

Glycerol as a Versatile Raw Material

Ali Haji Ghasem*, Korush Kabiri, Mohammad Jalal Zohurian-Mehr

Iran Polymer and Petrochemical, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 15 December 2012, Accepted: 8 April 2013

Abstract

Diminishing fossil resources, their rising prices and their negative effects on our living environment have shifted researchers' attention toward renewable sources to access fuel and chemicals as vital necessity. Glycerol, as byproduct of biodiesel, produced by transesterification of vegetable oils or animal fats can undergo a variety of reactions, specific to its chemical structure, including oxidation, reduction, dehydration, etherification and esterification which convert it into valuable products. In this paper, we first give an overview of biofuels (especially biodiesel), primary sources and advances made in its synthesis. A variety of chemical methods are introduced for production of chemicals from glycerol.

Key Words

glycerol reactions,
renewable sources,
biodiesel,
biofuel,
biomass

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.hajighasem@ippi.ac.ir

بسیار

فصلنامه علمی-ترویجی

سال سوم، شماره ۱،

صفحه ۲۶-۱۲، ۱۳۹۲

ISSN: 2252-0449

گلیسرول به عنوان یک ماده خام پر کاربرد

علی حاجی قاسم*، کوروش کبیری، محمد جلال ظهوریان مهر
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۹/۲۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱/۱۹

با کاهش منابع فسیلی، افزایش قیمت و آثار منفی این منابع بر محیط زیست، سوق یافتن به سمت منابع تجدیدپذیر به منظور دستیابی به سوخت و مواد شیمیایی یک ضرورت محسوب می شود. گلیسرول به عنوان محصول جانبی در تولید زیست‌دیزل، به وسیله واکنش تبادل استری روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی به دست می‌آید. این ترکیب را به لحاظ ماهیت ساختاری می‌توان تحت واکنش‌های متفاوتی از جمله اکسایش، کاهش، آب زدایی، اتری و استری شدن قرار داد و به محصولات ارزشمندی تبدیل کرد. در این مقاله، ابتدا سوخت‌های زیستی (به‌ویژه زیست‌دیزل)، منابع اولیه و پیشرفت‌های انجام گرفته در سنتز آن مرور شده و در ادامه روش‌های متنوع شیمیایی به‌کاررفته در تهیه مواد شیمیایی از گلیسرول ارائه می‌شود.

چکیده



علی حاجی قاسم



کوروش کبیری



محمد جلال ظهوریان مهر

واژگان کلیدی

واکنش‌های گلیسرول،
منابع تجدیدپذیر،
زیست‌دیزل،
زیست‌سوخت،
زیست‌توده

مقدمه

امروزه نیاز روزافزون جهان به منابع جدید انرژی به‌ویژه در بخش حمل و نقل، از مشکلات اساسی کشورهای توسعه یافته و حتی در حال توسعه است. این مشکل همانند دهه‌های گذشته تنها به کشورهای واردکننده نفت اختصاص ندارد، بلکه حتی تولیدکنندگان بزرگ نفت، از جمله کشور ما، نیز با مشکلات متعددی در زمینه تهیه سوخت روبه‌رو هستند. کمبود یا کاهش ظرفیت پالایشی در جهان از عوامل بروز این مشکلات است. همچنین، آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی، افزایش قیمت این منابع و پایان‌پذیر بودن آنها نیز از دیگر عواملی است که بشر را به تلاش برای دست‌یابی به سوخت‌های جانشین برای جای‌گزینی این منابع واداشته است [۱]. در حدود ۷۵ درصد انرژی مورد نیاز جهان از سه سوخت عمده فسیلی شامل نفت، گاز طبیعی و زغال سنگ تأمین می‌شود. براساس برآوردهای موجود، ذخیره نفت خام کره زمین ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ میلیارد بشکه است. بر اساس پیش‌بینی‌های به‌عمل آمده، بشر تا سال ۲۰۸۰ میلادی می‌تواند از نفت خام موجود در کره زمین بهره‌مند شود. این زمان برای منابع گاز طبیعی تا سال ۲۰۴۷ و برای زغال سنگ تا سال ۲۱۸۰ برآورد شده است [۲].

در این میان، سوخت‌های زیستی (زیست‌دیزل و زیست‌اتانول)، از جمله مطلوب‌ترین جایگزین‌ها معرفی شده‌اند. برای نمونه، با توجه به قوانین موجود، اتحادیه اروپا تا سال ۲۰۲۰ موظف شده است تا حدود ۲۰٪ از سوخت‌های مصرفی در موتور خودروهای خود را از راه سوخت‌های زیستی تأمین کند [۳].

سوخت‌های زیستی

نتایج مطالعات در زمینه تجهیزات کشاورزی به همراه پیشرفت‌های اخیر در رسیدن به بازده زیاد محصولات و کارایی تولید سوخت زیستی، همگی ادعاهای قبلی مبنی بر مقرون به صرفه نبودن سوخت زیستی را رد می‌کنند [۴].

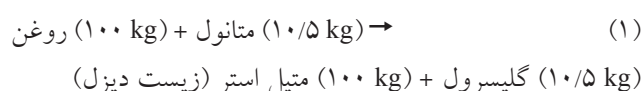
ارزیابی سوخت‌های زیستی از جمله زیست‌دیزل تولید شده از سویا و اتانول تهیه شده از دانه ذرت حاکی از این است که زیست‌دیزل ۹۳٪ و اتانول ۲۵٪ انرژی بیشتر نسبت به انرژی سرمایه‌گذاری شده در تولید آن دو در اختیار قرار می‌دهند [۴]. این مزیت زیست‌دیزل نسبت به اتانول به هزینه‌های کمتر زراعی و درصد تبدیل موثرتر مواد اولیه آن به سوخت برمی‌گردد. همچنین، زیست‌دیزل در برابر اتانول، نشر مواد آلوده‌کننده هوای کمتری به

ازای انرژی به‌دست آمده دارد، در نتیجه نسبت به سوخت‌های فسیلی، نشر گازهای گلخانه‌ای با تولید و احتراق زیست‌دیزل ۴۱٪ و با اتانول ۱۲٪ کاهش پیدا می‌کند.

حائز اهمیت است که بدانیم، باکتری *Escherichia coli* (E.coli) پتانسیل تخمیر گلیسرول به اتانول و سایر مواد شیمیایی با ارزش را به شکل غیرهوازی دارد. در نتیجه با این روش، هزینه‌های عملیاتی در مقایسه با نسل اول تولید اتانول از ذرت ۴۰٪ کمتر تخمین زده می‌شود (شکل ۱) [۵].

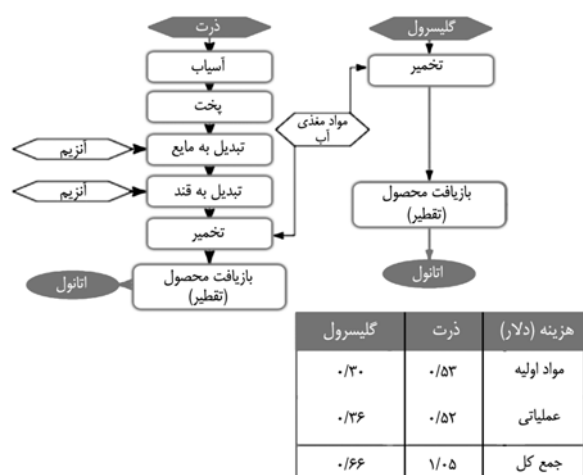
تولید زیست‌دیزل

در فرایند تولید مرسوم، زیست‌دیزل از راه واکنش تبادل استری بین روغن گیاهی و متانول در مجاورت کاتالیزور بازی نظیر پتاسیم هیدروکسید سنتز شده و به عنوان محصول جانبی، گلیسرول با بازده ۱۰٪ نیز تهیه می‌شود (شکل ۲):

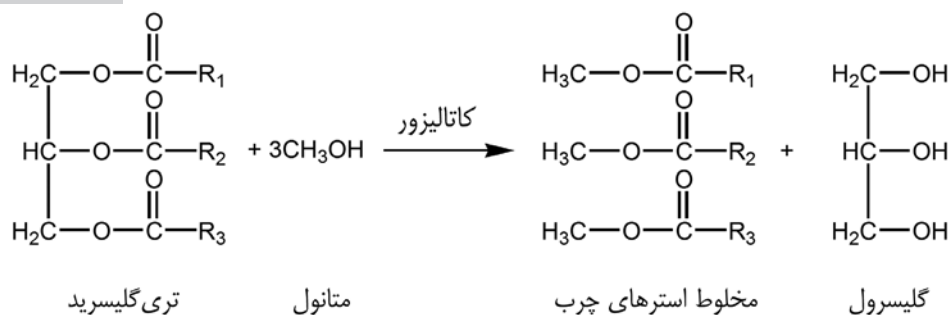


روش دیگری نیز به منظور تهیه زیست‌دیزل وجود دارد که در آن روغن یا چربی به اسیدهای چرب تبدیل و سپس در مجاورت کاتالیزور اسیدی به آلکیل استرها تبدیل می‌شود، ولی این روش مانند فرایند تبادل استری متداول نیست.

