

# Literární reserše k problematice průmyslového využití vícenasobné katalytické dehydrogenace vyšších mastných kyselin spojené s následnou spontánní dekarboxylací do jednoho reakčního stupně.

(Vypracováno pro Paramo a.s. Pardubice dne 1.9.2011)

Obsah:

1. *Orientační reserše*
2. *Srovnání kalorické hodnoty referenčního lineárního alfa-olefinu C17 (zvyrazněno modře) s kalorickými hodnotami ostatních paliv. Tabulkové umístění hypotetického lineárního polyenu s minimálně dvěma dvojnými vazbami v molekule pocházejícího z vyšší mastné nenasycené kyseliny C18 jako typického reprezentanta. (zvyrazněno červeně)*
3. *Resume*  
*Srovnání současné technologie výroby MERA s novým strategickým přístupem (velmi idealizováno)*

## 1. Orientační reserše

Po úvaze jsem usoudil, že pro reserši komplexní problematiky, jako je tato, bude internetový vyhledávač Google **dostatečným vodítkem** a zdrojem informací. Projekty, jako je tento, spadají svým charakterem spíše do sféry aplikovaného výzkumu, kde se v zásadě nic podstatně nového neobjevuje, nýbrž testuje již dříve overené v nových podmínkách a kombinacích těchto podmínek – a to je tento případ. Za účelem vycerpávající reserše se samozřejmě využívá interních univerzitních serverů zpřístupňující primární zdroje informací – v chemii konkrétně dva nejpoužívanější – Beilstein Commander a Chemical Abstracts, jejichž licenčními uživateli jsou např. Univerzita Pardubice, Přírodovědecká fakulta UK Praha a VSCHT Praha. Takže v tomto případě orientační reserše za pomoci Google v anglickém jazyce přinesla tyto výsledky:

- Po zadání hesla **multiple dehydrogenation of fatty acids** (vícenasobná dehydrogenace vyšších mastných kyselin) se nezobrazily žádné výsledky vyhledávání, které by se jen vzdalene týkaly této problematiky.
- Po zadání hesla **dehydrogenation of fatty acids** dehydrogenace vyšších mastných kyselin) se nezobrazil žádný konkrétní odkaz
- Heslo **dehydrogenation of carboxylic acids** (dehydrogenace karboxylových kyselin) neposkytlo žádný konkrétní odkaz
- Heslo **dehydrogenation of organic compounds** (dehydrogenace organických sloučenin) -Odkazy:
- <http://www.google.co.uk/patents?hl=en&lr=&vid=USPAT5733518&id=evgiAAAAEBAJ&oi=fnd&dq=dehydrogenation+of+organic+acids&printsec=abstract#v=onepage&q&f=false>

velký výběr nejen klasických průmyslových hydrogenačně-dehydrogenačních katalyzátorů, ale i méně běžných katalytických systémů. Technologická aplikace na celou řadu různých organických sloučenin včetně volných karboxylových

kyselin.. Zadna konkretni aplikace tykajici se vyssich mastnych kyselin zde neuvedena není. U.S Patent z 31. Brezna 1998. Presny nazev odkaz [Process and catalyst for dehydrogenation of organic compounds](#) Vincent A. Durante et al.

<http://www.google.co.uk/patents?hl=en&lr=&vid=USPAT3207806&id=OcZsAAAAEBAJ&oi=fnd&dq=dehydrogenation+of+organic+acids&printsec=abstract#v=onepage&q=dehydrogenation%20of%20organic%20acids&f=false> Laimonls Bajars et al  
Starsi prace obecnejsiho charakteru. Aplikace na dehydrogenaci volnych karboxylovych kyselin nevylocena. Zadna zminka o aplikaci na dehydrogenaci mastnych kyselin neuvedena. U.S. Patent z 21.zari 1965. DEHYDROGENATION PROCESS Laimonls Bajars et a

