



Zagospodarowanie fazy glicerynowej z produkcji biopaliw

Melcer A., Klugmann-Radziemska E., Ciunel K.
Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny,
ul. G. Narutowicza 11/12,
Gdańsk Wrzeszcz 80/233
Tel. 0-58 347 24 74,
e-mail: anna.melcer@pg.gda.pl

Streszczenie

Malejące zasoby paliw kopalnianych, a co za tym idzie drastyczny wzrost cen oraz globalne ocieplenie i zanieczyszczenie środowiska powoduje duże zainteresowanie odnawialnymi i niekonwencjonalnymi źródłami energii [1, 2]. Jednym z takich źródeł odnawialnej energii jest biopaliwo do silników wysokoprężnych, tzw. biodiesel, otrzymywane w wyniku transestryfikacji triglicerydów z olejów roślinnych i zwierzęcych metanolem. Przewidywany wzrost produkcji tzw. biodesla, zarówno w Polsce jak i na świecie, niesie za sobą konieczność zagospodarowania produktów ubocznych tego procesu, co może w znaczący sposób przyczynić się do obniżenia cen tego paliwa. Jednym ze znaczących produktów ubocznych powstających w trakcie produkcji biopaliwa jest faza glicerynowa zawierająca w swoim składzie glicerol (propano-1,2,3-triol) -50-60%, metanol, mono-, diacyloglicerole, wolne kwasy tłuszczowe oraz mydła [3]. W niniejszym opracowaniu przedstawiono możliwości zagospodarowania fazy glicerynowej zarówno w postaci oczyszczonej jak i surowej.

Abstract

Fitting-out of phase with production biofuel glicerynowej

Dwindling fossil fuel resources, thereby drastically increased prices and global warming and environmental pollution causes great interest in renewable energy sources and niekonwencjonalnymi [1, 2]. One such sources of renewable energy is biofuel diesel fuel, biodiesel, derived from the Transesterification of triglycerides of plant and animal oils with methanol. The expected increase in production. biodesla, both in Poland and worldwide, involves the need for management of by-products of the process, which can significantly contribute to lower prices of fuels. An important by-product arising during the production of biofuels is phase glicerynowa containing in its composition glycerol (propane-1,2,3-triol)-50-60% methanol, mono-, diglyceride, free fatty acids and soap [3]. This capacity planning phase glicerynowej in purified and crude.

1. Wstęp

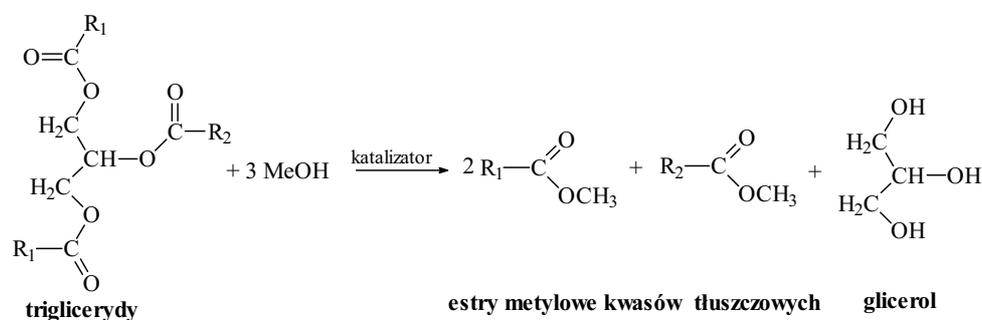
Wzrastające ceny ropy naftowej, perspektywa jej wyczerpania w ciągu najbliższych kilkudziesięciu lat, niestabilna sytuacja polityczna na Bliskim Wschodzie oraz brak jej zapasów jest stymulatorem rozwoju produkcji biopaliw w wielu krajach świata. W Unii Europejskiej kładzie się bardzo duży nacisk na rozwój technologii produkcji paliw alternatywnych. Utworzona dnia 8 maja 2003 Dyrektywa Parlamentu Europejskiego nr 2003/30/EC reguluje kwestię użycia biopaliw oraz odnawialnych źródeł energii do celów transportowych. Dyrektywa ta pozostawia Państwu Członkowskim wolną rękę w zakresie wdrożenia legislacji promującej biopaliwa, jednocześnie określając minimalne ich ilości, które muszą być wprowadzone do obrotu. Zakłada się, że w 2005 roku paliwa powinny zawierać 2% biokomponentów, w 2010 5,75% i 20% w roku 2020. W związku z powyższym w krajach UE prowadzone są prace związane z budową i rozbudową istniejących instalacji do produkcji biopaliw.

Biopaliwa do silników wysokoprężnych otrzymuje się z olejów roślinnych (głównie rzepakowego) metodą transestryfikacji triglicerydów alkoholami alkilowymi, najczęściej metanolem, w obecności katalizatorów kwaśnych i/lub alkalicznych (kwas siarkowy, wodorotlenek sodowy). Jednym z ubocznych produktów powstających w trakcie produkcji biopaliwa jest gliceryna i powstaje zawsze w ilości >12 % w stosunku do otrzymanych estrów, niezależnie od rodzaju katalizatora, urządzenia lub technologii. W praktyce nie jest to czysta gliceryna, lecz mieszanina gliceryny, mono-di-triglicerydów, katalizatora, alkoholu alkilowego, soli lub kwasów tłuszczowych, białek, fosfolipidów oraz innych zanieczyszczeń.

W celu rozdzielenia odpadów glicerynowych, powstałych przy produkcji estrów alkilowych wyższych kwasów tłuszczowych (biodiesla), stosuje się różne drogie i skomplikowane, a w efekcie nieopłacalne finansowo metody. Niektóre czasopisma sugerują wylanie odpadów glicerynowych na pola lub spalanie ich w dużych kotłowniach. Jednak wobec przewidywanego wzrostu produkcji, proponowane metody mogą być niewystarczające. Już dziś produkcja biodiesla w skali światowej sięga kilkaset milionów litrów. Jeśli jednak poważnie myślimy o produkcji tego paliwa, szczegółowe zbadanie i rozwiązanie problemu zagospodarowania fazy glicerynowej i mydeł jest koniecznością ze względów zarówno ekonomicznych jak i ekologicznych.

2. Transestryfikacja oleju rzepakowego

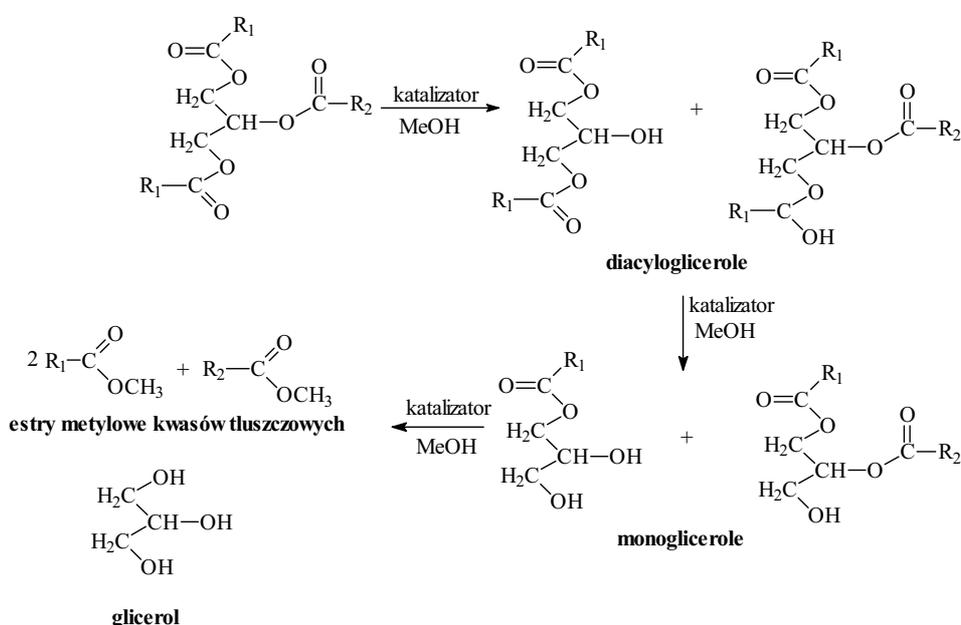
Transestryfikacja jest reakcją w wyniku, której następuje wymiana glicerolu zawartego w tłuszczu (triglicerydu) na dodany małowcząsteczkowy alkohol alifatyczny (metanol, etanol) w obecności katalizatora zasadowego lub kwasowego. Przebiega według reakcji przedstawionej na schemacie 2.1.



