

**Tomasz Podeszwa\*, Małgorzata Janczar-Smuga**

Katedra Biotechnologii Żywności, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

---

## **KIERUNKI ZAGOSPODAROWANIA ODPADOWEGO GLICEROLU**

---

**Streszczenie:** Glicerol (gliceryna) jest trójwodorotlenowym alkoholem alifatycznym nasyconym. Stosowany jest jako dodatek do żywności o symbolu E422. Znajduje zastosowanie jako niskokaloryczny słodzik, stabilizator, substancja utrzymująca wilgotność, nośnik oraz jako substancja do stosowania na powierzchnię. W ostatnich latach, w wyniku szybkiego rozwoju produkcji biopaliw, duże ilości glicerolu powstają jako produkt uboczny w wyniku reakcji transestryfikacji wykorzystywanej podczas produkcji biodiesla. Stało się to motorem poszukiwań nowych zastosowań glicerolu, które umożliwiłyby co najmniej zmniejszenie kosztów jego utylizacji. W pracy przedstawiono możliwości zagospodarowania glicerolu, m.in. w przemyśle chemicznym i biotechnologicznym, w żywieniu zwierząt gospodarskich, w biogazowni i inne.

**Słowa kluczowe:** zagospodarowanie glicerolu, biosynteza, produkcja biodiesla, kwas cytrynowy, akroleina

### **1. Wstęp**

Nieustanny wzrost cen paliw kopalnych (głównie ropy naftowej), a także wiele aspektów związanych z ochroną środowiska przyczyniło się do poszukiwania nowych, odnawialnych źródeł energii, m.in. biopaliw. Zastosowanie procesów transestryfikacji olejów roślinnych umożliwiło produkcję paliwa alternatywnego dla tradycyjnego paliwa diesla – biodiesla.

W ostatnich latach nastąpił gwałtowny wzrost produkcji biodiesla, czyli wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych, a wraz z nim na rynkach światowych zwiększyła się podaż glicerolu – produktu ubocznego procesu transestryfikacji. Występowanie w skali światowej znacznych nadwyżek odpadowego glicerolu może spowodować w niedalekiej przyszłości poważny problem ekologiczny. Na tonę wytworzonych etylowych lub metylowych estrów kwasów tłuszczowych przypada około 100 kg glicerolu. Przed wylaniem go do ścieków konieczne byłoby jego oczyszczenie z katalizatora i alkoholu (metanolu lub etanolu), co wiązałoby się z kosztami obciążającymi biodiesel. Operatorzy oczyszczalni ścieków ze względu

---

\* Adres do korespondencji: tomasz.podeszwa@ue.wroc.pl.

na wysoki wskaźnik zanieczyszczeń BZT (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu) glicerolu nie lubią współpracować z zakładami, w których jest on wytwarzany, ponieważ bardzo obciąża pracę oczyszczalni. Ta sytuacja przyczyniła się do poszukiwania nowych zastosowań glicerolu, które jeśli nie wpłyną na poprawę opłacalności produkcji biodiesla, to przynajmniej zmniejszą koszty związane z jego utylizacją.

Podstawowym celem niniejszej pracy jest przedstawienie możliwości zagospodarowania glicerolu w przemyśle, szczególnie w przemyśle biotechnologicznym.

## **2. Glicerol jako substrat do hodowli drobnoustrojów i biosyntezy bioproduktów**

Glicerol ( $C_3H_8O_3$ ), którego nazwa zwyczajowa to gliceryna, a nazwa chemiczna – propanotriol, jest trójwodorotlenowym alkoholem alifatycznym nasyconym. W przyrodzie występuje jako składnik tłuszczów zwierzęcych i roślinnych, a także jako produkt ich enzymatycznej hydrolizy [1; 2].

Glicerol jest gęstą, bezbarwną i bezwoną cieczą o słodkim smaku. Temperatura topnienia glicerolu wynosi  $20^\circ\text{C}$ , a temperatura wrzenia  $290^\circ\text{C}$ . Miesza się on z wodą i alkoholem w każdym stosunku. Nie rozpuszcza się w eterze i chloroformie. W stanie stężonym wykazuje właściwości higroskopijne. W niewielkich ilościach jest asymilowany w przewodzie pokarmowym. Nie ma działania toksycznego i nie wykazuje właściwości narkotycznych [1; 2].

Glicerol dodawany jest do żywności jako słodzik niskokaloryczny, stabilizator, substancja utrzymująca wilgotność, nośnik lub substancja do stosowania na powierzchni. Na opakowaniu oznaczany jest symbolem E422 [3; 4].

Glicerol można wytworzyć [1]:

- przez zmydlenie tłuszczów – jest on produktem ubocznym powstającym przy produkcji mydeł i kwasów tłuszczowych;
- przez zastosowanie zmodyfikowanej fermentacji alkoholowej wg Neuberga – powstaje na skutek wprowadzenia do fermentującej brzezki wodorosiarczynu sodu;
- z propylenu wydzielonego z gazów krakingowych na drodze:
  1. wysokotemperaturowej, anormalnej reakcji substytucji,
  2. addycji podchlorynu sodowego do wiązania podwójnego,
  3. wymiany atomów chloru w produkcie na grupy hydroksylowe.

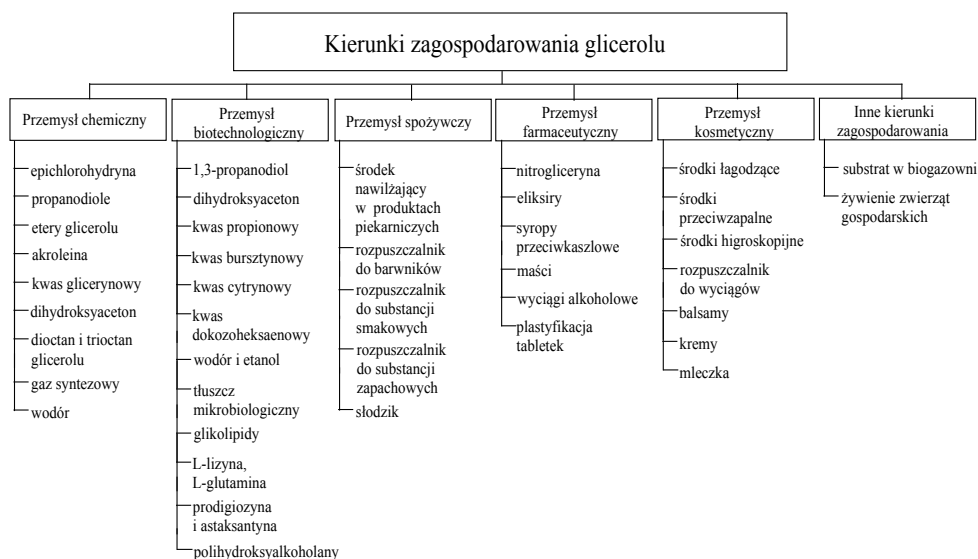
Od kilku lat, w wyniku szybkiego rozwoju produkcji biopaliw, duże ilości glicerolu (jako produktu ubocznego) powstają na skutek reakcji transestryfikacji wykorzystywanej przy produkcji odnawialnego, alternatywnego dla tradycyjnego paliwa dieslowskiego – biodiesla. Obecnie szacuje się, że około 66% światowej produkcji glicerolu powstaje przy produkcji biodiesla [5].

Jedna tona surowej, nieodwodnionej frakcji glicerynowej, w skład której wchodzi m.in. z duże ilości odpadowego glicerolu, kwasy tłuszczowe i estry etylowe,

kosztuje obecnie około 200 €, co czyni ją jednym z najtańszych surowców chemicznych. W ostatnich latach poświęcono wiele uwagi badaniom mającym na celu wyznalezienie oryginalnych sposobów chemicznego i biotechnologicznego wykorzystania odpadowego glicerolu [6].

### 3. Kierunki zagospodarowania glicerolu

Różne kierunki zagospodarowania odpadowego glicerolu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Kierunki zagospodarowania glicerolu

Źródło: opracowanie własne.

#### 3.1. Zagospodarowanie glicerolu w przemyśle chemicznym

##### 3.1.1. Wykorzystanie glicerolu do produkcji epichlorohydryny

Epichlorohydryna stosowana jest głównie do produkcji żywic epoksydowych, fenolowych i innych polimerów. Stosowana jest również do obróbki papieru i oczyszczania wody. Cena epichlorohydryny uzależniona jest od ceny ropy naftowej, co oznacza, że gwałtowny wzrost cen ropy w ostatnich latach przełożył się na wzrost cen epichlorohydryny. Wykorzystanie nowych technologii przerobu glicerolu do epichlorohydryny spowoduje obniżenie jej ceny, a w konsekwencji wzrost atrakcyjności tego surowca [7].