<http://www.google.co.uk/patents?hl=en&lr=&vid=USPAT3207805&id=OMZsAAAAEBAJ&oi=fnd&dq=dehydrogenation+of+organic+acids&printsec=abstract#v=onepage&q=dehydrogenation%20of%20organic%20acids&f=false> DEHYDROGENATION IN THE PRESENCE OF OXYGEN AND AN AMMONIUM HALIDE Run Organic Compound Temp. et al

dehydrogenace sirokeho spectra organickych sloucenin jednodussi struktury . Popsan technologicky pristup katalyticke dehydrogenace za velmi mirnych podminek, teploty radove pod 350 stupnu Celsia, atmosfericky tlak, plus velky vyber katalyzatoru. Ve vycetu uspesne dehydrogenovanych sloucenin jsou volne karboxylove kyseliny uvedeny skupinove, nikoliv jako konkretni priklad konkretni kyseliny na rozdil od ostatnich derivatu, uvedenych jmenovite. Citace: „*Mezi typy sloucenin, ktere byly novym procesem vedenym pod teplotami 350 stupnu Celsia uspesne dehydrogenovany, patri parafiny, olefiny, halogenalkany, ethery, estery, aldehydy, ketony, karboxylove kyseliny, alkylaromaty, alkylheterocykly, nitrily, cykloalkany atd. Jmenovite byly konvertovany za velmi mirnych podminek : ethylbenzen na styren, isopropylbenzen na alfa-methyl styren, ethylcyklohexan na styren, cyklohexan na benzen, ethan na ethylen, propan na propylene, methylbuten na isoprene, propionitril na akrylonitril atd. Vycet uspesnych konverzi je velmi bohaty....*“  
( konec citace ).

Ani zde vsak neni zminka o aplikaci tohoto procesu na vyssi mastne kyseliny, jak to navrhuji ja.

- [Vaclav Dedek, Ladislav Leseticky, Frantisek Liska, Ivan Stibor, Jiri Svoboda: Organicka synteza: Zavedeni a selektivni transformace funkcnich skupin Praha 1994](#)  
Citace:

„... Dosahnout selektivni transformace jednoduchych alkanu na alkeny neni snadne. Pokud alespon jeden z uhlikovych atomu budouci dvojne vazby nese aktivujici substituent (jako nasobnou vazbu, aryl, heteroatom apod.) je dehydrogenacni reakce snadna. Vyzaduje vsak vzdy zvyšenou teplotu, takže u citlivych substratu je nutno provest dehydrogenaci oklikou...“ str. 51.

Citace:

„... Eliminaci oxidu uhliciteho z karboxylove kyseliny lze uskutecnit jejich zahratim na teploty 100-300 stupnu Celsia zavisejicich na structure kyseliny. Snadno dekarboxyluji kyseliny s elektronegativnimi skupinami v alfa poloze (NO<sub>2</sub>, CN) beta-oxokyseliny a substituovane kyseliny malonove (140-150 stupnu Celsia). Konverze se bezne pohybuji kolem 98%. Obtizneni dekarboxyluji alfa-beta a beta-gama nenasycene kyseliny a heteroarenkarboxylove kyseliny s heteroatomem v beta poloze. Spolecnym znakem dekarboxylace je tvorba cyklickeho tranzitniho stavu...“ str.236.

**Zaver:**

Na podklade zjistenych informaci lze ucinat zaver, ze problematika katalyticke dehydrogenace volnych karboxylovych kyselin neni zadnou prevratnou novinkou, a existuji dukazy o jeji technologicke pristupnosti. Obecnou vyhodu jsou velmi mirne reakcni podminky – teploty max do 350 stupnu Celsia a mene, moznost pracovat za atmosferickeho tlaku a obecně velmi vysoke vytezky – konverze substratu kolem 98 procent. **Ale dale jako nova vec lze s temer stoprocentni jistotou ucinat zaver, ze se problematikou** vicenasobne katalyticke dehydrogenace volnych vyssich mastnych kyselin spojene do jednoho stupne s naslednou spontanni dekarboxylaci takto generovanych alfa-beta prip. beta-gama mastnych kyselin za vzniku linearnich konjugovanych polyenu C15 –C19 (majoritni podil C17) a smesi H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> obohacene o vodik jako druhy dulezity a komercne vyuzitelny product **nikdo doposud ve svete seriozne nezabyval...**a to je ono nóvum.