ظرفیت تولید و میزان تقاضای زیست‌دیزل در سال‌های اخیر رو به رشد بوده است و به تبع آن تولید جهانی گلیسرول روند صعودی نشان می‌دهد (شکل ۳).



شکل ۱- نمایی از تولید اتانول از گلیسرول و ذرت و مقایسه هزینه‌های این دو روش [۵].



شکل ۲- واکنش تهیه زیست‌دیزل و گلیسرول به عنوان محصول جانبی در فرایند تبادل استری [۶].

دسته‌بندی زیست‌دیزل

زیست‌دیزل را می‌توان برپایه پارامترهای متفاوتی از جمله نوع فناوری و ماده اولیه و سطح گسترش آن طبقه‌بندی کرد:

- نسل اول: این زیست‌دیزل بر پایه فرایند تبادل استری بذره‌های روغنی (سویا، آفتاب‌گردان، خرما، نارگیل، کرچک، کلزا، کنجد، جاتروفا و...) است (جدول ۱).

- نسل دوم: از فناوری‌های مرسوم و بر پایه ضایعات روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی و روغن‌های سرخ‌کردنی تهیه می‌شود. - نسل سوم: این نوع بر پایه جلبک‌ها استوار است [۹].

با پیدایش نسل اول زیست‌دیزل و با افزایش تولید آن، نگرانی‌هایی پیرامون استفاده از زمین‌های قابل کشت برای محصولات کشاورزی به منظور تولید زیست‌دیزل به وجود آمد که باعث محدود شدن و کمبود منابع غذایی می‌شد.

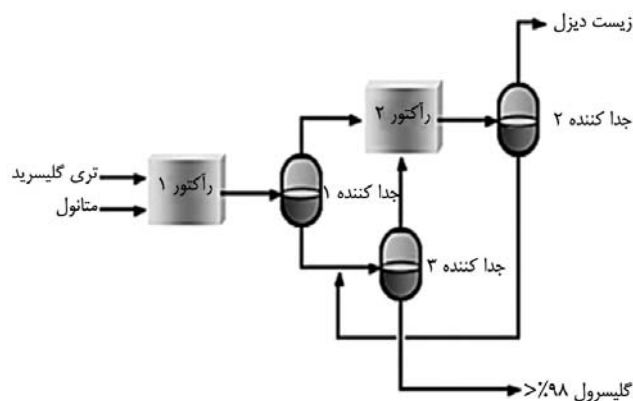
با ظهور نسل دوم زیست‌دیزل که با تولید مواد غذایی رقابتی نداشت، تمایل به استفاده از این نوع منابع بیشتر شد. اگر چه تبدیل آنها نیازمند به کار بردن فناوری‌های پرهزینه‌تر بود. بنابراین، پژوهشگران در صدد یافتن منبع انرژی جایگزینی بودند که بدون

فرایند تولید زیست‌دیزل مرسوم بدون عیب نیست و از جمله نواقص آن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

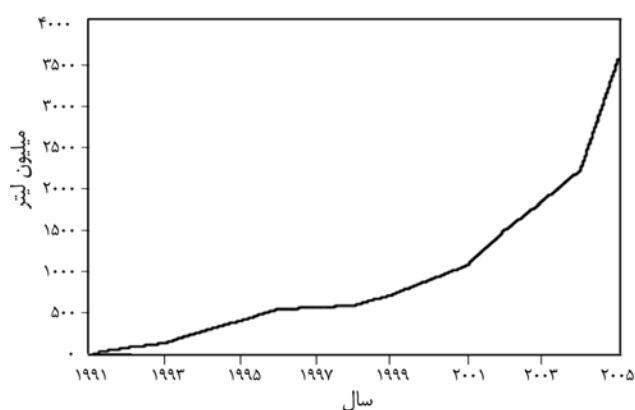
- از کاتالیزور پتاسیم هیدروکسید صابون تشکیل می‌شود.
- الکل مازاد به منظور سوق دادن تعادل به سمت استرهای چرب مورد نیاز است که باید جداسازی و بازیافت شود.
- کاتالیزورهای همگن نیاز به خنثی‌سازی دارند که این مسئله باعث ایجاد ضایعات می‌شود.
- جداسازی محصولات از مخلوط واکنش مستلزم هزینه زیادی است.

در سال ۲۰۰۵ شرکت فرانسوی IFP (Institut Francais du Petrole) فرایند تولید زیست‌دیزل جدیدی به نام Esterfif را به کار گرفت که دارای ویژگی‌های زیر است (شکل ۴):

- استفاده از تری‌گلیسرید و متانول به عنوان مواد اولیه.
- به کار بردن کاتالیزور اکسید Zn-Al در مرحله تبادل استری.
- اجرای فرایند در دما و فشار بیشتر از روش همگن.
- متانول اضافی در هر مرحله به کمک تبخیر جزئی خارج شده و امکان جداسازی گلیسرول و زیست‌دیزل در دو ظرف جداگانه وجود دارد [۷].



شکل ۴- نمایی از فرایند تولید زیست‌دیزل به روش Esterfif [۸].



شکل ۳- روند تولید جهانی گلیسرول در سال‌های اخیر [۶].

جدول ۱- مقدار روغن به دست آمده از منابع متفاوت [۱۰].

محصول	بازده روغن (L/ha.a)*
جلبک (حاوی ۷۰٪ وزنی روغن)	۱۳۶۹۰۰
جلبک (حاوی ۳۰٪ وزنی روغن)	۵۸۷۰۰
نخل	۵۹۵۰
نارگیل	۲۶۸۹
جاتروفا	۱۸۹۲
زیتون	۱۲۱۲
کلزا	۱۱۹۰
آفتابگردان	۹۵۲
کنجد	۶۹۶
بزرک	۴۷۸
سویا	۴۴۶

(*) ha: هکتار و a: سال است.

جدول ۳- سطح زیر کشت دانه‌های روغنی در ایران [۲].

محصول	سطح زیر کشت (هکتار) - مقدار محصول (تن)	
	سال ۱۳۸۸	سال ۱۳۹۳ (طبق برنامه ۵ ساله)
کلزا	۲۰۰۰۰ - ۳۲۰۰۰۰	۷۵۵۰۰۰ - ۱/۶ میلیون
سویا	۱۰۰۰۰۰ - ۲۰۰۰۰۰	۱۳۰۰۰۰ - ۳۱۰۰۰۰
آفتابگردان	۳۰۰۰۰ - ۳۰۰۰۰	۱۵۰۰۰۰ - ۱۰۰۰۰۰
گلرنگ	۳۵۰۰ - ۵۰۰۰	۲۹۰۰۰ - ۳۰۰۰۰
کنجد	۲۸۰۰۰ - ۳۴۰۰۰	۶۲۰۰۰ - ۷۰۰۰۰
کرچک	کمتر از ۱۰۰۰	برنامه‌ای وجود ندارد.
ذرت دانه‌ای	۲ - ۳۰۰۰۰۰ میلیون	۵۰۰۰۰۰ - ۳/۷ میلیون

وضعیت دانه‌های روغنی در ایران

در راستای امکان‌سنجی استفاده از دانه‌های روغنی برای تولید زیست‌دیزل، آمار کشت دانه‌های روغنی در ایران مورد نیاز است. وضعیت دانه‌های روغنی و برنامه ۵ ساله وزارت کشاورزی برای توسعه کشت این منابع در جدول ۳ آمده است.

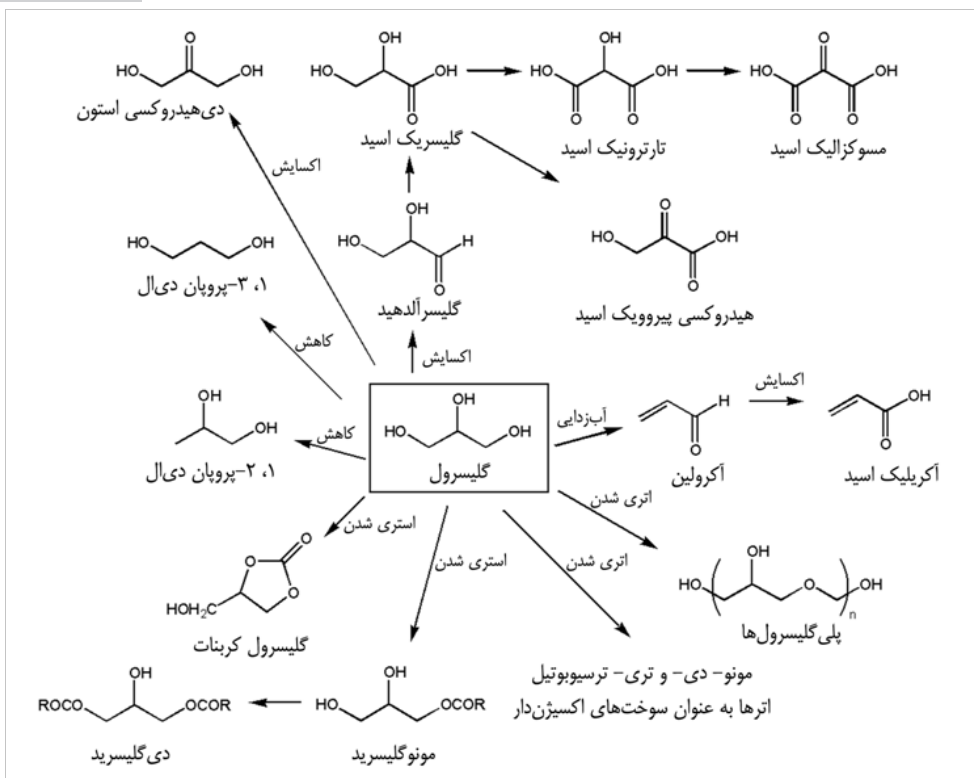
جدول ۴- ده کشور برتر تولیدکننده سوخت‌های زیستی به همراه مقدار تولید آنها در اتحادیه اروپا و جهان در سال ۲۰۱۰ میلادی [۱۲].

