6,5 MPa, pozwala na uzyskanie mannitolu z selektywnością 60–68%. Na nieznaczne zwiększenie selektywności miał wpływ wzrost ciśnienia oraz zmniejszenie temperatury, jednak jednocześnie dochodziło do znacznej dezaktywacji katalizatora na skutek wypłukiwania miedzi i cynku. Po czterech cyklach zastosowania katalizatora w reakcji uwodornienia fruktozy dochodziło do zmniejszenia powierzchni właściwej katalizatora z 57,8% do 39,4% z powodu zatkania porów. Reakcja uwodornienia fruktozy była prowadzona na różnych typach Niklu Raneya oraz na katalizatorach miedziowych. Badania wykazały, że miedź pomimo mniejszej aktywności w porównaniu z niklem, umożliwia uzyskanie większej ilości mannitolu niż sorbitolu – w proporcji 2 do 1. Innym katalizatorem stosowanym w tej przemianie jest amorficzny stop CoNiB stabilizowany poliwinylpirolidonem. Katalizator ten okazał się bardziej aktywny niż NiB, CoB oraz Nikiel Raneya, jednak jego zastosowanie powodowało otrzymywanie mannitolu z niską selektywnością, najprawdopodobniej z powodu szybkiego ustalania się stanu równowagi pomiędzy formami  $\alpha$  i  $\beta$  fruktozy [1, 31].

## 2. TERPENY

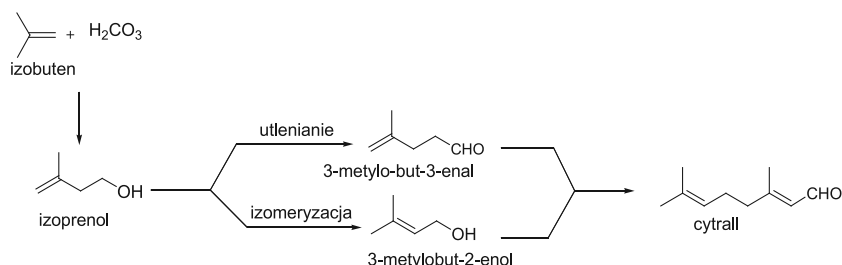
Monoterpeny, nazywane często w sposób uproszczony terpenami są związkami pochodzenia roślinnego. Związki te są dimerami izoprenu, dlatego ich wzór sumaryczny ma postać  $C_{10}H_{16}$ . Mnogość terpenów sprawia, że są one cennym materiałem do wytwarzania wartościowych produktów wykorzystywanych w przemyśle spożywczym, np., jako substancje smakowe i zapachowe, w przemyśle perfumeryjnym, a także do produkcji witaminy E (Schemat 8) [32–36].



Schemat 8. Schemat syntezy witaminy E  
 Scheme 8. Scheme of the synthesis of vitamin E

Terpeny pozyskuje się z ciekłej żywicy (terpentyny) głównie drzew iglastych, a także z olejków eterycznych pozyskiwanych z cytrusów. Większość olejków eterycznych jest droga, natomiast naturalne związki, takie jak: limonen,  $\alpha$ -, czy  $\beta$ -pinen są tanimi surowcami do syntezy wielu cennych związków stosowanych jako środki zapachowe, dodatki do żywności, środki farmaceutyczne oraz rozpuszczalniki [2].

Liczne procesy katalityczne z udziałem terpenów umożliwiają pozyskiwanie wartościowych produktów na drodze uwodornienia, utleniania, izomeryzacji, przegrupowania, hydratacji, hydroformylowania, kondensacji, czy cyklizacji. Głównymi związkami należącymi do terpenów i wykorzystywanymi jako surowiec do syntezy związków smakowo-zapachowych są:  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen pozyskiwane z terpentyny oraz limonen otrzymywany z olejku pomarańczowego. Jednak przemysłowe otrzymywanie związków zapachowych zazwyczaj odbywa się z użyciem węglowodorów. Dobrym przykładem sposobu syntezy z zastosowaniem węglowodorów jest synteza cytralu. Synteza tego związku, w której substratem jest  $\alpha$ -pinen wymaga 5 etapów, podczas gdy użycie do syntezy formaldehydu lub izobutenu skraca ten proces do trzech etapów, a produkt otrzymuje się z wyższą wydajnością (95%) (Schemat 9) [37, 38].