Firma Solvay w maju 2007 r. uruchomiła we Francji instalację do produkcji epichlorohydryny z glicerolu i chlorowodoru według technologii Epicerol™, o zdolno-

ści produkcyjnej 10 tys. ton. Technologia ta wymagała opracowania nowych katalizatorów i jest podstawą 11 zgłoszeń patentowych. Proces polega na reakcji glicerolu z chlorowodorem, która powoduje powstanie dichloropropanoli. Pod wpływem ługu następuje eliminacja HCl i powstaje epoksyd. Technologia Epicerol™ otrzymała Nagrodę Pierre'a Potier za „wynalazek chemiczny korzystny dla środowiska”, przyznaną przez francuskiego ministra przemysłu [7]. Ten nowy proces wykorzystujący odpadową frakcję glicerolową zastępuje tradycyjny proces otrzymywania epichlorohydryny przez chlorowanie propylenu. Sukces pierwszej instalacji prawdopodobnie skłonił firmę Solvay do budowy instalacji epichlorohydryny w Tajlandii o zdolności produkcyjnej 100 tys. ton rocznie [6].

Przedstawiciele włoskiej firmy Acer SRL opatentowali syntezę mieszaniny dichlorohydryn, w której jako katalizator (8%) zastosowali kwas malonowy. Bezwodny glicerol reaguje ze strumieniem suchego HCl, który jest przepuszczany przez reaktor. Po 5 godzinach w temperaturze 100°C uzyskuje się 76,5% dichlorohydryn. Produktem ubocznym procesu są głównie monochlorohydryny. Koncern Dow Chemical opracował konkurencyjny proces do wyżej opisanego, a jego wdrożenie w Chinach dostarczy surowca rozbudowywanej wytwórni żywic w Zhangjiagang [7].

Przegląd metod wytwarzania dichloropropanoli i chloropropanodiolu z glicerolu i chlorowodoru przedstawili w 2008 r. Paździoch i Milchert [8].

### 3.1.2. Wykorzystanie glicerolu do produkcji propanodiolu

Glikol propylenowy (1,2-PDO; 1,2-propanodiol) jest związkiem nietoksycznym. Dzięki tej właściwości stosowany jest w produkcji płynów rozmrażających, zastępując toksyczny glikol etylenowy. Stosowany jest również w produktach spożywczych, m.in. jako rozpuszczalnik do „aromatów” spożywczych, w przemyśle farmaceutycznym, do wytwarzania żywic, farb i polimerów. Jego roczna produkcja wynosi około 1,1 mln ton [7; 9].

1,3-propanodiol (1,3-PDO) to bardzo ważny surowiec do produkcji poliestrów, poliwęglanów i poliuretanów. Wykorzystywany jest do wytwarzania takich produktów rynkowych firmy DuPont, jak Sorona (polimer zawierający 37% składników pochodzących z odnawialnej masy, stosowany do produkcji m.in. włókien syntetycznych [10]) i Hytrel (termoplastyczny elastomer poliestrowy [11]) oraz Corterra (polimer o właściwościach pożądanych do tekstyliów i dywanów [12]) firmy Shell [13].

W ostatnich latach uwaga naukowców coraz częściej skupia się na hydrogenolizie glicerolu do glikolu propylenowego, etylenowego i kwasu mlekowego. Światowe zapotrzebowanie na te związki wynosi kolejno 1,4; 0,45 i 2,3 mln ton. Z punktu widzenia ekonomicznego i ochrony środowiska otrzymywanie tych przemysłowych chemikaliów w tak znacznych ilościach z odpadowego glicerolu napawa dużym optymizmem [6].

Do realizacji badań nad procesami syntezy 1,2-PDO i 1,3-PDO stanęło wiele zespołów badawczych. Stopień przemiany glicerolu, a także selektywność przemia-

ny do 1,2-PDO i 1,3-PDO zależą od warunków prowadzenia procesu (temperatura, ciśnienie) oraz użytego katalizatora. Badania były prowadzone w autoklawach, pod wysokimi ciśnieniami (do 8 MPa) przy użyciu rozcieńczonych roztworów czystego glicerolu. W eksperymentach niestety nie podjęto prób wykorzystania odpadowego glicerolu z produkcji biodiesla [6].

Badaniom nad otrzymywaniem glikolu propylenowego poświęcono wiele uwagi również w Stanach Zjednoczonych. Amerykański koncern rolno-spożywczy Archer Daniels Midland od 2005 r. rozpoczął prace badawcze nad produkcją glikolu propylenowego z glicerolu, a nie z tlenu propylenu, jak to miało miejsce dotychczas [14]. Proces ten opracowywano w ramach programu poszukiwania alternatywnych do ropy naftowej surowców. Program ten był fundowany przez Departament Energii i brały w nim także udział takie koncerny, jak: Pacific Northwestern National Laboratory, Michigan State University i Universal Oil Products [15].

W latach 2003-2006 zespół prof. G.J. Suppesa z University of Missouri-Columbia udoskonalił inny, znany już wcześniej, proces otrzymywania 1,2-propanodiolu dzięki zastosowaniu techniki destylacji reaktywnej i nowego katalizatora chromo-miedziowego ( $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ ). Pozwoliło to obniżyć ciśnienie wodoru z 15 do 1 MPa i temperaturę poniżej 220°C. Za te osiągnięcia zespół uhonorowano nagrodą „zielonej chemii” w kategorii akademickiej, przyznaną przez Agencję Ochrony Środowiska USA (EPA) [9]. W 2006 r. planowano ukończenie instalacji do komercyjnych zastosowań, wytwarzającej 12,7 tys. ton glikolu rocznie. Nawiązano także współpracę z Renewable Alternatives LLC, której efektem było zmniejszenie ilości produktów ubocznych procesu poniżej 5%, w szczególności trującego glikolu etylenowego. Zaletą tej technologii jest niska cena produktu końcowego w porównaniu z ceną glikolu otrzymywanego z propylenu [16].

Światowa literatura patentowa bogata jest w doniesienia opisujące syntezę 1,2-propanodiolu z wysoką wydajnością (93-96%) poprzez uwodornienie glicerolu na stałych katalizatorach uwodornienia. Mimo że synteza 1,3-PDO wydaje się korzystniejsza od syntezy 1,2-PDO ze względu na wyższą cenę produktu, jest ona znacznie trudniejsza z powodu niestabilności 1,3-PDO w warunkach reakcji uwodornienia i przeważnie odbywa się w kilku etapach [17; 18; 19; 20].

Ciekawe rozwiązanie zastosowała firma Degussa, która zaproponowała proces jednoczesnego powstawania 1,2- i 1,3-propanodiolu. Proces ten jest wieloetapowy, ale nie powstają w nim produkty pośrednie. Pierwszy etap polega na odwodnieniu glicerolu do mieszaniny akroleiny i hydroksyacetonu. Następnie zawarta w mieszaninie akroleina jest uwadniania do 3-hydroksypropionaldehydu, który kolejno jest uwodniani do 1,3-propanodiolu. Ostatecznie produkt może zawierać 60% 1,3-PDO i 10% 1,2-PDO [18].

Obecnie dąży się do opracowania jednoetapowej syntezy 1,3-PDO. Ten kierunek badań uznano za perspektywiczny, ponieważ charakteryzuje się on najwyższym prawdopodobieństwem uzyskania pozytywnego wyniku ekonomicznego. Aby osiągnąć

nać zamierzony cel, główny nacisk kładziony jest na dopracowanie katalizatora i konstrukcji reaktora [17].

### 3.1.3. Wykorzystanie glicerolu do produkcji eterów gliceryny

Jednym z ciekawych i perspektywicznych zastosowań glicerolu może być synteza *tert*-butylowych eterów glicerolu, które powstają w wyniku eteryfikacji glicerolu izobutenem. Produkty otrzymane w wyniku tej reakcji, czyli di- i tri-*tert*-butylowe etery glicerolu (1,3-di-*tert*-butoksy-propan-2-ol; 1,2,3-*tert*-butoksy-propan) stanowią korzystny dodatek do paliw silnikowych. Powodują one przede wszystkim obniżenie lepkości biopaliwa w stosunku do czystych estrów metylowych kwasów tłuszczowych, stosowanych jako biokomponenty. Ich obecność w biopaliwie skutkuje obniżeniem temperatury jego zmętnienia, dostosowując je do stosowania w warunkach zimowych. Pozytywny wpływ eterów glicerolu na właściwości fizykochemiczne biopaliwa powoduje, że możliwy jest jego większy udział procentowy w komponowaniu paliw. Ponadto grupy hydroksylowe w częściowo zeteryfikowanym glicerolu (dieter) wpływają korzystnie na homogenizację małych ilości wody w paliwie, co m.in. przyczynia się do ograniczenia emisji tlenków azotu do atmosfery. Tlenowe dodatki znacznie poprawiają spalanie węglowodorów, co ma istotny wpływ na ograniczenie emisji szkodliwych substancji do atmosfery, a w szczególności cząstek stałych [21; 22].