## 2. Srovnani kaloricke hodnoty

*referencniho linearniho alfa-olefinu C17 (zvyrazneno modre) s kaloricke hodnotami ostatnich paliv. Tabulkove umisteni hypotetickeho linearniho polyenu s minimalne dvemi dvojnymi vazbami v molecule pochazejiciho z vyssi mastne nenasycene kyseliny C18 jako typickeho reprezentanta.( zvyrazneno nize cervene)*

tab.1

Zastoupení mastných kyselin v olejích

Typ oleje	Nasyčené mastné kyseliny	Mononenasyčené mastné kyseliny	Polynenasycené mastné kyseliny	Nejvíce zastoupená
Slunečnicový olej	8-16	13-40	40-74	k. linolová
Sezamový olej	13-17	36-42,5	41,5-48	k. linolová
Sojový olej	13-20	17,7-25,5	55-66	k. linolová
Olivový olej	8-25	55-87	4-21	k. olejová
Řepkový olej	3,5-9	50-76	24-42	k. olejová
Olej kokosový	78-90	5-10	1-2,5	k. laurová
Olej palmový	45-55	36-44	6,5-12	k. palmitová

Zdroj : <http://zdravi.dama.cz/clanek.php?id=5070>

Pustime-li ze zretele palmovy, kokosovy a sezamovy olej jako pro podminky v Ceske Republice zcela neaktualni a porovname-li zkusmo prumerne zastoupeni jednotlivych typu vyssich mastnych kyselin v typickem rostlinnem oleji, pak volba olejove kyseliny s jednou dvojnou vazbou v molecule jako typickeho reprezentanta je z tohoto hlediska a pro tento ucel zcela na miste. Pro uspesnou dekarboxylaci probehnusi v jednom stupni s predrazenou dehydrogenaci je vsak podstatna poloha nove vytvorene dvojne vazby (alfa-beta resp. beta-gama) vzhledem ke karboxylu, coz s prihlednutim k dvema iniciacnim mistum pro regiosektivni vicenasobnou dehydrogenaci (karboxyl a dvojná vazba již přítomná) je předpoklad vysoce pravdepodobny, jak ze statistického hlediska, tak zejména z hlediska reakcniho mechanismu favoruzujiciho lokalizaci dvojne vazby do konjugovane polohy vzhledem ke karboxylu a zajistujiciho tak energeticky zisk plynouci z delokalizace pi elektronu na tri uhlikove atomy zaroven. Cili zadna science fiction. Tak jako tak, i pri nejpesimistictejším odhadu by se jednalo o ‘zprumerovany’ product o ‘prumernem’ poctu

17 uhlíkových atomů v lineární řetězci a s přítomností 2 – 3 dvojných vazeb v řetězci (průměrně 2,5 dvojných vazby). Následující stručný přehled výsledku termochemických výpočtů ukazuje srovnání kalorické hodnoty referenčního paliva (lineární alfa olefin C<sub>17</sub> s jednou dvojnou vazbou na konci řetězce s hypotetickým "2,5" diolefinem stejné struktury o stejném počtu uhlíkových atomů v řetězci (rovněž C<sub>17</sub>)). Vše převedeno na spalná tepla a zarazeno do kontextu kalorických hodnot ostatních paliv.

