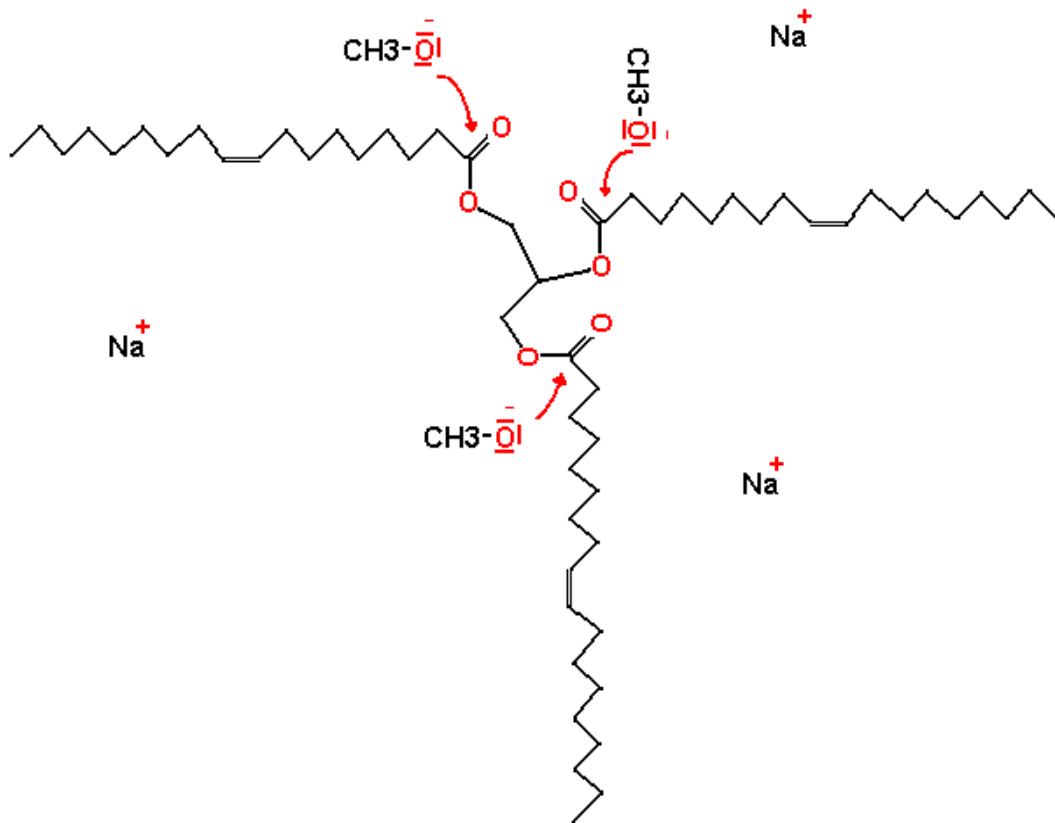


B.1.4. Kritický pohled na současnou technologii výroby bionafty

Z chemického hlediska je produkce metylesteru mastných kyselin (FAME – Fatty Acidic Methyl Esters) transesterifikací. Na základě výše uvedené komparativní ekonomicko – ekologické analýzy, lze tedy konstatovat pozitivní prognózu této technologie do blízké budoucnosti.

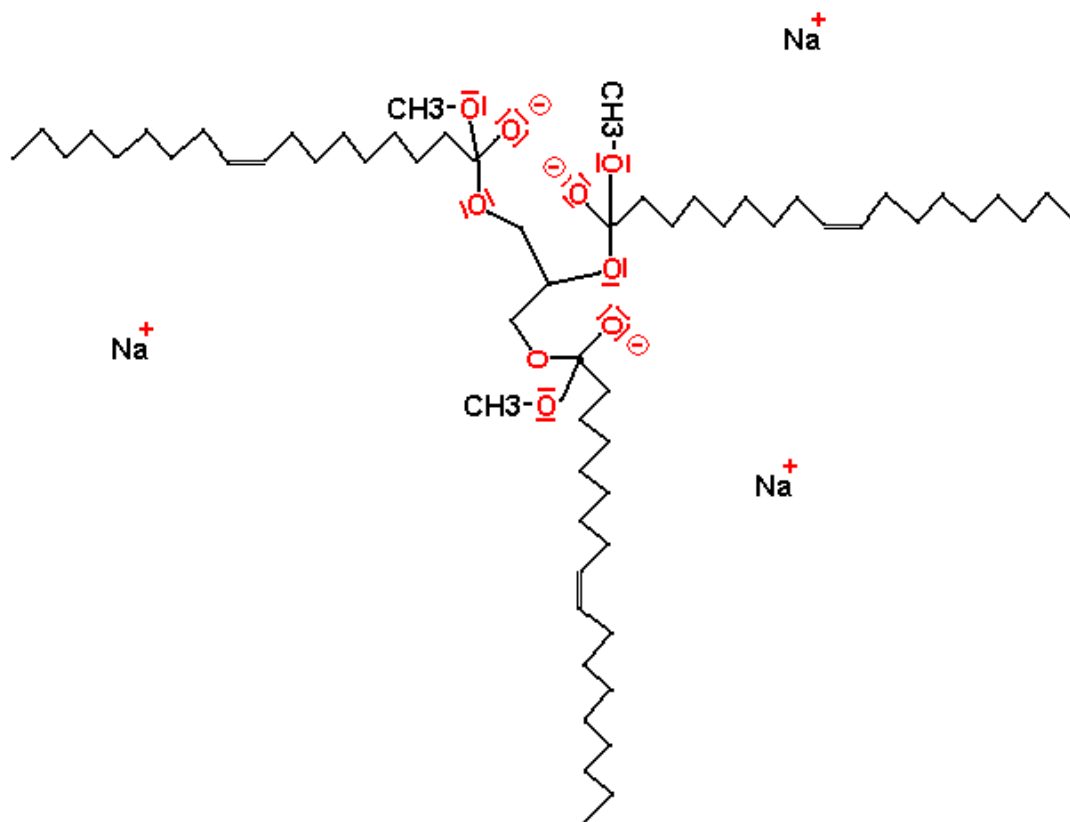
Problémů má však tato technologie mnoho z jiného úhlu pohledu – a to především ze samotného technologicko-provozního hlediska. Finální produkt výrobních reesterifikačních jednotek je tedy metylester vyšších mastných kyselin / dále jen VMK/, použitelný pouze pro dieselové motory. Samotný proces kontinuální produkce metylesteru VMK je i poměrně energeticky náročný a především náročný na obsluhu a řízení speciálním počítačovým programem z centrálního velínu. Přibližně každé dvě hodiny musí být z cca 10 odběrových míst odebrány vzorky a předávány do centrální laboratoře k analýzám. Kontinuita vedení provozu je tak prakticky jedinou výhodou. Proces je mnohafaktorový a největším neštěstím jsou **mýdla**, generovaná přítomností vody ve vstupním metanolu a částečnou hydrolyzou produktu v průběhu separační operace, kdy se v postreaktorové části fyzikálně-chemicky odděluje vodná fáze, obsahující methanol, hydroxid sodný, alkalické fosfáty, mýdla a glycerol, plus i volné vyšší mastné kyseliny od fáze organické, obsahující kromě vlastního metylesteru i volné mastné kyseliny, glycerol, vodu, fosfáty a nezreagovaný nebo hydrolyticky znovugenerovaný methanol. Vše za teplot cca 60 stupňů Celsia, pokud je jako druhý reaktant použit metanol a pokud je proces katalyzován alkalicky. (30 stupňů Celsia pro etanol). [Department of Physical Chemistry](#) Jedná se tak v podstatě z fyzikálně chemického hlediska o vícefázový systém vzájemně konjugovaných a obtížně monitorovatelných roztoků. V podstatě základní problém této technologie je uhlídat a to **principiálně** výkyvy v rámci fyzikálně chemických ustalovacích procesů – rovnováh - mezi vodnou a organickou fází. Ekonomicko – provozní náklady na separační proces jsou tedy poměrně značné. Vstupní smrtelně jedovatý metylalkohol musí být před vstupem do předreaktoru aktivován přídatkem alkalického hydroxidu – NaOH. Tím dojde v rámci chemické rovnováhy vysoce posunuté na levou stranu – tedy na stranu výchozích látek – k vygenerování značně reaktivního a nukleofilního metoxylátového aniontu MeONa, a neutralizační vody, kterou tak vlastně ještě před vstupem MELu do procesu nelze nijak odstranit. Metoxylátový aniont jako velmi silný nukleofil tak atakuje esterovou funkci v molekule triacylglyceridu dle schématu velmi jednoduchého reakčního mechanismu: (Figure 1)