Alkiloetery glicerolu są biodegradowalne i mogą być również wykorzystywane poza przemysłem paliwowym. Etery te mogą być stosowane jako ekologiczne rozpuszczalniki i rozcieńczalniki w pralniach chemicznych i w przemyśle farb i lakierów jako emulgatory [22].

Pod względem ekonomicznym pozytywnym aspektem całego przedsięwzięcia jest możliwość wykorzystania w procesie eteryfikacji glicerolu frakcji izobutenowej. Obecnie izobuten stosowany jest głównie do produkcji alkilatów i *tert*-butylowych eterów alkilowych (MTBE), które są wysokooktanowymi komponentami benzyn silnikowych. W związku z obserwowaną w ostatnich latach tendencją spadkową produkcji MTBE z powodów ekologicznych pojawiają się duże ilości nadwyżkowego izobutenu. Nadwyżka ta z powodzeniem będzie mogła być wykorzystana do syntezy eterów *tert*-butylowych glicerolu [21].

Pierwsze próby syntezy *tert*-butylowych eterów glicerolu pojawiły się w latach trzydziestych ubiegłego wieku [23]. Eteryfikację glicerolu izobutenem prowadzono w obecności kwasu siarkowego (katalizator), a w latach późniejszych zastąpiono go kwasem *p*-toluenosulfonowym. Obecnie coraz rzadziej stosuje się katalizę homogeniczną w przeciwieństwie do heterogenicznej. Sytuacja ta spowodowana jest problemami technicznymi związanymi z katalizą homogeniczną oraz względami ekologicznymi [21]. W literaturze można spotkać również opisy badań nad syntezą *tert*-butylowych eterów glicerolu, prowadzonych w obecności żywic jonowymiennych oraz szerokoporowatych zeolitów [24; 25].

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego w Warszawie podjął prace badawcze nad opracowaniem podstaw technologii eteryfikacji glicerolu frakcją izobutenową, która zawierała około 60% izobutenu. Proces przebiegał w obecności kwasowych katalizatorów heterogenicznych. W tych doświadczeniach zbadano aktywność żywic jonowymiennych typu Amberlyst 35 i Nafion NR50, jak również kompozytów Nafionu na  $\text{SiO}_2$ . Prowadząc eteryfikację glicerolu frakcją izobutenową w obecności Amberlystu 35, naukowcy osiągnęli konwersję glicerolu powyżej 50%, gdzie dominującymi produktami były etery dibutyłowe (około 60%) i tributylowe (około 17%). Selektywność reakcji do tych produktów malała jednak przy wzroście szybkości przepływu reagentów przez złożę katalizatora [21].

W wyżej wymienionym Instytucie przeprowadzono analizy dotyczące wpływu dodatku eterów glicerolu na właściwości biopaliwa, stosując znormalizowane metody oznaczeń. Biopaliwo z przemysłowego procesu transestryfikacji oleju rzepakowego (FAME) zmodyfikowano 12% dodatkiem mieszaniny di- i trieterów glicerolu, uzyskując biopaliwo o następującym składzie: 8,9% di-*tert*-butylowe etery glicerolu, 3,1% tri-*tert*-butylowy eter glicerolu, 88% FAME [22]. Paliwo, które zostało zmodyfikowane dodatkiem eterów glicerolu w wysokości 12%, charakteryzowało się korzystniejszymi właściwościami. Znacznie obniżyła się temperatura zablokowania zimnego filtra oraz lepkość, a także nastąpił wzrost liczby cetanowej [21].

#### 3.1.4. Wykorzystanie glicerolu do produkcji akroleiny

Jednym z perspektywicznych kierunków wykorzystania glicerolu jest synteza akroleiny, która stanowi zaplecze surowcowe do produkcji polimerów akrylowych i ich pochodnych akrylanów, a także 1,3-propanodiolu. Jeszcze nie tak dawno to akroleina była surowcem do produkcji glicerolu na skalę przemysłową.

W 1941 r. w *Organic Syntheses* została opisana przez H. Adkinsa i W.H. Hartunga metoda konwersji czystego, bezwodnego glicerolu do akroleiny. W metodzie tej glicerol ulega reakcji z wodorosiarczanem potasu wobec siarczanu potasu w temperaturze około 200°C. Produktem tej reakcji jest głównie akroleina, która następnie jest oczyszczana z zanieczyszczeń. Dzięki tej metodzie uzyskuje się konwersję mową do akroleiny na poziomie od 33 do 48% [26].

Prace badawcze nad otrzymaniem akroleiny z glicerolu prowadzili także w 2002 r. J. Barrault oraz W. Bühler wraz ze współpracownikami. Proces odwodnienia glicerolu prowadzony był w warunkach podkrytycznej wody w temperaturze 350–475°C i pod ciśnieniem 25–45 MPa. Stężenie glicerolu we wsadzie wynosiło od 0,1 do 0,5 mol·dm<sup>-3</sup>. Głównymi produktami reakcji oprócz akroleiny i alkoholu allilowego były: metanol, aldehyd octowy, etanol, aldehyd propionowy, tlenek węgla, formaldehyd, wodór i ditlenek węgla. Poziom konwersji glicerolu do akroleiny zależny był od temperatury i ciśnienia i wynosił maksymalnie 25% (350°C, 45 MPa), a glicerolu do alkoholu allilowego 40% (472°C i 45 MPa oraz 350°C i 45 MPa). Produktami ciekłymi, które dominowały w mieszaninie poreaekcyjnej, były

formaldehyd i aldehyd octowy. Konwersja glicerolu do tych substancji wynosiła od 40 do 80% [27; 28].

W 1985 r. Antal, Mok i współpracownicy opisali proces odwodnienia glicerolu w warunkach podkrytycznej wody, która zawierała kwas siarkowy jako katalizator. Stężenie glicerolu we wsadzie wynosiło 5% wag. Konwersja glicerolu była prowadzona pod ciśnieniem 34 MPa i w temperaturze 350°C i wyniosła maksymalnie 40% [29].

Badania nad odwodnieniem glicerolu do akroleiny w mikroreaktorach prowadzili w 2007 r. m.in. Chai i Tsukuda wraz ze współpracownikami. Chai wykorzystywał surowiec, który zawierał 36,5% glicerolu w wodzie. Był on poddawany katalitycznemu odwodnieniu w temperaturze 315°C i uzyskiwano maksymalnie 50% konwersję glicerolu do akroleiny przy całkowitej konwersji glicerolu. Tsukuda stosował 10% wodny roztwór glicerolu i prowadził eksperymenty w temperaturze 325°C w obecności katalizatorów zawierających kwasy: fosforowy, oksoborowy i heteropolikwas naniesionych na tlenki cyrkonu, glinu, tytanu, krzemionkę i glinokrzemian. Najwyższą konwersję do akroleiny, czyli 61%, otrzymano w układzie zawierającym kwas dodekafosforowolframowy przy całkowitej konwersji glicerolu. W badaniach prowadzonych przez obydwie zespoły odnotowano dość znaczący udział hydroksyacetonu [30; 31].

Firma Scherling-Kahlbaum już w 1930 r. prowadziła badania nad konwersją glicerolu do akroleiny. Proces prowadzono w temperaturze 300°C, kontaktując pary czystego bezwodnego glicerolu ze złożem katalizatora. Katalizator składał się z soli kwasów trihydroksylowych, litu lub żelaza. Uzyskano konwersję glicerolu do akroleiny na poziomie 75% [32]. Wynik ten zakwestionował w 1995 r. zespół badawczy prowadzony przez Nehera, który odtworzył eksperyment z pierwszej połowy ubiegłego wieku i uzyskał konwersję do akroleiny na poziomie około 3% w temperaturze 300°C i około 30% w temperaturze 400°C. Oprócz akroleiny w produktach zidentyfikowano również alkohol allilowy, aldehyd octowy i propionowy [33].