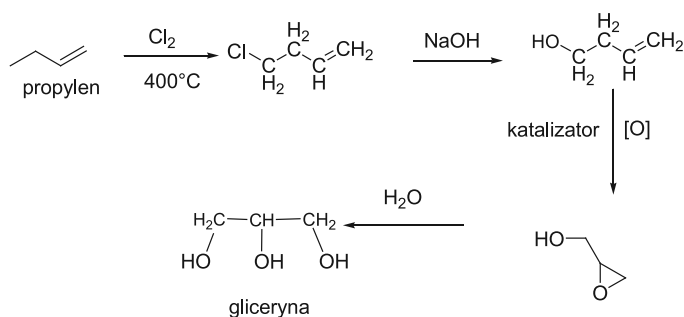


Schemat 9. Otrzymywanie cytralu z izobutenu

Scheme 9. Receiving of citral from isobutene

### 3. GLICERYNA

Gliceryna (glycerol) może służyć jako substrat w katalitycznych reakcjach utleniania, dehydratacji, estryfikacji i eteryfikacji a także uwodornienia. W wyniku w/w reakcji otrzymuje się wiele użytecznych produktów, takich jak monoglicerydy i diglicerydy stosowane jako surfaktanty w żywności, poliglicerole i ich estry wykorzystywane w farmaceutyce, propanodiole wykorzystywane w medycynie, w przemyśle spożywczym i kosmetycznym oraz wiele innych. Rozwój procesów organicznych opartych na wykorzystaniu glicerolu jako bezpiecznego substratu jest utrudniony ze względu na właściwości fizykochemiczne gliceryny wynikające z obecności trzech grup hydroksylowych, które są powodem dużej hydrofilowości tego związku. Gliceryna jest produktem ubocznym w takich procesach, jak: produkcja mydła, czy też produkcja estrów kwasów tłuszczowych. Glicerol jest też pozyskiwany w procesie fermentacji alkoholowej oraz w syntezach, w których jako substrat stosuje się propylen (Schemat 10) [39, 40].

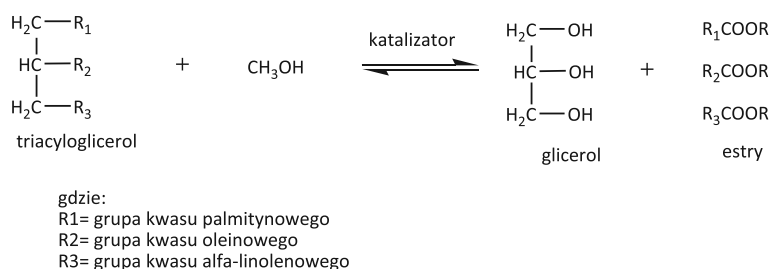


Schemat 10. Otrzymywanie gliceryny z propylenu

Scheme 10. Glycerol obtaining from propylene

Glicerol uzyskuje się w reakcji transestryfikacji triglicerydów do estrów kwasów tłuszczowych stosowanych jako paliwo w silnikach diesla (Schemat 11). Zwiększająca się produkcja biodiesla jest powodem wytwarzania dużych ilości glicerolu,

co wpływa na obniżenie ceny tego związku. Oczekuje się, że w najbliższym czasie cena glicerolu będzie niższa niż sorbitolu, czy glikolu propylenowego. Glicerol ze względu na swoje właściwości jest dobrym zamiennikiem glikolu propylenowego. Zamiast glikolu propylenowego, glicerol może być stosowany do produkcji żywności, w farmaceutykach, w kosmetykach, w płynnych detergentach i jako środek obniżający temperaturę krzepnięcia. Glicerol może również stanowić zamiennik sorbitolu, jako substancja słodząca, składnik past do zębów, dodatek do żywności oraz w pochłaniaczach wilgoci [3].

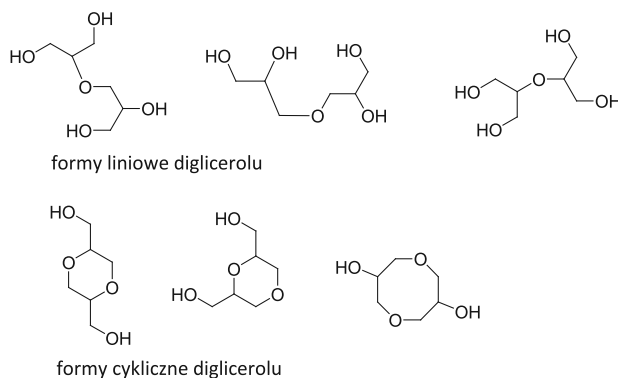


Schemat 11. Schemat reakcji transestryfikacji triglicerydów do estrów kwasów tłuszczowych i glicerolu  
Scheme 11. Transesterification of triglycerides, fatty acid esters and glycerol