Schemat 2.1. Reakcja transestryfikacji triglicerydu

Zgodnie z zapisem stechiometrycznym reakcji, poddając metanolizie 1 mol triglicerydu zużywa się 3 mole alkoholu metylowego bądź etylowego w wyniku, czego otrzymuje się 3 mole estrów kwasów tłuszczowych i 1 mol glicerolu. Ponieważ reakcja metanolizy jest reakcją równowagową, w celu przesunięcia jej przebiegu na korzyść produktów, należy zastosować nadmiar jednego z substratów (zwykle alkoholu) lub przeprowadzać reakcje etapami, odbierając po każdym etapie produkt uboczny. W praktyce przemysłowej proces transestryfikacji prowadzi się najczęściej w temperaturze 60-70°C w obecności katalizatora alkalicznego. W celu osiągnięcia wysokiego stopnia konwersji estrów, zwykle stosuje się nadmiar metanolu. Wymaga się aby substrat olejowy był prawie całkowicie odkwaszony (liczba kwasowa oleju nie powinna przekraczać 0,4 mg KOH/g), a metanol powinien być całkowicie bezwodny. W początkowym okresie transestryfikacji, reagenty tworzą układ dwufazowy, co powoduje, że szybkość reakcji jest uwarunkowana procesem dyfuzji. Z chwilą pojawienia się na powierzchni rozdziału faz estrów, działających na układ jak obustronny rozpuszczalnik, tworzy się monowarstwa. Reakcja przebiega w dwóch obszarach: dyfuzyjnym, zależnym od prędkości wymiany masy oraz kinetycznym, zależnym od stężenia reagentów.

Alkoholiza biegnie do chwili ustalenia się stanu równowagi zależnej od stosunku ilościowego związków biorących udział w reakcji. W rzeczywistości jednak reakcja transestryfikacji biegnie przez szereg odwracalnych reakcji pośrednich. W wyniku tych przemian powstają diacyloglicerydy, monoglicerydy, gliceryna i estry kwasów tłuszczowych (schemat 2.2) [4]. Najefektywniejszymi katalizatorami procesu transestryfikacji są katalizatory alkaliczne. Jeżeli do katalitycznej metanolizy jest używany wodorotlenek sodu, to prawdopodobnie rzeczywistym katalizatorem jest metanolan sodu, powstający w reakcji NaOH z CH₃OH. Proces transestryfikacji można też prowadzić bez katalizatora, wymaga to jednak stosowania znacznie wyższych temperatur (powyżej 250°C). Transestryfikację olejów roślinnych można prowadzić również metodą enzymatyczną, stosując biokatalizatory w postaci enzymów, np. immobilizowaną lipazę (*lipase candida rugosa*).



Schemat 2.2. Etapy transestryfikacji

Tym samym obok biopaliwa otrzymujemy nie, jak mylnie podają niektóre źródła glicerynę, która mogłaby stanowić cenny produkt dla przemysłu, ale mieszaninę wielu substancji, których głównym składnikiem jest gliceryna. Oprócz gliceryny w odpadzie znajdują w znacznych ilościach mydła potasowe-wynik obecności KOH, jako katalizatora podczas syntezy estrów, a także pewna ilość zemulgowanego w tej fazie estru (ok. 3-4% całkowitej masy), wolne kwasy tłuszczowe, metanol, katalizator. W zdecydowanie mniejszych ilościach obecna jest również-lecytyna, białka, peptydy i resztki fosfolipidów, w tym o właściwościach żelujących, oraz barwniki naturalne takie jak chlorofil, antocyjany itp., witaminy rozpuszczalne w wodzie oraz w bardzo małych ilościach wiele innych naturalnych związków organicznych.

Po przeprowadzeniu reakcji transestryfikacji następuje sedymentacyjne rozdzielanie produktów na dwie warstwy: **estrową i glicerynową**. Każda z warstw odbierana jest do procesu dalszej obróbki technologicznej. Z warstwy estrowej oddestylowuje się metanol i oddziela katalizator z rozpuszczalnikiem, które zawraca się łącznie w cyklu recyklingu do procesu produkcji. Surowy ester w zależności od wymaganych właściwości jest oczyszczany lub destylowany. W ten sposób uzyskujemy naturalne, nieszkodliwe dla środowiska paliwo do silników Diesla, Warstwa glicerynowa zawiera zwykle 30-50% gliceryny, do 50% mydeł wraz z zemulgowanymi estrami metylowymi oraz metanol.

Z tego względu przed dalszym wykorzystaniem gliceryny zawartej w warstwie glicerynowej należy poddać ją oczyszczeniu. Z kolei proces oczyszczania podnosi koszty produkcji biopaliwa i zmniejsza konkurencyjność gliceryny jako produktu otrzymanego w procesie wytwarzania biopaliwa.

Najwięksi producenci biopaliwa oczyszczają odpad glicerynowy stosując zabiegi filtracyjne, chemiczne oraz frakcyjną destylację próżniową [5-7].

3. Wykorzystanie czystej gliceryny w przemyśle

Ze względu na swój charakter, określanym mianem „przyjaznego dla środowiska” oraz ze względu na szereg innych właściwości gliceryna jest szeroko stosowana w wielu gałęziach przemysłu, tabela 3.1 [8].

Tabela 3.1 Procentowy udział w przemyśle

Zastosowanie	Procentowy udział w rynku [%]
Przemysł farmaceutyczny i kosmetyczny	28
Pochodne estrowe	17
Żywice alkidowe	12
Polialkohole	12
Przemysł żywnościowy	12
Przemysł chemiczny	10
Powłoki celulozowe	5
Przemysł tytoniowy i papierniczy	4

Jak wynika z przedstawionego powyżej zestawienia największe ilości gliceryny zużywa przemysł farmaceutyczny i kosmetyczny, gdzie domieszki zawarte w warstwie glicerynowej wręcz uniemożliwiają jej zastosowanie bez oczyszczania. Gliceryna przeznaczona na sprzedaż powinna odpowiadać normom czystości spożywczej lub farmaceutycznej. Literatura podaje wiele metod, zarówno fizycznych jak i chemicznych oczyszczania fazy glicerynowej, stanowiącej odpad z produkcji biopaliwa.

W kosmetyce gliceryna używana jest, jako: środek zmiękczający, łagodzący, rozpuszczalnik do produkcji wyciągów czy substancji pochłaniających wilgoć. Ze względu na swoje zdolności wiązania wody używana jest do produkcji kremów, balsamów i mleczek. Gliceryna jest również składnikiem past do zębów oraz płynów do płukania jamy ustnej.

Również i przemysł farmaceutyczny, to całe spektrum zastosowań gliceryny. Stosowana jest m.in. do produkcji nitrogliceryny, będącej środkiem rozkurczającym naczyń krwionośnych a także stanowi dodatek do różnego rodzaju eliksirów, wyciągów alkoholowych, syropów przeciwkaszlowych a także maści. Stosowana jest również, jako plastyfikator do powlekania rozpryskowego tabletek, perełek, granulek. Przy mieleniu na

mokro i frakcjonowaniu sedymentacyjnym wpływa na redukcję rozmiaru cząsteczek farmaceutyku w postaci proszku.

Gliceryna może być również surowcem do otrzymywania różnych estrów typu mono, di-, i triglicerydów poszukiwanych produktów przemysłu kosmetycznego i spożywczego oraz farmaceutycznego. Są to głównie znakomite emulgatory. W tej grupie mieszczą się także estry mono, di i trioctany glicerolu aktywne powierzchniowo, co w połączeniu z ich nieszkodliwością i niską ceną, daje zastosowanie w charakterze detergentów, znakomitych rozpuszczalników, plastyfikatorów oraz wyjściowych substratów w wielu syntezach chemicznych w tym również do produkcji materiałów wybuchowych. Stosowane są także, jako ciecze techniczne i składniki smarów.