Figure 1.



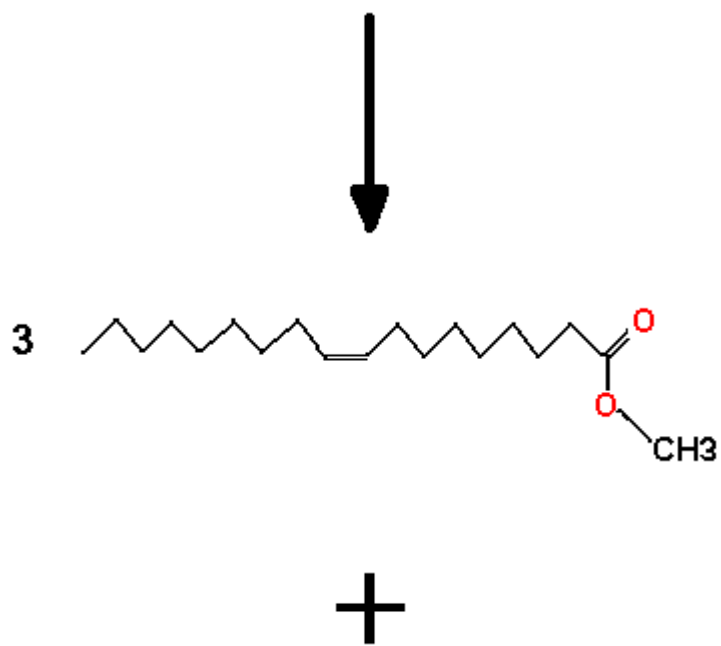
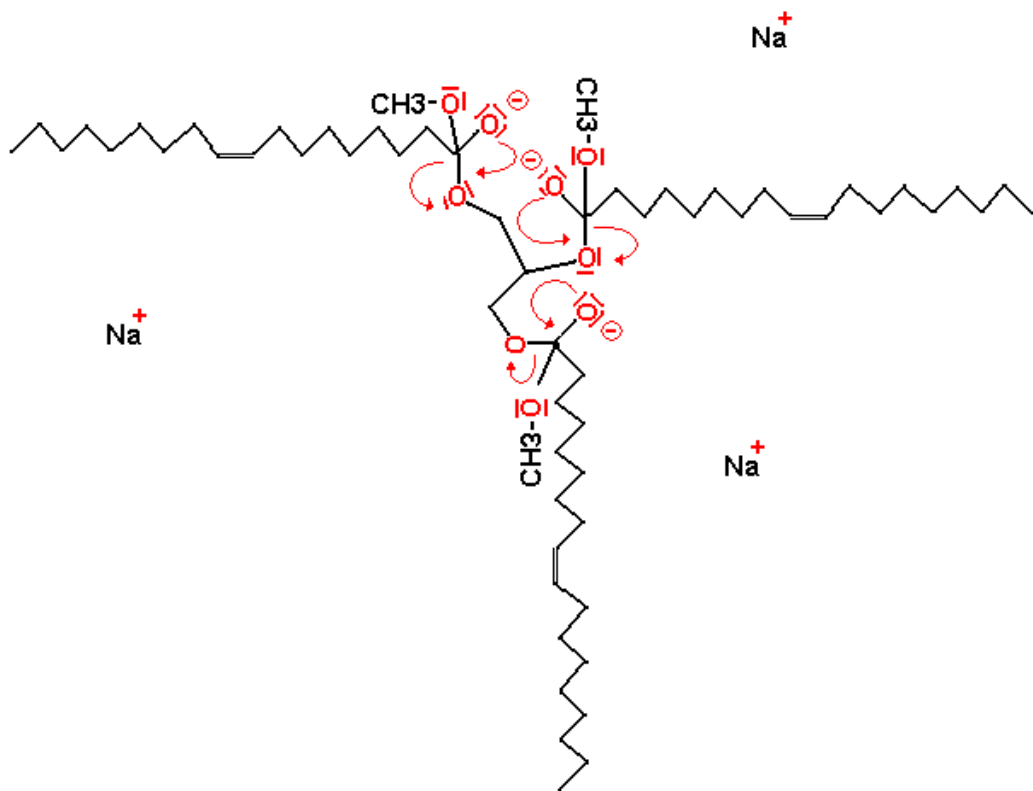
Jako příklad je ve schématu zvolen nejjednodušší případ neutrálního triacylglyceridu, tedy esteru glycerolu s cis-9-oktadecenovou kyselinou, triviálně olejovou / všechny přírodní VMK mají na všech svých dvojných vazbách, přítomných v molekulách pouze konfiguraci cis, všechny jsou pouze monokarboxylové a všechny mají sudý počet uhlíkových atomů. Je to dáno biochemickým mechanismem syntézy VMK, což je v podstatě obrácená Linenova spirála, kdy výstavba skeletu probíhá přes dvojuhlíkaté acetylkoenzymové jednotky za energetické dotace ATP v živých buňkách a enzymatické katalýzy./ Na schématu je situace současného přiblížení se třech metoxylátových aniontů k reakčnímu centru, což je elektrofilní karbonylový uhlík esterové funkce. Je to pouze speciální případ současného ataku. Ve skutečnosti se spíše předpokládá postupný atak. Vzniká tak tranzitní přechodový stav s tetraedrálmi geometrií na reakčních centrech a s přeneseným nábojem. Viz figure.2.