Neher wraz ze współpracownikami w 1995 r. opatentowali metodę, w której odwodnieniu poddawano 10-40% roztwór wodny glicerolu. Proces prowadzono zarówno wobec krystalicznych katalizatorów kwasowych (HZSM-5), jak i tlenków impregnowanych kwasami mineralnymi ( $H_3PO_4/\alpha-Al_2O_3$ ) o kwasowości w skali Hammeta  $H_0$  z przedziału od -20 do 2. W reakcji uzyskano akroleinę z maksymalną wydajnością na poziomie 70%. W produktach reakcji odnotowano udział 1-hydroksyacetonu i 3-hydroksypropanalu. Ze względu na konieczność podgrzewania znacznych ilości wody w trakcie tego procesu jego ekonomiczna rentowność stoi pod znakiem zapytania [33].

Na szczególną uwagę zasługuje również opracowywana w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie technologia przemiany glicerolu do akroleiny z równoczesną syntezą alkoholu allilowego. Substratem w reakcji odwodnienia była dostępna w handlu surówka glicerolowa zawierająca od 40 do 90% wag. glicerolu. Takie parametry są charakterystyczne dla glicerolu surowego, który otrzymuje się



bezpośrednio z procesu produkcji biopaliw. Zamierzeniem grupy badawczej była optymalizacja warunków procesu pod kątem równoczesnej syntezy akroleiny i alkoholu allilowego z jak największą wydajnością. W zoptymalizowanych warunkach uzyskano konwersję łącznie do akroleiny i alkoholu allilowego na poziomie około 53% w przeliczeniu na wsad glicerolu. Inny wariant charakteryzował się konwersją do akroleiny na poziomie około 40% w przeliczeniu na wsad glicerolu przy 64% selektywności procesu [28].

### 3.1.5. Wykorzystanie glicerolu do produkcji innych produktów chemicznych

Davis i współpracownicy pracowali nad utlenianiem glicerolu do kwasu glicerynowego na katalizatorach Au/C<sub>akt</sub> o różnej wielkości cząsteczek złota oraz na katalizatorach AuPd/C. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że duże cząstki złota były bardziej selektywne do kwasu glicerynowego, podobnie jak układy bimetaliczne [34; 35].

Grupa badawcza, której przewodził Demirel utleniała glicerol w fazie ciekłej do dihydroksyacetonu. W tym celu wykorzystano katalizatory Au/C<sub>akt</sub> lub Au-Pt/C<sub>akt</sub>. Stwierdzono, że obecność platyny w katalizatorze Au<sub>0,8</sub>Pt<sub>0,2</sub> zwiększa jego aktywność w porównaniu z katalizatorem Au/C<sub>akt</sub> oraz selektywność do dihydroksyacetonu z 26 do 36% przy 50% konwersji glicerolu [36].

Ciekawe zastosowanie w przemyśle paliwowym mogą mieć także estry glicerolu i kwasu octowego. Dzięki zastosowaniu mezostrukturalnych nośników funkcjonalizowanych kwasem siarkowym można uzyskać nawet 90% przemianę glicerolu i 80% selektywność do dioctanu (DAG) i trioctanu gliceryny (TAG). Oba związki są bardzo dobrymi dodatkami do paliw silnikowych. Poprawiają lepkościowe i niskotemperaturowe właściwości oleju napędowego i właściwości przeciwstukowe benzyny [37].

Obecnie duże zainteresowanie budzi wykorzystanie odpadowego glicerolu do otrzymywania gazów syntezowych i wodoru. Ta koncepcja wykorzystania glicerolu jest niezwykle obiecująca ze względu na utylizację dowolnych ilości tego odpadu z jednoczesnym uzyskaniem wartościowego produktu. W literaturze są omawiane trzy drogi realizacji tej koncepcji: reforming w fazie wodnej, reforming parowy i zagazowanie w wodzie nadkrytycznej. Każda z tych dróg jest obecnie w fazie badań, w których jako punkt wyjścia i odniesienia do dalszych doświadczeń wykorzystywany jest czysty glicerol [6].

Innowacyjną koncepcję zagospodarowania frakcji glicerynowej zaproponowali naukowcy z Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. Opracowali oni skojarzoną chemiczną obróbkę na drodze zmydlenia, transestryfikacji, oksyetylacji, aminolizy i transacetalizacji. Produkty przerobu (m.in. formal glicerolu) mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki, m.in.: jako emulgatory, inhibitory korozji, detergenty, dodatki funkcyjne do cieczy obróbkowych, dodatki do paliw [38].

## 3.2. Zagospodarowanie glicerolu w przemyśle biotechnologicznym

### 3.2.1. Wykorzystanie glicerolu do produkcji 1,3-propanodiolu

1,3-propanodiol (1,3-PDO) jest to produkt niezwykle użyteczny przemysłowo, który można otrzymywać na drodze biokonwersji glicerolu. Do otrzymywania 1,3-PDO na drodze mikrobiologicznych przemian glicerolu wykorzystuje się takie drobnoustroje, jak: *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *Lactobacillus brevis*, *L. buchneri*, a także *Clostridium pasterianum* i *C. butyricum* [39].

W przemyśle 1,3-propanodiol jest stosowany m.in. jako monomer do produkcji poliestrów (np. tetraftalanu polipropylenowego), smarów, rozpuszczalników organicznych (np. izobutenu, dioksanu), poliuretanów. Natomiast w przemyśle kosmetycznym związek ten znajduje zastosowanie jako środek nawilżający i neutralizujący, a w farmaceutycznym jako środek stabilizujący [40; 41; 42]. Szerokie zastosowanie wynika m.in. z istnienia cennych właściwości materiałów, które powstały z reakcji polimeryzacji 1,3-PDO, takich jak: dobra biodegradowalność, większe bezpieczeństwo przemysłowe, lepsza specyficzność, a także z tego, że są niedrogie [43; 44].

Różnego rodzaju biochemiczne przemiany glicerolu w procesie fermentacji zachodzą z udziałem bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* i rodzaju *Clostridium*. Analiza biochemiczna produktów reakcji biokonwersji glicerolu wskazuje na możliwość przebiegu tych przemian w dwóch szlakach metabolicznych. Wynika to z dążenia do utrzymania w układzie równowagi potencjału oksydacyjno-redukcyjnego bez udziału zewnętrznych akceptorów elektronów. W pierwszym (redukującym) szlaku procesu fermentacji glicerolu powstaje 1,3-PDO. Przemianie tej towarzyszy reakcja hydrogenolizy (uwodornienie monomerów), która przekształca glicerol za pomocą B<sub>12</sub>-zależnej dehydratazy glicerolowej do aldehydu 3-hydroksypropionowego (3-HPA). W następnym etapie mamy do czynienia z przemianą 3-HPA przy udziale 1,3-PDO dehydrogenazy do 1,3-PDO. W drugim (oksydatywnym) szlaku glicerol ulega przemianom do produktów, które są charakterystyczne dla procesu glikolizy. Zgodnie z tym szlakiem bakterie z rodzaju *Clostridium* przekształcają glicerol do kwasu masłowego, *n*-butanolu, etanolu i kwasu octowego. Dwa ostatnie metabolity można również otrzymać, stosując bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae* [45; 46; 47].

Nad biokonwersją glicerolu do 1,3-PDO z udziałem *Clostridium butyricum* prowadzono wiele obszernych badań. Jedne z takich badań polegały na zastosowaniu fermentacji okresowej przy użyciu trzech rodzajów podłoży hodowlanych: podłoże o optymalnej zawartości związków odżywczych, podłoże o ograniczonej zawartości składników pokarmowych oraz podłoże, w którym zamiast biotyny użyto ekstraktu drożdżowego. Do określenia optymalnej zawartości źródła azotu do podłoża o ograniczonej zawartości związków odżywczych dodawano zróżnicowane ilości chlorku amonu [48].

Po zakończeniu tych eksperymentów zaobserwowano, że dodatek biotyny w ilości 4  $\mu\text{g/l}$  był wystarczający do przeprowadzenia efektywnej biokonwersji glicerolu i surowego glicerolu do 1,3-PDO (65-67 g/l). Stwierdzono również, że w podłożu o ograniczonej podaży związków odżywczych, dostępność źródła azotu była czynnikiem limitującym wykorzystanie glicerolu. Badania te wykazały, że bakterie *C. butyricum* są zdolne do biokonwersji odpadowej frakcji glicerynowej z takim samym rezultatem, jak w przypadku biokonwersji podłoża o optymalnej zawartości związków odżywczych, bazującego na ekstrakcie drożdżowym [49].