Ciekawym sposobem wykorzystania gliceryny jest opracowana w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie synteza dwóch rodzajów plastyfikatorów: triestrów gliceryny i kwasu benzoowego oraz benzoesu 1,2-dioksolanu gliceryny. Właściwości aplikacyjne otrzymanych plastyfikatorów są porównywalne ze stosowanym powszechnie ftalanem diizooktylowym. Reagując natomiast z kwasami dikarboksyłowymi (np. ftalowym) gliceryna tworzy ważną grupę produktów zwanych żywicami alkidowymi (gliptale) stosowanych w popularnych farbach i powłokach.

W przemyśle tworzyw sztucznych pochodne gliceryny wykorzystuje się również do syntezy trójfunkcyjnych polimerów, z których w reakcji z dizocyjanianami otrzymuje się pianki poliuretanowe. Surową glicerynę można przerobić w drodze biochemicznej na 1,3-propanodiol będący ważnym komponentem poliuretanów. Alkohol ten zastępuje w produkcji poliestrów toksyczny glikol etylenowy.

Ponadto glicerynę używa się jako składnik niskowrzących płynów hamulcowych i chłodniczych. Stosuje się ją również do wypełniania manometrów pracujących w ekstremalnych warunkach.

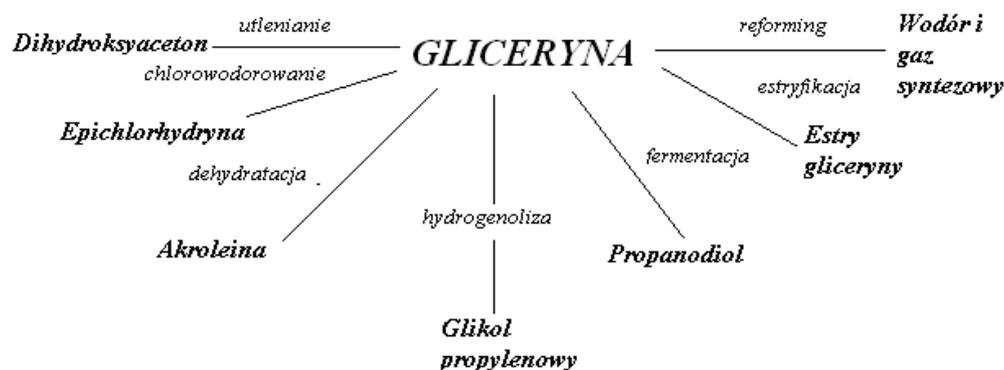
Gliceryna samorzutnie kondensuje do eterów z wydzieleniem wody w obecności zasady, jako katalizatora [9]. Powstałe w ten sposób poliglicerole stosowane są jako dodatki antystatyczne i przeciwmgłowe, smary i plastyfikatory. Proces jest opłacalny w temp 2600C wobec ciał mezoporowatych impregrowanych cezem [10]. Adrew Guo i wsp. zastosowali glicerynę do sieciowania tworzyw poliuretanowych otrzymanych z soi [11] w celu usztywnienia pianki (produkt superrozgałęziony).

Gliceryna nie ma działania toksycznego stąd jest szeroko stosowana w przemyśle spożywczym, m.in., jako środek nawilżający w wyrobach piekarniczych, rozpuszczalnik barwników oraz środków smakowych i zapachowych przeznaczonych do żywności, a także, jako środek słodzący. Ma właściwości wygładzające, a w procesach kandyzowania i mrożenia opóźnia krystalizację cukru. W wyrobach głęboko zamrożonych daje uczucie ciepła w zetknięciu z ciałem.

Właściwości nawilżające gliceryny wykorzystuje się do konserwacji „świeżych” kwiatów a w USA również w przemyśle tytoniowym, gdzie używa się jej do spryskiwania liści tytoniu w celu zapobiegania ich kruszeniu [12]. Z kolei pochodne gliceryny i kwasu octowego (octany) pełnią rolę jako plastyfikatory w filtrach papierosowych. Octany gliceryny używane są, jako plastyfikatory w filtrach papierosowych.

3.1. Biokonwersja czystego glicerolu do produktów użytecznych przemysłowo

Glicerol, będący alkoholem wielowodorotlenowym, może ulegać szeregu reakcjom chemicznym takim jak: utlenianiu, chlorowodorowaniu, dehydratacji, prowadząc tym samym do otrzymania nowych substancji chemicznych, będących substratem wykorzystywanym w różnych gałęziach przemysłu (schemat 3.1).



Schemat 3.1. Przemiany gliceryny

3.1.1. Diihydroksyaceton

Jednym z istotnych przemian glicerolu jest utlenianie jego do kwasu glicerynowego. Związek ten otrzymuje się na skalę przemysłową drogą chemiczną i mikrobiologiczną. Nad otrzymaniem dihydroksyacetonu na drodze chemicznej zajęli się Davis i wsp. utleniając glicerol do wspomnianego kwasu glicerynowego na katalizatorach Au/C_{akt} o różnej wielkości cząsteczek złota oraz na katalizatorach Au-Pd/C [13,14]. Zarówno układy bimetaliczne jak i duże cząsteczki złota były bardziej selektywne do kwasu glicerynowego. Procesem utleniania glicerolu do DHA zajmowali się również Demirel i wsp. stosując takie katalizatory jak: Au/C_{akt}, Au-Pt/C_{akt} [15]. Wg . autorów dodatek platyny do katalizatora Au/C_{akt} zwiększa aktywność w porównaniu do katalizatora bez platyny oraz selektywność utlenienia do dihydroksyacetonu z 26% do 36% przy 50% konwersji glicerolu.

Ważnym odkryciem okazała się zaproponowana przez Kimura katalityczna synteza DHA, która polegała na utlenieniu glicerolu powietrzem wobec katalizatora platynowego w środowisku zasadowym pH=11 [16]. W celu zwiększenia selektywności reakcji dodaje się do platyny bizmut. W przypadku zastosowania Pd/C reakcja daje wyłącznie kwas glicerynowy. Niestety reakcje katalitycznego utlenienia glicerolu przebiegają z małymi wydajnościami, co skłoniło naukowców do intensyfikacji badań nad pozyskaniem DHA drogą biotechnologiczną.

Diihydroksyaceton, DHA, który powstaje w wyniku utleniania gliceryny, to nietoksyczny cukier, który, stosunkowo szybko wchodzi w reakcję Maillarda z aminokwasami peptydowych struktur kreatynowców, w wyniku, czego powstają nierozpuszczalne wodne

pigmenty nadające brązowy odcień skóry stąd też zastosowanie tego składnika w kremach samoopalających.

W latach 20 tych ubiegłego wieku dihydroksyaceton był też stosowany w leczeniu cukrzycy oraz jako środek pobudzający oddychanie. Ze względu na swoje właściwości przyswajania przez organizm ludzki stosowany jest też, jako składnik suplementu diety. W połączeniu z solami wapniowymi, sodowymi, potasowymi pirogronianu wchodzi w skład odżywek dla sportowców. Może być również stosowany przy zatruciach cyjankami poprzez przywrócenie zahamowanej przez cyjanki aktywności oksydazy cytochromowej, odpowiedzialnej za aktywację cząsteczek tlenu w układzie oddechowym.

3.1.2. Epichlorohydryna

Interesującym wykorzystaniem gliceryny jest synteza epichlorohydryny, ważnego substratu służącego do produkcji żywic epoksydowych, fenylowych, lakierów nawierzchniowych, elastomerów, farb podkładowych, środków farmaceutycznych; jako dodatki do PCV, kauczuków, smarów, olejów smarnych; środki pomocnicze do uszlachetniania papieru. Jest to o tyle interesujące, że do niedawna właśnie epichlorohydrynę uważano za jeden z surowców do produkcji gliceryny.