### 3.1. POLIMERYZACJA GLICEROLU

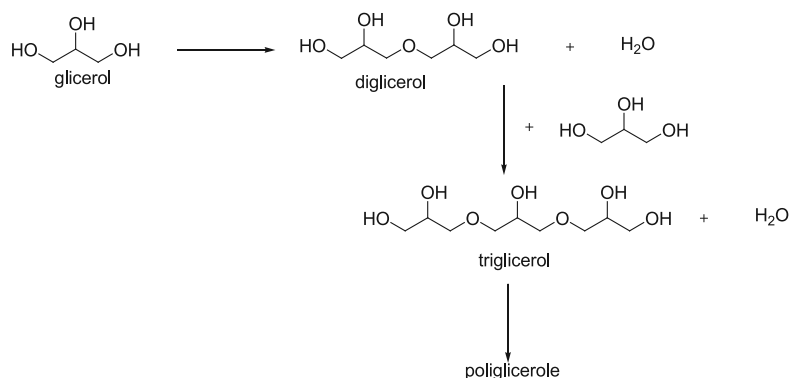
W wyniku kondensacji glicerolu otrzymuje się polimery, które są lepкими cieczami o przyjemnym zapachu. Stanowią one półprodukty do otrzymywania estrów z kwasami tłuszczowymi, które mogą być wykorzystane jako substancje emulgujące w przemyśle kosmetycznym i spożywczym. Polimeryzację glicerolu prowadzi się w wysokiej temperaturze (200–260°C) w obecności wodorotlenku sodu lub potasu lub węglanów metali alkalicznych.. W takich warunkach powstaje mieszanina produktów (diglicerolu oraz wyższych poligliceroli). Ze względu na dużą ilość produktów trudno jest kontrolować ich jakość i cechy. W celu uzyskania produktów o niskim stopniu polimeryzacji stosuje się małe ilości katalizatora, co pozwala na pozyskanie 75–80% poliglicerolu. Dzięki temu w pewnym stopniu możliwa jest kontrola tej reakcji. Wśród produktów polimeryzacji najprostszym jest diglicerol, który może występować w formie liniowej lub cyklicznej (Schemat 12). W wyniku kondensacji terminalnych grup hydroksylowych powstają liniowe formy, a rozgałęzione formy powstają w czasie kondensacji drugorzędowych grup hydroksylowych. Obie formy mogą być przekształcane w cykliczne związki w wyniku kondensacji wewnątrzcząsteczkowej. Reakcja polimeryzacji była katalizowana wodorotlenkami, węglanami, tlenkami, a także za pomocą metali. Badania wykazały, że w porównaniu z wodorotlenkami lepsze wydajności osiąga się stosując węglany, co przypisuje się lepszej rozpuszczalności węglanów w glicerolu. Mniejszą aktywność wykazują tlenki magnezu, wapnia i cynku, które nie rozpuszczają się w takich warunkach.

W ostatnich latach polimeryzację glicerolu przeprowadzano w obecności NaOH, a następnie alkoksylowano tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu [41–43].



Schemat 12. Różne formy glicerolu powstałego w reakcji polimeryzacji  
Scheme 12. The different forms of diglycerol formed in the polymerization reaction

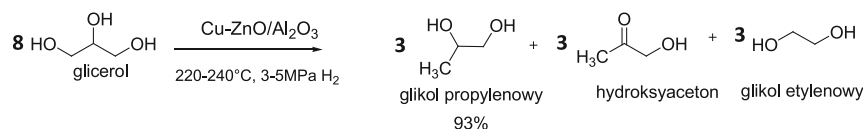
Zastosowanie jako katalizatorów zeolitów modyfikowanych magnezem, lantanem, glinem, czy manganem zwiększa selektywność pozyskiwania diglicerydów w porównaniu z selektywnością uzyskiwaną w reakcji katalizowanej węglanami. Zastosowanie zeolitów modyfikowanych lantanem pozwala na otrzymanie diglicerolu z selektywnością 82%, przy konwersji surowca 33%. Natomiast reakcja katalizowana węglanem sodu umożliwia otrzymanie diglicerolu z 27% selektywnością przy wysokiej konwersji surowca, wynoszącej 94%. Dobre wyniki obejmujące aktywność, selektywność oraz stabilność wykazuje czysty mezoporowaty materiał krzemionkowy impregnowany cezem, co pozwala uzyskać sumaryczną selektywność di- i triglicerolu wynoszącą 90% przy konwersji surowca 80% [44].