Zdolność konwersji glicerolu do 1,3-PDO (0,55 g 1,3-PDO/g glicerolu) przez bakterie *C. butyricum* wykazano także w innych doświadczeniach, na podstawie których obliczono teoretyczną wydajność tego procesu na poziomie 0,72 mol 1,3-PDO/mol glicerolu. Podczas tej biokonwersji nie zaobserwowano również tworzenia się ubocznych metabolitów, takich jak wodór czy kwas masłowy [50; 51]. Zaproponowano poprawę wydajności procesu fermentacji w systemie okresowym poprzez model kinetyczny, który opiera się na równaniu Luedekinga-Pireta. Model ten opisuje korelację między wzrostem komórki, zużyciem substratu i wytwarzaniem metabolitów końcowych. Zaobserwowano, że nieliniowy sposób zasilania hodowli glicerolem powodował lepszą produktywność i wyższe stężenie 1,3-PDO w porównaniu z ciągłym lub okresowym wprowadzaniem glicerolu do pożywki [52].

Dodatek do podłoża fumaranu w ilości 5 mM/l również powodował poprawę efektywności procesu fermentacji glicerolu do 1,3-PDO z udziałem bakterii *Klebsiella pneumoniae*. Stwierdzono, że związek ten przyczyniał się do szybszego wzrostu komórek *K. pneumoniae*. Ponadto fumaran może powodować przyspieszenie biosyntezy 1,3-PDO na skutek wzrostu aktywności enzymów, takich jak dehydrogenaza glicerolowa i 1,3-PDO oksyreduktaza. Dodatek fumaranu powodował również zmniejszenie stosunku ekwiwalentów  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$ , zatem więcej zredukowanej energii mogło zostać wykorzystane w biokonwersji aldehydu 3-hydroksypropionowego do 1,3-PDO [53].

Biotechnologiczne metody syntezy 1,3-propanodiolu z glicerolu są mało konkurencyjne ekonomicznie w porównaniu z metodami chemicznymi. Wymagają one stosowania glicerolu o bardzo wysokiej czystości oraz operowania dużą ilością mediów [54].

### 3.2.2. Wykorzystanie glicerolu do produkcji dihydroksyacetonu

Dihydroksyaceton jest najprostszą ketozą, którą wykorzystuje się w przemyśle kosmetycznym jako składnik samoopalaczy. Związek ten można otrzymać na drodze mikrobiologicznych przemian glicerolu, wykorzystując do tego celu bakterie *Glucobacter oxydans*. W przeprowadzonych doświadczeniach z hodowlą okresową szczepu bakteryjnego *G. oxydans* CCM 1783, których celem było zbadanie wpływu dostępności tlenu i wartości pH podłoża hodowlanego na wydajność procesu fermentacji, zaobserwowano zmniejszenie produkcji dihydroksyacetonu w kwaśnym środowisku reakcji, a także przy koncentracji tlenu poniżej  $4 \times 10^{-4}$  mol/l [55]. Auto-

rzy badań stwierdzili również, że biosynteza dihydroksyacetonu przez *G. oxydans* skutkuje zwolnieniem tempa wzrostu komórek. Całkowite zahamowanie wzrostu komórek zaobserwowano przy stężeniu dihydroksyacetonu na poziomie 61 g/l. Przeprowadzone do tej pory eksperymenty mające na celu biokonwersję glicerolu do dihydroksyacetonu wskazują na konieczność opracowania takiej technologii produkcji dihydroksyacetonu, w której będzie uwzględniona instalacja do jednoczesnego usuwania tego metabolitu [56].

### 3.2.3. Wykorzystanie glicerolu do produkcji kwasu propionowego

Drobnoustroje, które nie wytwarzają 1,3-PDO, zdolne są do biokonwersji glicerolu na inne użyteczne w przemyśle metabolity. Jedną z takich możliwości jest np. wykorzystanie odpadowego glicerolu i jego utylizacja do kwasu propionowego w procesie fermentacji wykorzystującym bakterie z rodzaju *Propionibacterium* [46]. Kwas propionowy jest szeroko używany w przemyśle chemicznym, spożywczym i farmaceutycznym. Największe jego ilości są wykorzystywane przede wszystkim do konserwacji pasz (siano, zboże i kiszonki) oraz do utrwalania żywności (wyroby piekarskie i sery) [57].

Badania nad biokonwersją glicerolu do kwasu propionowego były prowadzone z wykorzystywaniem bakterii *Propionibacterium acidipropionici* i *P. freudenreichii ssp. shermanii*. Badania miały na celu porównanie efektywności procesu fermentacji przy zastosowaniu jako źródła węgla w podłożu glukozy lub glicerolu. Najwyższą produkcją kwasu propionowego cechowała się zasilana glicerolem hodowla okresowa. Wydajność procesu z użyciem drobnoustrojów *P. acidipropionici* i *P. freudenreichii ssp. shermanii* była odpowiednio o 49 i 45% wyższa w porównaniu z zasilaną glukozą hodowlą okresową [58].

### 3.2.4. Wykorzystanie glicerolu do produkcji kwasu bursztynowego

Kwas bursztynowy najczęściej wykorzystywany jest do produkcji biodegradowalnych polimerów i żywic syntetycznych [59]. Ten kwas organiczny może być produktem pośrednim w reakcjach charakterystycznych dla cyklu kwasów trikarboksylowych. Pozyskiwać go można także w procesie fermentacji, wykorzystując glicerol jako źródło węgla. Badania nad konwersją glicerolu do kwasu bursztynowego przez *Anaerobispirillum succiniproducens* pozwoliły na uzyskanie wydajności procesu na poziomie 133% (w porównaniu z glukozą). Stosunek wagowy kwasu bursztynowego do produktu ubocznego, jakim jest kwas octowy w tej konwersji, wynosił 25,8:1, co było wynikiem 6,5-krotnie wyższym niż przy zastosowaniu glukozy jako źródła węgla. Podłoże składające się z glicerolu i glukozy spowodowało pogorszenie produkcji kwasu bursztynowego, a także wzrost produkcji produktu ubocznego czyli kwasu octowego. Wykorzystanie glicerolu przez *A. succiniproducens* uzależnione było od dodatku ekstraktu drożdżowego w podłożu hodowlanym. Najlepsze wyniki uzyskano zatem przy hodowli, którą okresowo zasilano glicerolem i ekstrak-

tem drożdżowym. Wydajność procesu w tym wariancie wyniosła 160%, a stosunek wagowy kwasu bursztynowego do octowego 31,7:1 [60].

### 3.2.5. Wykorzystanie glicerolu do produkcji kwasu cytrynowego

Kwas cytrynowy należy do nielicznej grupy kwasów organicznych, których produkcja na skalę przemysłową w głównej mierze opiera się na procesach biotechnologicznych. Wykorzystuje się do tego celu pleśnie z gatunku *Aspergillus niger*. Związek ten znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym m.in. jako naturalny konserwant żywności, substancja smakowa, łagodny środek czyszczący, stabilizator, a także przeciwutleniacz. Szacuje się, że roczna produkcja kwasu cytrynowego na całym świecie wynosi około 1,4 mln ton. Do jego produkcji używa się głównie takich substratów, jak melasa, sacharoza i glukoza [61].

W ostatnich latach przeprowadzono wiele badań, w których obserwowano zdolność do biosyntezy kwasu cytrynowego przez drożdże *Yarrowia lipolytica* [62; 63]. Stwierdzono, że mogą one wykorzystywać do tego celu różne źródła węgla (etanol, glukozę, alkany, oleje roślinne). Okazało się również, że posiadają zdolność przeprowadzania biokonwersji glicerolu do kwasu cytrynowego i izocytrynowego. Wykorzystanie drożdży *Y. lipolytica* do produkcji kwasu cytrynowego z odpadowego glicerolu na szeroką skalę musi być poprzedzone jeszcze wieloma badaniami. Dotychczasowe eksperymenty potwierdziły, że drożdże te potrafią zutylizować duże ilości glicerolu do tego kwasu (do 195 g/l), charakteryzując się przy tym dobrą wydajnością (0,62 g/g glicerolu) i selektywnością (powyżej 97%). Prowadzone są także badania nad zwiększeniem wydajności tego procesu z wykorzystaniem mutantów drożdży *Y. lipolytica* [64] oraz nad prowadzeniem hodowli skojarzonych (np. jednoczesna produkcja kwasu cytrynowego i erytrytolu) [65]. Prowadzone są również badania nad biosyntezą kwasu cytrynowego z glicerolu przez pleśnie *Aspergillus niger* [66].

### 3.2.6. Wykorzystanie glicerolu do produkcji kwasu dokozaheksaenowego

Zastosowanie odpadowego glicerolu do produkcji kwasu dokozaheksaenowego przez algi *Schizochytrium limacinum* jest zagadnieniem stosunkowo nowym i mało poznanym. Kwas ten jest wielonienasyconym kwasem omega-3, który znajduje zastosowanie w medycynie, m.in. w leczeniu chorób serca, różnego rodzaju typów raka, schizofrenii i choroby Alzheimera. Wykazano, że przy stężeniu glicerolu w podłożu hodowlanym na poziomie od 7,5 do 10% oraz dodatku źródła azotu i soli mineralnych można uzyskać wydajność kwasu dokozaheksaenowego na poziomie 4,9 g/l podłoża [67].

