

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

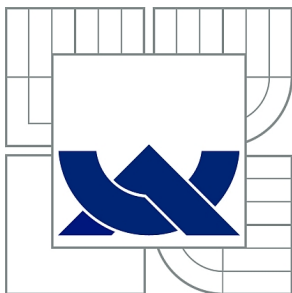
STUDIUM SYNTÉZY ETHYLESTERU KYSELINY MLÉČNÉ Z JEJÍCH
SOLÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

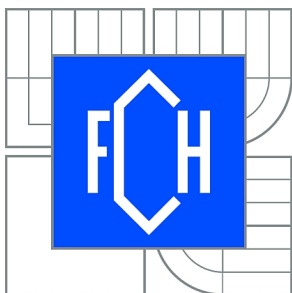
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. DANIELA HLAVATÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM SYNTÉZY ETHYLESTERU KYSELINY MLÉČNÉ Z JEJÍCH SOLÍ

THE STUDY OF ETHYLLACTATE SYNTHESIS FROM LACTIC ACIDE SALTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. DANIELA HLAVATÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. JAROSLAV PETRŮJ, CSc.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0869/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Daniela Hlavatá	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Studium syntézy ethylesteru kyseliny mléčné z jejích solí

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše zaměřená na výrobní technologie esterů kyseliny mléčné, především ethylesteru klasickými a nekonvenčními postupy (např. přímá syntéza ze solí kyseliny mléčné)
Navrhnout a provést základní laboratorní experimenty směřující k optimalizaci výtěžku
Navrhnout a realizovat laboratorní aparaturu a ověřit její funkčnost
Vyhodnotit dosažené experimentální výsledky Charakterizovat základní parametry připraveného produktu
Formulovat závěry a návrhy dalšího postupu

Termín odevzdání diplomové práce: 15.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Daniela Hlavatá
Student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá syntézou ethyl esteru kyseliny mliečnej (ethyl laktátu) z jej solí. V teoretickej časti bola spracovaná literárna rešerš so zameraním na výrobné technológie esterov kyseliny mliečnej, predovšetkým ethylesteru konvenčnými a nekonvenčnými spôsobmi. Taktiež na prípravu kyseliny mliečnej a jej soli fermentačným spôsobom, z ktorých môže byť následne vyrábaný ethyl laktát. V experimentálnej časti bola navrhnutá, zrealizovaná a overená funkčnosť laboratórnej aparatury. Ďalej boli prevedené laboratórne experimenty na prípravu ethyl laktátu a methyl laktátu na tejto aparatúre.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with synthesis of lactic acid ethyl ester from salts of lactic acid. The literature review has been processed in the theoretical part of the diploma thesis. It is focused on manufacturing technologies of lactic acid esters, mainly on ethyl lactate by conventional and non-conventional ways of producing. Also the literature review involves producing of lactic acid and salts of lactic acid by fermentation because subsequently is possible produce ethyl lactate from that two substances. The laboratory apparatus for preparation of ethyl lactate and methyl lactate has been designed, realized and verified function of it in the experimental part. There were carried out laboratory experiments for production ethyl lactate and methyl lactate in this apparatus.

KEÚČOVÉ SLOVÁ

Ethyl laktát, ethyl ester kyseliny mliečnej, kyselina mliečna, esterifikácia, fermentácia kyseliny mliečnej

KEYWORDS

Ethyl lactate, lactic acid ethyl ester, lactic acid, esterification, fermentation of lactic acid

Hlavatá, D. *Štúdium syntézy ethylesteru kyseliny mliečnej z jej solí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015 75 s. Vedúci diplomovej práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť použitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
Podpis študenta

POĎAKOVANIE

Chcela by som týmto poďakovať svojmu vedúcemu práce doc. RNDr. Jaroslavovi Petrůjovi, CSc. za ochotu, pripomienky a odborné rady pri konzultáciách. Tiež by som chcela poďakovať rodine, ktorá ma podporovala počas celého štúdia.

Obsah

Úvod	7
1 Teoretická časť.....	8
1.1 Estery kyseliny mliečnej	8
1.1.1 Vlastnosti a výhody ethyl laktátu.....	8
1.1.1.1 Fyzikálne a chemické vlastnosti ethyl laktátu	10
1.2 Spôsoby prípravy alkyl esterov kyseliny mliečnej	11
1.2.1 Syntéza alkyl esterov kyseliny mliečnej esterifikáciou	11
1.2.1.1 Proces výroby	14
1.2.1.2 Proces intenzifikácie	16
1.2.1.2.1 Membránové procesy	17
1.2.1.2.2 Reaktívna destilácia	18
1.2.1.2.3 Destilačno–membránový proces.....	20
1.2.1.2.4 Chromatografické reaktory	21
1.2.1.2.5 Porovnanie technologických procesov na výrobu ethyl laktátu	21
1.2.2 Syntéza alkyl esterov zo soli kyseliny mliečnej	22
1.2.2.1 Príprava alkyl esterov zo solí kyseliny mliečnej s použitím alkoholu a silnej kyseliny.....	23
1.2.2.2 Príprava alkyl esterov zo solí kyseliny mliečnej s použitím alkoholu a oxidu uhličitého.....	26
1.2.3 Syntéza ethyl laktátu pomocou gálievých zeolitov	31
1.3 Využitie ethyl laktátu.....	32
1.4 Kyselina mliečna a soľ kyseliny mliečnej	33
1.4.1 Fyzikálne vlastnosti kyseliny mliečnej	33
1.4.2 Výroba kyseliny mliečnej	34
1.4.2.1 Chemická syntéza kyseliny mliečnej.....	35
1.4.2.2 Fermentačný spôsob výroby kyseliny mliečnej.....	36
1.4.2.2.1 Suroviny používané k fermentácii	37
1.4.2.2.2 Mikroorganizmy	39
1.4.2.2.3 Bioreaktory	41
1.4.2.2.4 Proces fermentácie.....	42
1.4.2.2.5 Efekt rôznych parametrov na fermentáciu.....	43
1.4.2.2.6 Spracovanie surového laktátu	44
1.4.2.2.7 Purifikácia kyseliny mliečnej	45

2 Experimentálna časť	48
2.2 Použité chemikálie, prístroje a zariadenia	48
2.1.1 Chemikálie.....	48
2.1.2 Prístroje a zariadenia.....	49
2.1.3 Konštrukcia vysokotlakého reaktora	49
2.3 Aparatúra	51
2.4 Príprava ethyl laktátu a methyl laktátu	54
2.5 Voľba pomocného rozpúšťadla a tlaku pre syntézu	55
2.6 Použité metódy na analýzu.....	58
2.6.1 Komplexometrická titrácia.....	58
2.6.2 Infračervená spektrometria s Fourierovou transformáciou.....	58
2.6.3 Analýza merného povrchu vápenca.....	58
2.6.4 Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM).....	59
2.6.5 Plynová chromatografia.....	59
3 Výsledky a diskusia	60
3.1 Kvantitatívna analýza ethyl laktátu a methyl laktátu	60
3.2 Charakterizácia vápenca.....	61
3.3 Návrh ďalšieho postupu	65
Záver.....	66
Zoznam použitej literatúry.....	67
Zoznam použitých skratiek a symbolov.....	72
Zoznam obrázkov.....	73
Zoznam tabuliek.....	75