Schemat 13. Schemat otrzymywania poligliceroli z glicerolu  
Scheme 13. Reaction scheme of the obtaining polyglycerols from glycerol

### 3.2. KONWERSJA GLICEROLU DO GLIKOLU PROPYLENOWEGO

Inną, użyteczną przemianą glicerolu może być jego przemiana w glikol propylenowy (propano-1,2-diol). Do niedawna w systemach chłodzonych wodą stosowano glikol etylenowy, co zapobiegało jej zamarzaniu. Jednak pomimo swoich właściwości coraz częściej jest on zastępowany przez propano-1,2-diol (PPD). PPD oprócz zastosowania jako środek obniżający temperaturę krzepnięcia może być również stosowany w przemyśle spożywczym oraz w kosmetykach. Jest on substancją nietoksyczną, a dzięki właściwościom higroskopijnym jest stosowany w kremach, ponieważ zapobiega wysuszeniu skóry. Najczęściej stosowanymi katalizatorami w tej przemianie są katalizatory miedziowo-chromowe oraz niklowo-wolframowe osadzone na tlenku glinu. Zastosowanie bimetalicznego katalizatora Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umożliwia uzyskanie glikolu propylenowego z wysoką selektywnością (93%), przy konwersji surowca 81% (Schemat 14) [45].



Schemat 14. Reakcja otrzymywania glikolu propylenowego z glicerolu katalizowana Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Scheme 14. Reaction scheme of the obtaining of propylene glycol from glycerol catalyzed by Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Komercyjnie PPD otrzymuje się w reakcji uwodnienia tlenku propylenu lub chlorohydryny propylenowej. Propano-1,2-diol można również otrzymać z cukru oraz glicerolu w wyniku fermentacji tlenowej lub beztlenowej. Poprzez uwodnienie gliceryny uzyskuje się propano-1,2-diol z zastosowaniem katalizatora składającego się z różnych rodzajów metali w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia. Proces ten jest mniej selektywny niż wcześniej opisane metody, gdyż oprócz pożądanego produktu otrzymuje się tym sposobem glikol etylenowy, propanol, metanol, dwutlenek węgla, aceton, akroleinę oraz kwas mlekowy. Zaobserwowano, że pod ciśnieniem 30 MPa i w temperaturze 260°C, zastosowanie jako katalizatorów Ni, Ru, Rh oraz Ir sprzyja powstawaniu metanolu, który jest głównym produktem tej reakcji. Natomiast reakcja uwodnienia z zastosowaniem jako katalizatora Miedzi Raneya sprzyja powstawaniu propano-1,2-diolu. Uwodnienie cukrów i glicerolu na katalizatorach zawierających Re (Ni/Re), prowadzi do uzyskania propano-1,2-diolu z wydajnością 44% oraz propano-1,3-diolu z wydajnością 5% po 4 godzinach reakcji przebiegającej pod ciśnieniem 8 MPa oraz w temperaturze 230°C [46–49].

Zespołowi naukowemu Alvis'e'a Perosy udało się otrzymać propano-1,2-diol z dużą selektywnością. Reakcję prowadzono bez udziału rozpuszczalnika, pod niskim ciśnieniem wodoru (1,01 MPa) w obecności Niklu Raneya i w temperaturze 190°C. Metoda ta pozwala na otrzymanie w/w produktu z wydajnością 71% przy konwersji surowca 97%. W procesie tym nie otrzymuje się propano-1,3-diolu, co



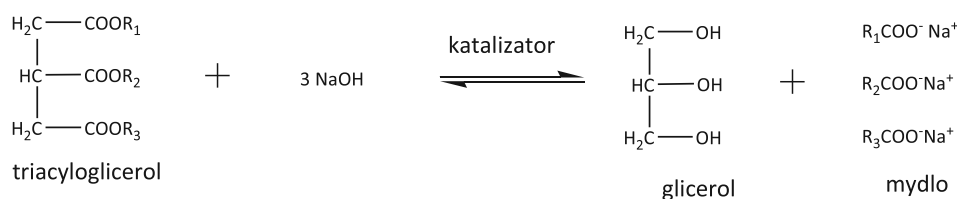
daje przydatną informację, że drugorzędowa grupa –OH jest niereaktywna w reakcji prowadzonej w takich warunkach [49].

Inną metodą otrzymywania jest reakcja z zastosowaniem glikolu propylenowego z udziałem katalizatora mezoporowatego (materiał typu SBA-15), na który naniesiono miedź. Katalizator ten otrzymuje się w wyniku wymiany jonowej. Duża powierzchnia właściwa wysoce uporządkowanego materiału, jakim jest SBA-15, ma znaczący wpływ na stabilność centrów miedziowych i wysoką aktywność katalizatora. Katalizator ten oprócz dużej stabilności, umożliwia otrzymanie produktu z dużą selektywnością, powyżej 92% przy konwersji surowca 96% [50].

