

Von Glycerin zu höherwertigen Produkten

Mario Pagliaro,* Rosaria Ciriminna, Hiroshi Kimura, Michele Rossi und Cristina Della Pina

Stichwörter:

Biobrennstoffe · Biomasse · Glycerin · Oxidationen

Dr. Arjan de Nooy zum 40. Geburtstag gewidmet

Wegen des großen Überschusses an Glycerin, das als Beiprodukt der Herstellung von Biodiesel anfällt, werden gegenwärtig Industrieanlagen zur Glycerinproduktion geschlossen, während andere, die Glycerin als Rohstoff verwenden, in Betrieb genommen werden. Forschungsvorhaben mit dem Ziel, neue Anwendungen für Glycerin als günstiges Ausgangsmaterial für funktionelle Derivate zu erschließen, führten zu einer Reihe selektiver Verfahren zur Umwandlung von Glycerin in höherwertige Produkte. Dieser Kurzaufsatz beschreibt ausgewählte Ergebnisse und zeigt, dass Glycerin zu einem zentralen Rohstoff in zukünftigen chemischen Industriezweigen aufsteigt.

1. Einleitung

Glycerin (1,2,3-Propantriol oder Glycerol), eine schon 2800 v. Chr. durch Erhitzen von Fett mit Asche (zur Herstellung von Seife) isolierte organische Verbindung,^[1] ist eine Industriechemikalie mit Dutzenden von Anwendungen (Abbildung 1). Seit Ende der 1940er Jahre und nach der Entdeckung synthetischer Tenside wurde Glycerin aus Epichlorhydrin hergestellt, das wiederum aus Propen (und damit aus Erdöl) erhalten wurde, denn große Chemieunternehmen befürchteten eine Verknappung von Glycerin und veranlassten seine synthetische Produktion.^[2] Heute jedoch werden Anlagen zur Glycerinproduktion geschlossen, während andere, die Glycerin als Rohstoff verwenden (unter anderem zur Herstellung von Epichlorhydrin),^[3] in Betrieb genommen

werden. Der Grund hierfür ist ein großer Überschuss an Glycerin, das als Beiprodukt (10 Gew.-%) der Herstellung von Biodiesel durch Umesterung von Keimölen mit Methanol anfällt.

Diese Tendenz veranschaulicht der Glycerinweltmarkt, der im Jahr 2005 bereits 800 000 Tonnen umfasste – davon 400 000 Tonnen aus Biodiesel –, im Jahr 2001 dagegen nur 60 000 Tonnen.^[4]

In den letzten zehn Jahren entwickelte sich Biodiesel zu einem brauchbaren Brennstoff und zu einem Additiv, das den Schwefel in fossilem Diesel ersetzt, dessen Gehalt gemäß der strengeren Umweltschutzbestimmungen zunehmend gesenkt werden muss. Bis zu den jüngsten Preiserhöhungen für Erdöl waren Biobrennstoffe wegen der hohen Produktionskosten ohne staatliche Subventionen unrentabel. Allerdings wird die steigende Produktion von Biodiesel nicht künstlich gefördert und man geht davon aus, dass sie weiter zunimmt, da Biodiesel genügend Vorteile bietet, um Subventionen zu rechtfertigen.^[5] Neben der Schließung von Produktionsanlagen reagierte man in der Industrie auf diese Situation mit For-

[*] Dr. M. Pagliaro

Institute for Scientific Methodology und
Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, CNR
via Ugo La Malfa 153, 90146 Palermo (Italien)
Fax: (+39) 091-680-9247
E-Mail: mario.pagliaro@ismn.cnr.it

Dr. R. Ciriminna
Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, CNR
via Ugo La Malfa 153, 90146 Palermo (Italien)

Prof. M. Rossi, Dr. C. Della Pina
Dipartimento di Chimica Inorganica
Università degli Studi
via Venezian 21, 20133 Milano (Italien)

Dr. H. Kimura
Kokura Synthetic Industries, Ltd.
1-4-8 Higashi Minato, Kokura-Kita-ku
803-0802 Kita-Kyushu-City (Japan)

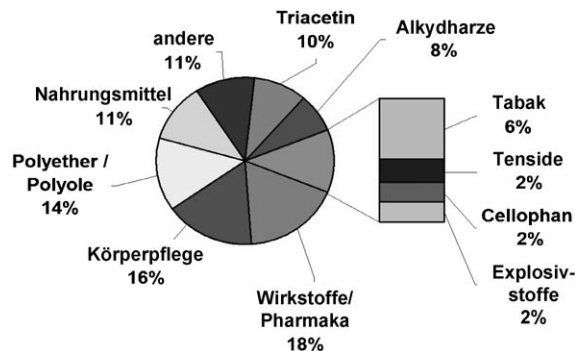


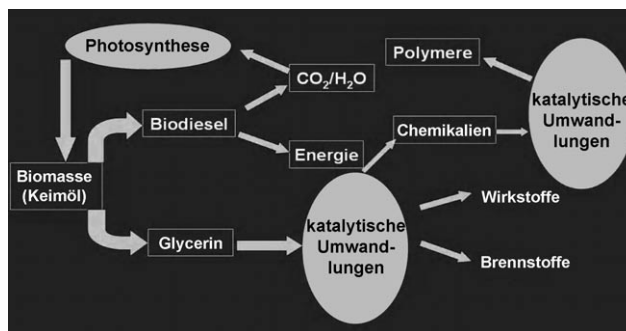
Abbildung 1. Der Glycerinmarkt (Umfang und industrielle Verwendung). Quelle: Novaol, Mai 2002.

schungsvorhaben, die zu neuen Anwendungen von Glycerin als preiswertes Ausgangsmaterial für funktionelle Derivate für den Massenverbrauch, z. B. als Betonzusätze^[6] oder als Vorstufe für höherwertige Feinchemikalien, führen sollen.