ÚVOD

Od roku 1980 sa vo veľkom začal rozvíjať chemický priemysel a rozrastal sa obchod s chemikáliami po celom svete. Významnú časť chemikálií tvoria rozpúšťadlá, ktoré sa využívajú takmer vo všetkých odvetviach priemyslu. Väčšina rozpúšťadiel je na petrochemickej báze. Ich nevýhodou je, že sú toxické, nie sú biodegradovateľné a teda nie sú šetrné k životnému prostrediu. Toto je prvý dôvod, prečo sa v posledných rokoch zvýšila pozornosť o rozpúšťadlá, ktoré sú na bio báze. Snaha je o vylepšenie spôsobu ich prípravy, zefektívnenie procesu a tiež aj spracovanie vedľajších produktov, alebo nájdenie iného ekologicky aj ekonomicky výhodného spôsobu výroby. Druhým faktorom je ekonomická stránka veci. Cena ropy neustále stúpa a väčšina tradičných rozpúšťadiel ako napr. acetón, dichlórethán, chlórbenzén, xylén a iné sú vyrábané práve v petrochemickom priemysle z ropy. Za posledných 40 rokov cena ropy stúpila z 3 USD na 94 USD za jeden barel. Na základe oboch dôvodov je zvýšená snaha o produkciu rozpúšťadiel na bio báze, ktoré by boli schopné konkurovať klasickým rozpúšťadlám cenou aj vlastnosťami.

Z rady alkyl esterov kyseliny mliečnej je najznámejším predstaviteľom tzv. „zeleného rozpúšťadla“ ethyl ester kyseliny mliečnej, tiež známy pod názvom ethyl laktát. Tomuto esteru je venovaná značná časť teoretickej rešerše. Porovnané sú konvenčné výrobné postupy prípravy ethyl laktátu s novšími nekonvenčnými postupmi. Za konvenčný postup sa považuje klasická esterifikácia kyseliny mliečnej s ethanolom za prítomnosti minerálnej kyseliny ako katalyzátoru. Kyselinu mliečnu aj ethanol je možné vyrábať kvasením. Medzi nekonvenčné postupy prípravy sa zaraďuje príprava zo soli kyseliny mliečnej, ethanolu a oxidu uhličitého, ktorý bol aj predmetom skúmania v experimentálnej časti diplomovej práce. Iné spôsoby sú napr. pomocou zeolitov, čo je zatiaľ v štádiu výskumu.

Ethyl laktát je netoxický, vo vode rozpustný, málo prechavý, plne biologicky rozložiteľný. Vďaka vysokej rozpúšťacej sile ethyl laktátu je jeho významné použitie v oblasti rozpúšťadiel, ale taktiež aj v priemysle náterových hmôt a povrchových úprav. Ethyl laktát môže byť použitý aj ako ochucovadlo v potravinárskom priemysle, v kozmetickom priemysle ako zložka do parfumov, mydiel, krémov. Vo farmaceutickom priemysle ako rozpúšťacia alebo dispergačná látka pre biologicky aktívne zlúčeniny bez zničenia ich farmakologickej aktivity.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Estery kyseliny mliečnej

Organické estery si získavajú pozornosť a taktiež vzrastá ich dôležitosť pre priemyselné aplikácie. Primárne sa využívajú ako rozpúšťadlá, ktoré nahrádzajú rozpúšťadlá na petrochemickej báze.¹

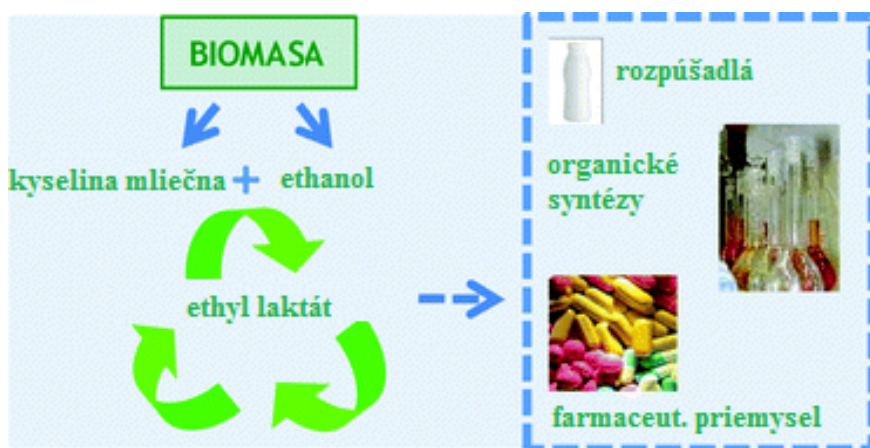
Od roku 1980 sa rozrástol celosvetový obchod s chemikáliami, a preto boli postupom času zavedené rôzne zmluvy a smernice, ktoré sa týkali životného prostredia. Začalo sa viac brať ohľad na dopad výroby a spracovania vzniknutých odpadov na životné prostredie. Preto sa viac prikláňa k výrobe chemikálií na bio báze. Druhým faktorom je ekonomická stránka veci. Cena ropy neustále stúpa. Napríklad na porovnanie v roku 1972 barel ropy stál 3 USD. Potom došlo k revolúcii v Iráne, následne vojne medzi Irakom a Iránom, Arabskému embargu a cena v roku 1981 za barel ropy stúpila na 35 USD. Cena ropy po štrajkoch vo Venezuele a vojne v Iraku dosiahla v roku 2008 svoje maximum 126 USD za barel ropy. V súčasnej dobe sa cena ropy pohybuje okolo 94 USD za barel. Na základe environmentálnych a ekonomických dôvodov sa v posledných rokoch opäť upriamila pozornosť na výrobu tzv. zelených rozpúšťadiel, ktoré sú získané z obnoviteľných zdrojov. Medzi rozpúšťadlá na bio báze patria estery kyseliny mliečnej, kde najvýznamnejší zástupca z tejto skupiny je ethyl laktát. Vďaka jeho sľubnému potenciálu efektívneho a netoxického rozpúšťadla by mohol byť vhodnou náhradou za rozpúšťadlá vyrobené z ropy a zároveň šetrné k životnému prostrediu. V súčasnosti je najväčšou výzvou vymyslieť a implementovať produkty a ich procesy výroby čisto na bio báze. Musia spĺňať určité podmienky v súlade s „green chemistry“.²