کشور	مقدار ($m^3 \times 10^6$)		
	اتانول سوختی	زیست‌دیزل	مجموع
آمریکا	۴۹	۱/۲	۵۰/۲
برزیل	۲۸	۲/۳	۳۰/۳
آلمان	۱/۵	۲/۹	۴/۴
فرانسه	۱/۱	۲/۰	۳/۱
چین	۲/۱	۰/۲	۲/۳
آرژانتین	۰/۱	۲/۱	۲/۲
اسپانیا	۰/۶	۱/۱	۱/۷
کانادا	۱/۴	۰/۲	۱/۶
تایلند	۰/۴	۰/۶	۱/۰
ایتالیا	۰/۱	۰/۸	۰/۹
جهان	۸۶	۱۹	۱۰۵
اتحادیه اروپا	۴/۵	۱۰	۱۴/۵

آسیب‌رسانی به زمین‌های زراعی مورد استفاده برای تولید مواد غذایی، کم‌هزینه نیز باشد. با پیدایش نسل سوم زیست‌دیزل که از جلبک‌ها به عنوان منابع اولیه تغذیه می‌کردند، به این هدف رسیدند. جلبک‌ها قابلیت تولید ۱۵-۳۰۰ برابر روغن بیشتر به منظور تولید زیست‌دیزل در مقایسه با بذرهای روغنی بر اساس مساحت زیر کشت دارا هستند (جدول ۲). همچنین، نسبت به بذر گیاهان نسل اول که معمولاً در طول سال یک یا دو بار برداشت می‌شوند، جلبک‌ها سیکل برداشت بسیار کوتاه‌تری دارند (۱-۱۰ روز که وابسته به نوع فرایند است) [۱۱].

جدول ۲- مقایسه انواع جلبک‌ها بر اساس مقدار روغن آنها [۱۰].

نوع جلبک	درصد روغن
Schizochytrium sp.	۵۰-۷۷
Botryococcus braunii	۲۵-۷۵
Nannochloropsis sp.	۳۱-۶۸
Neochloris oleoabundans	۳۵-۵۴
Nitzschia sp.	۴۵-۴۷
Cylindrotheca sp.	۱۶-۳۷
Nannochloris sp.	۲۰-۳۵
Dunaliella primolecta	۲۳
Tetraselmis sueica	۱۵-۲۳
Monallanthus salina	>۲۰
Cryptocodinium cohnii	۲۰



شکل ۵- محصولات متنوع به دست آمده از گلیسرول با واکنش‌های گوناگون [۱۳].

آینده نزدیک زیست‌پالایشگاه‌ها با تبدیل کاتالیزوری زیست‌توده به دارو، مواد شیمیایی کشاورزی، پلاستیک‌ها و سوخت‌های حمل و نقل جایگزین پالایشگاه‌ها خواهند شد [۱۴].

خواص گلیسرول

گلیسرول (۱، ۲، ۳- پروپان تری‌ال) مایعی گرانرو، بی‌بو و بی‌رنگ با مزه‌ای شیرین است. این ماده با مواد شیمیایی بسیاری سازگار بوده و آثار زیست‌محیطی منفی تا به حال از آن گزارش نشده است. گلیسرول به دلیل داشتن ۳ گروه هیدروکسیل آبدوست در آب و

جدول ۵- برخی از خواص فیزیکی گلیسرول در 20°C [۱۵].

مقدار	خاصیت
۹۲/۰۹ g/mol	جرم مولکولی
۱/۲۶۱ g/cm ³	چگالی
۱/۴۱۲ Pa.s	گرانروی
۱۷/۸ $^{\circ}\text{C}$	دمای ذوب
۲۹/۰ $^{\circ}\text{C}$	دمای جوش
۴/۳۲ kcal/g	محتوای انرژی
۱۶۰ $^{\circ}\text{C}$ (در محیط بسته)	دمای اشتعال
۶۴ mN/m	کشش سطحی

آمار این جدول نشان می‌دهد، کشت کلزا، برنامه‌ریزی و توسعه آن در آینده نسبت به سایر دانه‌های روغنی در ایران از توجه بیشتری برخوردار است. طبق نظر کارشناسان وزارت کشاورزی، با وجودی که ۸۰ درصد روغن مورد نیاز کشور وارداتی است، ولی تولید زیست‌دیزل به علت افزایش بهای نفت خام در آینده نزدیک توجیه اقتصادی خواهد داشت (جدول ۴) [۲].

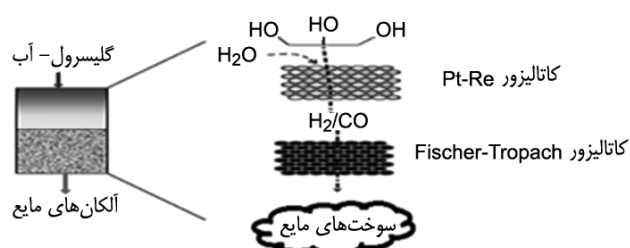
گلیسرول یک ماده شیمیایی بنیادی برای زیست‌پالایشگاه

پس از افزایش قیمت نفت و مشتقات آن، که از سال ۲۰۰۰ میلادی آغاز شد، تمایل به سوخت‌های زیستی نظیر زیست‌دیزل بیشتر شد. در نتیجه، حجم تولید ماده‌ای نظیر گلیسرول روز به روز در حال افزایش است. این مسئله پژوهشگران را برآن داشت که از گلیسرول ارزان‌قیمت و در دسترس به منظور تولید گستره وسیعی از مواد شیمیایی، پلیمرها و سوخت بهره گیرند. شکل ۵، محصولات متنوع حاصل از گلیسرول را نشان می‌دهد.

در زیست‌پالایشگاه‌ها با استفاده از تجهیزات و فرایندهای تبدیل، زیست‌توده به سوخت، انرژی و مواد شیمیایی تبدیل می‌شود. در

جدول ۶- مقایسه روش اصلاح فاز آبی (APR) گلیسرول و اصلاح تحت بخار گاز طبیعی به عنوان دو روش موجود در تولید $[17] H_2$.

فرایند اصلاح تحت بخار گاز طبیعی	فرایند اصلاح فاز آبی گلیسرول
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ دما: $700-900^\circ C$ فرایند پیچیده با مصرف انرژی زیاد وجود مراحل به منظور حذف CO مناسب برای تولید در مقیاس انبوه	$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$ استفاده از منابع تجدیدپذیر دما: $200-250^\circ C$ مصرف انرژی کمتر تقریباً بدون تولید CO مناسب برای تولید در مقیاس کم

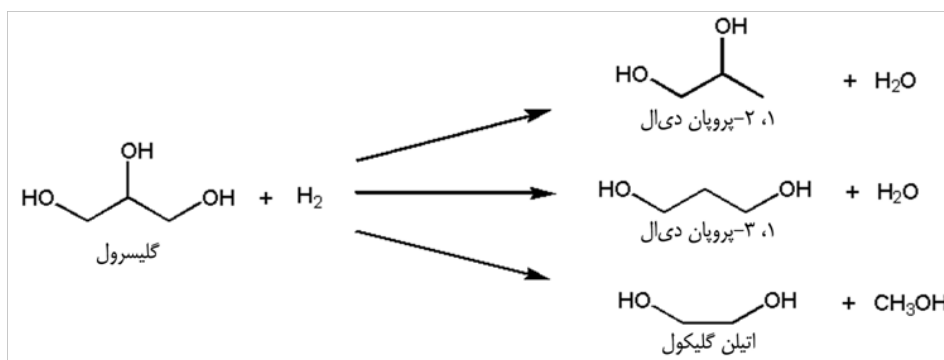


شکل ۶- تشکیل آلکان‌ها و سوخت‌های مایع از گلیسرول با ترکیب دو فرایند APR و Fischer-Tropsch [18].