#### 4. TŁUSZCZE

Tłuszcze i oleje są najważniejszym surowcem odnawialnym przetwarzanym w przemyśle chemicznym. Rocznie produkuje się 133 Mton olejów roślinnych, z których 107 Mton wykorzystuje się jako produkty żywnościowe, około 11 Mton jest stosowanych do produkcji, pozostałe działy przemysłu wykorzystują 15 Mton olejów roślinnych. Dzięki dużemu postępowi w dziedzinie syntezy organicznej, w katalizie i w biotechnologii nastąpił rozwój produktów na bazie oleju, takich jak surfaktanty, środki smarujące i plastyfikatory. Tłuszcze podobnie jak ropa naftowa, zawierają dużo parafin i olefin, dlatego badania ukierunkowane są głównie na produkcję różnego rodzaju paliw z olejów. Jednak z ekonomicznego punktu widzenia zastosowanie ich do produkcji chemikaliów może być bardziej ekonomiczne. Tłuszcze i oleje mogą być pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, składają się głównie z triglicerydów mieszanych i pochodnych kwasowych [1].

Trójglicerydy zawarte w tłuszczach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego przekształcane są głównie w glicerynę i mieszaninę kwasów tłuszczowych. (Schemat 15). W temperaturze przekraczającej 400°C, w warunkach odpowiedniego ciśnienia, utrzymywanego w czasie 20–30 minut, glicerol jest wychwytywany przez wodę. Produktami częściowej hydrolizy są m.in. monoglicerydy i diglicerydy oraz kwasy tłuszczowe. Kwasy tłuszczowe mogą być wykorzystywane do kolejnych przemian, w wyniku których uzyskuje się produkty o szerokim zastosowaniu, m.in. pochodne amin tłuszczowych wykorzystywane w środkach bakteriobójczych i grzybobójczych oraz pochodne alkoholi oksyetylenowanych, stosowane jako plastyfikatory lub emulgatory. Ze względu na niską rozpuszczalność olejów w wodzie, reakcja w niskiej temperaturze przebiega bardzo powoli, dlatego w celu przeprowadzenia tej reakcji niezbędne są katalizatory. Tłuszcze mogą być podgrzewane w rozcieńczonym kwasie solnym, siarkowym lub rozcieńczonym roztworze NaOH, co pozwala na łatwiejsze oddzielenie produktów. W wodnym roztworze wodorotlenku sodu uzyskuje się glicerol i mydła (sole sodowe kwasów tłuszczowych) (Schemat 15). W wysokiej temperaturze hydroliza zachodzi szybko bez zastosowania katalizatora, ze względu na zwiększoną rozpuszczalność tłuszczu w wodzie. W mniejszej skali do hydrolizy tłuszczów można również stosować lipazę [51, 52].



gdzie:

R1= grupa alkilowa od kwasu palmitynowego

R2= grupa alkilowa od kwasu oleinowego

R3= grupa alkilowa od alfa-linolenowego

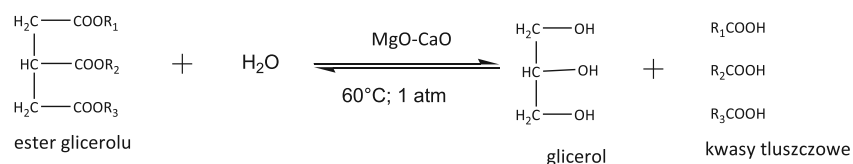
Schemat 15. Otrzymywanie mydła w zasadowej hydrolizie trójglicerydów

Scheme 15. Preparation of soap in the alkaline hydrolysis of triglycerides

Jeden ze sposobów produkcji kwasów tłuszczowych i glicerolu z tłuszczu został odkryty w 1898 roku przez Twitchela. Metoda ta opiera się na wykorzystaniu różnic w temperaturach wrzenia tłuszczu i wody, w obecności kwasowego katalizatora. W badaniach nad hydrolizą naukowcy przyjrzeni się reakcji tłuszczu palmowego z wodą w obecności liniowego kwasu alkilobenzenosulfonowego oraz kwasu siarkowego. Metoda ta była przemysłowo wykorzystywana ze względu na niski koszt i nieskomplikowaną aparaturę, jednak metoda ta wymaga długiego czasu reakcji. Za pomocą tej metody osiąga się w reakcji hydrolizy wydajność około 95% [51, 52].