1.1.1 Vlastnosti a výhody ethyl laktátu

Ethyl laktát môže byť produkovaný z obnoviteľných zdrojov a preto je environmentálne vhodnejšie ako rozpúšťadlá na petrochemickej báze. Výhody ethyl laktátu voči petrochemickým rozpúšťadlám:

- 100% biodegradovateľný, ľahko recyklovateľný, nekorozívny, nekarcinogénny a nepoškodzuje ozónovú vrstvu
- Ethyl laktát môže byť produkovaný cez heterogénnu katalýzu bez prebytku reaktantov. Elimináciou homogénnych katalyzátorov (minerálne kyseliny) sa vyhne korozívnym katalyzátorom a následnej nutnej neutralizácie.
- Ethyl laktát môže byť vyrábaný hybridnou technológiu, kde reakcia a separácia aspoň jedného z produktov prebieha v jednom zariadení, čo znižuje vstupné náklady na výrobu zariadenia a vyžaduje menej dodávanej energie
- Mohol by nahradiť celú radu bežne používaných toxických a zdraviu škodlivých rozpúšťadiel (vrátane chlórfluorovaných uhlíkov, toxických éterov glykolu, dichlórmetánu a chloroformu)

- Jeho výroba nezaťažuje životné prostredie, keďže môže byť vyrábaný z kyseliny mliečnej a ethanolu, ktoré je možné oba produkovať z obnoviteľných zdrojov. Ďalej sa dá ethyl laktát použiť na rôzne aplikácie. Viac o využití je v kapitole 1.3.



Obr. 1 jednoduchá schéma výroby a využitia ethyl laktátu

- Ethyl laktát aj kyselina mliečna boli schválené Americkým úradom pre kontrolu liečiv a potravín (FDA) ako neškodné pre použitie v potravinárskom priemysle²

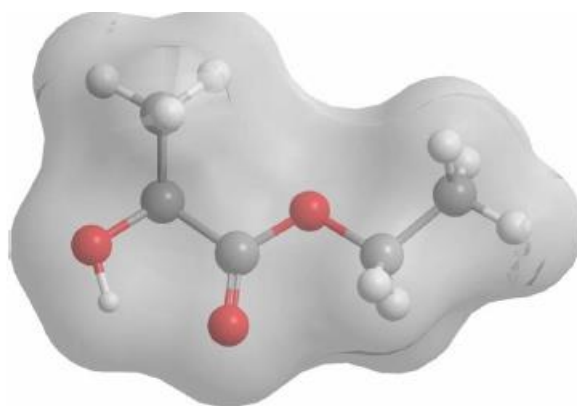
Celosvetový obchod z rozpúšťadlami je 33 miliónov lbs/rok a z toho 11 miliónov lbs/rok je len v USA. Ceny sú od \$0,80-\$1,70/lbs. Predajné ceny ethyl laktátu na trhu závisia od jeho čistoty a použitia. Vyrába sa v troch rozdielnych kvalitách:

- V hodnote \$1,60-\$2,10/lbs, ktorý slúži ako špeciálna chemikália pre priemysel s elektronikou o najvyššej kvalite s rozsahom na trhu 20 miliónov dolárov za rok
- V hodnote \$1,25/lbs pre špeciálne aplikácie, aj pre elektroniku, kde nie je vyžadovaný ethyl laktát o najvyššej kvalite, semikonduktory atď. Ročný obrat je 120 miliónov dolárov za rok.
- V hodnote \$0,85-\$1,00/lbs, ktorý sa používa na bežné aplikácie v priemysle a v domácnostiach najmä ako čistiace prostriedky. Ročný obrat je 5 miliónov dolárov za rok na celom svete.

Technické pokroky v procese výroby ethyl laktátu by mohli cenu znížiť a to pravdepodobne až na \$0,85-\$1,00/lbs aj pri vyššej čistote ethyl laktátu. S takýmito cenami môže ethyl laktát konkurovať cenám bežných rozpúšťadiel vyrábaných na petrochemickej báze. Na znížení nákladov sa podieľa najmä zefektívnenie procesu výroby ethyl laktátu, minimalizácia krokov, spájanie častí zariadení vo výrobnom procese do jedného zariadenia, zvýšenie konverzie a výťažku optimalizáciou procesu. Taktiež treba brať ohľad na lokalitu vybudovania prevádzky vzhľadom na vzdialenosť dovážania vstupných surovín a potom na export produktov pre zákazníkov. Veľkou výhodou sú napr. biorafinérie, kde sa súčasne vyrába aj ethanol aj kyselina mliečna z biomasy v jednej fabrike a následne ethyl laktát.⁵⁷

1.1.1.1 Fyzikálne a chemické vlastnosti ethyl laktátu

Ethyl laktát / ethyl ester kyseliny mliečnej / ethyl-2-hydroxypropanoát / ethyl ester 2-hydroxypropánovej kyseliny má molekulový vzorec $C_5H_{10}O_3$. Jedná sa o bezfarebnú až jemne sfarbenú kvapalinu do žltá s jemne maslovou až smotanovou vôňou pri nízkych koncentráciách. Prirodzene sa vyskytuje v malých množstvách v širokej škále jedál, vrátane vína, kuracom mäse a v niektorých druhoch ovocia. Ethyl laktát môže existovať buď v ľavotočivej forme (S), pravotočivej (R) forme, alebo ako racemická zmes.



Obr. 2 Molekulárna štruktúra ethyl laktátu

V tab. 1 sú uvedené chemické a fyzikálne vlastnosti ethyl laktátu.

Tab. 1 Chemické a fyzikálne vlastnosti ethyl laktátu

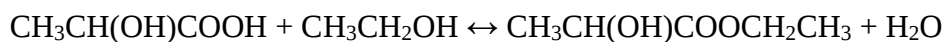
Registračné číslo CAS	97-64-3
Hustota	1,0328 g.cm ⁻³
Bod varu	154 °C (pri 760 mm Hg)
Bod topenia	-25 °C
Bod vzplanutia	53,5 °C (v uzavretom systéme)
Molekulová hmotnosť	118,13 g.mol ⁻¹
Index lomu	1,4118 (pri 20 °C)
Tlak pár	0,22 kPa (pri 20 °C)
Viskozita	2,71 mPa.s (pri 20 °C)

Ethyl laktát je miešateľný s vodou, esterami, ketónmi, alkoholmi, étermi, hydrokarbónmi a v oleji. Je to polárne, protické rozpúšťadlo. Všeobecne estery kyseliny mliečnej sú kvapaliny s vysokým bodom varu s vysoko rozpúšťacími vlastnosťami a môžu slúžiť ako plastifikátory pre celulóзовé plasty, a vynilové živice.⁵⁸