Chlorowodorowanie gliceryny jest procesem znanym już od początku XX wieku. Prowadzi się go za pomocą gazowego chlorowodoru lub stężonego kwasu solnego w obecności katalizatorów, którymi najczęściej są kwasy karboksylowe takie jak kwas octowy, propionowy, mrówkowy, bursztynowy, azelainowy, cynamonowy, fenylooctowy, adypinowy i kaprylowy [17, 18]. Firma Solvay w maju 2007 r uruchomiła w Tavaux instalacje do produkcji epichlorohydryny z glicerolu i chlorowodoru wg technologii Epicerol™ [19]. Proces o nazwie Epicerol™ wymagał opracowania nowych katalizatorów i jest podstawą 11 zgłoszeń patentowych. W wyniku reakcji gliceryny z chlorowodorem otrzymuje się mieszaninę dichloropropanoli. Pod wpływem ługu następuje eliminacja HCl i powstaje epoksyd.

D. Siano i wsp firmy AcerSRL opatentowali inną syntezę mieszaniny dichlorohydryn. Katalizatorem jest kwas malonowy. Bezwodna gliceryna reaguje ze strumieniem suchego HCl przepuszczanym przez reaktor. Po upływie 5 h w 100°C powstaje 76 % dichlorohydryn, zaś pozostałość to głównie monochlorohydryny.

Przegląd szeregu metod wytwarzania dichloropropanoli i chloropropanoli z glicerolu przedstawili Piździoch i Milchert [20].

Na przebieg procesu chlorowania gliceryny ma wpływ wiele parametrów technologicznych, takich jak temperatura, stosunki molowe reagentów, czas reakcji, rodzaj i ilość użytego katalizatora a także rodzaj rozpuszczalnika organicznego zarówno na etapie chlorowania, jak i wydzielania dichloropropanoli z kwaśnych roztworów [21, 22].

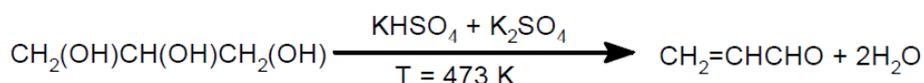
3.1.3. Akroleina i kwas akrylowy

Innym ciekawym sposobem wykorzystania gliceryny jest otrzymywanie z niej akroleiny i kwasu akrylowego, tym bardziej, że do niedawna to akroleina była jednym z substratów do wytwarzania glicerolu. Akroleinę stosuje się do otrzymywania kwasu akrylowego i jako środek biobójczy, zwłaszcza w obiegach wodnych. Niestety jest tak toksyczna, że

korzystnie jest ją przerabiać na kwas akrylowy w miejscu otrzymania. Łatwo ulega dimeryzacji i polimeryzacji, co nie sprzyja jej przechowywaniu i transportowi.

Kwas akrylowy jest ważnym półproduktem do wytwarzania polimerów, otrzymywanych dotychczas z propylenu, którego cena rośnie wraz ze wzrostem cen ropy naftowej. Służy głównie do produkcji polimerów, z czego ponad połowa zużywana jest na superabsorbenty pieluszkowe i podpaskowe.

Proces przekształcenia czystej bezwodnej gliceryny do akroleiny po raz pierwszy został opisany przez Adkinsa w pierwszej połowie XX wieku [23]. Glicerol w temp $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ulega reakcji z wodorosiarczanem potasu wobec siarczanu potasu. Następnie produkt jest oczyszczany z zanieczyszczeń, w końcowym etapie uzyskuje się konwersję molową do akroleiny na poziomie 33-48%.



Proces dehydratacji gliceryny do akroleiny badał m.in. Barrault i Buhler [24, 25]. Obaj autorzy przeprowadzili proces odwadniania gliceryny w warunkach 349 do 475°C i pod ciśnieniem 25-45MPa. Produktami ubocznymi oprócz akroleiny i alkoholu allilowego był również metanol, aldehyd octowy, propionowy, etanol, formaldehyd, tlenek węgla i wodór. Konwersja w tym procesie wynosiła w zależności od parametrów ciśnienia i temp., gliceryny do akroleiny maksymalnie 25% (350°C , 45MPa), gliceryny do alkoholu allilowego 40% (472°C , 45MPa oraz 394°C , 25MPa). Produktami ciekłymi dominującymi w procesie były aldehyd octowy i mrówkowy.

Również procesem odwodnienia gliceryny zajął się Anatal Jr, przeprowadzając reakcje w wodzie w warunkach podkrytycznych, zawierającej kwas siarkowy, jako katalizator [26]. Wówczas konwersja gliceryny pod ciśnieniem 34MPa i temp 350°C wynosiła maksymalnie 40%. Dehydratację glicerolu do akroleiny w mikroreaktorach badali także Chai i wsp. oraz Tsukuda [27, 28]. Odwodnienie prowadzono w temp. 598K wobec katalizatorów zawierających kwas: fosforowy, oksoborowy i heteropolikwas naniesione na tlenki cyrkonu, glinu, tytanu, krzemionkę i glinokrzemian. Najwyższą konwersję do akroleiny 61% uzyskano dla układu zawierającego kwas dodekafosforowolframowy przy całkowitej konwersji gliceryny. Dla selektywnego odwodnienia glicerolu do akroleiny najbardziej efektywne okazały się katalizatory o stałej kwasowości Hammeta w granicach $8,2 < \text{H} < 3,0$, pozwalając uzyskać akroleinę w temp. 315°C z selektywnością 60-70% [29]. Do nieco innych wniosków doszli naukowcy z Instytutu Chemii Przemysłowej, którzy największy stopień konwersji glicerolu do akroleiny (30%) i alkoholu allilowego (28%) uzyskali w obecności stałych katalizatorów (układ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) z kwasowością Hammeta $\text{H}_a = -20$ w temp. 300°C [30, 31].

Proces konwersji glicerolu do akroleiny był przedmiotem opracowań patentowych już na początku ubiegłego wieku. Jednym z nich jest patent będący własnością firmy Schelling-Kahlbaum [32]. Pary czystej bezwodnej gliceryny kontaktowano ze złotem katalizatora składającego się z soli kwasów trihydroksyloowych litu lub żelaza w temp powyżej 300°C . Konwersja gliceryny do akroleiny wynosiła około 75%. Wyniki te zakwestionowali w

późniejszym czasie Nepera, który przeprowadzili ten sam eksperyment uzyskując konwersacje na poziomie ok. 3% w temp. 300⁰C i ~30% w temp. 473⁰C. Oprócz akroleiny uzyskali także produkty uboczne takie jak alkohol allilowy, aldehyd octowy i propionowy [33].

3.1.4. Glikol propylenowy

Duże zainteresowanie budzi ostatnio proces hydrogenolizy glicerolu do glikolu etylenowego, glikolu propylenowego, 1,3-propanodiolu i kwasu mlekowego.

W wyniku tej reakcji powstaje mieszanina 1,2-propanodiolu i 1,3- propanodiolu. W zależności od warunków reakcji (temp. ciśnienia) oraz użytego katalizatora następuje różny sposób konwersacji glicerolu oraz różna jest selektywność przemiany glikoli propylenowych.

W obecnej chwili badaniem procesu konwersji glicerolu zajmuje się dużo zespołów, badania te prowadzi się w autoklawach, pod wysokim ciśnieniem (do 8 MPa) przy użyciu najczęściej rozcieńczonych roztworów czystego glicerolu. Pomimo wielogodzinnych pomiarów (nawet do 90h) żaden z zespołów nie uzyskał pełnej przemiany glicerolu. W przypadku, kiedy reakcje prowadzi się w temp 200⁰C, pod ciśnieniem 4,2 MPa i przy użyciu katalizatora Cu/ZnO, otrzymuje się tylko 1,2 propanodiol zaś konwersja glicerolu wynosi zaledwie 22% [34]. W przypadku natomiast użycia tlenku miedziowo-chromowego następuje już 50% konwersji glicerolu a produktem tej reakcji również jest 1,2 propanodiol [35]. Podobną konwersację glicerolu (48%) uzyskał Miyazawa i wsp. w 2007 r. prowadząc reakcję w temp. 180⁰C, pod ciśnieniem 8 MPa używając Ru/C na Amberlyst 70, otrzymując tym samym mieszaninę 1,2 propanodiolu (70%) oraz niewielką ilość 1,3 propanodiolu [36].