Unter besonderer Berücksichtigung der jüngsten Entwicklungen bei der Umwandlung von Glycerin in höherwertige Chemikalien beschreiben wir in diesem Kurzaufsatz, wie die „neue“ Glycerinchemie in künftigen Bioraffinerien^[7] eine entscheidende Rolle spielen wird (Schema 1), da Glycerinderivate als Brennstoffe und Chemikalien in so unterschiedlichen Wirtschaftszweigen wie Automobil-, Waschmittel-, Baustoff- und pharmazeutischer Industrie Verwendung finden.

2. Katalytische Umwandlung von Glycerin

In Schema 2 ist eine Auswahl der Produkte zusammengestellt, die ausgehend von Glycerin hergestellt werden können.



Schema 1. Die Chemie des Glycerins ist von entscheidender Bedeutung für künftige Bioraffinerien, in denen Materialien und Energie aus erneuerbaren Rohstoffen erzeugt werden.

2.1. Selektive Oxidation

Alle oxygenierten Glycerinderivate sind von praktischem Wert, allerdings ist die selektive Oxidation des Triols wegen der ähnlich reaktiven Hydroxygruppen besonders schwierig.^[8] Die Oxidation der primären Hydroxygruppen liefert zunächst Glycerinsäure und danach Tartronsäure; beide Verbindungen werden kommerziell genutzt. Die Oxidation der sekundären Hydroxygruppe führt zu der wichtigen Feinchemikalie Dihydroxyaceton (DHA), und durch Oxidation aller drei Hydroxygruppen wird die hoch funktionalisierte Ketomalonsäure (oder Mesoxalsäure) erhalten.

2.1.1. Oxidation der primären Hydroxygruppen

Die aerobe Oxidation von Glycerin in Wasser über trägegebundenen Edelmetallkatalysatoren wie Au/C oder Pt/C führt zu Glycerinsäure. An einen Aktivkohleträger gebun-



Mario Pagliaro promovierte 1998 an der Universität Palermo (Italien) über die selektive Oxidation von Kohlenhydraten unter Anleitung von D. Avnir (Israel) und A. de Nooy (Niederlande). Er arbeitet derzeit als Forschungschemiker und Dozent am CNR Palermo. Seine Forschungsinteressen liegen im Überschneidungsgebiet von Materialwissenschaften, Chemie und Biologie.



Rosaria Ciriminna erhielt ihr Diplom in Chemie 1995 an der Universität Palermo (Italien). Seit 2000 arbeitet sie als Forscherin am Italian National Research Council (CNR) in Palermo. Zu ihren Forschungsinteressen gehören Sol-Gel-Materialien, enantioselektive Umsetzungen sowie Photo- und Elektrochemie.



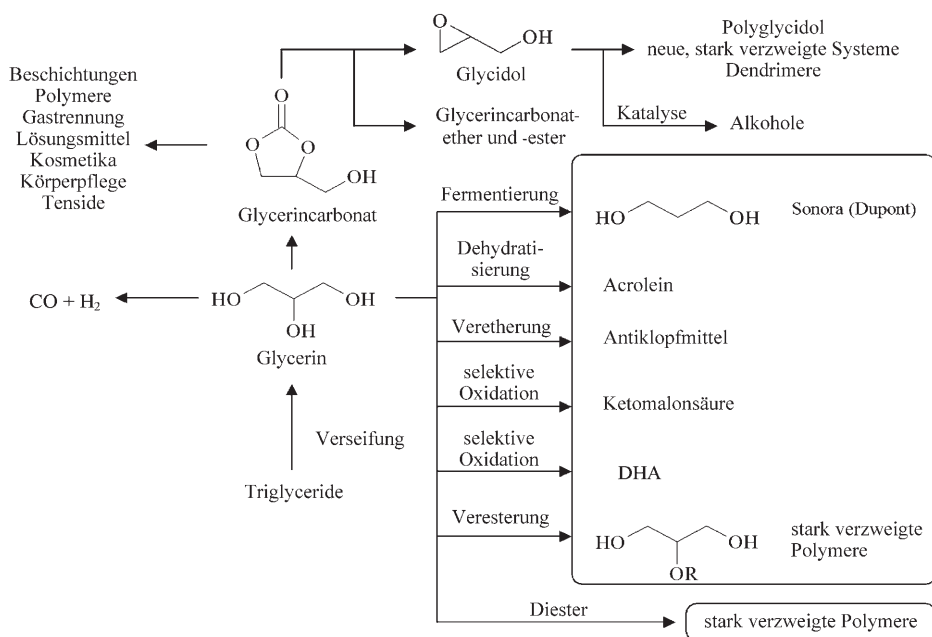
Hiroshi Kimura wurde 1948 in Japan geboren. Er erhielt seinen MSc in Chemie 1973 und promovierte 1997 an der Kyushu University (Hukuoka). Anschließend arbeitete er bei Kao Corp. (Wakayama) an der Entwicklung von Metallkatalysatoren für die Glycerinchemie. Er ist derzeit Forschungschemiker bei Kokura Synthetic Industries in Hukuoka.