Inną metodą pozyskiwania glicerolu i kwasów tłuszczowych z tłuszczu jest proces odkryty przez Millsa i Ittnera w pierwszej połowie XX wieku. Ich metoda polegała na ciągłym usuwaniu glicerolu ze środowiska reakcji poprzez przeciwną przepływ wody. Reakcja przebiegała przez kilka godzin z wydajnością do 98%. Proces ten jest wydajny, tani i może być stosowany na skalę przemysłową, jednak nie jest stosowany do hydrolizy wielonienasyconych tłuszczu oraz tłuszczu wielofunkcyjnych, takich jak: np. olej rycynowy. W tych przypadkach stosuje się inne metody obejmujące, m.in. niższą temperaturę reakcji. Chociaż rozpuszczalność tłuszczu w wodzie jest niska, można ją powoli zwiększać poprzez zwiększenie temperatury i zastosowanie odpowiedniego ciśnienia zapobiegającemu jej odparowaniu [1, 53].

W hydrolizie mono-, di- i trójglicerydów zawartych w tłuszczach pochodzenia roślinnego stosuje się heterogeniczną katalizę mieszaniną tlenków MgO-CaO (Schemat 16). Dużą zaletą tego procesu były jego niskie koszty i duża dostępność związków, pełniących funkcję katalizatora. Reakcja biegnie w temperaturze 60°C z wydajnością do 98%. Tlenki magnezu i wapnia w postaci minerałów umożliwiają wymianę jonową między katalizatorem a reagentami, a zajmując 1/15 średnicy kolumny stanowią duży obszar kontaktu pomiędzy emulsją, a katalizatorem. Emulsję utworzoną z oleju i wody umieszcza się na szczycie kolumny, a produkty reakcji są gromadzone i rozdzielane na jej dnie [54].



gdzie:  
 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  = grupy alkilowe pochodzące od kwasów tłuszczowych.

Schemat 16. Hydroliza estru glicerolu katalizowana MgO-CaO  
 Scheme 16. Hydrolysis of ester of glycerol catalyzed by MgO-CaO

Hydrolizę tłuszczu prowadzi się również z zastosowaniem żywic jonowymiennych. Przebadano różne żywice protonowymiennne o podobnej kwasowości, różniące się średnicą, objętością porów oraz powierzchnią właściwą. Wytypowane katalizatory były stosowane w reakcji biegnącej z ciągłym wtryskiem pary wodnej, w czasie 6 godzin i w temperaturze  $155^\circ\text{C}$  w reaktorze wsadowym. Ten sposób pozwolił uzyskać wydajność 75% [55].

W późniejszych badaniach tej samej grupy badawczej poddano hydrolizie tłuszczu palmowy stosując jako katalizatory kwas wolframofosforowy i molibdenofosforowy oraz sole cezu poddane częściowej wymianie jonowej. Uzyskane wyniki porównano z makroporowatymi żywicami kationowymiennymi oraz mezoporowatym tlenkiem aluminium w postaci sit molekularnych. Okazało się, że sole cezu wykazują 13-krotnie większą aktywność niż kationowymiennne żywice. Reakcję prowadzono również w reaktorze periodycznym z ciągłym wtryskiem pary wodnej w temperaturze  $140\text{--}180^\circ\text{C}$ . Z badań wynika, że dobre rezultaty osiąga się z zastosowaniem katalizatorów zawierających silniejsze centra kwasowe, co może być przyczyną niskiej aktywności katalizatorów będących mezoporowatymi materiałami tlenków glinu i krzemu [56].

W 1998 roku udało się otrzymać z dużą wydajnością kwasy tłuszczowe z estrów metylowych zawierających w swojej strukturze od 6 do 10 atomów węgla. Do reakcji prowadzonej w podwyższonej temperaturze użyto kwas sulfonowy osadzony na krzemionce. Sposób ten stworzył nowy kierunek badań dotyczący hydrolizy estrów metylowych na zeolitach, żywicach wymiennych oraz związkach zawierających związki krzemu i glinu. Zastosowanie zeolitów okazało się korzystne ze względu na wysoką odporność termiczną tych katalizatorów, która wynika z odpowiedniego stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Prace te doprowadziły do uzyskania wydajności od 53% do 72% w reakcji hydrolizy prowadzonej w temperaturze  $230\text{--}300^\circ$  i pod ciśnieniem 7 MPa. Reakcję prowadzono w reaktorze, a zastosowanymi katalizatorami były zeolity. Znacznie lepsze wyniki zostały osiągnięte, gdy proces był prowadzony w reaktorze z ciągłym przepływem pary wodnej, co pozwoliło uzyskać wydajność na poziomie 87–90% [57].