1.2 Spôsoby prípravy alkyl esterov kyseliny mliečnej

1.2.1 Syntéza alkyl esterov kyseliny mliečnej esterifikáciou

Konvenčný spôsob prípravy alkyl esteru kyseliny mliečnej je esterifikácia kyseliny mliečnej alkoholom v prítomnosti silných kyselín. Nasledujúca reakcia zobrazuje reakciu kyseliny mliečnej s ethanolom za vzniku ethyl laktátu:

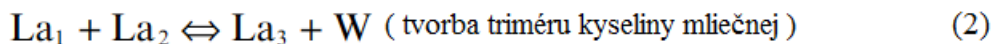
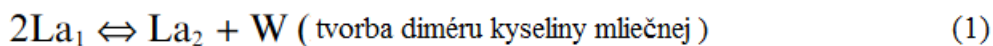


Použitie kyseliny mliečnej a ethanolu ako reaktantov má výhodu v tom, že obe látky je možné vyrobiť fermentáciou z obnoviteľných zdrojov. Kyselina mliečna je bifunkčná, pretože obsahuje karboxylovú skupinu $-\text{COOH}$ a hydroxylovú skupinu $-\text{OH}$ na susednom uhlíku a preto, táto reakcia má určité komplikácie. Môže prebiehať intermolekulárna esterifikácia vo vodných roztokoch, ktoré majú zloženie nad 20 hmot. %. Môžu sa takto tvoriť lineárne diméry a vyššie oligoméry kyseliny.¹

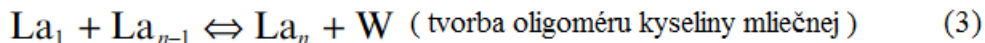
Stupeň samo-esterifikácie sa zvyšuje so vzrastajúcou koncentráciou kyseliny. Z tohto dôvodu je použitie kyseliny mliečnej ako reaktantu pre syntézu ethyl laktátu trochu obtiažnejšie. Použitie vysokej koncentrácie zahŕňa prítomnosť oligomérov kyseliny mliečnej počas esterifikácie, ktoré budú konvertované na príslušný ester, ktorý prirodzene podlieha hydrolýze a transesterifikácii (alkoholýza). Vede to ku vzniku zmesi kyseliny, monomérov esteru a oligomérov. Esterifikácia môže nastať medzi dvoma molekulami kyseliny mliečnej a vytvára oligoméry kyseliny mliečnej (prvá reakcia). Na základe operačných podmienok, ktoré sú bežne používané laktid nevznikne, ale len lineárne oligoméry. Reakciou diméru a monoméru kyseliny mliečnej vzniká trimér kyseliny mliečnej (druhá reakcia). Takto môžu ďalej vznikať rôzne stupne oligomérov (tretia reakcia).²

Zadovážiť dokonale čistý monomér kyseliny mliečnej môže byť problémom. Preto sa využívajú roztoky. Roztoky, ktoré sú komerčne dostupné obsahujú 50, 80, 87 alebo 90 % organického podielu. V skutočnosti sú to zmesi vody a monomérov, dimérov alebo vyšších oligomérov kyseliny mliečnej.²

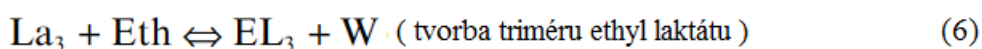
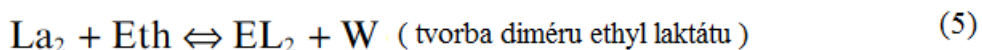
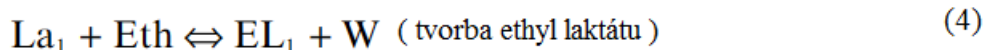
Produktívne vyrábať ethyl laktát nie je len nevyhnuté esterifikovať monomér kyseliny mliečnej ale aj depolykondenzovať oligoméry kyseliny mliečnej. Inak vzniká z diméru kyseliny mliečnej dimér ethyl laktátu (piata reakcia), poprípade trimér (šiesta reakcia).²



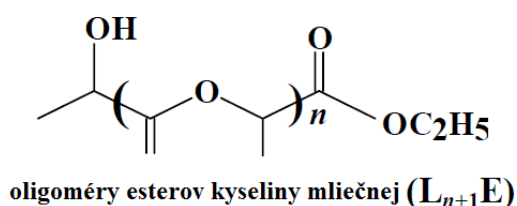
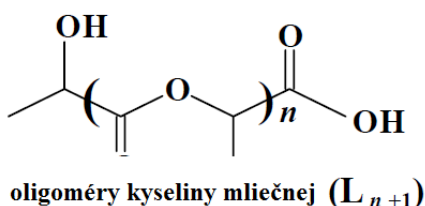
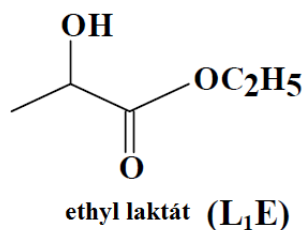
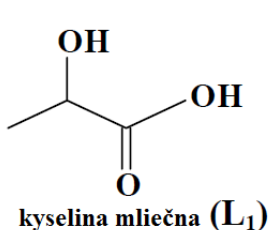
...



ak $n \geq 2$



kde:



A preto, minimalizovať alebo dokonca až eliminovať vznik oligomérov ethyl laktátu je nevyhnutné použiť veľký prebytok ethanolu. Molárny pomer ethanol/kyselina mliečna býva najmenej 2,5.¹

Niektoré štúdie syntézy ethyl laktátu používajú roztoky o zložení 20 hmot. % kyseliny mliečnej v záujme vyhnúť sa vzniku oligomérov, ale dokonca aj pri väčších koncentráciách stále malé množstvo oligomérov vzniká, ale toto množstvo je zanedbateľné. Množstvo vzniku oligomérov závisí od obsahu vody a etanolu.¹

Taktiež môže nastať transesterifikačná reakcia medzi dvoma molekulami ethyl laktátu počas purifikácie surového ethyl laktátu podľa nasledujúcej reakcie:



K transesterifikácii dochádza najmä v prítomnosti zásaditých katalyzátorov (napr. komplexy na báze zinku).