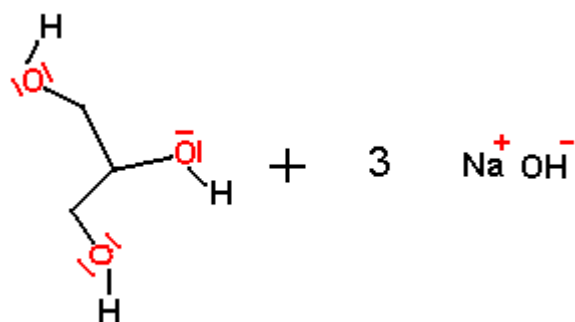
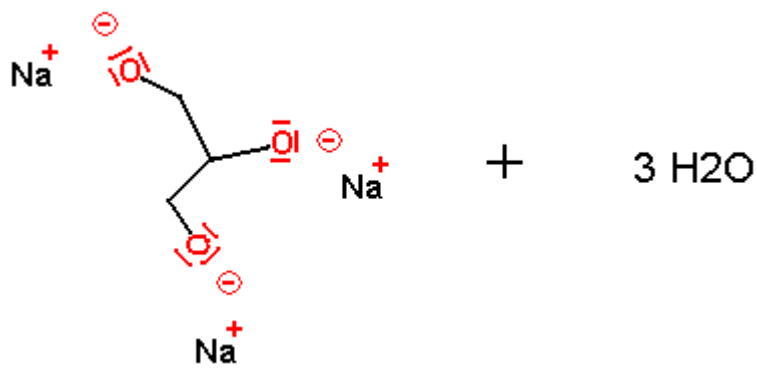
Figure 2.



Tento modelový přechodový stav posunem elektronových párů uvolní molekulu metylesteru VMK za současného odstoupení glycerolátového aniontu s velmi krátkou dobou života. V reakčním prostředí tento aniont okamžitě hydrolyzuje na volný glycerol /1,2,3 propantriol / a 3 ekvivalenty hydroxidu sodného, ve vodném prostředí plně disociovaného.

Figure 3.



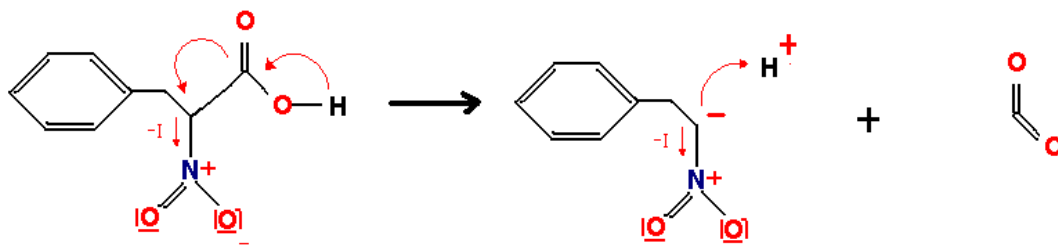


Samotný proces kontinuální produkce bionafty je tedy energeticky a procesně poměrně náročný. Další hledisko je ekologické. Z hlediska bilančního mezi produkcí CO₂ při spalování a jeho utilizací při fotosyntéze rostlinnou biomasou se tato technologie sice řadí mezi vysoce environmentální, zato však práce s metanolem vyžaduje velkou obezřetnost ve všech bezpečnostních ukazatelích, neboť se ho zpracovává veliké množství. Procesní voda sice systémem recykluje a nezreagovaný methanol se vrací do procesu, avšak úniky do odpadních vod a kontaminace životního prostředí tak zcela vyloučeny nejsou.

Tento projekt je po strategicko – chemické stránce postaven na zcela jiném, kvalitativně odlišném principu. Ústřední myšlenkou je převedení molekuly VMK na uhlovodík o jeden uhlíkový atom chudší a tedy o problematiku uskutečnění průmyslově schůdné, investičně nepřilíš nákladné a kontinuálně vedené DEKARBOXYLAČNÍ reakce. Zde nastává problém mezi základním laboratorním výzkumem a vstupem výsledku základního výzkumu do programové části celého projektu, tedy do počítačové simulace ekonomických ukazatelů ve fázi před vytvořením projektové dokumentace na výstavbu a spuštění zkušebního poloprovozu. I tento ústřední požadavek bude předmětem výzkumu. Projekt je vysoce komplexní a výrazně ekologicky i ekonomicky zaměřený. Ekologické hledisko spočívá v tom, že se vychází na jedné straně z primárně vyprodukovaného řepkového oleje jako