Michele Rossi, geboren 1939 in Mailand (Italien), beendete sein Studium der industriellen Chemie an der Universität Mailand im Jahre 1963. Von 1974 an war er Professor für anorganische Chemie an der Universität Bari, bevor er 1988 an der Universität Mailand eine entsprechende Position antrat. Seine Forschung zur Metallkatalyse führte zur Entdeckung der Stickstoff-Fixierung.



Cristina Della Pina studierte Chemie an der Universität Mailand und promovierte dort 2006 unter der Anleitung von Professor Rossi. Sie untersucht zurzeit in der gleichen Arbeitsgruppe die Entwicklung neuer Goldkatalysatoren für selektive Oxidationen.



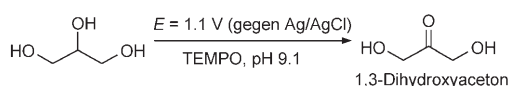
Schema 2. Glycerin als Ausgangsverbindung für funktionelle Chemikalien (Einzelheiten siehe Text).

denes Gold katalysiert die Oxidation von Glycerin zu Natriumglycerat mit 92 % Selektivität bei vollständiger Umsetzung,^[9] dagegen liefert Pt/C bei 50 °C und pH 11 Glycerin-säure mit maximal 70 % Ausbeute.^[10,11]

Platin auf einem CeO₂-Träger katalysiert die Oxidation der beiden primären Hydroxygruppen und ergibt Tartronsäure mit 40 % Ausbeute.^[12] Die oxidative Dehydrierung über trägergebundenen Edelmetallkatalysatoren wird aber oft durch deren geringe Stabilität erschwert und erfordert eine sorgfältige Kontrolle der Reaktionsbedingungen, um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu minimieren. Das organische Nitroxylradikal TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) ist dagegen ein selektiver Katalysator für die homogene wie heterogene Oxidation aller Hydroxygruppen von Glycerin und liefert demnach in einer Eintopfreaktion mit NaOCl als stöchiometrischem Oxidans hohe Ausbeuten an Ketomalonsäure.^[13]

2.1.2. Oxidation der sekundären Hydroxygruppe

DHA ist der Hauptwirkstoff in allen Selbstbräunungsmitteln und wird derzeit durch mikrobielle Fermentierung von Glycerin über *Gluconobacter oxydans* hergestellt (weltweit etwa 2000 Tonnen pro Jahr). Erst kürzlich wurde jedoch auch eine glatte und direkte Umwandlung von Glycerin in DHA durch anodische Oxidation in Gegenwart katalytischer Mengen TEMPO vorgestellt (Schema 3).^[14]



Schema 3. Die Eintopfoxidation von Glycerin zu 1,3-Dihydroxyaceton durch Anlegen einer elektrischen Spannung an eine Glycerinlösung in Gegenwart katalytischer Mengen TEMPO.

Das Verfahren liefert ohne chemische Konkurrenzreaktion ähnliche Ausbeuten (25 %) wie die mühsame, industriell verwendete biotechnologische Methode. Allerdings wird das chemische Oxidationsmittel für den Gesamtprozess nicht in stöchiometrischer Menge eingesetzt, und das Radikal TEMPO kann nach Reaktionsende durch einfache Extraktion vollständig zurückgewonnen werden.^[15]

2.1.3. Oxidative Polymerisation

Mit nur einem polyfunktionellen trägergebundenen CeBiPt/C-Katalysator wird Glycerin unter basischen^[16] oder sauren^[17] Bedingungen in einem eleganten Eintopfverfahren zu Poly(ketomalonat) (PKM) oxidiert; das so erhaltene hochmolekulare Polycarboxylat ist ein ausgezeichnete Bestandteil für Haushaltsreiniger. Die Polymerisation des gebildeten Ketomalonats (KM) zu PKM ist zusammen mit der Hydratation der Energierelaxationsprozess für die aktive Ketonform von KM; sie beruht auf dem starken Dipol der Ketocarboxylgruppe, die ähnlich wie Formaldehyd zur Polymerisation neigt. Das so erhaltene PKM kann mit Sauerstoff im Überschuss leicht gespalten werden, wobei unter vollständiger Decarboxylierung Poly(oxy-methylen) entsteht.^[17]

2.2. Veretherung: Antiklopfmittel

Glycerin kann dem Brennstoff nicht direkt zugesetzt werden, weil es bei hohen Temperaturen polymerisiert – und dadurch den Motor verstopft – und teilweise zu giftigem Acrolein oxidiert wird. Dagegen werden oxygenierte Verbindungen wie Methyl-*tert*-butylether (MTBE) als Additive zur Verbesserung der Klopfestigkeit verwendet (höhere Octanzahl). Ein in dieser Hinsicht ausgezeichnetes Additiv mit großem Potenzial zur Reformulierung von Diesel und