Esterifikácia kyseliny mliečnej za vzniku ethyl laktátu je komplikovaná kvôli:

- prítomnosti oligomérov kyseliny mliečnej už v počiatočnom roztoku kyseliny mliečnej. Na rozštiepenie oligomérov je potrebná depolykondenzácia, aby boli získané monoméry kyseliny mliečnej
- konkurencií medzi očakávanou esterifikáciou (kyselina mliečna a ethanol) a dvoma esterifikáciami, ktorých výsledkom je vznik oligoméru ethyl laktátu (jedna esterifikácia medzi kyselinou mliečnou a ethyl laktátom a druhá medzi ethanolom a oligomérom kyseliny mliečnej) ³

Takže na dosiahnutie vysokého výťažku ethyl laktátu z kyseliny mliečnej sú dve možnosti:

- neskoršia konverzia oligomérneho byproduktu na monomér ethyl laktátu
- vyhnúť sa tvorbe všetkých oligomérov prácou so zriedenými roztokmi kyseliny mliečnej. Táto možnosť je menej žiadaná, pretože voda limituje rozsah esterifikácie a potom je potrebný aj veľký prebytok alkoholu a náklady na energie sú vyššie. ³

Esterifikácia je samo-katalyzovaná reakcia od momentu keď H^+ kation je disociáciou uvoľnený z karboxylovej kyseliny. Avšak, prídanie katalyzátoru je veľmi výhodné, pretože reakčná rýchlosť samo-katalyzujúcich reakcií je veľmi pomalá, pretože rýchlosť závisí od autoprotolýzy karboxylovej kyseliny. Najčastejšie sa používajú homogénne katalyzátory ako napr. kyselina sírová, kyselina fosforečná a kyselina chlorovodíková. S týmito katalyzátormi sa operuje, ak technologický proces prebieha v reaktore so stálym miešaním.

Používajú sa aj heterogénne katalyzátory ako napr. zeolity alebo iónomeničové živice (Amberlyst 15) a majú značné výhody. Táto metóda sa nazýva „fixed bed technology“. Výhodou je, že sa dajú ľahko separovať od reakčnej zmesi, majú dlhý životný čas, produkty majú vyššiu čistotu (vedľajšie reakcie sú buď eliminované alebo takmer bezvýznamné), eliminácia korozívneho prostredia, ktoré sa vytvára v prípade použitia kyselín ako katalyzátorov. ⁴

Na esterifikáciu sa využívajú aj iné alkoholy okrem ethanolu, ale ethanol je najpopulárnejší. Využívajú sa alifatické uhľovodíky s počtom uhlíkov od C1-C8. Okrem ethanolu sa často používa butanol alebo pentanol. Postup prípravy je ten istý ako bol uvedený vyššie v prípade vzniku ethyl laktátu. Možno je použiť aj polyvinyl alkohol. ⁴

Esterifikáciou kyseliny mliečnej a polyvinyl alkoholu vzniká ester, ktorý sa využíva ako formovacia živica (molding resin), prídavok do vlákien a adhezív. Proces zahŕňa najprv rozpustenie polyvinyl alkoholu a kyseliny mliečnej vo vode, zvyšovanie teploty až do 175 °C, pri čom dochádza k vyparení vody a esterifikácii. Polyvinyl alkohol má opakujúcu sa

jednotku $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$, ktorá keď je esterifikovaná kyselinou mliečnou tak vzniká štruktúra, s opakujúcou sa jednotkou m . Vzniknuté estery môžu obsahovať rôzny počet jednotiek kyseliny mliečnej, pričom najmenej je 1, keďže každá esterifikovaná hydroxylová skupina musí byť esterifikovaná aspoň jednou jednotkou kyseliny mliečnej. Jednotka m nadobúda priemerné hodnoty od 1-3. Pri zvýšení pomeru kyseliny mliečnej k polyvinyl alkoholu v počiatočnej reakčnej zmesi sa zvýši aj hodnota m . Výhoda tohto procesu je, že nie sú tu pridané žiadne iné katalyzátory, alebo látky, ktoré by museli byť neskôr separované. Jediným prídavkom je voda, ktorá sa odparí počas procesu. Napr. prídavok silnej bázy NaOH alebo alifatického amínu, by reagoval veľmi rýchlo s karboxylovou skupinou, čo by zamedzovalo tvorbe esteru. Množstvo vody je minimálne a malo by slúžiť len na rozpustenie oboch zložiek a na zníženie viskozity zmesi, aby sa poprípade mohla preliať do inej časti zariadenia/nádoby. Postupným odparovaním vody sa bod varu zmesi zvyšuje, keďže množstvo vody v zmesi klesá. Ak je nežiadúce zvyšovanie teploty, ale vodu treba stále odstrániť je vhodné vhaňovať dusík alebo argón do procesu. Týmto je odstránená počiatočná voda v procese, ale aj voda ktorá vzniká ako vedľajší produkt esterifikácie. Prchavosť vody môže byť podporená pridaním zložky, ktorá tvorí azeotrop s vodou (napr. toluén). Je dobré počas procesu zamedziť prístupu kyslíku, aby nedochádzalo k možným oxidáciám alebo degradácii zložiek v procese, ale vzniknutých produktov. Vzniknutý ester môže byť purifikovaný premývaním.⁵⁹

1.2.1.1 Proces výroby

Zverejnených je značné množstvo patentov na výrobu ethyl laktátu. Vo väčšine z nich ide o esterifikáciu medzi ethanolom a kyselinou mliečnou až do ustálenia rovnováhy a potom je ethyl laktát separovaný z reakčnej zmesi destiláciou. Na posun rovnováhy v smere produktov sa využíva prebytok ethanolu a silná kyselina je použitá ako katalyzátor.

5

Podobný proces nastáva, keď sa použije laktát amónny namiesto kyseliny mliečnej. Nedávna práca prezentuje syntézu ethyl laktátu z roztoku laktátu amónneho spojením extrakcie a esterifikácie. Dimethyl sulfoxid, N-methyl pyrrolidín a triethyl fosfát boli použité ako rozpúšťadlá a posledné z nich sa ukázalo ako najviac efektívne.²

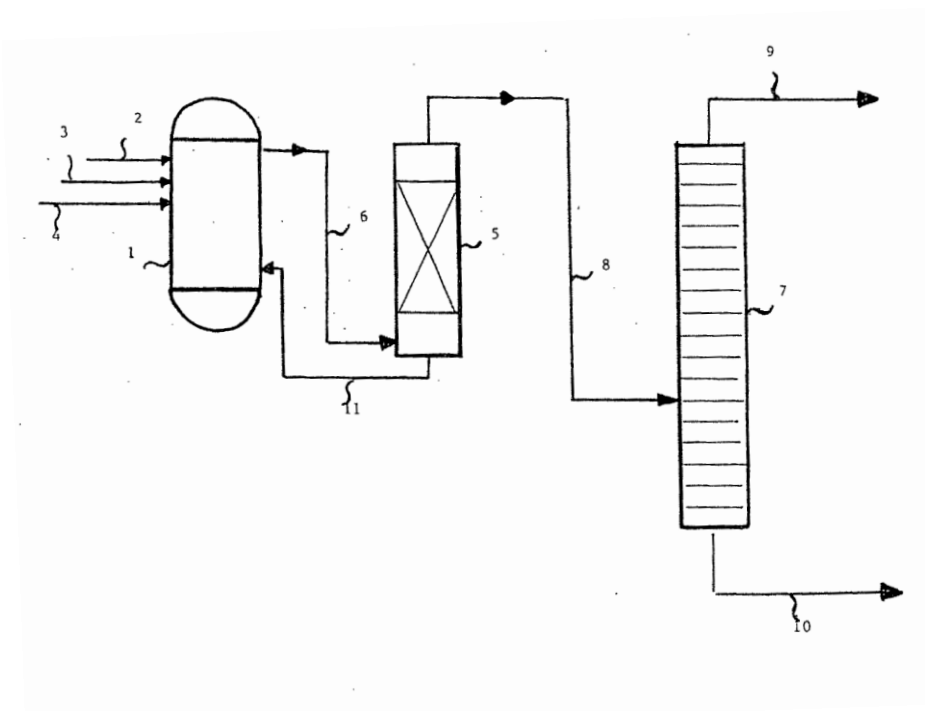
Jedno z možných riešení, ako uvádza firma Applicant company vo svojom patente, je produkcia binárnej azeotropickej zmesi voda/ethyl laktát. V tomto prípade je komplikáciou odstránenie vody z ethyl laktátu. Snaha je získať ethyl laktát s obsahom vody čo najnižším. Na to sa pri purifikácii využíva destilácia za zníženého tlaku. Taktiež možnosťou je extrakcia zmesi ethyl laktátu, ethanolu, vody a rozličných ťažkých produktov z reakčného média pri čiastočnom stupni konverzie kyseliny mliečnej. Potom dochádza k separácii plynu od kvapaliny za zníženého tlaku (nástrekovvej separácie), čo produkuje dva prúdy:

- vrchný produkt z nástrekovvej separácie, ktorý obsahuje zmes ethyl laktátu, ethanolu a vody
- spodný produkt z nástrekovvej separácie, ktorý obsahuje nezreagovanú kyselinu mliečnu a oligoméry. Tento prúd môže byť kontinuálne recyklovaný späť do reakčného média.³

Vrchný produkt z nástrekovvej separácie putuje ďalej do frakčnej destilačnej kolóny pri vhodných podmienkach a za atmosférického tlaku. Pri frakčnej destilácii opäť vznikajú dva prúdy:

- vrchný produkt, ktorý obsahuje najviac 85 hmot. % ethanolu, vodu a stopy ethyl laktátu. Táto zmes môže byť dehydrovaná a alkohol v azeotropickej podobe, môže byť recyklovaný do esterifikačného reakčného média
- spodný produkt je ethyl laktát s obsahom vody najviac rovným 0,3% a môže byť ďalej destilovaný za zníženého tlaku na zvýšenie čistoty produktu. Touto destiláciou dôjde k odstráneniu ťažkých zlúčenín ako dimérov ethyl laktátu a zvyšného malého množstva kyseliny mliečnej.³

Schéma zariadenia je na obr. 3. Reakčné podmienky: počiatočný molárny pomer ethanol/kyselina mliečna bol rovný 2,5; teplota počas esterifikácie bola 80 °C, teplota na spodku pri frakčnej destilácii bola 155 °C a na vrchu kolóny bola 77,2 °C. V tomto procese čistota ethyl laktátu môže byť vyššia než 94%.³



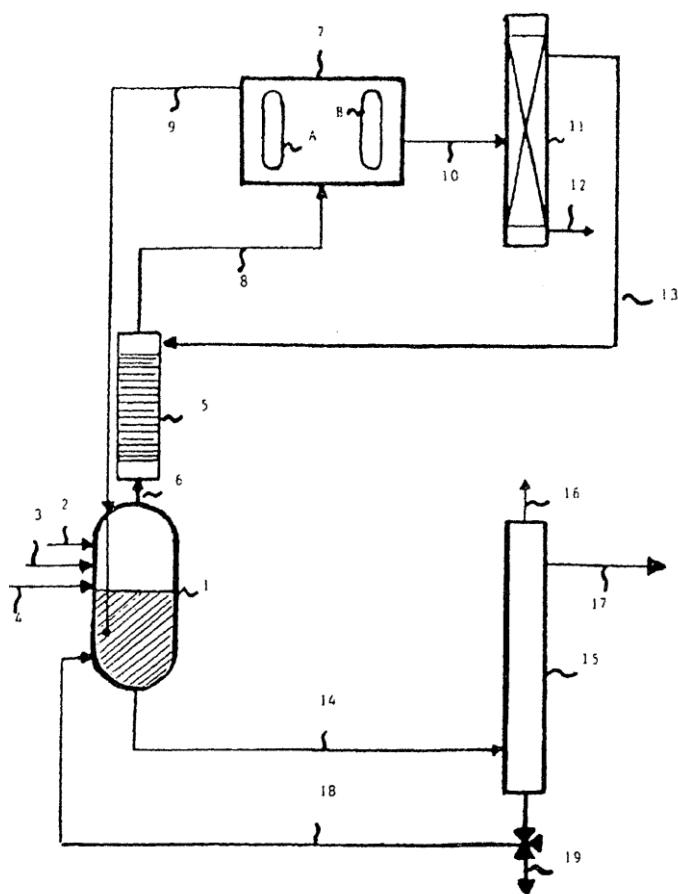
Obr. 3 Schéma zariadenia na syntézu ethyl laktátu z roztoku laktátu amónneho spojením extrakcie a esterifikácie³

Ďalšou možnosťou je kontinuálna extrakcia plynnej azeotropnej zmesi ethanol/voda z reakčného média. Nasleduje dehydratácia tejto zmesi použitím molekulárnych sít a dochádza ku vzniku dvoch prúdov. Prvý prúd obsahuje plynny ethanol, ktorý môže byť recyklovaný do reakčného média a druhý prúd obsahuje vodu a ethanol, ktorý pokračuje do destilačnej kolóny. Z destilačnej kolóny sú opäť získané dva prúdy a to voda a azeotrop voda/ethanol. Tento azeotrop je privádzaný do vrchu destilačnej kolóny pre plynú zmes, ktorá bola extrahovaná z esterifikačného média. Z reaktora je kontinuálne extrahovaný

surový ethyl laktát, ktorý je ďalej purifikovaný. Vzniká ethyl laktát o čistote viac ako 97% a ťažké produkty (oligoméry).⁶

Reakčné podmienky: počiatočný molárny pomer ethanol/kyselina mliečna bol menší než 2,5; prítomnosť katalyzátora, teplota reakčného média bola okolo 100 °C, rozpätie tlaku bolo od hodnoty 1,5–3 barov. Vzhľadom na tento proces sú vstupné a aj prevádzkové náklady vyššie. Schéma zariadenia je na obr. 4.⁶