Glikol propylenowy jest szeroko stosowany m.in. w przemyśle spożywczym, chemicznym (np. środki higieny i produkty kosmetyczne), w medycynie. Glikol propylenowy stosowany jest w farmacji, jako rozczylnik, czyli płyn, który sam nie ma istotnego działania dla organizmu, ale, w który może zostać rozproszony składnik czynny leku. Dotyczy to przede wszystkim preparatów (leków), niedających rozpuścić się w wodzie, ale dających się rozproszyc we względnie neutralnym dla organizmu - glikolu propylenowym. W ten sposób glikol propylenowy może być stosowany tak w formie zastrzyku, preparatu doustnego, jak i kremu. W tym ostatnim przypadku jest наносzony miejscowo na skórę. Glikol propylenowy może być używany do produkcji kosmetyków, jako rozczylnik nadający kosmetykowi pożądaną konsystencję emulsji oraz jako składnik nawilżający skórę.

3.1.5. Propanodiol

Glikol propylenowy zwany 1,3-propanodiolem jest ważnym surowcem do otrzymywania poliestrów, poliwęglanów i poliuretanów, nad którego otrzymywaniem z cukrów pracują DuPont z Tate & Lyle [37], Diversą [38] i Genecorem [39]. Ostatnia współpraca doprowadziła do fermentacyjnej produkcji propanodiolu i zastosowania go do komercyjnego otrzymywania całkowicie „odnawialnego” poliestru „Sorona”.

1,3-propanodiol powstaje z glicerolu w procesach fermentacji przy pomocy bakterii *Clostridium butyricum* i *Klebsiella pneumoniae*. W przypadku fermentacji za pomocą

bakterii *Clostridium butyricum* oprócz wspomnianego glikolu powstaje, jako produkt uboczny kwas masłowy w ilości 30 %. Natomiast w drugim przypadku fermentacji wydajność reakcji jest jeszcze niższa, ale wobec niedomiaru gliceryny powstaje gazowy wodór [40].

3.1.6. Estry i etery gliceryny

W wielu ostatnich publikacjach opisywane są badania nad wykorzystaniem gliceryny do produkcji zmodyfikowanych komponentów mogących znaleźć zastosowanie, jako dodatki do benzyny lub dobrej, jakości rozpuszczalników.

Podobną syntezę zaproponowali Karinen i Krause, otrzymując etery *tert-butylowe* glicerolu w fazie ciekłej w obecności Amberlyst-35, jako katalizatora [41]. Podobną syntezę przeprowadził Kijeński i wsp., prowadząc estyfikację gliceryny frakcją izobutenową (ok. 60% izobutenu), w obecności Amberlystu 35, uzyskując tym samym mieszaninę eteru dibutyłowego (ok. 60%) oraz tributylowego (ok. 17%) osiągając konwersje glicerolu powyżej 50%. Selektywność reakcji do tych produktów malała przy wzroście szybkości przepływu reagentów przez złoża katalizatora [42]. Mieszanina dieterów i trieterów charakteryzuje się bardzo wysoką liczbą oktanowa (powyżej 100) stąd też jest dobrym dodatkiem tlenowym do oleju napędowego jak, też dobrym zamiennikiem eterów MTBE (eter metylo-*tert*-butylowy) czy ETBE (eter etylo-*tert*-butylowy) przy komponowaniu benzyny. Dodatkiem do paliw mogą być również estry dioctanu (DAG) i trioctanu gliceryny (TAG) powstające w reakcji estyfikacji gliceryny za pomocą kwasu. Estry te poprawiają lepkościowe i niskotemperaturowe właściwości oleju napędowego i właściwości przeciwstukowe benzyny [43].

3.1.7. Wodór i gaz syntezowy

Glicerol może być również źródłem energii opalowej. W wyniku pirolizy, czyli destylacji rozkładowej można z niego otrzymać wodór lub gaz syntetyczny o różnym składzie w zależności od użytej metody. Kiedy proces pirolizy jest prowadzony w temp 650-800⁰C wówczas otrzymuje się gaz składający się głównie z tlenku węgla, wodoru, metanu i etanu [44]. Wodór na drodze katalitycznej degradacji glicerolu otrzymał Slinn i wsp. w 2007 r. [45]. Proces ten jednak wymaga dość kosztownych urządzeń takich jak katalizatory platynowo-aluminiowe oraz wysokich temperatur powyżej 800⁰C.

Trzymywanie gazu syntezowego z glicerolu można prowadzić poprzez reforming w fazie wodnej [46-49], reforming parowy [50-52] lub zgazowanie w wodzie w stanie nadkrytycznym [53-56].

Reformowanie glicerolu wodą można przeprowadzić z następczą inwersją wodną gazu syntezowego, co prowadzi do wzbogacenia produktu w wodór. Tymi pracami zajął się zespół Dumesica wykorzystując do reakcji szereg różnych katalizatorów i warunków realizacji procesu zapewniającego wysoką selektywność reakcji oraz wysoką odporność na dezaktywację [46,47]. Wysoką selektywność do wodoru uzyskano na Pt, Pd i Niklu Raneya z dodatkiem cyny. Dodatek cyny zapobiegał tworzeniu się metanu. Przebieg reakcji zależał też od pH środowiska reakcji. Obojętne i zasadowe roztwory zapewniały wysoką selektywność do wodoru.

4. Zagospodarowanie surowego odpadu glicerynowego

Najprostszym, a zarazem najkorzystniejszym w chwili obecnej ekonomicznie sposobem zagospodarowania odpadu glicerynowego jest zaszczepienie surowego odpadu glicerynowego odpowiednim szczepem drożdży-bez konieczności jego rozdziału. Proces ten prowadzi po pewnym czasie do wytworzenia znacznej ilości biomasy składającej się z tzw. drożdży paszowych, która to masa po wysuszeniu stanowi znakomite źródło białka przy komponowaniu pasz treściwych zastępując w ten sposób stosowane dotychczas mączki pochodzenia zwierzęcego (zagrożenie BSE). Wydajność takiego procesu w tym przypadku jest niezwykle korzystna bowiem z 1 tony odpadowej fazy glicerynowej otrzymuje się aż o 1,3 tony suchej masy drożdżowej przy czym nie ma ani jednej wytworni tej paszy w Polsce, a cena jej z importu osiąga wysoki poziom. Patent na otrzymywanie drożdży paszowych z surowej frakcji glicerynowej jest również dziełem wspomnianego wcześniej zespołu prof. Rymowicza [3].

Wykorzystanie glicerolu staje się najbardziej pomocne w żywieniu krów wysokomlecznych, u których zwłaszcza po wycieleniu się trudno jest zaspokoić zapotrzebowanie na energię. Krowy w okresie poporodowym znajdują się w ujemnym bilansie energetycznym, to znaczy, że w tym czasie nie są w stanie zjeść takiej ilości paszy, która pokrywałaby w pełni ich zapotrzebowanie na energię. Aby uzyskać konieczną do produkcji mleka ilość energii część z niej jest pozyskiwana z zapasów tłuszczu, a dokładnie z kwasów tłuszczowych. Są one przekształcane m. in. w glicerol, który jest jedną z substancji mogących zostać przekształconą w glukozę. W okresie intensywnego wykorzystywania kwasów tłuszczowych w wątrobie, w czasie przemian biochemicznych, oprócz glukozy powstają ciała ketonowe-dochodzi do ketolizy. Aby zapobiec profilaktycznie przeciwko ketozie dodaje się do pasz glicerynę na 7-10 dni przed porodem i do 2 tyg. po porodzie. Według Chenga i wsp [57]. glicerol korzystnie wpływa na jakość mleka.