به آلکان‌ها (همراه با CO_2 و آب) گرمای است (110 kcal/mol) . این بدین معنی است که تبدیل گلیسرول به آلکان‌ها با ترکیب دو روش بالا در کل گرمای است و می‌توان با سرعت و گزینش‌پذیری زیاد همراه با صرف انرژی کافی به آن دست پیدا کرد (شکل ۶) [18].

واکنش‌های کاهش گلیسرول

گلیسرول با هیدروژن‌دار شدن در مجاورت کاتالیزورهای فلزی و هیدروژن، به محصولاتی نظیر ۱، ۲-پروپان دیال (پروپیلن گلیکول)، ۱، ۳-پروپان دیال و اتیلن گلیکول تبدیل می‌شود. محصول عمده کاهش گلیسرول، پروپیلن گلیکول است. شکل ۷،



شکل ۷- واکنش‌های کاهش گلیسرول در مجاورت هیدروژن [13].

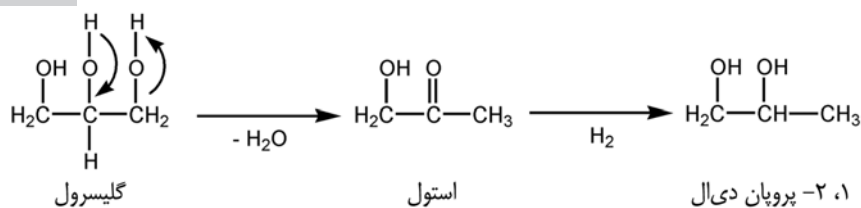
آلکان‌ها به‌طور کامل و در بسیاری از حلال‌های متداول نظیر اتر و دی‌اکسان به‌طور جزئی انحلال‌پذیر است، ولی در هیدروکربن‌ها نامحلول است [15].

گلیسرول خام ۷۰-۸۰٪ خالص بوده و مقدار نمک و اسید چرب آزاد آن زیاد است. این ماده، کاربرد مستقیم محدود و ارزش سوخت کمی دارد. به منظور تغلیظ و خالص‌سازی آن تا خلوص ۹۹٪-۹۵/۵ از الکترودیالیز و نانوفیلترکردن استفاده می‌شود و رنگ آن از زرد و قهوه‌ای تیره به مایعی بی‌رنگ با مقدار نمک کم درمی‌آید. برخی از خواص فیزیکی گلیسرول در جدول ۵ آمده است.

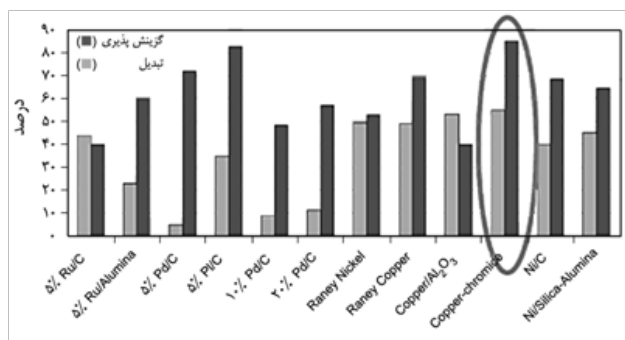
فرایند اصلاح فاز آبی (APR) گلیسرول

در این فرایند، گلیسرول در فاز آبی در شرایط نسبتاً ملایم (دمای $225-300^\circ C$) و در مجاورت کاتالیزور Pt-Re به هیدروژن، کربن مونوکسید و دی‌اکسید کربن (syngas) تبدیل می‌شود (جدول ۶) [16].

به‌منظور تشکیل آلکان‌ها و سوخت‌های مایع، فرایند APR در زیست‌پالایشگاه‌ها با فرایند Fischer-Tropsch (با تبدیل به گاز کردن زیست‌توده به‌طور پیشرفته) همراه می‌شود. تشکیل syngas از گلیسرول گرماگیر با تغییرات آنتالپی 80 kcal/mol و تبدیل syngas



شکل ۸- سازوکار تولید ۱، ۲- پروپان دی ال از گلیسرول و تشکیل حدواسط استول حین واکنش [۱۹].



شکل ۹- مقایسه کاتالیزورهای متفاوت به منظور دستیابی به پروپیلن گلیکول از نظر گزنش پذیری و درصد تبدیل [۲۰].

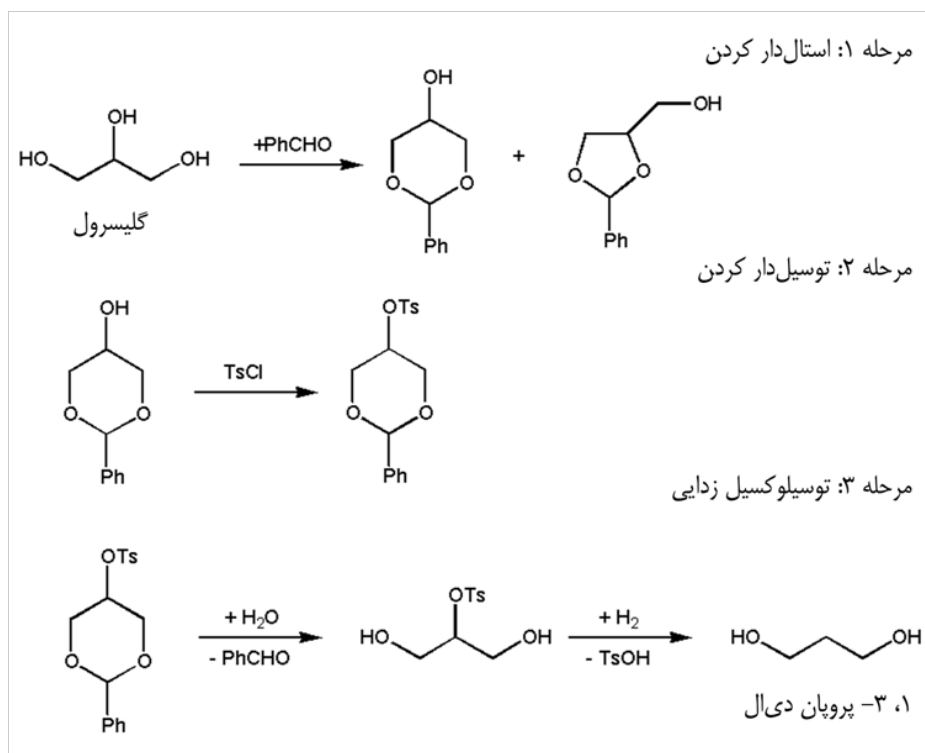
رژیم های پلی استر غیر اشباع، داروها، مواد آرایشی، پاک کننده های مایع، طعم دهنده ها، عطرها و رنگ ها اشاره کرد. در تهیه ۱، ۳- پروپان دی ال از گلیسرول روش کلاسیکی وجود

واکنش های کاهشی گلیسرول را نشان می دهد.

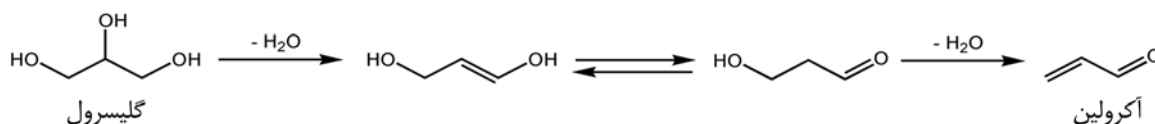
در تولید پروپیلن گلیکول از گلیسرول، از کاتالیزور مس کرومیت ($\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) در دمای 200°C استفاده می شود. مسیر واکنش از راه تشکیل حدواسط استول (هیدروکسی استون) پیش می رود (شکل ۸) [۱۹].

مطالعاتی که در باره کاتالیزورهای متفاوت در دمای 200°C و فشار ۱۳/۸ bar انجام گرفته حاکی از این است که بهترین گزنش پذیری با بیشترین درصد تبدیل برای دستیابی به پروپیلن گلیکول با استفاده از کاتالیزور مس کرومیت فراهم می شود (شکل ۹).

امروزه، ضدیخ های بر پایه پروپیلن گلیکول با انواع بر پایه اتیلن گلیکول قابل رقابت است، زیرا اتیلن گلیکول سمی است، در حالی که پروپیلن گلیکول برای محیط زیست خطر آفرین نیست. از دیگر کاربردهای پروپیلن گلیکول می توان به استفاده از آن در



شکل ۱۰- طرح تشکیل ۱، ۳- پروپان دی ال از گلیسرول [۲۱].



شکل ۱۱- سازوکار تهیه آکرولین از گلیسرول در فرایند آبزدایی [۲۲].

آبزدایی کاهش یافته و در نتیجه در شرایط اسیدی به آکرولین تبدیل می شود [۲۲].

بنا بر یک قانون کلی، واکنش آبدار شدن در دماهای پایین و واکنش آبزدایی در دماهای بالا مطلوب است. در این حالت، در به دست آوردن آکرولین به دماهای به اندازه کافی بالا یا خلأ جزئی نیاز است تا واکنش انجام شود.