### 3.2.7. Wykorzystanie glicerolu do produkcji wodoru i etanolu

Biokonwersja glicerolu do wodoru i etanolu jest możliwa dzięki wykorzystaniu w procesie fermentacji drobnoustrojów *Enterobacter aerogenes*. Drobnoustroje te, w badaniach prowadzonych przez Ito i wsp., wykorzystywały glicerol jako źródło

węgla, a proces fermentacji prowadzono w systemie ciągłym z użyciem komórek adherujących do złoża upakowanego w bioreaktorze. Glicerol został rozpuszczony w syntetycznym medium, aby przyspieszyć tempo utylizacji tego związku. Przyspieszenie produkcji wodoru i etanolu spowodował dodatek do podłoża ekstraktu drożdżowego i tryptonu. Po zakończeniu badań stwierdzono, że produktywność wodoru na czystym glicerolu wynosi 80 mmol/l, a wydajność etanolu 0,8 mmol/mol glicerolu. Przeprowadzono także analogiczne eksperymenty wykorzystujące surowy glicerol, jednak produktywność procesu była prawie trzykrotnie niższa (30 mmol wodoru/l-h). Przy zastosowaniu komórek immobilizowanych na nośniku ceramicznym produktywność procesu zwiększyła się do 63 mmol wodoru/l-h, a wydajność produkcji etanolu wynosiła 0,85 mol/mol glicerolu [68].

### 3.2.8. Wykorzystanie glicerolu do tworzenia innych produktów

W literaturze jest coraz więcej doniesień na temat drobnoustrojów zdolnych do utylizacji glicerolu do innych metabolitów. Poniżej przedstawiono kilka przykładów wykorzystania drobnoustrojów [48]:

- grzybów *Mortierella isabellina* (ATHUM 2935), które są zdolne do biokonwersji fazy glicerynowej do tłuszczu mikrobiologicznego z wydajnością 4,4 g/100 g glicerolu (51% tłuszczu w suchej masie komórek). Frakcja lipidowa uzyskana z tego procesu zawierała 18% kwasu g-linolenowego;
- drożdży *Pseudozyma antarctica* (JCM 10317<sup>T</sup>), które są zdolne do biosyntezy glikolipidów na podłożu, w którym jedynym źródłem węgla jest glicerol. Wydajność procesu wynosi 13,6 g/100 g glicerolu;
- bakterii *Corynebacterium glutamicum*, które wykorzystywały glicerol do biosyntezy aminokwasów: L-lizyny i L-glutaminy;
- bakterii *Serriata marcescens*, przy pomocy których otrzymano 583 mg/l barwnika prodigiozyny w podłożu, w którym głównym źródłem węgla był glicerol. Przy użyciu drożdży *Phaffia rhodozyma* dokonano utylizacji glicerolu do innego barwnika – astaksantyny w ilości 33,7 mg/l;
- drożdży *Yarrowia lipolytica*, które są zdolne do biosyntezy erytrytolu w podłożach zawierających glicerol jako substrat;
- do produkcji polihydroksyalkanolanów (PHA).

Perspektywy wykorzystania glicerolu lub frakcji glicerynowej w procesach mikrobiologicznych są bardzo duże, jednakże niezbędne są dalsze badania dotyczące przede wszystkim doboru szczepów (lub ich ewentualnych modyfikacji genetycznych), dokładnego poznania szlaków metabolicznych utylizacji glicerolu oraz optymalizacji warunków hodowli.

### 3.3. Inne kierunki zagospodarowania glicerolu

#### 3.3.1. Wykorzystanie glicerolu w żywieniu zwierząt gospodarskich

Możliwości szerszego wykorzystania glicerolu w przemyśle chemicznym i biotechnologicznym są ograniczone. Przewidywane zwiększenie produkcji biopaliw i związany z tym wzrost ilości pozostającej do zagospodarowania gliceryny, skłania naukowców do poszukiwania nowych rozwiązań w celu rozszerzenia zakresu jej stosowania. Badania na zwierzętach gospodarskich potwierdziły możliwość wykorzystania glicerolu jako dodatku energetycznego lub smakowego w ich żywieniu [69].

Obecność glicerolu w organizmie jest spowodowana rozkładem triacylogliceroli tkanki tłuszczowej przez lipazy, a jego dalsze przemiany są możliwe przy dużej aktywności enzymu kinazy glicerynowej. Enzym ten ma niską aktywność w tkance tłuszczowej, dlatego glicerol przenika do krwiobiegu i dalsza jego przemiana następuje głównie w wątrobie, gdzie aktywność kinazy jest wysoka. Kinaza glicerolowa katalizuje aktywację glicerolu do glicerolo-3-fosforanu, a po przekształceniach może włączać się do przemiany glikolitycznej i stawać się źródłem energii. Glicerol ulegający rozkładowi w organizmie dostarcza około 20% energii uzyskiwanej z tłuszczu. Te specyficzne właściwości umożliwiają wykorzystanie gliceryny jako źródła energii w żywieniu zwierząt gospodarskich. Poza tym glicerol, ze względu na jego słodki smak, może wpływać pozytywnie na młode zwierzęta podczas spożywania paszy z jego udziałem [69].

Badania przeprowadzone na zwierzętach potwierdzają, że glicerol pochodzący z produkcji biodiesla może być dodawany do pasz w żywieniu zwierząt gospodarskich. Jego optymalna ilość powinna wynosić 10%, jednak nawet przy znacznie większych dawkach w większości przypadków nie stwierdzono negatywnych skutków jego działania na zwierzęta z wyjątkiem kurcząt brojlerów, gdzie zwiększona dawka powodowała patologiczne zmiany w wątrobie i nerkach. Podsumowując, mieszanka paszowa z dodatkiem 10% glicerolu powoduje zwiększenie ilości spożywanej przez zwierzęta paszy, na którą wpływa przede wszystkim jej słodki smak i lepsza struktura [69].

#### 3.3.2. Wykorzystanie frakcji glicerynowej jako substratu w biogazowni

Naukowcy z Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu i Przemysłowego Instytutu Maszyn Rolniczych w Poznaniu badali wpływ dodatku glicerolu na efektywność pracy biogazowni rolniczej, wyrażony ilością produkowanego biogazu, zawartością metanu oraz niezbędnej mocy agregatu kogeneracyjnego. W tabeli 1 przedstawiono wyniki tych badań [70].

Na podstawie porównania wyników badań można zauważyć, że 5% dodatek glicerolu pozwala na wyprodukowanie o ponad 55% więcej energii elektrycznej. Dodatek 10% glicerolu pozwala na uzyskanie wzrostu produkcji energii o 81%. Taki

efekt powoduje, że moc niezbędnego agregatu kogeneracyjnego (przy zachowaniu 10% rezerwy mocy) wzrośnie z 183 kW przy stosowaniu mieszanki bazowej do 331 kW w mieszance z dodatkiem 10% glicerolu. Przekłada się to na polepszenie dochodowości instalacji i obniżenie nakładów inwestycyjnych biogazowi [70].

**Tabela 1.** Energetyczne efekty stosowania glicerolu jako wsadu do fermentacji metanowej

Mieszanka bazowa (gnojowica bydła rzadka, kiszonka kukurydzy)		
Wytwarzana energia elektryczna	3986	kWh/dobę
Moc agregatu kogeneracyjnego	183	kW
5% dodatek glicerolu do mieszanki bazowej		
Wytwarzana energia elektryczna	6197	kWh/dobę
Moc agregatu kogeneracyjnego	284	kW
10% dodatek glicerolu do mieszanki bazowej		
Wytwarzana energia elektryczna	7214	kWh/dobę
Moc agregatu kogeneracyjnego	331	kW

Źródło: opracowanie własne na podstawie [70].

Wobec wzrastających problemów ze zgodnym z prawem zagospodarowaniem glicerolu, stosowanie go jako dodatku do biogazowni może być rozwiązaniem doskonałym i ekonomicznie bardzo opłacalnym [70].

Działającą biogazownią, wykorzystującą m.in. glicerol jako wsad do reaktorów, jest biogazownia Mureck, która znajduje się w niewielkiej austriackiej miejscowości o tej samej nazwie [71; 72].