Dodanie gliceryny do paszy dla krów powoduje ponadto:

- dostarczenie niezbędnej energii po wycieleniu
- zwiększenie wydajności mleka,
- podwyższenie zawartości białka w mleku,
- poprawę smakowitości paszy i pobieranie paszy
- zwiększenie się energii w okresie laktacji
- lepszą kondycję krów

Ponadto gliceryna zapobiega wysychaniu, zagrzewaniu oraz przymarzaniu paszy na stole paszowym. Gliceryna może być wykorzystywana w żywieniu zwierząt, jednak w ilości nie przekraczającej 10%. Jej pozytywne działanie polega na zwiększeniu spożycia paszy, dzięki słodkiemu smakowi i lepszej strukturze paszy.

Odpad glicerynowy mógłby być również spalany w elektrociepłowni w kotłach olejowych chociaż ze względu na znacznie obniżoną względem oleju opalowego wartość kaloryczną gliceryny zawartej w tym odpadzie, w znacznych ilościach ale przede wszystkim ze względu na obecność w odpadzie potasu powinien stanowić jedynie lepsze w brykietach, chyba, że zostaną zainstalowane urządzenia filtrujące potas w kominach elektrociepłowni.

Firma INWEX z Kielc opracowała już dwanaście proekologicznych sposobów przetwarzania odpadów gliceryny bez jej drogiego, skomplikowanego rozdzielania. Tymi nowatorskimi metodami otrzymuje się nawet kilkaset nowych, tanich produktów o unikalnych właściwościach fizyko-chemicznych przeznaczonych do użycia w wielu gałęziach przemysłu. Nowe biodegradowalne, wielofunkcyjne komponenty otrzymane po chemicznym przetworzeniu odpadów glicerynowych, bez ich rozdzielania znajdują zastosowanie głównie jako środki emulgujące, myjące, biobójcze, chelatujące, natłuszczające, inhibitujące, przeciwzatarciowe, przeciwzużyciowe, flotujące i inne. Najszerszym obszarem ich wykorzystywania może być wykorzystanie ich jako środków powierzchniowo czynnych używanych m.in. przy produktach gospodarstwa domowego, jako środki czyszczące i dezynfekujące w przemyśle, W tym zakresie mogą być stosowane w środkach czyszczących do miękkich i twardych powierzchni np. do tworzyw sztucznych, metali, szkła, ceramiki, podłóg, sanitariatów, do mycia wanien, piekarników, płytek i kafelków, płynów do naczyń. Mogą służyć jako środki do prania tekstyliów, jako środki do końcowej pielęgnacji po praniu np. środek ożywiający barwę, środek płuczący, środek usztywniający i ułatwiający prasowanie, do prania dywanów, do mycia szyb okiennych i samochodowych, oraz jako dodatki do szamponów samochodowych.

Jako środki czyszczące w przemyśle spożywczym, w szczególności do mycia butelek, miejscowego czyszczenia i mycia w mleczarniach i browarach, do mycia samochodów osobowych, ciężarowych, wagonów i cystern przy myciu ręcznym i automatycznym. Jednocześnie mogą zawierać środki pasywujące i osuszające metale – zapobiegające korozji po myciu.

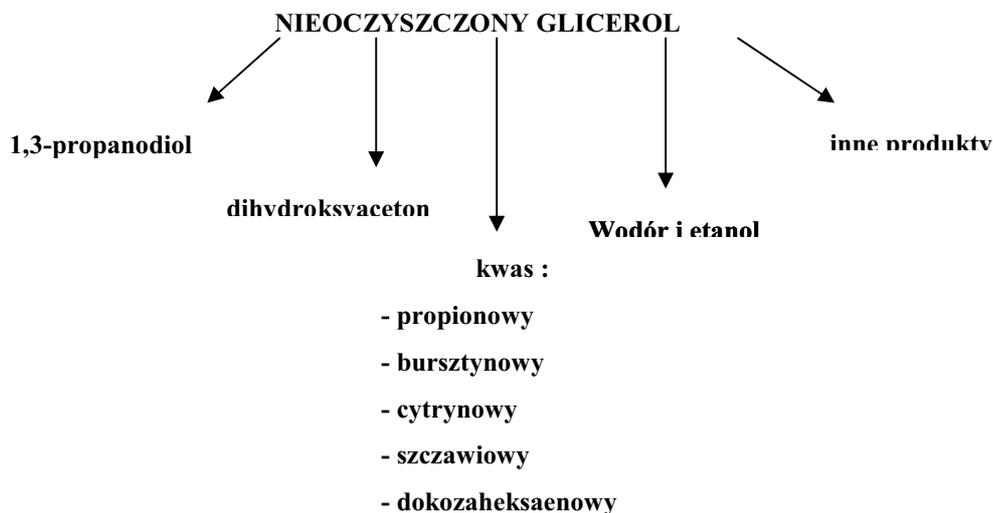
Jeszcze innym obszarem użycia fazy glicerynowej mogą być rozmaite związki antystatyczne w przemyśle tworzyw sztucznych. Chodzi tutaj przede wszystkim o tworzenie emulsji, polimerów perełkowych, pianek, mikrokapsli i pochodnych, a także o środki do oddzielania form na wtryskarkach, do barwienia tworzyw sztucznych i do antystatycznej obróbki tworzyw.

Kolejnym polem eksploatacji fazy glicerynowej są inhibitory w przemyśle obróbkowym. Omawiane biodegradowalne, wielofunkcyjne komponenty nadają się bowiem do zastosowania do i przy tworzeniu cieczy chłodząco - smarującej przy wiórowej i bezwiórowej obróbce metali, a także do środków oddzielających formę, wytwarzania niepalnych, ekologicznych olejów hydraulicznych i hartowniczych, past polerskich, wodozmywalnych olejów i smarów do tłoczenia i ciągnięcia

4.1. Biochemiczne przemiany nieoczyszczonej fazy glicerynowej do produktów użytecznych przemysłowo

Przewidywany wzrost produkcji tzw. biodiesla, zarówno w Polsce jak i na świecie, niesie za sobą konieczność zagospodarowania produktów ubocznych tego procesu, co może w znaczący sposób przyczynić się do obniżenia cen tego paliwa. Z ekonomicznego punktu widzenia, utylizacja odpadowego glicerolu na drodze biokonwersji mikrobiologicznej jest szansą dla przemysłu paliwowego. Możliwe jest to dzięki wykorzystaniu odpowiednich grup drobnoustrojów, mogących fermentować glicerol do użytecznych przemysłowo metabolitów, z dobrą wydajnością, bez konieczności oczyszczania fazy glicerynowej. W punkcie tym przedstawiono możliwości wykorzystania glicerolu lub fazy glicerynowej jako

substratu dla procesów mikrobiologicznych, których metabolity są przemysłowo użyteczne. (schemat 4.1)



Schemat 4.1. Biochemiczne przemiany nieczyszczonej fazy glicerynowej

Scheme 4.1 Biochemical

4.2. 1,3-propanodiol

Jednym z produktów użytecznych przemysłowo, które można otrzymywać na drodze mikrobiologicznych przemian glicerolu, jest 1,3-propanodiol. Do tego celu stosuje się z powodzeniem takie drobnoustroje jak: *Klebsiella Pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *Lactobacillus brevis*, *L. buchneri*, a także *Clostridium pasterianum* oraz *C. butyricum* [58-66]. W przypadku fermentacji za pomocą bakterii *Clostridium butyricum* oprócz wspomnianego glikolu powstaje, jako produkt uboczny kwas masłowy w ilości 30 %.

W praktyce przemysłowej 1,3-propanodiol jest wykorzystywany jako monomer do produkcji poliestrów (np. tetraftalanu polipropylenowego), poliuretanów, smarów, rozpuszczalników organicznych (dioksan, izobuten). Stwierdzono, że materiały powstałe z reakcji polimeryzacji 1,3-propanodiolu charakteryzują się dobrą biodegradowalnością, większym bezpieczeństwem przemysłowym, lepszą specyficznością i są tańsze [41, 58]. Związek ten znalazł również szereg zastosowań w przemyśle kosmetycznym (jako środek nawilżający i neutralizujący) i farmaceutycznym (jako środek stabilizujący) [67-69].