آکرولین ماده شیمیایی سمی و منفجره است که سر و کار داشتن با آن نیازمند رعایت نکات ایمنی است. بیشترین کاربرد این ماده به عنوان علفکش به منظور کنترل گیاهان آبی است.

فرایند آبزدایی گلیسرول به آکرولین با واکنش های جانبی و به دست آمدن محصولات فرعی همراه است. این مسئله باعث تشکیل کک روی کاتالیزور شده و رنگ آن را از سفید به سیاه تغییر می دهد. همچنین، کاتالیزور در این حالت افزایش وزن پیدا کرده، غیر فعال شده و بازده و گزینش پذیری آن نسبت به آکرولین کاهش می یابد. شکل ۱۱، سازوکار آبزدایی گلیسرول به آکرولین را نشان می دهد.

در ۹۰٪ تبدیل گلیسرول، گزینش پذیری ۸۰٪ نسبت به آکرولین در شرایط ابربحرانی (۶۷۳ K، ۳۴/۵ MPa) و در مجاورت H_2SO_4 به عنوان کاتالیزور قابل دستیابی است. برای بهبود بازده این فرایند می توان غلظت گلیسرول و H_2SO_4 را افزایش داد و در فشار بیشتری کار کرد [۲۳].

آب زدایی گلیسرول به ۳- هیدروکسی پروپونالدهید

3-HPA یک حد واسط مهم صنعتی است که به تعدادی از مواد

دارد که از راه واکنش هیدروکسیل زدایی گزینشی پیش می رود و شامل ۳ مرحله است: استال دار کردن، توسیل دار کردن و در نهایت حذف گروه توسیلوکسیل و هیدرولیز، این مراحل در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

در مرحله اول، گلیسرول با بنزالدهید استال دار می شود. هدف از این کار، حفاظت از گروه های هیدروکسیل انتهایی در گلیسرول است تا تنها گروه هیدروکسیل مرکزی در مرحله دوم توسیل دار شده و به یک گروه ترک شونده مناسب تبدیل شود. در مرحله آخر نیز با یون هیدرید راحت تر جایگزین شود. در مرحله سوم، شاهد حذف گروه توسیلوکسیل به همراه واکنش هیدرولیز است تا گروه های هیدروکسیل انتهایی محافظت زدایی شوند [۲۱].

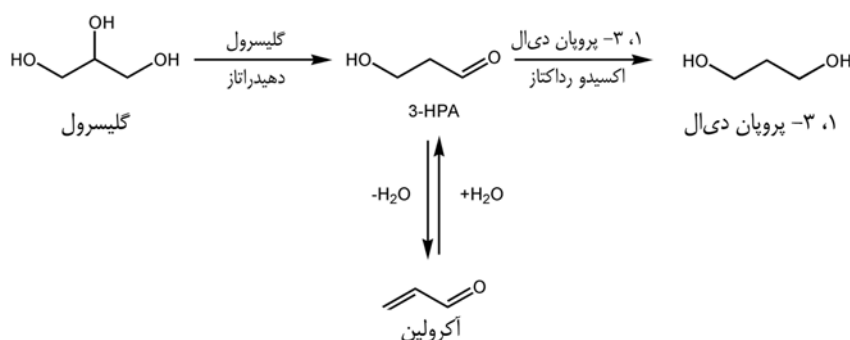
آب زدایی گلیسرول

از واکنش آبزدایی گلیسرول به طور مستقیم، دو ماده شیمیایی مهم را می توان تهیه کرد: آکرولین و ۳- هیدروکسی پروپونالدهید (3-HPA).

آکرولین می تواند با پلیمر شدن به رزین های آکرلیک تبدیل شود که پایه پلیمرهای ابرجاذب را تشکیل می دهند. همچنین، از واکنش اکسی آبزدایی گلیسرول می توان به آکرلیک اسید که از اهمیت تجاری زیادی برخوردار است، دست پیدا کرد.

آب زدایی گلیسرول به آکرولین

هنگامی که گلیسرول پروتون دار می شود، سد انرژی واکنش

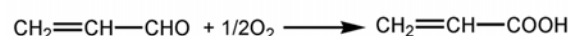


شکل ۱۲- استفاده از آنزیم ها در تولید 3-HPA و به کار بردن این حدواسط در تهیه سایر مواد شیمیایی [۱۳].

مجاورت کاتالیزور اسیدی در دمای $50-150^{\circ}\text{C}$ و با نسبت‌های مولی گلیسرول به ایزوبوتیلن ۱:۱ یا بیشتر تهیه می‌شوند. بازده فرایند با بهینه کردن شرایط واکنش از جمله دما، نسبت مولی، نوع و مقدار کاتالیزور به حداکثر مقدار می‌رسد (شکل ۱۴) [۲۶].

گلیسرول به دلیل قطبیت زیاد و ویژگی رطوبت‌پذیری در سوخت‌ها نامحلول است و نمی‌تواند به‌طور مستقیم به سوخت اضافه شود. همچنین، گلیسرول در دماهای زیاد پلیمر شده و در موتورهای احتراقی به شکل لخته درمی‌آید. گلیسرول با اکسید شدن (به‌طور جزئی) به ماده سمی آکرولین تبدیل می‌شود، در نتیجه با اتری کردن آن می‌توان بر این مشکلات غلبه کرد. همانند مولکول‌های اکسیژن‌دار نظیر متیل ترسیوبوتیل اتر (MTBE) که دارای خاصیت ضد انفجاری بوده و به عنوان بالا برنده عدد اکتان، افزودنی سوخت است.

گلیسرول ترسیوبوتیل اترها (GTBEs) نیز به عنوان افزودنی سوخت دیزل و زیست‌دیزل عدد اکتان سوخت را بالا برده و در سوخت‌های غیرقطبی انحلال‌پذیر است. افزون بر این، با ممنوعیت استفاده از MTBE در آمریکا و برخی کشورهای اروپایی که به دلیل آثار منفی آن روی محیط زیست است، تمایل به سمت GTBE به علت کاهش قابل توجه نشر ذرات ریز، NO_x ، هیدروکربن‌ها و کربن مونوکسید بیشتر شده است. بنابراین، سوخت‌های دیزلی اکسیژن‌دار به دلیل قابل قبول بودن از نظر زیست‌محیطی و همچنین کارایی در موتورهای دیزلی از اهمیت زیادی برخوردارند [۲۷]. شکل ۱۵، فرایند تهیه زیست‌دیزل و تبدیل گلیسرول خالص به GTBE را نشان می‌دهد.



آکرولین

آکریلیک اسید

شکل ۱۳- فرایند اکسی‌آب‌زدایی گلیسرول به آکریلیک اسید [۲۵].

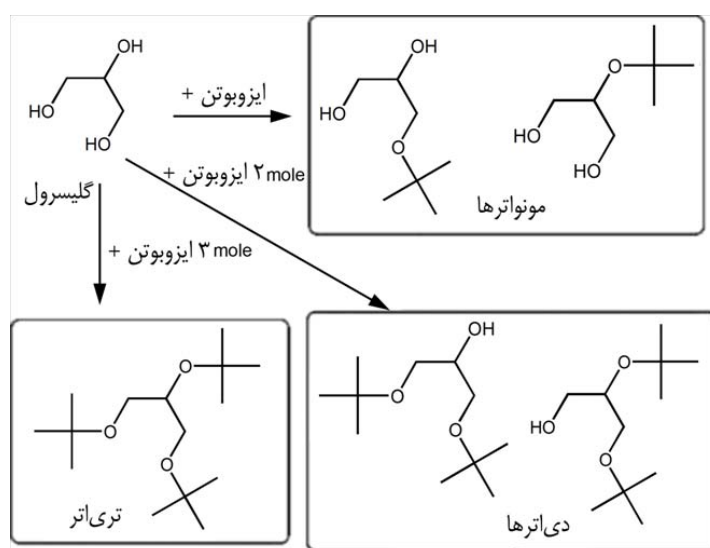
شیمیایی متداول در مقیاس زیاد تبدیل می‌شود. از جمله این مواد می‌توان به آکرولین، آکریلیک اسید، ۳- هیدروکسی پروپیونیک اسید، مالونیک اسید، آکریل آمید و ۱، ۳- پروپان دی ال اشاره کرد. زیست‌فناوری در مقایسه با روش‌های شیمیایی موثرتر است و محلول گلیسرول آبی را می‌توان در دما و فشار معمولی به کار برد. تبدیل به 3-HPA با یک واکنش آنزیمی یک مرحله‌ای با بازده ۸۵-۸۷٪ انجام می‌گیرد که نسبت به سنتز شیمیایی از بازده بیشتری برخوردار است (شکل ۱۲) [۲۴].