### 3.4. Pozostałe kierunki zagospodarowania glicerolu

Glicerol tradycyjnie stosowany jest w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym i tytoniowym. W farmacji wykorzystywany jest do produkcji nitrogliceryny, która ma działanie rozkurczające na naczynia krwionośne, a także stosuje się go do różnego rodzaju eliksirów, syropów przeciwkaszlowych, wyciągów alkoholowych czy maści. Glicerol jest również dobrym plastyfikatorem podczas produkcji tabletek. Przemysł kosmetyczny stosuje go do produkcji środków łagodzących, przeciwzapalnych, higroskopijnych, a także używany jest jako rozpuszczalnik do produkcji wyciągów. Dzięki specyficznej właściwości, jaką jest zdolność wiązania wody, stosuje się go do produkcji balsamów, kremów i mleczek. Ta zdolność wykorzystywana jest także w przemyśle tytoniowym. Liście tytoniu opryskuje się glicerolem w celu uniknięcia ich kruszenia. W przemyśle spożywczym glicerol jest stosowany m.in. jako środek nawilżający w produktach piekarniczych, rozpuszczalnik do barwników, substancji smakowych i zapachowych, a także jako niskokaloryczny słodzik. Inne powszechnie znane zastosowanie glicerolu to produkcja materiałów wybuchowych [6].



## 4. Podsumowanie

Glicerol jest cennym odpadem głównie ze względu na niską cenę spowodowaną gwałtownym wzrostem podaży tego surowca oraz ze względu na jego właściwości, które można wykorzystywać w wielu gałęziach przemysłu.

Badania nad zastosowaniem glicerolu jako substratu do biosyntezy bioproduktów wykazały, że można go używać do produkcji m.in.: 1-3 propanodiolu, dihydroksyacetonu, kwasu propionowego, kwasu bursztynowego, kwasu cytrynowego, kwasu dokozaheksaenowego, wodoru i etanolu. Zastosowanie glicerolu i odpowiednio dobranych mikroorganizmów do produkcji wyżej wymienionych produktów w wielu przypadkach może okazać się bardziej opłacalne w porównaniu z wytwarzaniem tych samych produktów na drodze chemicznej. Mechanizmy i szlaki metaboliczne glicerolu nie zostały do końca poznane, zatem istnieje możliwość biokonwersji glicerolu także do innych cennych bioproduktów.

Badania nad utylizacją glicerolu do różnych produktów w przemyśle chemicznym wykazały możliwość wykorzystania tego surowca do produkcji: akroleiny, 1,3-propanodiolu, epichlorohydryny, aldehydu glicerynowego, dihydroksyacetonu, estrów alkilowych i eterów glicerolu, a także do produkcji gazu syntezowego.

Utylizacja glicerolu poprzez zastosowanie nowatorskich technologii z przemysłu chemicznego i biotechnologicznego może znacząco wpłynąć na obniżenie kosztów związanych z produkcją biodiesla.

## Literatura

- [1] Talik T., Talik Z., *Chemia Organiczna. Tom I.* Wyd. AE im. Oskara Langego we Wrocławiu, Wrocław 2001.
- [2] Wiśniewska M. (red.), *Encyklopedia dla wszystkich. Chemia*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
- [3] <http://zdrowezywienie.w.interia.pl/dodatki.htm> [data dostępu 01.06.2010].
- [4] <http://www.food-info.net/pl/e/e422.htm> [data dostępu 01.06.2010].
- [5] *Z prasy zagranicznej*, Przem. Chem. 2009, 9, 978.
- [6] Cichy M., Borowiecki T., *Otrzymywanie wodoru z glicerolu*, Przem. Chem. 2009, 9, 995-1005.
- [7] Kijeński J., Krawczyk Z., *Perspektywy rynku gliceryny*, Przem. Chem. 2007, 4, 273-277.
- [8] Paźdzoch W.M., Milchert E., *Procesy chlorowodorowania gliceryny do dichloropropanoli*, Przem. Chem. 2008, 87(3), 270.
- [9] US EPA 2006 Academic Award; <http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/pgcc/winners/aa06.html> [data dostępu 01.06.2010].
- [10] [http://www2.dupont.com/Sorona/en\\_US/](http://www2.dupont.com/Sorona/en_US/) [data dostępu 01.06.2010].
- [11] [http://www2.dupont.com/Plastics/en\\_US/Products/Hytrel/Hytrel.html](http://www2.dupont.com/Plastics/en_US/Products/Hytrel/Hytrel.html) [data dostępu 01.06.2010].
- [12] [http://www-static.shell.com/static/chemicals/downloads/products\\_services/brochure.pdf](http://www-static.shell.com/static/chemicals/downloads/products_services/brochure.pdf) [data dostępu 01.06.2010].
- [13] Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F., *Improved Utilisation of Renewable Resources: New Important Derivatives of Glycerol*, Green Chem. 2008, 10(1), 13-30.

- [14] McCoy M., *Glycerin Surplus*, Chem. & Eng. News 2006, 84(6) <http://pubs.acs.org/isubscribe/journals/cen/84/i06/html/8406notw3.html> [data dostępu 01.06.2010].
- [15] US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, Biomass Program, June 2006; [http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/catalytic\\_upgrading.pdf](http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/catalytic_upgrading.pdf) [data dostępu 01.06.2010].
- [16] Suppes G., Dasari M., Sutterlin W., Chiu C., 97<sup>th</sup> AOCS Annual Meeting & Exposition, *New Uses of Glycerol*, 30.04-03.05.2006, <http://www.aocs.org/archives/am2006/session.cfm?session=IOP%203%2E1%3A%20New%20Uses%20of%20Glycerol> [data dostępu 01.06.2010].
- [17] Kusunoki Y., Miyazawa T., Kunimori K., Tomishige K., *Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions*, Catal. Commun. 2005, 6, 645-649.
- [18] Degussa: *Process for the simultaneous production of 1,2- and 1,3-propanediol*, pat. USA, 5426249 (1995).
- [19] Furikado I., Miyazawa T., Koso S., Shima A., Kunimori K., Tomishige K., *Catalytic performance of Rh/SiO<sub>2</sub> in glycerol reaction under hydrogen*, Green Chem 2007, 9, 582.
- [20] Davy Process Technol. Ltd., *Vapour phase hydrogenation of glycerol*, pat. WO 2007010299 (2007).
- [21] Kijeński J., Jamróz M.E., Tęcza W., *Badania nad wykorzystaniem glicerolu w syntezie organicznej. Cz. II. Konwersja glicerolu do jego tert-butyłowych eterów*, Przem. Chem. 2007, 86 (4), 282-285.
- [22] Tęcza W., Kijeński J., Jamróz M.E., *Etery alkilowe gliceryny jako efektywne dodatki do paliw silnikowych*, Przem. Chem. 2006, 85(12), 1594-1596.
- [23] Evans T., Edlund K., *Tertiary Alkyl Ether. Preparation and Properties*, Ind. Eng. Chem. 1936, 28, 1186-1188.
- [24] Nippon Shokubai Co., Ltd., *Production process for (poly)alkylene glycol monoalkyl ether*, pat. USA, 6417408 (2002).
- [25] Dewattines C., Hinnekens H., *Process for the production of glycerol ethers*, pat. EU, 0649829 (1995).
- [26] Adkins H., Hartung W.H., *Acrolein*, Organic Syntheses 1941, 1, 15.
- [27] Barrault J., Pouilloux Y., Clacenes J.M., Vanhove C., Bancquart S., *Catalysis and Fine Chemistry*, Catalysis Today 2002, 75, 177-181.
- [28] Kijeński J., Migdał A.R., Jamróz M.E., Tęcza W., Śmigiera E., Osawaru O., Nemtusiak M., *Badania nad wykorzystaniem glicerolu w syntezie organicznej. Cz. I. Konwersja glicerolu do akroleiny*, Przem. Chem. 2007, 86 (4), 278.
- [29] Antal M.J., Jr., Mok W.S.L., Roy J.C., Raissi A.T., Anderson D.G.M., *Pyrolytic Sources of Hydrocarbons from Biomass*, J. Analyt. Appl. Pyrolysis 1985, 8, 291.
- [30] Chai S.-H., Wang H.-P., Liang Y., Xu B.-Q., *Sustainable Production of Acrolein: Gas-phase Dehydration of Glycerol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst*, J. Catal. 2007, 250, 342-349.
- [31] Tsukuda E., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T., *Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids*, Catal. Comm. 2007, 8, 1349-1353.
- [32] Schering-Kahlbaum A.G., pat. FR 695931 (1930).
- [33] Neher A., Haas T., Arntz D., Klenk H., Girke W., *Process for the production of acrolein*, pat. US, 5387720 (1995).
- [34] Ketchie W.C., Fang Y.-L., Wong M.S., Murayama M., Davis R.J., *Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol*, J. Catal. 2007, 250, 94-101.
- [35] Ketchie W.C., Murayama M., Davis R.J., *Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts*, J. Catal. 2007, 250, 264-273.
- [36] Demirel S., Lehnert K., Lucas M., Claus P., *Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts*, Appl. Catal. 2007, 70, 637-643.