## UWAGI KOŃCOWE

Do tej pory dużą uwagę poświęcano procesom uzyskiwania biopaliw z biomasy. Mniejszą wagę przykładano do uzyskiwania z biomasy wartościowych związków chemicznych. Ostatnie badania skupiają się na budowie i mechanizmie działania wielofunkcyjnych katalizatorów, takich jak układy składające się ze stopów metali, zeolity, czy materiały mezoporowate i podkreślają potrzebę dążenia do uzyskania ich lepszych właściwości. Przedstawiony zbiór przemian związków naturalnych zawartych w biomase ukazuje nie tylko szereg możliwości uzyskania cennych produktów, ale też ciągle ulepszone metody i stosowane w nich katalizatory. Dużo pracy zostało już wykonane przez badaczy, co pozwoliło na uzyskiwanie produktów z dużą wydajnością i selektywnością. Są jednak procesy, do których należy chociażby izomeryzacja limonenu, które wymagają ulepszenia pod względem selektywności, reaktywności, czy wydajności, co nadal stanowi wyzwanie dla chemików. Ponadto właściwym kierunkiem badań nad wykorzystaniem surowców odnawialnych do pozyskiwania związków chemicznych powinny być metody przyjazne środowisku, obejmujące tanie procesy bez konieczności separacji produktów końcowych.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 1827.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2411.
- [3] B. Burczyk, *Biomasa. Surowiec do syntez chemicznych i produkcji paliw*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- [4] J. Dołęga, D. Reutt, *Świat Przem. Kosm.*, 2010, **4**, 44.
- [5] M. Diestelhorst, B. Hinzpeter, G.K. Krieglstein, *Inter. Opth.*, 1991, **15**, 259.
- [6] R. Menegassi de Almeida, J. Li, C. Nederlof, P. O'Connor, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Chem. Sus. Chem.*, 2010, **3**, 325.
- [7] M. Kurszewska, E. Skorupowa, J. Madaj, A. Konitz, W. Wojnowski, A. Wiśniewska, *Carbohydr. Res.*, 2002, **337**, 1261.
- [8] H. Kobayashi, H. Yokoyama, Bo Feng, *Green Chem.*, 2015, **17**, 2732.
- [9] N. Li, G. W. Huber, *J. Catal.*, 2010, **270**, 48.
- [10] B. Chena, U. Dingerdisenb, J.G.E. Krauterc, H.G.J. Lansink Rotgerinkc, K. Mobusa, D.J. Ostgardc, P. Pansterc, T.H. Riermeierd, S. Seebaldd, T. Tackec, H. Trauthwein, *Appl. Catal. A: General*, 2005, **280**, 17.
- [11] P. Gallezot, P.J. Cerino, B. Blanc, G. Fleche, P. Fuertes, *P. J. Catal.*, 1994, **146**, 93.
- [12] B.W Hoffer, E. Crezee, F. Devred, P.R.M. Mooijman, W.G Sloof, P.J Kooyman, A.D van Langeveld, F Kapteijn, J.A Moulijn, *Appl. Catal. A: General*, 2003, **253**, 437
- [13] H. Li, H. Li, J-F Deng, *Catal. Today*, 2002, **74**, 53.
- [14] N. Dechamp, A. Gamez, A. Perrard, P. Gallezot, *Catal. Today*, 1995, **24**, 29.
- [15] B. Kusserow, S. Schimpf, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, **345**, 289.
- [16] K. van Gorpa, E. Boermana, C.V. Cavenagh, P.H. Berbena, *Catal. Today*, 1999, **52**, 349.
- [17] A.W. Heinen, J.A. Peters, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.*, 2001, **330**, 381.
- [18] B.W. Hoffer, E. Crezee, P.R.M. Mooijman, A.D. van Langeveld, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Today*, 2003, **79-80**, 35.