Biodiesel ist Glycerin-*tert*-butylether (GTBE). Insbesondere der Zusatz eines Gemischs aus 1,3-Di-, 1,2-Di- und 1,2,3-Tri-*tert*-butylglycerin zum Standarddieselmotortreibstoff mit 30–40% Aromatenanteil führt zu deutlich verringerten Emissionen von Feinstaub, Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Aldehyden.^[18] Diese Alkylether sind leicht zu synthetisieren: Glycerin wird mit Isobuten in Gegenwart eines sauren Katalysators umgesetzt, wobei die Ausbeute durch Reaktion in einem Zweiphasensystem maximiert wird. Die glycerinreiche polare Phase enthält den sauren Katalysator, und aus der alkenreichen Kohlenwasserstoffphase lassen sich die Etherprodukte leicht abtrennen.^[19] Wird die Reaktion dagegen über einem Amberlyst-Harz durchgeführt, muss das im Rohglycerin enthaltene Methanol entfernt werden, um eine Vergiftung des Katalysators zu vermeiden.^[20] In Europa und den USA, wo auch die hervorragende Wirkung von Dibutoxyglycerin als Antiklopffmittel nachgewiesen wurde, werden derzeit Glycerinetherformulierungen anhand von Motortests optimiert,^[22] um das giftige MTBE zu ersetzen.^[21]

2.3. Hydrogenolyse: Propylenglycol

Glycerin ist ein Polyol und konkurriert als solches mit anderen mehrwertigen Alkoholen auf dem Markt.^[23] Vor kurzem wurde aber eine bemerkenswerte Umwandlung von Rohglycerin in Propylenglycol (1,2-Propandiol) eingeführt, die ein Frostschutzmittel (70% Propylenglycol und 30% Glycerin) ergab, das in bestehenden Biodieselanlagen produziert, raffiniert und direkt verkauft werden kann.^[24] Das Verfahren beruht auf der Hydrogenolyse (d.h. Dehydratisierung und nachfolgende Hydrierung) von Glycerin über einem Kupferchromat-Katalysator (CuCr_2O_4) bei 200 °C und weniger als 10 bar (gegenüber etwa 260 °C und über 150 bar bei anderen Katalysatorsystemen) in Verbindung mit einer Reaktionsdestillation.^[25]

Mechanistisch verläuft die Reaktion in zwei Stufen über ein Acetol (Hydroxyaceton). Der erste Schritt, die Bildung von Acetol, erfolgt bei Atmosphärendruck, während die nachfolgende Hydrierung bei 200 °C und 10 bar H_2 schließlich Propylenglycol in 73% Ausbeute liefert; dabei sind die Kosten deutlich niedriger als bei der Herstellung aus Erdöl. Ein Hauptvorteil des Verfahrens ist, dass mit dem Kupferchromat-Katalysator ungereinigtes Rohglycerin umgesetzt werden kann, während trägergebundene Edelmetallkatalysatoren leicht durch Verunreinigungen wie Chlorid vergiftet werden.^[26] Da das als Zwischenstufe gebildete Hydroxyaceton (Acetol) auch ein wichtiges Monomer für die industrielle Herstellung von Polyolen ist, eröffnet das Verfahren eine Perspektive für die Herstellung weiterer Produkte aus Glycerin.

2.4. Dehydratisierung: Acrolein

Acrolein ist eine vielseitige Zwischenverbindung, die in der chemischen Industrie in großem Umfang zur Produktion von Acrylsäureestern, absorptionsfähigen Polymeren und Detergentien eingesetzt wird. Sie kann durch ein Mitte der

1990er Jahre eingeführtes Verfahren, das auf der Dehydratisierung von Glycerin an sauren Feststoffkatalysatoren beruht, in ausgezeichneter Ausbeute erhalten werden. Durch Überleiten eines Glycerin-Wasser-Gemischs über einen sauren Feststoffkatalysator, dessen Hammett-Aciditätsfunktion kleiner als -2 ist, wird Glycerin bei 250 bis 340 °C vollständig in Acrolein umgewandelt.^[27] Das Verfahren wurde nicht kommerzialisiert, da es weniger wirtschaftlich ist als die großtechnische Produktionsmethode auf der Grundlage der Propen-Oxidation mit einem Bi/Mo-Mischoxidkatalysator. Erst kürzlich wurde (überkritisches) Wasser als Reaktionsmedium untersucht, aber auch hier genügen die erzielten Umsätze und Acrolein-Selektivitäten bisher nicht den Kriterien eines wirtschaftlichen Verfahrens.^[28]