**Poznámka:** spalná tepla klasických olejových frakcí a jiných bezných paliv jsou převzata z literatury, spalná tepla ostatních typu motorových "paliv" jsou vypočítána z hodnot vazebných energií, vztahených na jednotkové látkové množství vazeb. Změny entalpie převedeny na spalná tepla primou úměrou. Dale je nutno mít na zřeteli, že výpočet předpokládá ideální palivo a ideální hoření, kdy konečnými produkty úplné oxidace jsou pouze voda a oxid uhličitý a v neposlední řadě skutečnost, že vypočítána spalná tepla jsou aproximativní, neboť obcházejí fakt nutnosti jejich stanovení na podkladě experimentálního měření v kalorimetru. Postup výpočtu pro celkovou přehlednost a srozumitelnost textu neuveden. Hodnoty spalných tepep převzata z literatury označeny hvězdičkou s odkazem na následující web : [http://cs.wikipedia.org/wiki/Spalne\\_teplo](http://cs.wikipedia.org/wiki/Spalne_teplo)

<b>Palivo:</b>	<b>Spalné teplo: (v MJ/Kg)</b>
Plynný vodík*	<b>141,90</b>
Methan *	<b>55,53</b>
Ethan*	<b>51,90</b>
Propan *	<b>50,35</b>
Butan *	<b>49,51</b>
Benzin*	<b>47,30</b>
<b>Motorová nafta*</b>	<b>44,80</b>
<b>n-1- heptadecen</b>	
<b>referenční alfa olefin C<sub>17</sub>H<sub>34</sub></b>	<b>40,20</b>
Butanol *	<b>37,334</b>
<b>Můj produkt : Hypotetický C<sub>17</sub> lineární polyen s "2,5" zastoupením dvojných vazeb</b>	<b>36,70</b>
<b>MERO</b> (přesněji methylester olejové – cis oktadecenové kyseliny C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> ) bez dalších aditiv. Hodnota spalného tepla tedy vztahena k metylesteru samotnému, jako by byl spalen bez jakýchkoliv příměsí	<b>34,30</b>
Propanol *	<b>33,60</b>
Ethanol *	<b>29,85</b>
Methanol*	<b>22,90</b>

Pozn. : Hodnoty byly vyhledány a hodnotu mého produktu jsem pečlivě vypočítal. Nový produkt tedy nedopadl v porovnání s ostatními palivy až tak nejhůř. I proto, že dalším výtěžkem z výroby je vodík, kterého rovněž není malé množství.

### *3. Srovnání současné technologie výroby MERA s novým strategickým přístupem (pozn. Následující srovnání je idealizované)*

**-bionafta** – pouziva vetsinou methanol jako druhy reactant. Metanol technologicky pochazi ze syntezniho plynu ( smes CO a H<sub>2</sub>) a ma tedy vazbu na fosilni zdroje energie. Navic je nebezpecny pro lidske zdravi i zivotni prostredi.

**-Nova strategie** - nepouziva zadny druhy reactant. Reaktant je jediny, molekula vyssi mastne kyseliny

## 2

**-bionafta** – estery vyssich mastnych kyselin FAME (100% biodiesel) bez pridavku klasicke motorove nafty jsou velmi agresivni a korozivni vuci pryzovym soucastem dieseloveho motoru. Navic samotne FAME nedosahuji vykonnostnich parametru prave nafty. Behem spalovaciho procesu vykazuji vysokou kourivost a spatnou filtrovatelnost pri nizkych teplotach ( teplota tani -8 stupnu Celsia a velmi nizkou kalorickou hodnotu. Druhem nezavaznejsim duvodem pro nezbytnost michat FAME dohromady s pravou motorovou naftou je vysoka vyrobní cena finalniho produktu. Zato vsak smes FAME s naftou motoru spise svedci, neboť FAME jsou mastnejsi nez klasicka nafta a tak tato smes snizuje amortizaci nejzazitenejsich soucasti motoru [Department of Physical Chemistry](#)

- **nova strategie** – hlavni a finalni product je uzka frakce linearnich uhlovodiku se vsemi pozitivnimi vlastnostmi typickymi pro jakkoliv palivo na bazi uhlovodiku. Zadna nutnost michat tento konecny product dohromady s klasickou naftou, prijatelna kaloricka hodnota zarucena. Konecna vyrobní cena finalniho produktu muze byt srovnatelna s bionaftou, mozna dokonce i nizsi.