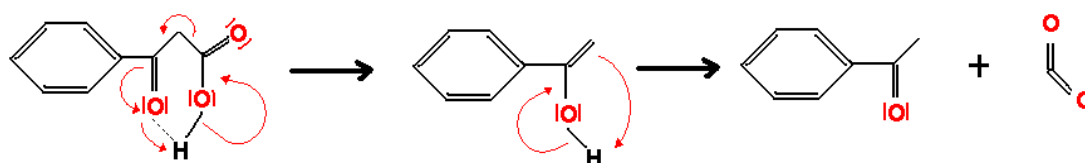
nevyčerpatelného a obnovitelného přírodního zdroje, kde bilance koloběhu CO₂ mezi biomasou při fotosyntéze a spalovacími procesy je vyrovnána, ale na druhé straně rozšíření projektu na možnost zpracovávat odpadní oleje a tuky nejenom na mýdla a derivované produkty, jako prací prášky, zubní pasty apod., kde nabídka silně převyšuje poptávku a to dlouhodobě, nýbrž přímo na uhlovodíkové frakce sloužící jako palivo do motorů, může rovněž přispívat k pozitivní bilanci pro životní prostředí a pro ekonomiku zároveň. Samotné ekonomické hledisko bude tedy rovněž předmětem výzkumu po výstupu ze základní etapy laboratorního výzkumu do programové části celého projektu, a již nyní lze intuitivně předpokládat, že provozní náklady nové navrhované kontinuální technologie na výrobu uhlovodíkové frakce cca C₁₄ – C₁₉ ve srovnání s provozními náklady na produkci bionafty mohou být nižší, a to zhruba až o 50 procent. Pokud jde o dekarboxylační reakci samotnou a v podmínkách čisté chemie, nikoliv v pohledu průmyslových aplikací, pak platí, že v reakčních podmínkách pro dekarboxylační reakci jsou mezi jednotlivými strukturními typy organických kyselin značné rozdíly. Eliminaci oxidu uhličitého z karboxylových kyselin lze uskutečnit v závislosti na jejich struktuře zahříváním na teploty řádově 100 – 300 stupňů Celsia. Nejsnáze dekarboxylují kyseliny s elektronegativními substituenty v alfa poloze vzhledem ke karboxylu / NO₂, CN, halogen./ Jako příklad lze zvolit 3-fenyl 2 nitropropionovou kyselinu. Hnací silou dekarboxylační reakce v tomto případě je vytvoření stabilizovaného karbaniontu v důsledku záporného indukčního efektu nitroskupiny vzhledem k alfa uhlíku, kde formální součet celistvého záporného náboje a relativního snížení elektronové hustoty na alfa uhlíku vlivem elektronegativního substituentu je nižší než 1. Jedna se o stabilizaci karbaniontu tzv. field efektem.

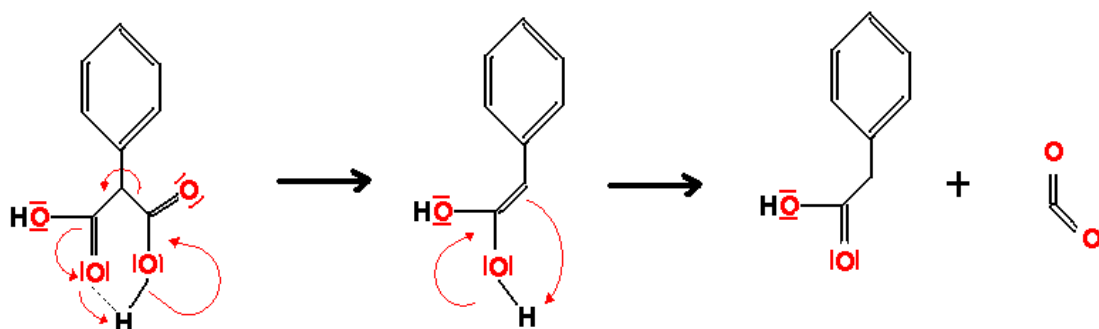
Figure 4.



Velmi snadno dekarboxylují beta – oxokyseliny a substituované kyseliny malonové. Z hlediska reakčního mechanismu se jedná o odlišný typ hnací síly. Tou je snadná tvorba dobře stabilizovaného cyklického tranzitního stavu.

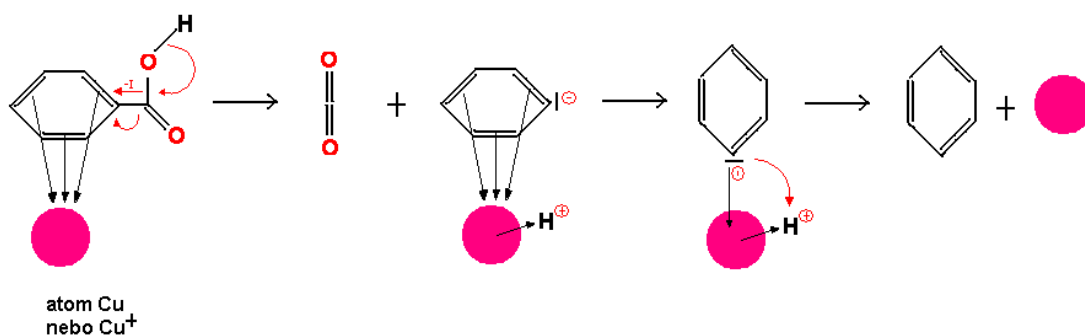
Figure 5.