2.5. Reformierung: Synthesegas

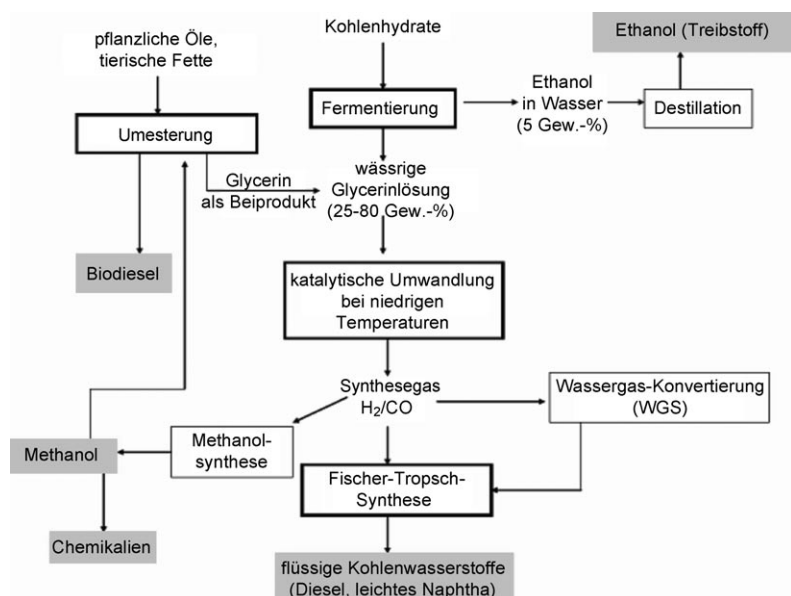
Die aus industrieller wie innovativer Sicht wichtigste Erungenschaft der neuen Glycerinchemie ist der Reformierungsprozess, bei dem Glycerin in wässriger Phase unter relativ milden Bedingungen (225–300 °C) mit einem Platinkatalysator in Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Synthesegas) überführt wird.^[29] Diese Bildung von Synthesegas in einem einzigen Reaktor ist ausschlaggebend für die Zukunft von Bioraffinerien, denn Synthesegas kann als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Brennstoffen und Chemikalien durch Methanol- oder Fischer-Tropsch-Synthese verwendet werden (Schema 4).

Darüber hinaus bietet Glycerin (zweckmäßigerweise durch Fermentieren von Glucose erhältlich)^[30] eine energieeffiziente Alternative zu Produkten, die aus Ethanol hergestellt werden, weil höhere Produktkonzentrationen möglich sind. Durch sorgfältige Wahl des Platinkatalysators lässt sich das Verhältnis der beim Abbau von Glycerin gebildeten Gase passend für das Fischer-Tropsch-Verfahren auf 2:1 einstellen, indem der Umfang der Wassergas-Konvertierungsreaktion minimiert wird (durch Verringern der Wasserkonzentration in der Beschickung).

Auch die Energiebilanz für diese gekoppelten Reaktionen ist günstig. Die Bildung von Synthesegas aus Glycerin ist mit einer Enthalpieänderung von etwa 80 kcal mol^{-1} stark endotherm, aber die Umwandlung von Synthesegas in Alkane ist stark exotherm ($-110 \text{ kcal mol}^{-1}$), sodass die Umwandlung von Glycerin in Alkane durch Kombination der Reformierungsreaktion mit der Fischer-Tropsch-Synthese mit einem Gesamtenergiegewinn von $-30 \text{ kcal pro Mol Glycerin}$ leicht exotherm ist.

2.6. Fermentierung zu 1,3-Propandiol

Glycerin kann als Ausgangsmaterial zur fermentativen Herstellung von 1,3-Propandiol dienen, einer der beiden Hauptkomponenten von Sonora- und Corterra-Fasern (die andere ist Terephthalsäure); für diesen als „neues Nylon“ bezeichneten Polyester gibt es ausgezeichnete Verwendungsmöglichkeiten in Textilien und Teppichmaterialien. Zur Fermentierung werden Bakterienstämme der Gruppen *Ci-*



Schema 4. Flüssigbrennstoff- und Chemikalienproduktion durch katalytische Verarbeitung von Glycerin (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [29]).

trobacter, *Enterobacter*, *Ilyobacter*, *Klebsiella*, *Lactobacillus*, *Pelobacter* und *Clostridium* eingesetzt.^[31] In allen Fällen erfolgt die Umwandlung von Glycerin in 1,3-Propandiol über eine zweistufige enzymkatalysierte Reaktion. Im ersten Schritt katalysiert eine Dehydratase die Umsetzung von Glycerin zu 3-Hydroxypropionaldehyd (3-HPA) und Wasser [Gl. (1)]. Die Reduktion von 3-HPA zu 1,3-Propandiol im zweiten Schritt bewirkt eine Nicotinamidadenindinucleotid(NAD⁺)-gebundene Oxidoreduktase [Gl. (2)], deren oxidierte Form Glycerin teilweise zu DHA oxidiert [Gl. (3)]. Da das 1,3-Propandiol nicht weiter verstoffwechselt wird, reichert es sich im Reaktionsmedium an. Die Gesamtreaktion verbraucht ein Reduktionsäquivalent in Form des Cofaktors NADH, der zu NAD⁺ oxidiert wird.