4.3. Dihydroksyaceton

Produkt utlenienia glicerolu był po raz pierwszy otrzymany na drodze biotechnologicznej z bakterii z gatunku *Acetobacter xylinum* w 1896 przez Bertranda. Od tamtego momentu uważano, że biotransformacja glicerolu w dihydroksyaceton jest jedyną metodą. Prace nad użyciem immobilizowanych komórek bakterii z gatunku *Acetobacter xylinum* zostały podjęte przez zespół naukowców Zakładu Biotechnologii i Mikrobiologii żywności SGGW w 2007 r. Związek ten otrzymuje się również na drodze fermentacji aerobowej z udziałem

Gluconobacter oxydans i anaerobowej prowadzonej przy udziale *Klebsiella pneumoniae* [70-74].

Dihydroksyaceton, DHA, który powstaje w wyniku utleniania gliceryny, to nietoksyczny cukier, który, stosunkowo szybko wchodzi w reakcję Maillarda z aminokwasami peptydowymi struktur kreatynowców, w wyniku, czego powstają nierozpuszczalne wodne pigmenty nadające brązowy odcień skóry, stąd też zastosowanie tego składnika w kremach samoopalających.

4.4. Kwas: propionowy , bursztynowy

Jedną z możliwości wykorzystania odpadowego glicerolu , jest jego utylizacja do kwasu propionowego w procesie fermentacji z wykorzystaniem bakterii z rodzaju *Propionbacterium* [75-77]. Kwas propionowy znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym i spożywczym. Przede wszystkim wykorzystuje się go do konserwacji pasz (siano, kiszonki i zboże), a także do utrwalania żywności głównie do wyrobów piekarskich i serów .

Innym sposobem utylizacji glicerolu jest jego biokonwersja do kwasu bursztynowego za pomocą bakterii *Anaerobispirillum succiniproducens*. Produkt biokonwersji jest wykorzystywany do produkcji żywic syntetycznych oraz biodegradowalnych polimerów [78, 79].

4.5. Kwas: cytrynowy , dokozaheksaenowy

Kwas cytrynowy jest jednym z kwasów organicznych , których produkcja przemysłowa opiera się na procesach biotechnologicznych. Do tego celu wykorzystuje się głównie pleśnie z gatunku *Aspergillus Niger* [80]. Kwas cytrynowy stosuje się jako naturalny konserwant żywności , a także do nadawania odpowiednich walorów smakowych produktom żywnościowym i napojom. Używany jest także jako łagodny środek czyszczący, stabilizator oraz przeciwutleniacz. Zespół prof. Rymowicza z Zakładu Biotechnologii Akademii Rolniczej we Wrocławiu przeprowadził biosyntezę kwasu cytrynowego z glicerolu za pomocą wyselekcjonowanych mutantów drożdży z gatunku *Y. lipolytica* [3, 81, 82]. W chwili obecnej nie ma ani jednej wytworni tego tak poszukiwanego przez przemysł spożywczy jak i inne przemysłu surowca, cały znajdujący się na rynku kwas cytrynowy pochodzi z importu stąd tak ważne są prace badawcze nad sposobami otrzymania tego związku z odpadu glicerynowego.

Innym sposobem zagospodarowania fazy glicerynowej jest biokonwersja glicerolu do kwasu dokozaheksaenowego (DHA) [83]. Kwas ten jest wielonienasyconym kwasem omega-3, który znalazł szerokie zastosowanie w leczeniu chorób serca, różnego rodzaju raka, schizofrenii i choroby Alzheimerera [84].

4.6. Wodór , etanol i inne produkty

Produkcja wodoru i etanolu z glicerolu na drodze mikrobiologicznej możliwa jest dzięki zastosowaniu w procesie fermentacji drobnoustrojów *Enterobacter aerogens* [85-88].

W dostępnej literaturze prezentowane są również badania dotyczące biokonwersji glicerolu do innych metabolitów. Wykorzystując grzyby *Mortierella isabellina* (ATHUM 2935) stwierdzono możliwość biokonwersji fazy glicerynowej do tłuszczu mikrobiologicznego

[65]. Glicerol wykorzystano również do produkcji biosurfaktantów [85, 86] oraz do syntezy aminokwasów : L-lizyny i L-glutaminy przez *Corynebacterium glutamicum* [87]. Glicerol utylizowano również w mikrobiologicznej produkcji barwników takich jak prodiogiozyna i astaksantyna [88-90]. Glicerol również zastosowano do produkcji polihydroksyalkanolanów (PHA) –polimerów biodegradowalnych [91].

5. Posumowanie

Perspektywa pojawienia się milionów ton niechcianej, odpadowej gliceryny wywołała zainteresowanie badaczy, którzy zaproponowali wiele metod jej utylizacji. Większość z nich niestety ma małe szanse na wykorzystanie . Te, które obecnie opierają się na węglowodorach kopalnych, przestaną być opłacalne po obniżce. Największe szanse mają te metody , które są wspierane finansowo o dotacje, chroniące klimat. Najprostsze i jak na razie najbardziej opłacalne jest odwadnianie gliceryny do akroleiny a następnie jej utlenienie do kwasu akrylowego. Ten produkt już dziś jest produkowany w milionach ton , prawdopodobne jest , że przy obniżce cen rynek wchłonie dalsze jego ilości.

Literatura

- [1] Markowska J.: Przem. Spoż. 7, 19-21, 2007
- [2] Yazdani S. S., Gonzales R.: Curr. Opin. Biotechnol, 18, 213-219, 2007.
- [3] Rymowicz W., Juszczyk P., Rywińska A., Żarowska B., Musiał I.: Biotechnol. 2, 46-54, 2005.
- [4] Matyschok H.: Chemik, 3, 59, 2001.
- [5] Gui M.M., Lee T. T., Bhatia S.: Energy, 33, 1646-1653, 2008.
- [6] Marchetti J. M., Errazu A. F.: Energ. Convers. Manage, 49, 2160-2164, 2008.
- [7] Tsygankov A.A., Hirata Y., Miyake M., Asada Y., Miyake J.: J. Ferment. Bioeng. 77, 575-578, 1994.
- [8] Powódka W.:Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku; Wyd ATR Bydgoszcz 2004.
- [9] Ullmann's Encycl. Ind. Chem, 1988, wyd. 4, t A12, Vergal Chemie,
- [10] N. Pachauri, B. He, Presented at 2006 ASABE Annual Internat. Meeting Portland, 9-12 lipca 2006.
- [11] 96th AOCS Annual Meeting & Exposition, Salt Lake City, 1-4 maj 2005r,
- [12] Kijęński J., Krawczyk Z., Przemysł Chemiczny, **86**, 273, 2007.
- [13] Ketchie W. C., Murayama M., Davies R.J., J. Catal. 250, 264, 2007
- [14] Ketchie W. C., Fang Y-L., Wong M. S., Murayama M., Davies R. J., J. Catal. 250, 94, 2007.
- [15] Demirel S., Lehnert K., Lucas M., Claus P., Appl.Catal.B:Env. 70, 637, 2007.
- [16] Kimura H., Appl. Catal., 105, 147, 1993.