Dôležité je vybrať vhodnú vstupnú surovinu kyseliny mliečnej do reakcie vzhľadom na to, či žiadaný produkt má byť v D, L forme alebo ako racemická zmes. D-ethyl laktát vzniká z D-kyseliny mliečnej azeotropickou destiláciou s ethyl alkoholom alebo benzénom v prítomnosti koncentrovanej kyseliny alebo iného katalyzátora (bližšie popísané vyššie). L-forma je pripravená obdobne, ale z L-kyseliny mliečnej. Racemickú zmes je možné pripraviť varením po dobu 24 hodín opticky inaktívnej kyseliny mliečnej s ethyl alkoholom v tetrachlórmetáne, alebo s prebytkom ethanolu v prítomnosti kyseliny chlór-sulfónovej alebo v prítomnosti benzénsulfónovej kyseliny v roztoku benzénu.⁷



Obr. 4 Schéma zariadenia na prípravu ethyl laktátu kontinuálnou extrakciou plynnej azeotropnej zmesi ethanol/voda z reakčného média⁶

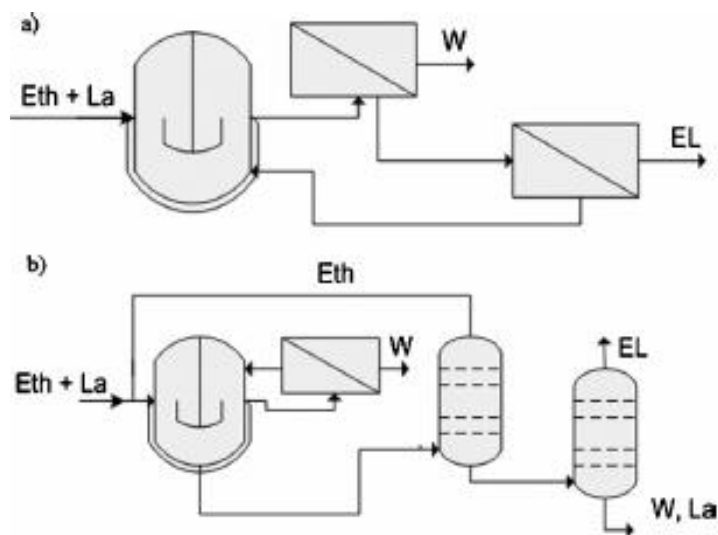
1.2.1.2 Proces intenzifikácie

Ethyl laktát je produkovaný cez termodynamickú rovnováhu limitovanú reakciou medzi kyselinou mliečnou a ethanolom a kde vzniká voda ako byprodukt. Jeden z produktov je

kontinuálne odčerpávaný z reakčnej zmesi čo vedie k vyčerpania limitujúceho reaktantu, a to zvyšuje výťažok ethyl laktátu a jeho čistotu. Produkcia ethyl laktátu je vylepšená použitím multifunkčných reaktorov, kde reakcia a separácia sú spojené v jednom zariadení. Tým dochádza k intenzifikácii procesu a to vedie k lepšej účinnosti energie, vylepšeniu produktivity, zníženiu spotreby rozpúšťadiel a zníženiu nákladov na zariadenia. Niektoré reaktívne separačné procesy ako napr. membránové reaktory, reaktívna destilácia a chromatografické reaktory na produkciu ethyl laktátu sú popísané nižšie.²

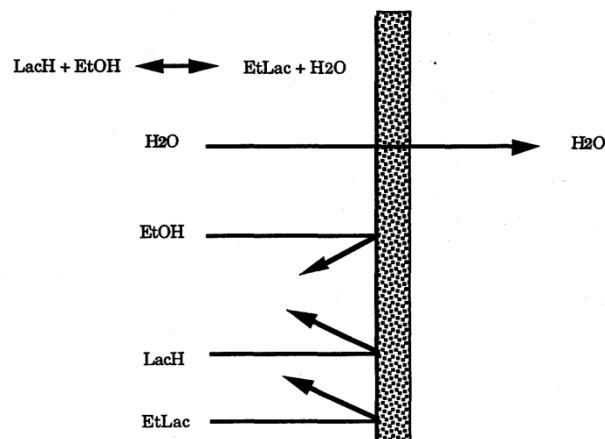
1.2.1.2.1 Membránové procesy

V patente od Argonne National Laboratory bol popísaný proces, ktorý pozostáva z reaktoru, ktorý je spojený s pervaporačnou membránou na odstránenie vody z procesu. Potom nasleduje separácia reakčnej zmesi v dvoch nasledujúcich destilačných kolónach alebo niekoľko pervaporačných krokoch ako je zobrazené na **Obr. 5**. Pervaporácia je proces pomocou ktorého sa zložky zo zmesi dvoch kvapalín sú od seba oddelené selektívnou priepustnosťou cez semipermeabilnú membránu. Zložka, ktorá prechádza cez membránu sa odstráni odparením.^{2,8}



Obr. 5 Produkcia ethyl laktátu s použitím reaktora, ktorý je spojený s pervaporačnou membránou a nasleduje a) pervaporačná jednotka b) dve destilačné kolóny²

Membrány odstránia efektívne vodu z procesu esterifikácie, čo zvyšuje výťažok. Alkohol, nezreagovaná kyselina a ester ostávajú na druhej strane membrány. Táto metóda umožňuje použiť menší prebytok alkoholu a dosiahnuť zároveň vysoký výťažok produktu a rýchle reakčné rýchlosti. Vďaka vysokej konverzii a nízkemu množstvu nežiadúcich vedľajších produktov v reakčnej zmesi je purifikácia esterov jednoduchšia. Vysoký výťažok vysoko čistého ethyl laktátu je jednoducho získaný v následnej destilácii.⁹



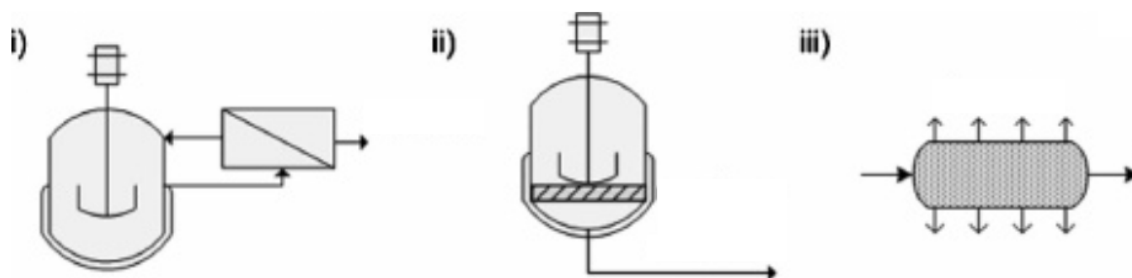
Obr. 6 Schéma pervaporačnej membrány v membránovom procese výroby ethyl laktátu⁹

Pomocou membránového procesu je možné dosiahnuť konverziu kyseliny mliečnej až 99% a čistotu ethyl laktátu 76% pre počiatočný molárny pomer ethanol/kyselina mliečna 2:1, (reakčná teplota zmesi 95 °C, tlak menej ako 0,5 mbar a katalyzátor Amberlyst XN-1010).⁸