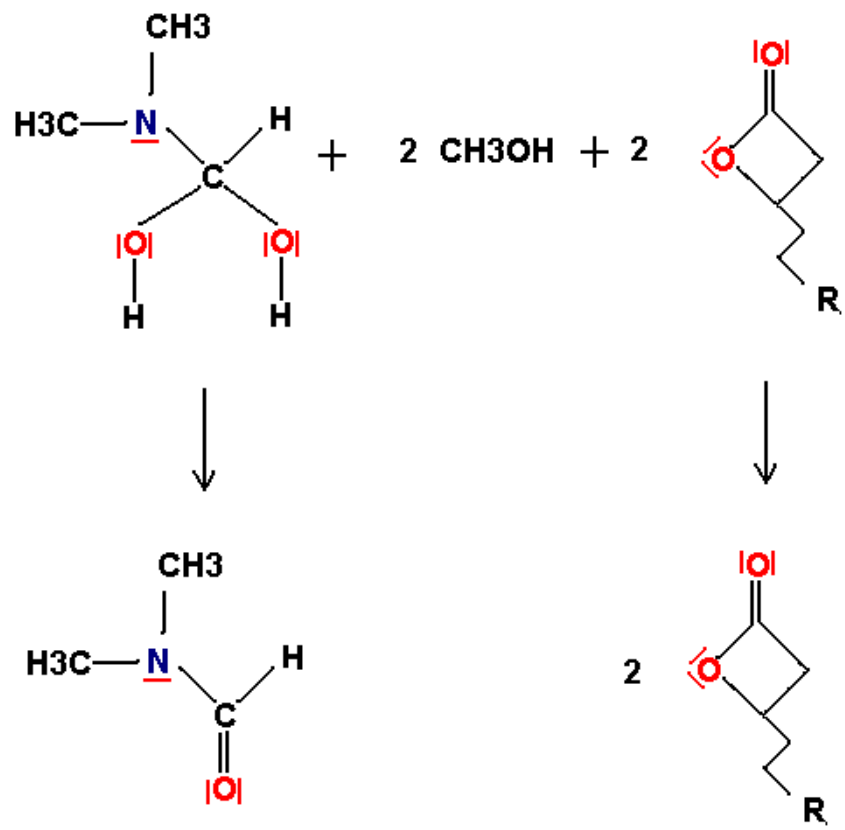
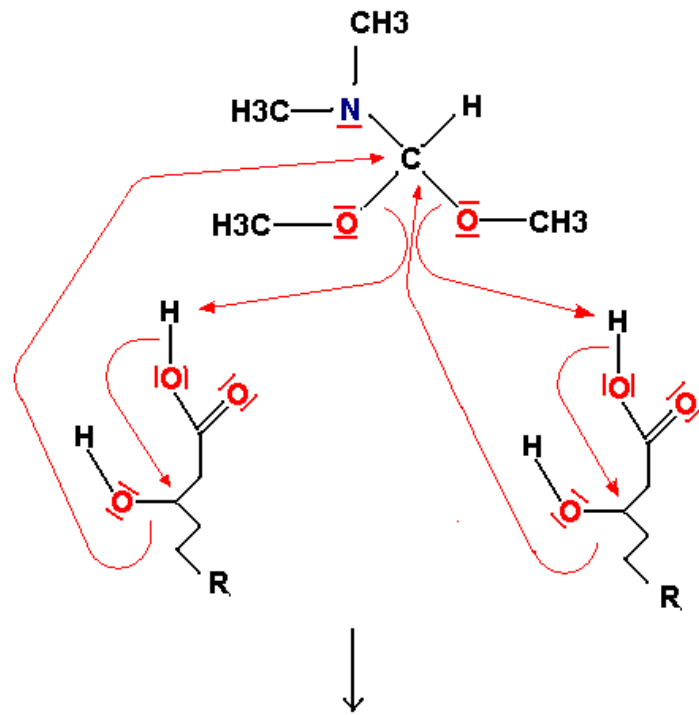
Aromatické a heteroaromatické kyseliny bez aktivujících skupin eliminují oxid uhličitý zahřátím ve vysokovroucím aminu v přítomnosti měďných iontů nebo přímým zahřátím s práškovou mědí. Mechanismus je hypotetický a mnou navržený. Zřejmě se dá předpokládat nejprve vznik vícecentrového komplexu aromatického jádra na principu donor-akceptorového pí – komplexu s atomem mědi nebo měďným iontem, který sníží elektronovou hustotu jádra v rámci vazebného molekulového orbitalu, obsahujícího 6 delokalizovaných elektronů typu pí. Takto indukovaný záporný indukční efekt zvýší reaktivitu komplexu. Důsledkem by mohl být posun elektronových párů za současné dekarboxylace a vzniku fenyloidového nestabilního karbaniontu, který se neutralizuje přistoupením protonu.

Figure 6.

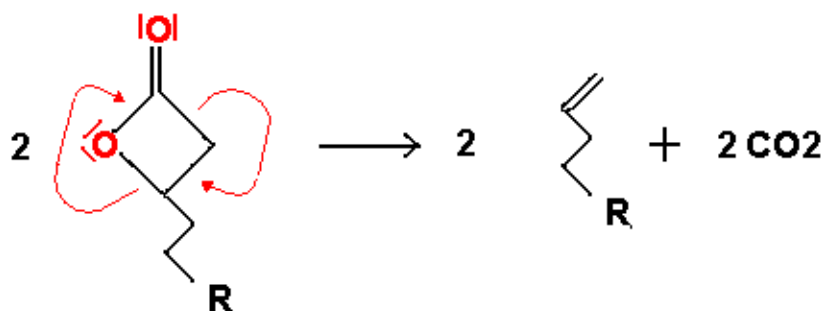


Synteticky zajímavá je přeměna beta – hydroxyalkanových kyselin na substituované alkeny – olefiny, která probíhá už při zahřívání v přebytku dimethylacetalu N,N- dimetylformamidu, nebo ve směsi benzensulfonylchloridu s pyridinem. Reakce probíhá stereospecificky (syn-eliminace) a předpokládá se přechodný vznik beta – laktonu. Samotné betalaktony rovněž termolyticky dekarboxylují na olefiny. [Organic Syntheses Page 237-238](#) Hnací silou laktonizace by mohlo být spojení monomolekulárním mechanismem vygenerovaného karboxylátového aniontu s aktivovanou hydroxylovou skupinou nebo spíše s ohledem na stereospecifčnost reakce bimolekulárním mechanismem realizovaný cyklický transitní stav a jeho následný rozpad na produkty soucinným posunem elektronových parů (viz figure 7)

Figure 7.