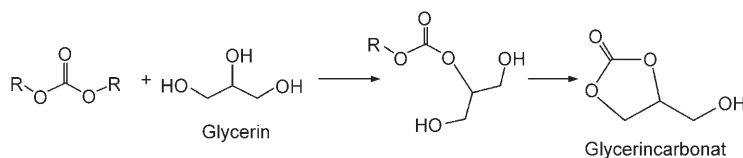


Dieses biologische Herstellungsverfahren für 1,3-Propandiol hat als solches nur geringe metabolische Effizienz und nutzt das relativ teure Glycerin.^[32] Durch Verwendung des optimalen Substrats Glucose eröffnet sich aber ein kostengünstiger Weg zu 1,3-Propandiol, indem die Reaktion von Glucose zu Glycerin^[30] mit der bakteriellen Umsetzung von Glycerin zu 1,3-Propandiol kombiniert wird.^[33]

2.7. Glycerincarbonat

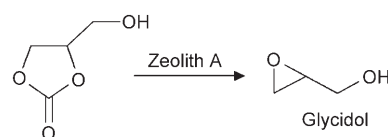
Glycerincarbonat (4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on) ist in der chemischen Industrie ein relativ neues Material, das als Komponente von Gastrennmembranen, als vielseitiges Lösungsmittel und – wegen seiner Adhäsion an Metalloberflächen sowie seiner Beständigkeit gegen Oxidation, Hydrolyse und Druck – als biologisches Schmiermittel über großes Potenzial verfügt. Es kann direkt und in hoher Ausbeute aus dem regenerierbaren Rohstoff Glycerin und Dimethylcarbonat unter Lipase-Katalyse hergestellt werden (Schema 5).

Das billige Glycerincarbonat könnte als Ausgangsverbindung für neue Polymere dienen: So ist Glycidol, eine hochwertige Komponente zur Herstellung zahlreicher Polymere, leicht und in hoher Ausbeute (86% mit 99% Reinheit, bei 35 mbar und 180°C) durch katalytische Umsetzung von Glycerincarbonat im Innern von Zeolith-A-Poren erhältlich,



Schema 5. Glycerincarbonat lässt sich durch Umsetzung eines Dialkylcarbonats mit Glycerin über eine Zwischenstufe erhalten, die einer zweiten Veresterung unterliegt.

in denen eine rasche Verengung des Carbonatfünfrings zum dreigliedrigen Epoxidring stattfindet (Schema 6).



Schema 6. Glycidol entsteht aus Glycerincarbonat mit Zeolith A (oder γ -Aluminiumoxid) als Katalysator unter vermindertem Druck.

Glycidol ist nicht nur eine hochwertige Komponente in der Produktion von Epoxidharzen und Polyurethanen, sondern kann auch zu einem als Polyglycerin bezeichneten Polyetherpolyol polymerisiert werden.^[34] Die vielseitige und gut untersuchte Reaktivität der Hydroxygruppen von Polyglycerin hat zu einer Vielzahl von Derivaten geführt. Tatsächlich wurden zahlreiche Polyglycerine in den Handel gebracht, zu ihren Anwendungen gehören Kosmetika und die kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen.^[35]

2.8. Epichlorhydrin

Epichlorhydrin wird zur Herstellung von Epoxidharzen genutzt; heute wird es kommerziell durch eine katalytische Reaktion von Glycerin mit HCl und nachfolgende Dehydrochlorierung mit NaOH synthetisiert. Das Verfahren auf Glycerinbasis (als Epicerol-Verfahren bezeichnet) geht mit der direkten Synthese des Zwischenprodukts Dichlorpropolanol aus Glycerin und Salzsäure einher. Somit ersetzt natürliches Glycerin das Ausgangsmaterial Propen in der herkömmlichen Epichlorhydrinproduktion, bei der Propen mit Cl₂ zu Allylchlorid umgesetzt wird. Allgemein verwendet das Epicerol-Verfahren eine Kombination aus geheim gehaltenen Metallkatalysatoren und benötigt weniger Chlor und Wasser, sodass die Emission chlorierter Abwässer sinkt.^[36]

3. Schlussfolgerungen und Ausblick

Wie in diesem Kurzaufsatz beschrieben wurde, erweist sich Glycerin als vielseitiges biologisches Substrat, aus dem eine Reihe von Chemikalien, Polymeren und Brennstoffen hergestellt werden kann. Ob als Lösungs- oder Frostschutzmittel, Detergens, Monomer für Textilien oder als pharmazeutischer Wirkstoff – neue katalytische Umwandlungen von Glycerin liefern Produkte, die im täglichen Leben ebenso wie als Feinchemikalien in der Industrie Verwendung finden. Zu nennen wären etwa Verfahren, die Rohglycerin an Ort und Stelle in Frostschutzmittel überführen und so einen unnötigen Transport vermeiden, die direkte Umwandlung von Glycerin in das gefragte Dihydroxyaceton durch milde anodische Oxidation und die effiziente Produktion von Synthesegas (H₂ + CO). Bei den derzeitigen (hohen) Ölpreisen und in Anbetracht des steigenden Bedarfs der Wirtschaftssysteme von Schwellenländern wird die Produktion von Glycerin weltweit sicherlich zunehmen, sodass die Preise für dieses Produkt weiter sinken und die Verbreitung von Bioraffinerien zunimmt, die Glycerin (als solches oder aus Glucose erhalten) als Ausgangsmaterial für die Synthese organischer Verbindungen verwenden. In naher Zukunft könnte aus Glycerin gewonnenes Synthesegas dazu verwendet werden, verschiedene Kohlenwasserstoffe zu synthetisieren, oder enzymatisch aus Glycerin erhaltenes 1,3-Propandiol könnte zur Herstellung von Hochleistungspolyestern eingesetzt werden. Indem wir die wichtigsten Fortschritte, auf denen diese Verfahren beruhen, herausgestellt haben, wollten wir zeigen, wie eine Reihe praktischer Einschränkungen der Glycerinchemie, beispielsweise die niedrige Selektivität bei der Anwendung von herkömmlichen stöchiometrischen oder älteren katalytischen Umwandlungen, gelöst werden könnten.