- [17] Pat. niem. 1906, 197, 308,
- [18] Pat. świat. 2005, WO 054167,
- [19] http://www.solvaychemicals.com/info/0,0,1000574-_EN,00.html,
- [20] Paździoch W. M., Milchert E.: *Przem. Chem.*, 87, 270, 2008
- [21] Pat. USA 1936, 2, 198, 600,
- [22] Pat. USA 1936, 2, 144, 612,
- [23] Adkins H., Hartung W. H.: *Org. Synth.* 1941, 1, 15,
- [24] Barrault J., Pouilloux Y., Clacens J. M., Vanhove C., Bancqart S., *Catalysis Today*. 75, 177, 2002,
- [25] Bühler W., Dinjus E., Ederer H. J., Kruse A., Mas C.: *Journal of Supercritical Fluids*, 22, 37, 2002
- [26] Anatal Jr. M. J., Mok W. S. L., Roy J. C., Raissi A. T.: *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 8, 291, 1985.
- [27] Chai S., Wang H., Liang Y., Xu B.: *J. Catal.*, 250, 342, 2007.
- [28] Tsukuda E., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T.: *Catal. Como.* 8, 1349, 2007.
- [29] Chai S., Wang H., Liang Y., Xu B.: *Green Chem.* 9, 130, 2007.
- [30] Kijeński J., Migdał A. R., Jamróz M. E., Tęcza W., Śmigera E., Osawaru O., Nemtusiak M.: *Przem. Chem.* 86, 278, 2007.
- [31] Pat. europ. EP 1860090,
- [32] Pat. fr 1930, 695931,
- [33] Pat USA, 5387720,
- [34] Wang S., Liu H.: *Catal. Lett.* 117, 62, 2007.
- [35] Dasari M. A., Kiatsimkul P., Sutterlin W. R., Suppes G. J., *Appl. Catal. A. Gen.* 2005, 281, 225,
- [36] Miyazawa T., Koso S., Kunimori K., Tomishige K.: *Appl. Catal. A. Gen.* 329, 30, 2007.
- [37] Reisch M. S.: *Chem. & Eng. News*. 84, 30, 2006.
- [38] Anonim, *Chemical Week*, 2003., 165, 7,
- [39] Wood A.: *Chemical Week*, 2003, 165, 14, R. Winder, *Chem. & Ind.*, 2003, 15, 14,
- [40] Juszczak P., Musiał I., Rymowicz W.: *Acta. Sci. Pol. Biotech.* 4, 65, 2005.
- [41] Karinen R. S., I. Krause A. O.: *Appl. Catal. A. Gen.* 306, 128-133, 2006,
- [42] Kijeński J., Jamróz M. E., Tęcza W.: *Przem. Chem.* 86, 282, 2007.

- [43] Melero J. A., van Grieken R., Molarales G., Paniagua M.: *Energy & Fuels*. 21, 1782, 2007.
- [44] Valliyappan T., Ferdous D., Bakhshi N. N., Dalai A. K.: *Top. Catal.* 49, 59, 2008.
- [45] Slinn M., Kendall K., Mallon Ch., Andrews J.: *Biores. Tech.* 49, 46, 2008.
- [46] Davda R. R., Shabaker J. W., Huber G. W., Cortright R. D., Dumesic J. A.: *Appl. Catal. B: Env.*, 2005, 56, 171,
- [47] Cortright R. D., Davda R. R., Dumesic J. A.: *Nature*. 417, 964, 2002.
- [48] Shabaker J. W., Simonetti D. A., Cortright R. D., Dumesic J. A.: *J. Catal.* 231, 67, 2005.
- [49] Shabaker J. W., Huber G. W., Dumesic J. A.: *J. Catal.* 222, 180, 2004.
- [50] Czernik S., French R., Feik C., Chornet E.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4209, 2002.
- [51] Czernik S., Evans R., Frencz R.: *Catal. Today*. 129, 265, 2007.
- [52] Soares R. R., Simonetti A. A., Dumesic J. A.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 3982, 2006.
- [53] Simonetti D. A., Kunkes E. L., Dumesic J. A.: *J. Catal.* 247, 298, 2007.
- [54] Simonetti D. A., Hansen J. R., Kunkes E. L., Soares R. R., Dumesic J. A.: *Green Chem.*, 2007, 9, 1073,
- [55] Pieńkowska H.: *Przem. Chem.* 86, 599, 2007.
- [56] Pieńkowska H.: *Przem. Chem.*, 86, 1044, 2007.
- [57] Chung Y. H., Rico D. E., Martinez C. M., Cassidy T. W., Noirot V., Ames A., Varga G. A.: *J. Dairy. Sci.* 90, 5682, 2007.
- [58] Barbirato F., Himmi E. H., Conte T., Bories A.: *Ind. Crops Prod.* 7, 281-289, 1998.
- [59] Biebl H., Menzel K., Zeng A., Deckwer W.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 52, 289-297, 1999.
- [60] Biebl H., Zeng A., Menzel K., Deckwer W.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50, 24-29, 1998.
- [61] Gaca J., Prus A., Adamowicz A., Wejherowska G.: *Czysta Energia*, 11, 12-13, 2002.
- [62] Gonzalez-Pajueo M., Meynial-Salles I., Mendes F., Andrade J. C., Vasconcelos I., Soucaille P.: *Metab. Eng.* 7, 329-336, 2005.
- [63] Himmi E. H., Bories A., Barbirato F.: *Bioresour. Technol.* 67, 123-128, 1999.
- [64] Huang H., Gong C.S., Tsao G.T.: *Appl. Biochem. Biotechnol.* 98-100, 687-669, 2002.
- [65] Papanikolau S., Fakas S., Fick M., Chevalot I., Galiotou-Panayotou M., Komaitis M., Marc I., Aggelis G.: *Biom. Bioenerg.* 32, 60-71, 2008.
- [66] Reiman A., Biebl H., Deckwer W.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 49, 359-363, 1998.

- [67] Mu Y., Teng H., Zhang D. J., Wang W., Xiu Z. L.: *Biotechnol. Lett.* 28, 1755-1759, 2006.
- [68] Willke T., Vorlop K. D.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 66, 131-142, 2004.
- [69] Zhang G. L., Ma B. B., Xu X. L., Wang L.: *Biochem. Eng. J.* 37, 256-260, 2007.
- [70] Aldercreutz P.: *Biotechnol. Bioeng.* 28, 223-232, 1986.
- [71] Bauer R., Katsikis N., Varga S., Hekmat D.: *Bioprocess Biosyst Eng.* 28, 37-43, 2005.
- [72] Bories A., Claret C., Soucaille P.: *Process Biochem.* 26, 243-248, 1991.
- [73] Claret G., Salmon J. M., Romieu C., Bories A.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 41, 359-365, 2004.
- [74] Svitel J., Sturdik E.: *J. Ferment. Bioeng.* 78, 351-355, 1994.
- [75] Barbirato F., Chedaille D., Bories A.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47, 441-446, 1997.
- [76] Himmi E. H., Bories A., Boussaid A., Hassani L.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 53, 435-440, 2000.
- [77] Yazdani S. S., Gonzalez R.: *Curr. Opin. Biotechnol.* 18, 213-219, 2007.
- [78] Scholten E., Dagele D.: *Biotechnol. Lett.* 30, 2143-2416, 2008.
- [79] Zeikus J. G.: *Annu. Rev. Microbiol.* 34, 423-464, 1980.
- [80] Socol C. R., Vandenberghe L. P. S., Rodrigues C., Pandey A.: *Food Technol. Biotechnol.* 44, 141-149, 2006.
- [81] Rymowicz W., Rywińska A., Żarowska B., Juszczak P.: *Chem. Pap.* 60, 391-394, 2006.
- [82] Rymowicz W., Rywińska A., Gładowski W.: *Chem. Pap.* 62, 239-246, 2008.
- [83] Chi Z., Pyle D., Wen Z., Frear C., Chen S.: *Process Biochem.* 42, 1537-1545, 2007.
- [84] Simopolous A. P.: *Am. J. Clin. Nutr.* 70, 560S-9S, 1999.
- [85] Rahman K. S. M., Rahman T. J., McClean S., Marchant R., Bannat I. M.: *Biotechnol. Prog.* 18, 1277-1281, 2002.
- [86] Zhang G. L., Wu Y., Oian X., Meng Q., *J. Zhejiang Univ. Sci.* 6B, 725-7630, 2005.
- [87] Ritmann D., Lindner S. N., Wendisch V. F.: *Appl. Environ Microbiol.* 74, 6216-6222, 2008.
- [88] Silva G. P., Mack M., Contiero J.: *Biotechnol. Adv.* 27, 30-39, 2009.
- [89] Tao J., Wang X., Shen Y., Wei D.: *World J Microbiol. Biotechnol.* 21, 969-972, 2005.
- [90] Kusdiyantini E., Guadin P., Goma G., Blanc P. J.: *Biotechnol. Lett.* 20, 929-934, 1998.
- [91] Koller M., Bona R., Braunegg G., Hermann C., Horrat P., Kroutil M., Martinz J., Neto J., Pereira L., Varila P.: *Biomacromolecules*, 2005, 6, 561-565.