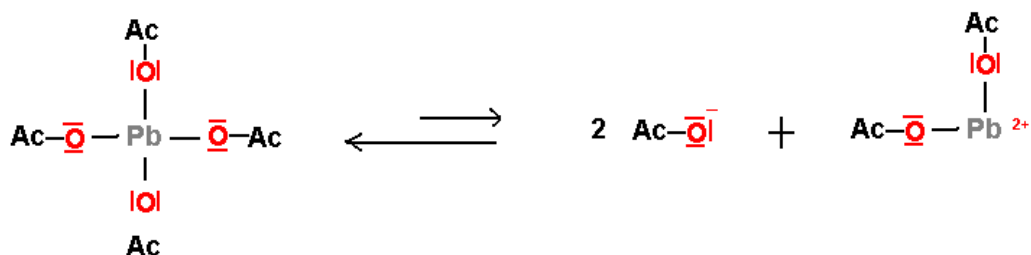


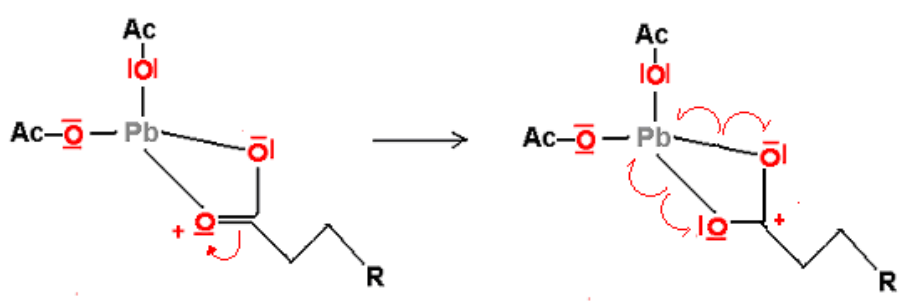
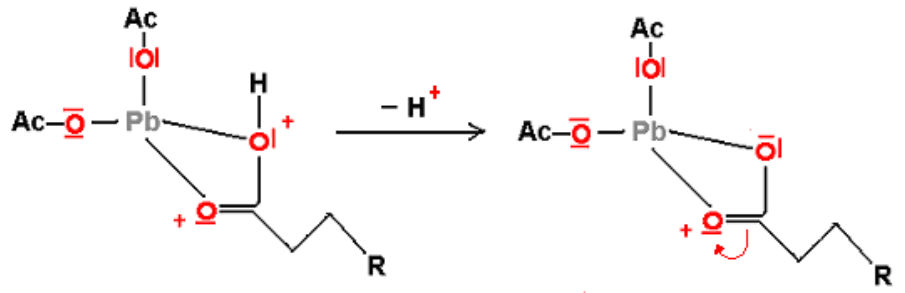
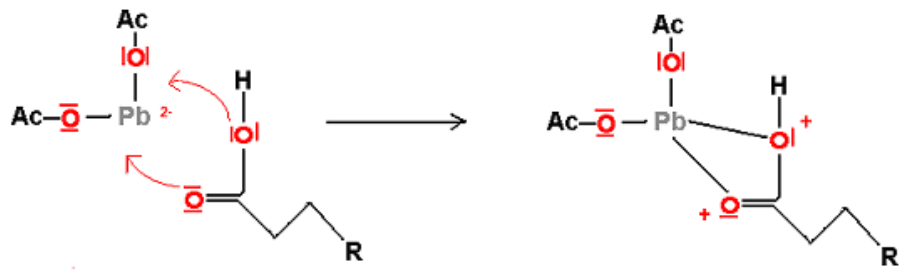
+ H₂O

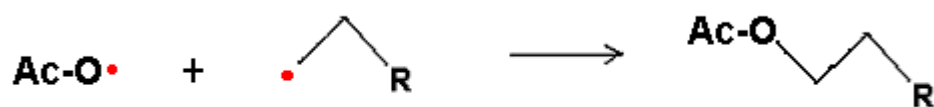
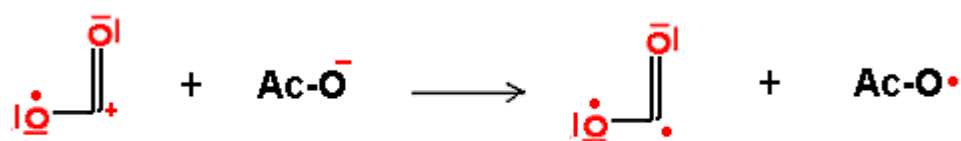
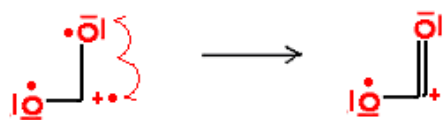
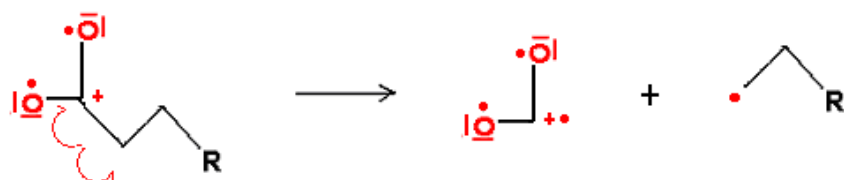
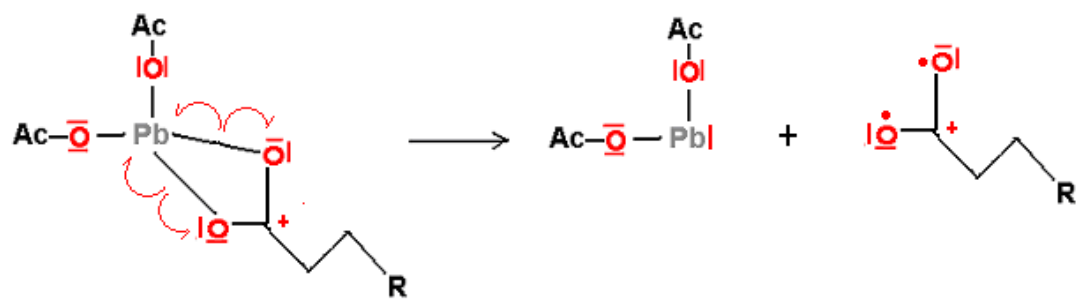