Wir danken dem Quality College del CNR für finanzielle Unterstützung und Dr. Paolo Forni und Dr. Mario Chiruzzi (Grace Construction Products, Italien) für ihre Mitarbeit.

Eingegangen am 17. November 2006

Online veröffentlicht am 30. April 2007

Übersetzt von Dr. Kathrin-M. Roy, Langenfeld

- [1] J. A. Hunt, *Pharm. J.* **1999**, 263, 985.
- [2] Vergleiche den jüngsten Bericht von Frost und Sullivan: „R&D Creating New Avenues for Glycerol“ (4. August 2006), online zugänglich über <https://www.frost.com/prod/servlet/market-insight-top.pag?docid=77264824>.
- [3] Die US-amerikanische Agrarindustriefirma Archer Daniels Midland verkündete kürzlich Pläne, Propylenglycol aus Glycerin anstatt aus Propenoxid herzustellen. Dow Chemical schloss seine Glycerinanlage in Texas zu Beginn dieses Jahres, während Procter & Gamble Chemicals eine Raffinerie für natürliches Glycerin in England stilllegte. Siehe: a) M. McCoy, *Chem. Eng. News* **2006**, 84(6), 7; b) M. McCoy, *Chem. Eng. News* **2006**, 84(2), 32.
- [4] Im Juli 2006 wurde reines Glycerin für 600–800 € pro Tonne verkauft, während das durch Produktion von Biodiesel erhaltene Rohglycerin hoher Qualität 600–700 € pro Tonne erzielte, derzeit wird Glycerin mit etwa 850 USD pro Tonne bewertet. Bei Preisen von annähernd 770 USD pro Tonne wird Glycerin zu einer wichtigen Grundchemikalie. Wenn die Produktion von Biodiesel wie erwartet auf 3.23 Millionen Tonnen weltweit ansteigt, würden zusätzlich 323 000 Tonnen Glycerin auf den Markt kommen und es zu einem leicht erhältlichen Grundstoff machen.
- [5] Biodiesel ergibt für die Nettoenergiebilanz ein Verhältnis von 1.93 (d. h., es werden 93 % mehr Energie produziert als für die Herstellung investiert werden, Ethanol liefert dagegen nur 25 % mehr Energie): J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, D. Tiffany, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 11 206.
- [6] Rohglycerin aus der Biodieselproduktion ist ein ausgezeichnetes Additiv für Beton, macht ihn widerstandsfähiger gegen Druck und Abrieb und verringert seine Aushärtungszeit. Mechanische Tests an Proben von „Klinker“ (der Zementvorstufe, die mit Gips zu Beton vermischt wird), die mit Rohglycerin versetzt waren, ergaben in allen Fällen bessere mechanische und chemische Eigenschaften als bei Proben, die mit handelsüblichen Additiven, darunter auch reines Glycerin, versetzt waren. Tests in großtechnischem Maßstab bestätigten die Laborergebnisse, und Ende 2006 begann die Vermarktung von Zement mit einem Glycerinzusatz aus der Biodieselproduktion. M. Rossi, M. Pagliaro, R. Ciriminna, C. Della Pina, W. Kesber, WO2006051574, **2004**.
- [7] In einer Bioraffinerie werden Verfahren zur Umwandlung von Biomasse und Anlagen zur Herstellung von Brennstoffen, Energie und Chemikalien aus Biomasse vereint. Das Konzept der Bioraffinerie entspricht dem heutiger Erdölraffinerien, die vielfältige Brennstoffe und Produkte aus Erdöl herstellen. Industrielle Bioraffinerien werden als der aussichtsreichste Weg zur Schaffung einer neuen heimischen Industrie auf biologischer Basis angesehen. Zu einer eingehenden Diskussion dieses Themas siehe <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html> sowie eine neuere Übersicht: J. H. Clark et al., *Green Chem.* **2006**, 8, 853.
- [8] Wie beispielsweise bei der Umsetzung mit H₂O₂ über einem Metallsilikatkatalysator, die hauptsächlich Formaldehyd, Ameisensäure und CO₂ ergibt: P. McMorn, G. Roberts, G. J. Hutchings, *Catal. Lett.* **1999**, 63, 193.
- [9] a) S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, C. A. Attard, G. J. Hutchings, *Top. Catal.* **2004**, 27, 131; b) S. Demirel-Gulen, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Today* **2005**, 102, 166.
- [10] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. A* **1995**, 127, 165.
- [11] N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. Lennon, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catal. Lett.* **2006**, 108, 147.
- [12] Unter basischen Bedingungen: a) P. Gallezot, *Appl. Catal. A* **1995**, 133, 179; b) H. Kimura, *Jpn. Pat. Application*, 95253, **1993**; unter sauren Bedingungen: c) H. Kimura, *Jpn. Pat. Application*, 253062, **1994**; d) H. Kimura, *Jpn. Pat. Application*, 315624, **1994**.