- [19] D.K. Mishra, J.-M. Lee, J.-S. Chang, J.-S. Hwang, *Catal. Today*, 2012, **185**, 104.
- [20] E. Crezee, B.W. Hoffer, R.J. Berger, M. Makkee, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A: General*, 2005, **251**, 1.
- [21] J. Zhang, L. Lin, J. Zhang, J. Shi, *Carbohydr. Res.*, 2011, **346**, 1327.
- [22] J. Liu, P. Bai, X. S. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 3758.
- [23] A. Perrard, P. Gallezot, J.-P. Joly, R. Durand, C. Baljou, B. Coq, P. Trens, *Appl. Catal. A: General*, 2007, **331**, 100.
- [24] E.P. Maris, W.C. Ketchie, V. Oleshko, R.J. Davis, *J. Phys. Chem.*, 2006, **110**, 7869.
- [25] P. Gallezot, N. Nicolaus, G. Flèche, P. Fuertes, A. Perrard, *J. Catal.*, 1998, **180**, 51.
- [26] Ch.S. Sell, *The Chemistry of Fragrances*, RSC Publishing, Cambridge, 2006.
- [27] D. Sifontes, J.P. Rivero, J.-P. Warma, J.-P. Mikkola, T. Salmi, *Top Catal.*, 2010, **53**, 1278.
- [28] R. Geyer, P. Kraak, A. Pachulski, R. Schodel, *Chem. Ing. Tech.*, 2012, **84**, 513.
- [29] M. Makkee, A.P.G. Kieboom, H. Bekkum, *Carbohydr. Res.*, 1985, **138**, 225.
- [30] A.W. Heinen, J.A. Peters, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.*, 2000, **328**, 449.
- [31] J. Kuusisto, J.-P. Mikkola, P. Perez Casal, H. Karhu, J. Vayrynen, T. Salmi, *Chem. Eng. J.*, 2005, **115**, 93.
- [32] A.W. Heinen, J.A. Peters, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.*, 2001, **330**, 381.
- [33] A. Kołodziejczyk, *Naturalne związki organiczne*, Warszawa 2004, PWN 2003, 504.
- [34] R.G. Berger, *Flavours and Fragrances*, Springer, Berlin, Heidelberg 2007.
- [35] Ch.S. Sell, *The Chemistry of Fragrances*, RSC Publishing, Cambridge 2006.
- [36] E. Breitmaier, *Terpenes. Flavors, Fragrances, Pharmacia, Pheromones*, Wiley-VCH, Weinheim 2006.
- [37] R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-Vch. Weinheim 2007.
- [38] G.A. Rudakov, L.S. Ivanova, T.N. Pisareva, A.G. Borovskaya, *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.*, 1975, **4**, 7.
- [39] A.N. Misra, R. Soman, S. Dev, *Elsevier*, 1988, **44**, 6941.
- [40] Ch.-H. Zhou, J.N. Beltrami, Y.-X. Fan, G.Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 527.
- [41] F. Jerome, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Chem. Sus. Chem.*, 2008, **1**, 586.
- [42] V. Babayan, H. Lehman, Process for preparation and purification of polyglycerols and esters thereof, Patent US 3637774 A, 1969.
- [43] Z. Klukowska-Majewska, T. Mroczek, E. Osiejuk, A. Kulczycka, B. Chmielarz, *Sposób otrzymywania poliglicerolu o jasnej barwie*, PL 176878, 1994.
- [44] C. Marquez-Alvarez, E. Sastre, J. Perez-Pariante, *Top. Catal.*, 2004, **27**, 1.
- [45] J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A: General*, 2002, **227**, 181.
- [46] K. Jarosz, Katalityczne uwodornienie glicerolu, [online], internet, [dostęp: 2016-11-28]. Dostępny w internecie: <http://docplayer.pl/10979899-Katalityczne-uwodornienie-glicerolu.html>.
- [47] M. Gryta, W. Tomczak, J. Bastrzyk, *Inż. Ap. Chem.*, 2013, **52**, 5, 423.
- [48] T.A. Werpy, J.G. Frye, A.H. Zacher, D.J. Miller, *Hydrogenolysis of 6-carbon sugars and other organic compounds*, WO Patent 2003035582, 2002.
- [49] M.A. Dasaria, P.-P. Kiatsimkula, W.R. Sutterlinb, G.J. Suppesa, *Appl. Catal. A: General*, 2005, **281**, 225.
- [50] A. Perosa, P. Tundo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 8535.
- [51] J. Zheng, W. Zhu, Ch. Ma, Y. Hou, W. Zhang, Z. Wang, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 2010, **99**, 455.
- [52] N. Ambrose, J.A. Dzobo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 1604.
- [53] L. Lascaray, *L. Ind. Eng. Chem.*, **41**, 786.
- [54] M.H. Ittner, *Hydrolysis of fats and oils*, US Patent 2139589, 1938.
- [55] E. Dias de Moraes E. Silva, K. Hampton, *Continuous splitting process to produce free fatty acids*, US Patent 2006047131, 2006.

- [56] C.J. Yow, K.Y. Liew, J. Amer. Oil Chem. Soc., 1999, **76**, 529.  
[57] C.J. Yow, K.Y. Liew, J. Amer. Oil Chem. Soc., 2002, **79**, 357.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 stycznia 2017