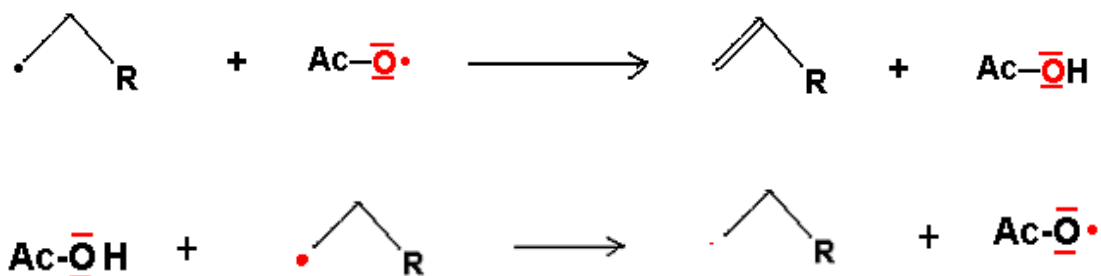
Z mechanistického hlediska je zajímavá oxidativní dekarboxylace volných kyselin působením octanu olovičitého. Reakce se provádí v prostředí aprotických nepolárních rozpouštědel /benzen, xylen, toluen apod/. Spolu s alkeny se však tvoří alkany a alkylacetáty. Vznik alkenů je podporován měďnatými solemi, které oxidují / single electron transfer/ vznikající alkylové radikály na karbokationty. [Organic Syntheses Page 237](#) Navržený mechanismus je rovněž hypotetický a nemusí odpovídat realitě. Mohl by se podobat známému mechanismu oxidativního štěpení vicinálních diolů na dvě molekuly aldehydu působením octanu olovičitého nebo alkalického jodistanu, ale i jiných činidel s objemným centrálním atomem s velkou polarizovatelností. Smysluplný mechanismus by mohl vypadat následovně: (figure8)

Figure8.



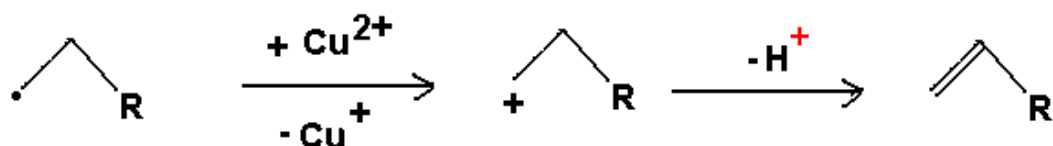






Po přidavku měďnaté sole /CuSO₄/ je v mechanismu favorizována tvorba terminálního olefinu. Měďnatý kation tak vlastně funguje jako přenašeč elektronu a katalyzátor zároveň. Opět se jedná o single elektron transfer. Iniciací tvorby alfaolefinu je oxidace primárního nebo po přesmyku vodíkového atomu lépe stabilizovaného sekundárního alkylového radikálu na karbokationt a vytvoření dvojné vazby odštěpením protonu ze sousedního uhlíkového atomu.

V přítomnosti měďnatého iontu je tedy mechanismus obohacen a selektivně zaměřen na alkeny.



Měďný kation se může reoxidovat např. reakcí:

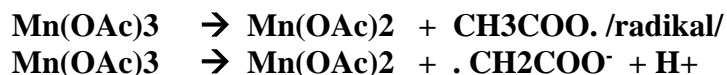


Tato dekarboxylační aktivita není zdaleka omezena pouze na olovo v oxidačním stupni +IV, týká se rovněž dalších iontů přechodných kovů. Jejich dekarboxylační aktivita se však značně liší. Relativní rychlost dekarboxylace stoupá v řadě zobrazené v následující tabulce.

Relativní rychlost oxidativní dekarboxylace:

	Ce ⁴⁺	Ag ²⁺	Pb ⁴⁺	Co ³⁺	Mn ³⁺
Relativní rychlost	1	2	20	100	500

Například Mn³⁺ reaguje s kyselinou octovou dvěma způsoby

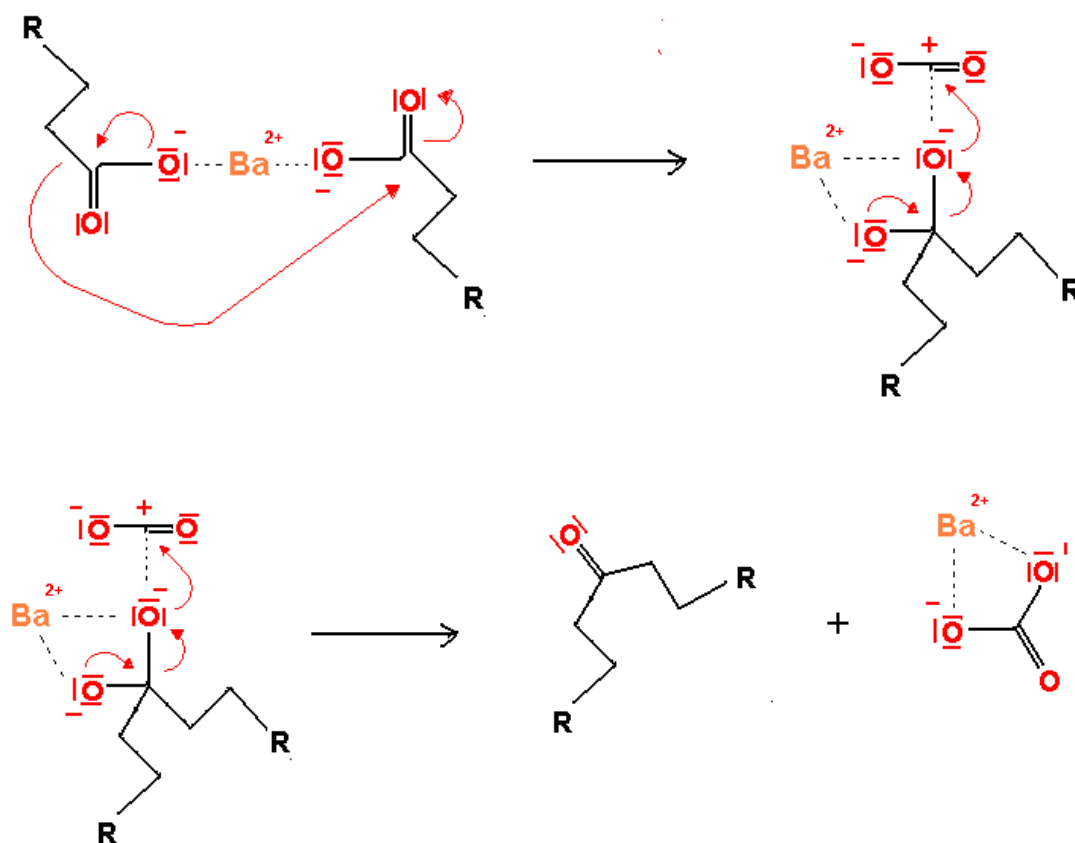


Obe reakce probíhají nad 150 stupňů Celsia velmi rychle. Vzniklé radikály se pak rozpadají, např. za vzniku oxidu uhličitého:



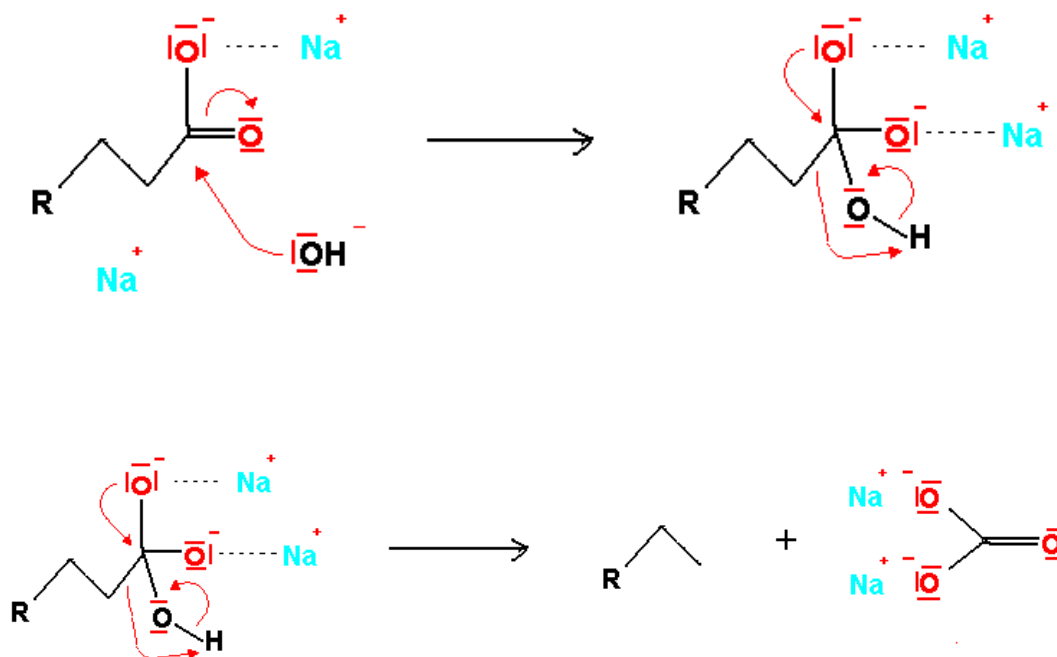
Pokud jde o alkanové kyseliny bez jakýchkoliv aktivujících skupin vzhledem ke karboxylové funkci, což je právě případ vyšších mastných kyselin, tak z pohledu jednoduchých chemických přeměn dekarboxylačního charakteru připadá v úvahu ketonotvorná dekarboxylační pyrolýza vápenatých nebo barnatých solí, nověji působením ThO_2 /oxidu thoričitého/ v plynné fázi, nebo suchá destilace – pyrolýza – alkalické soli alkanové kyseliny v jednomolárním nadbytku alkalického hydroxidu. Navržený možný mechanismus ketonotvorné dekarboxylace je uveden v následujícím schématu:

Figure 9.



Mechanismus pyrolýzy – suché destilace – alkalické soli karboxylové kyseliny v jednomolárním přebytku alkalického hydroxidu je následující:

Figure 10.



V tomto bode cele prace je uzitecne pripomenout, ze cilem projektu je vybudovani funkcnioho a plne automatizovaneho pilotnioho poloprovozu, kde hlavnim kriteriem bude **kontinualita** vedeni vyroby. Zhodnotime- li však tento vyse uvedeny a téměř vyčerpávající přehled dekarboxylačních reakcí z pohledu návaznosti na budoucí technologii, musíme ve většině případů konstatovat, že se náběh na kontinualitu budoucího provozu nekryje s podstatou většiny uvedených reakcí. Ve vycitu vyse uvedených reakci lze totiz v aplikaci na vyssich mastne kyseliny uvazovat pouze pripady uvedene ve schemech **8** a **10**. Samotne vyssi mastne kyseliny totiz vubec nedekarboxyluji ve sve volne a nedisociovane forme. Avsak ani v techto jedynich dvou uvazovatelnych pripadech by nebylo mozno splnit podminku hlavniho kriteria projektu. Jednim z nezanedbatelnych prekazek je nutnost pouziti vice nez jednoho reaktantu. Všude, kde se z procesního hlediska jedná o nasazení min. dvou reaktantů nebo iniciátorů, čili najetí reaktoru na provozní parametry, provedení reakce, odčerpání produktu, čištění reaktoru, zkrátka řečeno výrobní CYKLUS, se setkáváme s nutností vést proces **DISKONTINUÁLNĚ** nikoliv kontinuálně, i když to samozřejmě nevylučuje možnost vest diskontinualni technologii takovym zpusobem, aby bylo mozno finalni produkt kontinualne odcerpavat. Tam, kde není možno z podstaty samotné chemické reakce vést kontinuální provoz, se přistupuje na technologie diskontinuální. Ty ovšem jsou z hlediska investičních a provozních nákladů daleko náročnější než technologie kontinuální. V praxi tato principiální překážka nutně vede k výstavbě a provozu série paralelních reaktorů, zapojených do časovaných cyklů tak, aby bylo možno finální produkt kontinuálně odčerpávat. Příkladem zcela konkrétním je výroba PVC ve Spolaně v Neratovicích. Pracuje se se systémem 14 stejných reaktorů. Zatímco u jednoho reaktoru končí vypouštění, u jiného se právě začíná otevírat ventil na vypouštění, v dalších běží vlastní polymerace, v jiných dochází k dávkování iniciátoru atd. Zhodnotíme-li situaci v aplikaci na dekarboxylační reakci vyšších mastných kyselin, dostáváme se do obdobného problému. Pokud cílem je získat uhlovodíkovou frakci, pak připadají v úvahu diskontinuální přístupy jako by mohla být např. suchá destilace mýdla zřejmě v ochranné atmosféře inertního plynu /dusík/ a za sníženého tlaku. Ovšem opět diskontinuálně. Vedlejší produkt v tomto případě je alkalický uhličitán, který je nutno po ukončení reakce z reaktoru odstranit. V prípade prumyslove aplikace oxidativni dekarboxylace

....
....
....
.... atd.

atd.

← Vykřížkované věty a pasáže jsou tajemstvím projektu, projektu původně koncipovaného jako text do grantového výzkumu.