اکسی‌آب‌زدایی گلیسرول به آکریلیک اسید

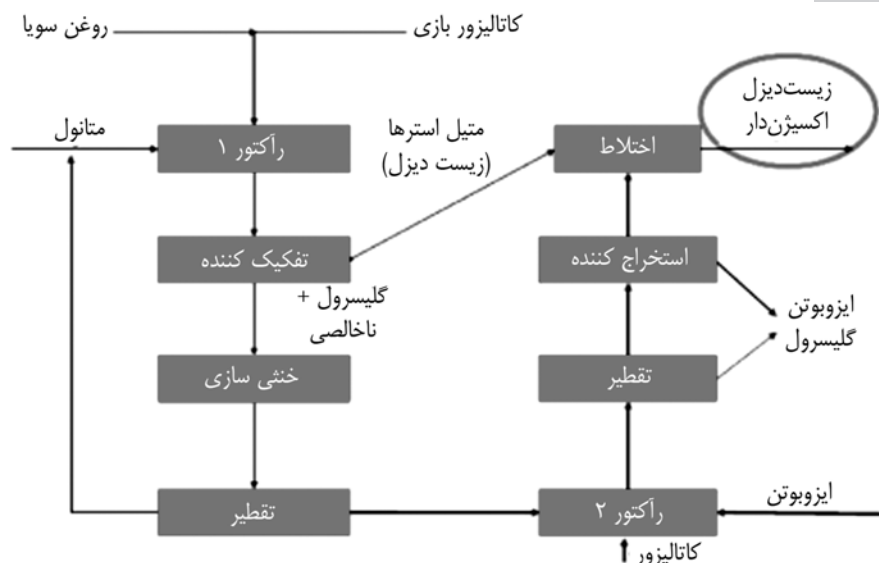
واکنش آب‌زدایی با اکسایش هوازی همراه می‌شود تا آکرولین به‌طور مستقیم به آکریلیک اسید تبدیل شود. در این فرایند، واکنش اکسایش گرمازا با واکنش آب‌زدایی گرماگیر همراه می‌شود تا تعادل گرمایی مناسب‌تری فراهم شود (شکل ۱۳) [۲۵].

اتری کردن گلیسرول

اترهای گلیسرول شامل ترکیباتی می‌شوند که از واکنش گلیسرول با ایزوبوتیلن یا ترسیوبوتانول به‌دست می‌آیند نظیر GTBEs (گلیسرول ترسیوبوتیل اترها) و پلی‌گلیسرول‌ها. اترهای گلیسرول با اتری کردن (O- آلکیل‌دار کردن) آلکن‌ها به‌ویژه ایزوبوتیلن در



شکل ۱۴- تهیه گلیسرول اترها از واکنش بین گلیسرول و ایزوبوتن با نسبت‌های مولی متفاوت [۲۶].

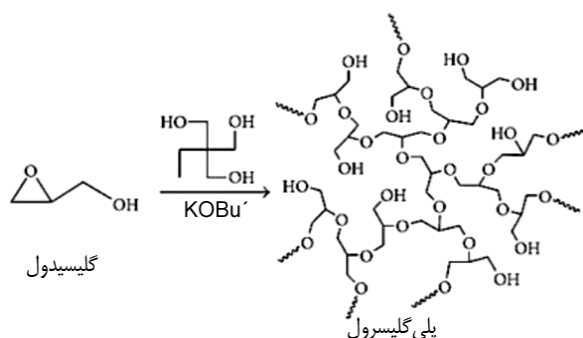


شکل ۱۵- فرایند تهیه زیست‌دیزل از منابع اولیه و تبدیل گلیسرول خالص به GTBE و استفاده از آن به عنوان افزودنی سوخت زیست‌دیزل [۲۸].

استری کردن با اسیدهای کربوکسیلیک و گلیسرول کافت

در حال حاضر، این فرایند در صنعت به دو شکل انجام می‌شود:
 ۱- گلیسرول کافت پیوسته چربی‌ها و روغن‌ها در دمای 250°C -
 ۲۰، در اتمسفر نیتروژن و در مجاورت کاتالیزورهای بازی.
 ۲- استری کردن مستقیم گلیسرول با اسیدهای چرب [۳۰].
 این فرایندها نیاز به کاتالیزورهای بازی قوی نظیر NaOH، KOH یا $\text{Ca}(\text{OH})_2$ دارند تا مونوگلیسریدها (مونوآسیل گلیسرول‌ها) با خلوص محدود تهیه شوند. علت این مسئله، وجود محصول‌های جانبی نظیر دی‌گلیسریدها، تری‌گلیسریدها و صابون‌هاست. همچنین، سنتز استرهای گلیسرول می‌تواند در مجاورت کاتالیزور گوانیدین با نسبت مولی گلیسرول به متیل استر ۱:۱ با بازده زیاد همراه با گزینش‌پذیری مناسب نسبت به مونوگلیسریدها انجام شود [۳۱].

مونوآسیل گلیسرول‌ها (MAGs) را به عنوان مواد سطح‌فعال



شکل ۱۶- واکنش پلیمرشدن آنیونی گلیسیدول به منظور تهیه پلی‌گلیسرول در مجاورت آغازگر TMP [۲۹].

پلیمرشدن به پلی‌گلیسرول

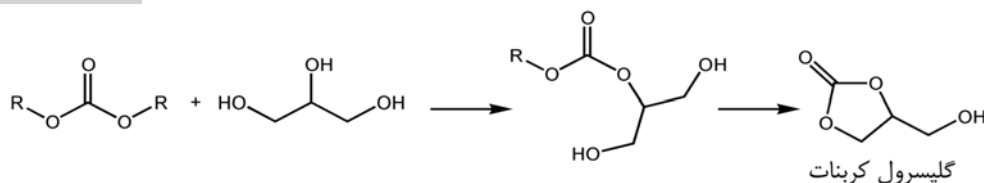
پلی‌گلیسرول یک پلی‌ال پرشاخه و مایعی گرانروست که در آب و حلال‌های قطبی نظیر متانول کاملاً محلول و در دمای معمولی غیرفرار است.

گلیسیدول که مشتقی از گلیسرول است در سنتز کنترل شده پلی‌گلیسرول استفاده می‌شود. در حال حاضر، تعدادی از پلی‌گلیسرول‌ها در کاربردهای گوناگون از جمله مواد آرایشی و رهایش کنترل شده دارو به شکل تجاری در دسترس هستند. زیست‌سازگاری ویژگی برجسته ساختارهای پلی‌اتر آلیفاتیک حاوی گروه‌های انتهایی هیدروکسیل‌دار است که پلی‌گلیسرول‌ها و پلی‌اتیلن‌گلیکول‌های خطی (PEGs) را شامل شده و در گستره وسیعی از کاربردهای پزشکی استفاده می‌شوند.

اتری کردن کنترل شده گلیسرول به منظور تشکیل پلی‌گلیسرول‌ها از راه پلیمرشدن آنیونی گلیسیدول پیش می‌رود. محصول دارای توزیع وزن مولکولی باریک (معمولاً با چندتوزیعی زیر ۱/۵) و وزن مولکولی در گستره ۳۰۰۰-۱۰۰۰۰ g/mol است [۲۹]. آغازگری که در این پلیمرشدن استفاده می‌شود، ۱،۱،۱-تریس(هیدروکسی متیل) پروپان (TMP) به‌طور جزئی (۱۰٪) پروتون‌زدایی شده است (شکل ۱۶).

استری کردن گلیسرول

واکنش‌های استری کردن گلیسرول به ۳ دسته تقسیم می‌شوند: استری‌کردن با اسیدهای کربوکسیلیک، کربوکسیل‌دار کردن و نیترات‌دار کردن.



شکل ۱۷- تهیه گلیسرول کربنات از واکنش بین گلیسرول و دی‌آلکیل کربنات [۳۳].

دی‌نیتروگلیسرول تشکیل می‌دهد. در ادامه، این ترکیب در مجاورت NaOH ۳۰٪ به گلیسیدیل نیترات تبدیل شده (شکل ۱۹) و می‌تواند به پلی‌گلیسیدیل نیترات (PGN) پلیمر شود. این پلیمر پتانسیل استفاده در مواد منفجره، محرک‌ها و مواد آتش‌بازی را دارد. اضافه کردن حلال دی‌کلرومتان به تعدیل واکنش کمک کرده و با جذب گرما در ایمنی فرایند می‌کوشد [۳۳].

اکسایش گزینشی گلیسرول

به دلیل مجاورت ۳ گروه هیدروکسیل قابل اکسایش، تنوعی از مشتقات گلیسرول با افزودن اکسیژن و حذف هیدروژن به دست می‌آید (شکل ۲۰).

از نقطه‌نظر ترمودینامیک، اکسیژن مولکولی پرانرژی است که به شکل گرمازا با ترکیبات آلی واکنش می‌دهد. در حالی که اکثر ترکیبات آلی به علت انرژی فعال‌سازی زیاد در مجاورت اکسیژن پایدار هستند. در نتیجه، مولکول‌های هیدروکسیل‌دار و اکسیژن روی سطح کاتالیزور جامد فعال می‌شوند، واکنش حذف هیدروژن انجام و به گروه کربونیل تبدیل می‌شوند. این فرایند به دمای ۸۰-۶۰°C نیاز دارد و از نظر سینتیکی حدواسط کربونیلی می‌تواند به اکسایش ادامه دهد یا بی‌اثر باقی بماند که این مسئله به شرایط واکنش وابسته است.