- [13] R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 383. Das Dihydrat von Calcium-Ketomalonat ist als wirksames Mittel gegen Hypoglykämie in der Diabetestherapie im Handel, und Ketomalonsäure ist allgemein ein nützliches Synthon in der organischen Chemie.
- [14] R. Ciriminna, G. Palmisano, C. Della Pina, M. Rossi, M. Pagliaro, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6993.
- [15] Die früher beschriebene oxidative Dehydrierung von Glycerin über einem trägergebundenen Bi-Pt-Katalysator, die unter optimierten Bedingungen eine Maximalausbeute von 37% bei 70% Glycerinumwandlung liefert (H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, Y. Inaya, *Appl. Catal. A* **1993**, *96*, 217), fand keine praktische Anwendung.
- [16] a) H. Kimura, *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, *36*, 195; b) H. Kimura, *J. Polym. Sci. Part A* **1996**, *34*, 3595.
- [17] a) H. Kimura, *Recent Res. Dev. Polym. Sci.* **1999**, *3*, 327; b) H. Kimura, *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 697.
- [18] F. J. Liotta, Jr., L. J. Karas, H. Kesling, US Patent 5308365, **1994**.
- [19] V. P. Gupta, US Patent 5476971, **1995**.
- [20] H. Nouredini, W. R. Dailey, B. A. Hunt, „Production of Ethers of Glycerol from Crude Glycerol“ **1998**. Vorgestellt bei DigitalCommons an der University of Nebraska-Lincoln: http://digitalcommons.unl.edu/chemeng_biomaterials/18/.
- [21] Durch das in den Niederlanden ansässige Konsortium Procede Group bv unter Beteiligung der Industrie. Nach einer EU-Richtlinie sollten im Jahr 2010 5.75% der in der EU insgesamt verbrauchten Brennstoffmenge aus erneuerbaren Quellen stammen. Das wären allein in Deutschland 30 Millionen Tonnen, die 3 Millionen Tonnen Glycerin oder 10 Millionen Tonnen GTBE (als mögliches Antiklopfmittel) entsprechen. Der Markt könnte dies leicht verkraften, denn große Mengen TBE werden bereits gehandelt, da es in der EU noch als Ausgangsverbindung für MTBE verwendet wird (in Kalifornien und 19 anderen US-Staaten aber verboten ist).
- [22] J. Spooner-Wyman, D. B. Appleby, „Heavy-Duty Diesel Emissions Characteristics of Glycerol Ethers“, 25. Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Breckenridge, Colorado **2003**: http://www.nrel.gov/biotechsymp25/session5_pp.html.
- [23] Beispielsweise hat die NOF Corporation in Japan kürzlich ein neues Frostschutzmittel (Camag) aus Glycerin und Kaliumacetat entwickelt, das ein Überfrieren der Straßen in den nördlichen Landesteilen von Japan verhindern soll.
- [24] Für diese Leistung wurde Professor G. J. Suppes 2006 mit dem Presidential Green Chemistry Challenge Awards ausgezeichnet: <http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/pgcc/winners/aa06.html>. Auch bei Polyol Partners wird das Hydrocracking von Glycerin unter Bildung von Propylenglycol durchgeführt: C. Boswell, *Chemical Marketing Reporter*, 24. Januar 2005.
- [25] M. Dasari, P. Kiatsimkul, W. Sutterlin, G. J. Suppes, *Appl. Catal. A* **2005**, *281*, 225.
- [26] Beispielsweise bei Ru/C, das in Verbindung mit einem sauren Katalysator wie dem Ionenaustauscherharz Amberlyst die Hydrogenolyse von Glycerin unter milden Bedingungen bewirkt (393 K, 8.0 MPa): T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.* **2006**, *240*, 213.
- [27] W. Girke, H. Klenk, D. Arntz, T. Haas, A. Neher, US Patent 5387720, **1995**.
- [28] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* **2006**, *8*, 214.
- [29] R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3982.
- [30] C. S. Gong, J. X. Du, N. J. Cao, G. T. Tsao, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2000**, *84–86*, 543.
- [31] R. Lin, H. Liu, J. Hao, K. Cheng, D. Liu, *Biotechnol. Lett.* **2005**, *27*, 1755.
- [32] H. Biebl, K. Menzel, A.-P. Zeng, W.-D. Deckwer, *Appl. Mech. Rev.* **1999**, *52*, 289; H. Petitdemange, H. Biebl, „Production of 1,3-Propanediol From Glycerol Surpluses. Yield Optimisation by Technological Development and by Genetic Strain Improvement“, <http://www.biomatnet.org/secure/Air/S233.htm>.
- [33] D. Liu, „Integrated Production for Biodiesel and 1,3-Propanediol with Lipase-Catalyzed Transesterification and Fermentation“. Vorgestellt am Japanese Institute of Energy, **2006**: <http://www.jie.or.jp/pdf/21%5B1%5D.Prof.DehuaLIU.pdf#search=%22Liu%2Bpropanediol%22>.
- [34] G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski, M. Sobiecki, *Green Chem.* **2005**, *7*, 529.
- [35] Die kommerzielle Produktion dieser stark verzweigten Glycidolpolymere erfolgt in Europa in kleinem Maßstab bei Hyperpolymers (Deutschland).
- [36] Solvay baut eine Anlage für dieses Verfahren, die im ersten Halbjahr 2007 betriebsbereit sein soll. Das benötigte Glycerin liefert der Biodieselhersteller Diester Industrie.