## 3

- **bionafta** – bionafta se srazi pri styku s vodou takze ji nelze prilis dlouho skladovat (kontakt se vzdušnou vlhkosti) Je ale mozne pouzivat existujici infrastrukturu na ceste mezi vyrobcem a konecnym spotrebitelem.

– **nova strategie** - konecny product (uhlovodik) nema zadne nevyhody z hlediska tohoto criteria. Je rovnez mozne vyuzit stavajici infrastrukturu na ceste mezi vyrobcem a konecnym spotrebitelem

## 4

- **bionafta** – vede process kontinualne

- **nova strategie** – vede process kontinualne

## 5

- **bionafta** – ma velmi dobry emisni parametry behem spalovani za predpokladu, ze aromaticke a sirne slouceniny jsou z mineralni slozky bionafty dukladne odstraneny

- **nova strategie** – jsou ocekavany vyborne emisni parametry

## 6

- **bionafta** – pokud jsou aromaticke a sirne latky z mineralni slozky bionafty dukladne odstraneny, potom toto palivo vyborne splnuje pozadavek biologicke odbouratelnosti. 95% bionafty je degradovano prubehu 28 dni.

- **nova strategie** – je ocekavana rovnez dobra biologicka odbouratelnost. Duvodem je skutecnost, ze linearni alifaticke retezce, ktere obsahuji relativne velke zastoupeni dvojných vazeb, jsou pristupne enzymatickym odbouravacim systemum u rady mikroorganismu

## 7

- **bionafta** – ve své podstatě se jedná o téměř uzavřený technologický systém. Urcitým problémem může být odpadní průmyslová voda, která může obsahovat určité množství reziduálního metanolu a mýdel, možných kontaminantů životního prostředí. Bionafta však není zcela uzavřeným cyklem. Používané katalyzátory (NaOH, KOH ev. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) jsou pomalu ale neustále spotřebovávány a jejich deficit musí být neustále vyrovnáván. Tři další výrobní metody (heterogenní katalýza – používání organokovových komplexů nebo pevných katalyzátorů na bázi zeolitu nebo kovových oxidů – MgO, enzymatická katalýza - Rizhomucor miehei, Pseudomonas cepacia, Caida Antarctica ev. výroba bez použití katalyzátorů) jsou stále ve fázi výzkumu a vývoje. [Department of Physical Chemistry](#)

- **nova strategie** – jedná se rovněž o uzavřený technologický systém. Navíc žádný problém s odpadními vodami, žádná kontaminace životního prostředí.

## 8

-**bionafta** – ve své podstatě se jedná o bezodpadovou technologii. Všechny vedlejší produkty jsou užitečné a plně využitelné (glycerol, mastné kyseliny, pokrutiny)

-**nova strategie**- ve své podstatě se rovněž jedná o bezodpadovou technologii. Stejně vedlejší produkty plus jeden užitečný vedlejší produkt navíc. Metasyntetický plyn H<sub>2</sub> plus CO<sub>2</sub> obohacený o vodík.

## 9

-**bionafta** – palivarská kritéria jsou známa

-**nova strategie** – palivarská kritéria nejsou známa. Vzhledem k předpokládané velmi úzké a stabilizované frakci leárních a vysoce nenasycených systémů se dají očekávat velmi zajímavá zjištění v aplikaci na zabehlá kritéria oktánového versus cetánového čísla.

## 10

-**bionafta** – jedná se z pracovního hlediska o rizikové prostředí

-**nova strategie** – z bezpečnostního hlediska bude možno zajistit ideální pracovní podmínky pro obsluhu.

## 11

- **bionafta** – proces vedení výroby je problematický. Časté odstávky výroby vlivem fyzikálně-chemických a těžko kontrolovatelných ustalovacích rovnováh.

- **nova strategie**-kontinuita vedení výroby bude bezproblémová z hlediska chemického i provozního.

Jediný reaktant, žádné ustalovací rovnováhy, žádná voda.

V České Kamenici dne 01.09.2011  
Vypracoval Mgr. Martin Škoda