به‌طور کلی، برای اکسایش گلیسرول، پلاتین و پالادیم از جمله کاتالیزورهای بسیار فعال و پرمصرف هوازی هستند. در زیر به برخی از محصولات به‌دست آمده از اکسایش گلیسرول در مجاورت کاتالیزورهای فلزی اشاره شده است:

- دی‌هیدروکسی استون با اکسایش هوازی گلیسرول در مجاورت

Pt-Bi-C در محیط اسیدی با بازده زیادی حاصل می‌شود [۳۴].

- اکسایش روی کربن نوع یک گلیسرول در مجاورت کاتالیزور

غیریونی و عوامل امولسیون‌کننده می‌توان به‌کار برد. در واقع این ترکیبات به سامانه‌هایی مثل روغن و آب که اختلاط‌ناپذیراند، کمک می‌کنند [۳۲].

واکنش کربوکسیل‌دار کردن و تهیه گلیسرول کربنات

از واکنش بین گلیسرول و دی‌آلکیل کربنات، گلیسرول کربنات با بازده زیاد سنتز و در مجاورت لیپازها این واکنش کاتالیز می‌شود (شکل ۱۷).

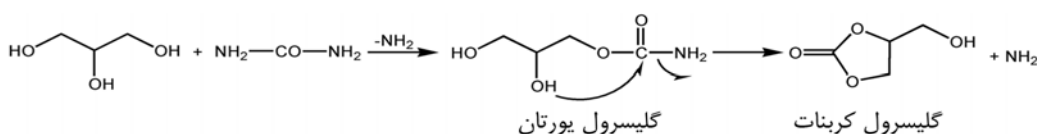
گلیسرول کربنات مایعی قطبی، بی‌رنگ، غیرسمی با دمای جوش بالاست که به عنوان حلال برای پلاستیک‌ها و رزین‌هایی نظیر سلولوز استات، نایلون، نیتروسلولوز و پلی‌آکریلونیتریل به‌کار می‌رود. همچنین، این ترکیب به دلیل چسبندگی به سطوح فلزی و مقاومت در برابر اکسایش، هیدرولیز و فشار خاصیت روان‌کنندگی نیز دارد.

روش دیگری برای تهیه مشتقات کربناتی گلیسرول وجود دارد که از واکنش بین اوره و گلیسرول در دمای بین ۲۲۰-۹۰°C در مجاورت کاتالیزور معدنی روی سولفات به‌دست می‌آید. در این فرایند، گلیسرول کربنات با گزینش‌پذیری ۹۲٪ حاصل می‌شود (شکل ۱۸).

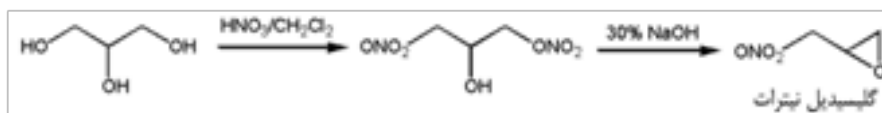
هنگامی که به گلیسرول کربنات گرما داده می‌شود، می‌تواند با ترکیباتی نظیر فنول‌ها، الکل‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک واکنش داده، گلیسرول اترها و گلیسرول استرها را تشکیل دهد. در ادامه این ماده به پلیمرهایی نظیر پلی‌استرها، پلی‌کربنات‌ها، پلی‌یورتان‌ها و پلی‌آمیدها تبدیل می‌شود [۳۳].

واکنش نیترات‌دار کردن گلیسرول

گلیسرول در مجاورت عوامل نیترات‌کننده، محلولی شامل



شکل ۱۸- سنتز گلیسرول کربنات از واکنش بین اوره و گلیسرول [۳۳].



شکل ۱۹- واکنش نیترات دار کردن گلیسرول و تشکیل گلیسیدیل نیترات [۳۳].

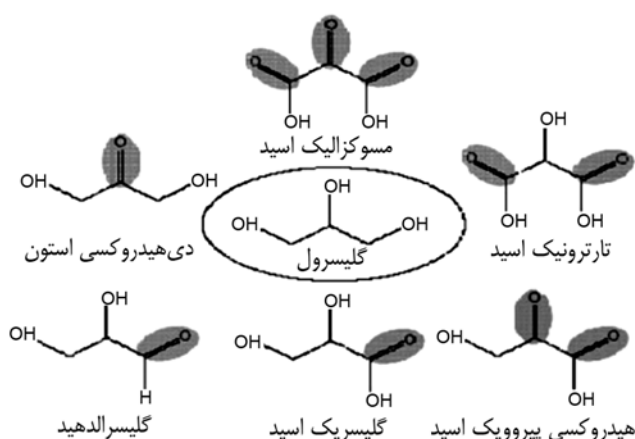
این سامانه‌ها محدود شدن آنها به سوخت‌هایی نظیر هیدروژن و متانول است. در حالی که در ارتباط با ایمنی هر دو این سوخت‌ها نگرانی‌هایی وجود دارد (هیدروژن منفجرشونده و متانول اشتعال‌پذیر و سمی است).

از طرفی گلیسرول، ارزان، به طور تجاری دسترس‌پذیر، ایمن، غیرسمی و اشتعال‌ناپذیر است و نسبت به هیدروژن مایع بیش از ۳ برابر و نسبت به متانول تقریباً ۴ برابر انرژی بیشتر بر واحد گالن تولید می‌کند. از گلیسرول می‌توان با غلظت ۹۸/۹٪ در پیل سوختی زیستی بدون آسیب رساندن به آن استفاده کرد، در حالی که متانول تا غلظت ۴۰٪ می‌تواند به کار رود.

کاربرد در دماهای بین دمای انجماد تا ۹۰°C، نقطه ضعف این سامانه‌هاست. در نتیجه، استفاده از آنها در دماهای زیاد نظیر اتومبیل‌ها و ژنراتورهای خانگی مناسب نیست [۳۹].

افزودنی سیمان

از پلی‌ال‌های محلول در آب (به‌ویژه گلیکول‌ها و پلی‌گلیسرول‌ها) و استرهای استیک اسید گلیسرول می‌توان به عنوان افزودنی سیمان استفاده کرد [۴۰]. این ترکیبات با بهبود عملکرد آسیاب منجر به کاهش هزینه تولید می‌شوند و با کم کردن نیروهای جاذبه بین ذرات سیمان از کلوخه شدن آن جلوگیری می‌کنند. اضافه شدن این افزودنی با نسبت ۵۰۰-۱۵۰ g/ton_{cement} در حین فرایند آسیاب انجام می‌گیرد.



شکل ۲۰- تنوعی از محصولات به‌دست آمده در اکسایش گزینشی گلیسرول [۱۳].

Pd-C در pH=۱۱ منجر به تولید گلیسرک اسید با گزینش‌پذیری ۸۰٪ می‌شود.

- با تداوم عمل اکسایش، گلیسرک اسید اکسید شده و به تارترونیک اسید تبدیل می‌شود. سرعت واکنش با بالا رفتن pH افزایش یافته و در pH>۹ بازده بهینه فرایند حاصل می‌شود.

- تارترونیک اسید می‌تواند با ادامه یافتن اکسایش در مجاورت کاتالیزور Pt-Bi-C در محیط اسیدی به مسوکزالیک اسید (کتومالونیک اسید) تبدیل شود. اگر چه بازده این مرحله نسبتاً کم است (بازده ۶۰٪ و تبدیل ۸۰٪) [۳۵]. در ادامه با کاتالیزور ۴ جزئی Ce-Bi-Pt-Pd کتومالونیک اسید در مجاورت آغازگر کاتیونی یا آنیونی می‌تواند به پلی‌کتومالونات تبدیل شود [۳۶].

- گلیسرک اسید در مجاورت کاتالیزور Pt-Bi در pH پایین به β- هیدروکسی پیروویک اسید قابل تبدیل است (بازده ۶۴٪ و تبدیل ۷۵٪).

- در نهایت به دلیل تمایل شدید به واکنش با مولکول اکسیژن، گلیسرآلدئید به ندرت در میان محصولات اکسایش هوازی گلیسرول دیده می‌شود.

- گلیسرک اسید و β- هیدروکسی پیروویک اسید مونومرهایی برای تولید مواد پلیمری جدید و از جمله عوامل کی‌لیت کننده هستند. در حال حاضر، به دلیل نبود روش سنتزی ارزان‌قیمت در صنایع غذایی از آنها استفاده نمی‌شود [۳۷].

غیرفعال شدن کاتالیزور به دلیل اکسایش بیش از حد و جذب سطحی محصولات جانبی روی آن مانع بزرگی در استفاده از فلزهای گروه پلاتین در مقیاس زیاد است. به منظور غلبه بر این مشکل و همچنین بهبود گزینش‌پذیری، نسل دوم کاتالیزورهای فلزی با بستر طلا برای اکسایش گلیسرول به کار می‌روند [۳۸].