- [37] Melero J.A., van Grieken R., Morales G., Paniagua M., *Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: Synthesis of bioadditives to petrol fuel*, Energy & Fuels 2007, 21, 1782-1791.
- [38] Jerzykiewicz W., Naraniecki B., Terelak K., Trybuła S., Kosno J., Lukosek M., *Zagospodarowanie frakcji glicerynowych z instalacji biodiesla*, Przem. Chem. 2007, 86(5), 397-402.
- [39] González-Pajuelo M., Meynial-Salles I., Mendes F., Soucaille P., Vasconcelos I., *Microbial Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol: Physiological Comparison of a Natural Producer, Clostridium butyricum VPI 3266, and an Engineered Strain, Clostridium acetobutylicum DGI(pSPD5)*, Applied and Environmental Microbiology 2006, 72, 96-101.
- [40] Mu Y., Teng H., Zhang D.-J., Wang W., Xiu Z.-L., *Microbial production of 1,3-propanediol by Klebsiella pneumoniae using crude glycerol from biodiesel preparations*, Biotechnol. Lett 2006, 28, 1755-1759.
- [41] Willke T., Yorlop K.-D.: *Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry*, Appl. Microbiol. Biotechnol 2004, 66, 131-142.
- [42] Zhang G.L., Ma B.B., Xu X.L., Wang L., *Fast conversion of glycerol to 1,3-propanediol by a new strain of Klebsiella pneumonia*, Biochem. Eng. J. 2007, 37, 256-260.
- [43] Barbirato F., Himmi E.H., Conte T., Bories A., *1,3-propane-diol production by fermentation: an interesting way to valorize glycerin from the ester and ethanol industries*, Ind. Crops Prod. 1998, 7, 281-289.
- [44] Karinen R.S., Krause A.O.I., *New biocomponents from glycerol*, Appl. Catal. A. 2006, 306, 128-133.
- [45] Biebl H., Menzel K., Zeng A.-P., Deckwer W.-D.: *Microbial production of 1,3-propanediol*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 1999, 52, 289-297.
- [46] Yazdani S.S., Gonzalez R.: *Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry*, Curr. Opin. Biotechnol. 2007, 18, 213-219.
- [47] Deckwer W-D.: *Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol*, FEMS Microbiol. Rev. 1995, 16, 143-149.
- [48] Kośmider A., Czaczyk K., *Perspektywy wykorzystania glicerolu w procesach biotechnologicznych*, Postępy Mikrobiologii 2009, 48 (4), 277-287.
- [49] Himmi E.H., Bories A., Barbirato F., *Nutrient requirements for glycerol conversion to 1,3-propanediol by Clostridium butyricum*, Bioresour. Technol. 1999, 67, 123-128.
- [50] Zeng A.P., Biebl H., Deckwer W.D., *Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol: Recent Progress*, ACS Symposium Series 1997, 666, 264-279.
- [51] Zeng A.P., *Pathway and kinetic analysis of 1,3-propanediol production from glycerol fermentation by Clostridium butyricum*, Bioprocess Biosyst Eng. 1996, 14, 169-175.
- [52] Cheng K.K., Liu H.J., Liu D.H., *Kinetic analysis of aerobic batch fermentation of 1,3-propanediol by Klebsiella pneumoniae*, Modern Chem. Ind. 2005, 25, 185-188.
- [53] Lin R., Liu H., Hao J., Cheng K., Liu D.: *Enhancement of 1,3-propanediol production by Klebsiella pneumoniae with fumarate addition*, Biotechnol. Lett. 2005, 27, 1755-1759.
- [54] <http://www.ichp.pl/pl/Innowacyjna/Files/Analiza.Literaturowa.pdf> [data dostępu 01.06.2010].
- [55] Svitel J., Sturdik E., *Product yield and by-product formation in glycerol conversion to dihydroxyacetone by Gluconobacter oxydans*, J. Ferment. Bioeng. 1994, 78, 351-155.
- [56] Bories A., Claret C., Soucaille P., *Kinetic study and optimization of the production of dihydroxyacetone from glycerol using Gluconobacter oxydans*, Process Biochem. 1991, 26, 243-248.
- [57] Kumar S., Babu B.V., *A Brief Review on Propionic Acid: A Renewal Energy Source*, Proc. Natl. Conference on Environmental Conservation (NCEC-2006), September 1-3, 2006, 459-464.
- [58] Himmi E.H., Bories A., Boussaid A., Hassani L., *Propionic acid fermentation of glycerol and glucose by Propionibacterium acidipropionici and Propionibacterium freudenreichii ssp. Shermanii*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 2000, 53, 435-440.
- [59] Scholten E., Dagele D., *Succinic acid production by a newly isolated bacterium*, Biotechnol. Lett. 2008, 30, 2143-2146.

- [60] Lee P.C., Lee W.G., Lee S.Y., Chang H.N., *Succinic acid production with reduced by-product formation in the fermentation of Anaerobiospirillum sueciniproducens using glycerol as a carbon source*, Biotechnol. Bioeng. 2001, 72, 41-48.
- [61] Soccol C.R., Yandenberghe L.P.S., Rodrigues C., Pandey A., *New perspectives for citric acid production and application*, Food Technol. Biotechnol. 2006, 44, 141-149.
- [62] Rywińska A., Skrzypiński A., Juszczak P., Boruczowski T., Rymowicz W., *Charakterystyka procesu biosyntezy kwasu cytrynowego i polioli z glicerolu i glukozy przez drożdże Yarrowia lipolytica*, Acta Sci. Pol., Biotechnologia 2008, 7 (1), 27-38.
- [63] Rymowicz W., *Biosynteza kwasu cytrynowego z glicerolu przez drożdże Yarrowia lipolytica immobilizowane w chitozanie i poliwinylalkoholu*, Acta Sci. Pol., Biotechnologia 2008, 7 (3), 17-26.
- [64] Rywińska A., *Wykorzystanie glicerolu odpadowego do biosyntezy kwasu cytrynowego przez Yarrowia lipolytica Wratislavia AWG7\**, Acta Sci. Pol., Biotechnologia 2008, 7 (4), 13-22.
- [65] Rymowicz W., Rywińska A., Gładkowski W., *Simultaneous production of citric acid and erythritol from crude glycerol by Yarrowia lipolytica Wratislavia Kl*, Chem. Pap. 2008, 62, 239-246.
- [66] Foryś E., Podgórski W., Kaczyńska M., *Wpływ makroelementów na proces biosyntezy kwasu cytrynowego z glicerolu przez Aspergillus niger W78B*, Acta Sci. Pol., Biotechnologia 2007, 6 (4), 31-37.
- [67] Chi Z., Pyle D., Wen Z., Frear C., Chen S., *A laboratory study of producing docosahexaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation*, Process Biochem. 2007, 42, 1537-1545.
- [68] Ito T., Nakashimada Y., Senba K., Matsui K., Nishio N., *Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process*, J. Biosci. Bioeng. 2005, 100, 260-265.
- [69] Hanczakowski P., *Wykorzystanie glicerolu pozostalego po produkcji biopaliw w żywieniu zwierząt gospodarskich*, Wiadomości Zootechniczne 2008, XLVI (2), 17-20.
- [70] Dach J., Zbytek Z., Pilarski K., Adamski M., *Badania efektywności wykorzystania odpadów z produkcji biopaliw jako substratu w biogazowi*, Technika Rolnicza, Ogrodnicza, Leśna 2009, 6, 1-3.
- [71] Denisiuk W., *Biomasa a energetyka. Przykłady austriackich rozwiązań*, Aura 2005, 3, 17-18.
- [72] Denisiuk W., *Bioenergia dla Europy – a może i świata*, Aura 2008, 3, 26-27.

## DIRECTIONS IN THE UTILIZATION OF RAW GLYCEROL

**Summary:** Glycerol (glycerine) is a saturated, aliphatic trihydroxy alcohol. It is used as a food additive with the E422 symbol. It is used as a low-calorie sweetener, stabilizer, humectant, carrier and as a substance for use on the surface. In recent years, due to the rapid development of biofuel industry, large amounts of glycerol are produced as a byproduct of the transesterification reaction during biodiesel production. This fact resulted in finding the new uses of glycerol, which at least would reduce the cost of its disposal. This paper is an overview of the possibilities of glycerol application in the chemical industry, biotechnology, feeding livestock, in the biogas production and many others.

**Keywords:** glycerol application, biosynthesis, biodiesel production, citric acid, acrolein.