برخی از کاربردهای گلیسرول در صنایع مختلف

پیل سوختی

پیل‌های سوختی، انرژی ذخیره شده در سوخت را مستقیماً به انرژی الکتریکی قابل استفاده تبدیل می‌کنند. یکی از معایب اصلی

زیستی برای این منابع امری ضروری تلقی می‌شود. با گسترش تولید زیست‌دیزل و به‌دست آمدن گلیسرول به عنوان محصول جانبی فرایند، پژوهشگران از گلیسرول ارزان‌قیمت و تجدیدپذیر به منظور تبدیل به گستره وسیعی از مواد شیمیایی استفاده کرده‌اند که از جمله آنها می‌توان به ۲،۱- پروپان دی‌ال؛ ۳،۱- پروپان دی‌ال؛ آکرولین؛ آکرلیک اسید، گلیسرول ترسیبوتیل اترها؛ پلی‌گلیسرول‌ها؛ مونوگلیسریدها؛ گلیسرول کربنات؛ دی هیدروکسی استون؛ گلیسریک اسید و... اشاره کرد. در واقع، می‌توان از گلیسرول به عنوان یک عامل اتصال قدرتمند بین منابع اولیه تجدیدپذیر و مواد شیمیایی نام برد.

عامل ضدترک و ضدآب

استفاده از گلیسرول خالص در بهبود استحکام فشاری موثر است، ولی کاربرد صنعتی از آن در گذشته به دلیل هزینه زیاد تهیه ماده خالص تا به امروز به تأخیر افتاده است. گلیسرول در اتصال با مواد پلیمری تشکیل دهنده فیلم به‌منظور جلوگیری از ترک‌خوردگی سطح به‌کار می‌رود [۴۱] و همچنین مقادیر اندک از آن، خاصیت ضدآبی بتن را بهبود می‌بخشد [۴۲].

نتیجه‌گیری

با کاهش منابع فسیلی جست‌وجو پیرامون جایگزین‌های

مراجع

1. بلوری فریده، *بیودیزل*، وزارت صنایع و معادن، صفحه ۲، بهمن ۱۳۸۵.
2. هالک فرح سادات، عباسپور ثانی کمال و کاوسی رحیم علی، *استفاده از فناوری‌های نو در تولید انرژی (بیوفیول)*، اولین کنفرانس ملی انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تاکستان، ۹-۱۳۸۷.
3. باقرپور حسین، قبادیان برات، توکلی تیمور و محمدی عباس، تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند با استفاده از روش ترانس استریفیکاسیون، پنجمین کنگره ملی مهندسی ماشین‌های کشاورزی و مکانیزاسیون، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۴-۱۳۸۷.
4. Hill J., Nelson E., Tilman D., Polasky S., and Tiffany D., Environmental, Economic, and Energetic Costs and Benefits of Biodiesel and Ethanol Biofuels, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **103**, 11206-11210, 2006.
5. Yazdani S.S., and Gonzalez R., Anaerobic Fermentation of Glycerol: A Path to Economic Viability for the Biofuels Industry, *Current Opin. Biotechnol.*, **18**, 213-219, 2007.
6. Pagliaro M., and Rossi M., *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*, RSC, Cambridge, 11-12, 2008.
7. Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., and Chodorge J.A., New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A Way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants, *Catal. Today*, **106**, 190-192, 2005.
8. Rothenberg G., *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
9. Retrieved from http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/biodiesel.htm
10. Chisti Y., Biodiesel from Microalgae, *Biotechnol. Adv.*, **25**, 294-306, 2007.
11. Schenk P., Thomas-Hall S., Stephens E., Marx U., Mussgnug J., Posten C., Kruse O., and Hankamer B., Second Generation Biofuels: High Efficiency Microalgae for Biodiesel Production, *Bioenergy Res.*, **1**, 20-43, 2008.
12. Retrieved from REN21 Renewables 2011 Global Status Report, http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/REN21_GSR2011.pdf
13. Zheng Y., Chen X., and Shen Y., Commodity Chemicals Derived from Glycerol, An Important Biorefinery Feedstock, *Chem. Rev.*, **108**, 5253-5277, 2008.
14. Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick W.J., Hallett J.P., Leak D.J., Liotta C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R., and Tschaplinski T., The Path Forward for Biofuels and Biomaterials, *Science*, **311**, 484-489, 2006.
15. Retrieved from <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>
16. Soares R.R., Simonetti D.A., and Dumesic J.A., Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low Temperature Catalytic Processing, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3982-3985, 2006.
17. Cortright R.D., Davda R.R., and Dumesic J.A., Hydrogen from Catalytic Reforming of Biomass-Derived Hydrocarbons

- in Liquid Water, *Nature*, **418**, 964-967, 2002.
18. Simonetti D.A., Rass-Hansen J., Kunkes E.L., Soares R.R., and Dumesic J.A., Coupling of Glycerol Processing with Fischer-Tropsch Synthesis for Production of Liquid Fuels, *Green Chem.*, **9**, 1073-1083, 2007.
 19. Dasari M., Kiatsimkul P., Sutterlin W., and Suppes G.L., Low Pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol, *Appl. Catal. A*, **281**, 225-231, 2005.
 20. Suppes G.J., Catalysis and Methods for Improved Glycerol Reduction, *Bio-Futures Conference*, Saskatoon, Canada, 16-17 October, 2006.
 21. Wang K., Hawley M.C., and De Athos S.J., Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol via Selective Dehydroxylation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 2913-2920, 2003.
 22. Nimlos M.R., Blanksby S.J., Qian X., Himmel M.E., and Johnson D.K., Mechanisms of Glycerol Dehydration, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6145-6156, 2006.
 23. Watanabe M., Iida T., Aizawa Y., Aida T.M., and Inomata H., Acrolein Synthesis from Glycerol in Hot Compressed Water, *Bioresour. Technol.*, **98**, 1285-1290, 2007.
 24. Vancauwenberge J.E., Slininger P.J., and Bothast R.J., Bacterial Conversion of Glycerol to β -Hydroxypropionaldehyde, *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 329-332, 1990.
 25. Holderich W., Duquenne C., and Dubois J.L., Method for Producing Acrylic Acid from Glycerol, *World Organization Patent 114506*, 2006.
 26. Behr A. and Obendorf L., Development of a Process for the Acid Catalyzed Etherification of Glycerine and Isobutene Forming Glycerine Tertiary Butyl Ethers, *Engin. Life Sci.*, **2**, 185-189, 2002.
 27. Ancillotti F. and Fattore V., Oxygenate Fuels: Market Expansion and Catalytic Aspect of Synthesis, *Fuel Proc. Technol.*, **57**, 163-194, 1998.
 28. Nouredini H., Process for Producing Biodiesel Fuel with Reduced Viscosity and a Cloud Point below 32°F, *US Pat. 6174501*, 2001.
 29. Sunder A., Hanselmann R., Frey H., and Mulhaupt R., Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-opening Multibranching Polymerization, *Macromolecules*, **32**, 4240-4246, 1999.
 30. Sonntag N.O.V., Glycerolysis of Fats and Methyl Esters: Status, Review and Critique, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **59**, 795-802, 1992.
 31. Jerome F., Kharchafi G., Adam I., and Barrault J., One Pot and Selective Synthesis of Monoglycerides over Homogeneous and Heterogeneous Guanidine Catalysts, *Green Chem.*, **6**, 72-74, 2004.
 32. Jackson M.A. and King J.W., Lipase-Catalyzed Glycerolysis of Soybean Oil in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 103-106, 1997.
 33. Pagliaro M. and Rossi M., The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material, RSC, Cambridge, 78-81, 2008.
 34. Kimura H., Selective Oxidation of Glycerol on a Platinum-Bismuth Catalyst by Using a Fixed Bed Reactor, *Appl. Catal. A*, **105**, 147-158, 1993.
 35. Fordham P., Besson M., and Gallezot P., Catalytic Oxidation with Air of Tartronic Acid to Mesoxalic Acid on Bismuth-Promoted Platinum, *Catal. Lett.*, **46**, 195-199, 1997.
 36. Kimura H., Oxidation Assisted New Reaction of Glycerol, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 697-710, 2001.
 37. Kimura H. and Tsuto K., Catalytic Synthesis of DL-Serine and Glycine from Glycerol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 1027-1030, 1993.
 38. Demirel S., Lucas M., Warna J., Salmi T., Murzin D., and Claus P., Reaction Kinetics and Modelling of the Gold Catalyzed Glycerol Oxidation, *Top. Catal.*, **44**, 299-307, 2007.
 39. Pagliaro M. and Rossi M., The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material, RSC, Cambridge, 98, 2008.
 40. Jardine L.A., Cheung J.H., and Freitas W.M., High Early Strength Cement and Additives and Methods for Making the Same, *US Pat. 6641661*, 2003.
 41. Moon T.Y. and Cooper R.H., Method of Preventing Surface Cracking of Portland Cement Mortar and Concrete Containing a Film Forming Polymer Modifier, *US Pat. 4141737*, 1979.
 42. Ehrenburg L., Waterproofing Agents for Cement and Concrete, *US Pat. 3047407*, 1962.