Na produkciu ethyl laktátu boli prijaté tri rôzne konfigurácie usporiadania membrány a reaktoru (obr. 7):

- vsádzkový reaktor, kde prebieha esterifikácia. Nasleduje membrána na odstránenie vody a reflux (označenie i))
- membrána sa nachádza vo vnútri vsádzkového reaktora (označenie ii))

kontinuálne zaradený membránový reaktor, ktorý pozostáva z rúrkovej membrány naplnenej heterogénnym katalyzátorom napr. Amberlyst 15 (označenie iii))^{2, 8}



Obr. 7 Schéma umiestnenia reaktoru a membrány na výroby ethyl laktátu membránovým procesom²

1.2.1.2.2 Reaktívna destilácia

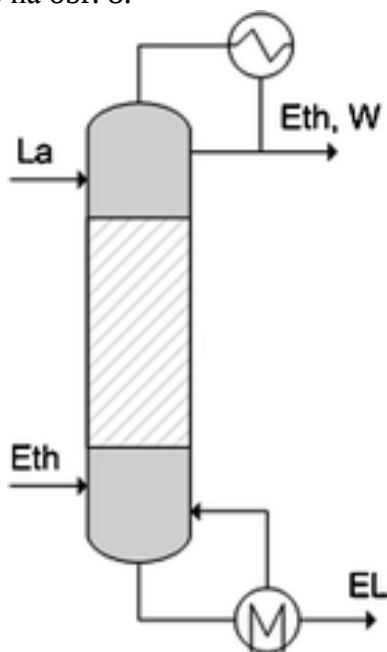
Technológia reakčnej destilácie bola úspešne skúmaná N. Ashtanom a jeho tímom spolupracovníkov, kde bola dosiahnutá 95% konverzia kyseliny mliečnej a 95% čistota ethyl laktátu. Ukázalo sa ako najvýhodnejšie zloženie počiatočnej zmesi ethanol a 88 hmot. % kyseliny mliečnej, kde molárny pomer bol 3,6. Táto reakčná zmes bola zavádzaná do kolóny a reakčná teplota bola 128 °C.¹⁰

Reaktívna destilácia je proces, pri ktorom je reakcia vedená v rektifikačnej kolóne alebo jej varáku, pričom vznikajúce produkty sú súčasne separované z reakčnej zóny. Takéto usporiadanie je zvlášť vhodné pre rovnovážne reakcie, pretože so separáciou produktu sa posúva chemická rovnováha.¹¹

Metóda predstavuje produkciu esteru z organickej kyseliny pomocou reakčnej destilácie. Využíva buď pre estery s najvyššou prchavosťou zložiek (napr. methyl acetát) alebo s najnižšou prchavosťou (napr. n-hexyl acetát). V druhom prípade voda je obvykle najviac prchavým komponentom. V týchto prípadoch je dosiahnutie vysokej konverzie kyseliny problémom. Dôležitá je optimalizácia prevádzkových podmienok kolóny (hlavne refluxný pomer, molárny pomer vstupnej zmesi ethanol/kyselina mliečna, teplota), aby došlo k čo najvyššej konverzii kyseliny. Produkcia ethyl laktátu však nezapadá ani do jednej z vyššie uvedených kategórií, pretože produkty ethyl laktát (t.v. 155 °C) a voda majú prchavosť nižšiu ako ethanol (t.v. 78 °C) ale vyššiu ako kyselina mliečna (122 °C) a jej oligoméry. Prchavosť zložiek reakčnej zmesi:

Ethanol > voda > ethyl laktát > kyselina mliečna

Schéma destilačnej kolóny je na obr. 8.^{2, 10}



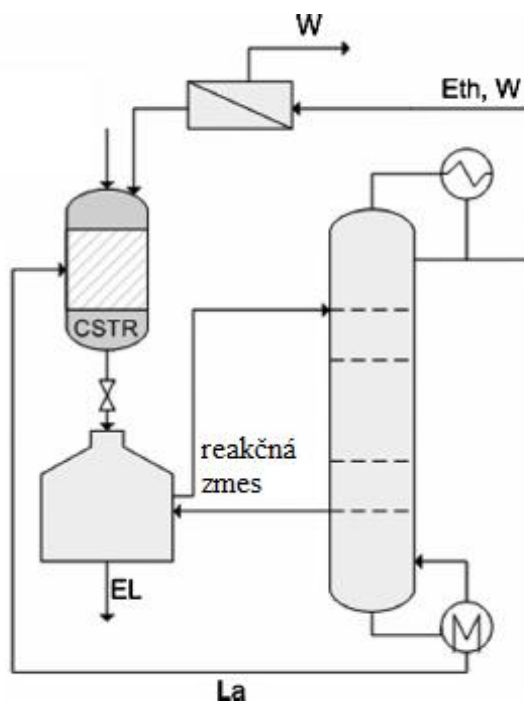
Obr. 8 Schéma destilačnej kolóny na produkciu ethyl laktátu reakčnou destiláciou²

Ako destilát odchádza z vrchnej časti kolóny ethanol a voda. Ethanol môže byť recyklovaný a znova vrátený späť do procesu a použitý na reaktívnu destiláciu. Ako spodný prúd vzniká ethyl laktát spolu s oligomérmi esteru, ktoré sú odvádzané z reakčnej kolóny. Zvyšková kyselina a oligomérne estery (EL₂, EL₃, atď.) sa môžu využiť ako plasticizátory, ale zatiaľ komerčný predaj ešte neexistuje. Druhou možnosťou je hydrolýza a recyklácia na dosiahnutie kvantitatívne vyššieho množstva produkcie ethyl laktátu. Katalyzátor sa nachádza v strede kolóny. Katalyzátory môžu byť homogénne alebo heterogénne ako je uvedené v kapitole 1.2.1. Dôležité je, vyhnúť sa prítomnosti vody v spodnom prúde

v destilačnej kolóne, pretože separáciou produktu (esteru) z vody destiláciou by viedlo k nežiadúcej hydrolýze esteru. Získanie čistého ethyl laktátu zo spodného prúdu reaktívnej destilácie je možné jednoduchou destiláciou. Oligomérne estery sa môžu buď predať alebo ďalej konvertovať a dať výťažok, ktorý je blízky teoretickému výťažku ethyl laktátu. V prípade procesu reakčnej destilácie spotreba ethanolu je viac ako 152%.^{4,10}

1.2.1.2.3 Destilačno–membránový proces

Nový semikontinuálny destilačný proces, kde destilačná kolóna interaguje so strednou nádržou a s nepretržite miešaným tankovým reaktorom (continuous stirred tank reactor – CSTR) a taktiež v procese je použitá pervaporačná jednotka. Reakcia prebieha v CSTR pokým nie je ustálená rovnováha. Následne je reakčná zmes premiestnená do strednej nádrže, ktorý je spojený s destilačnou kolónou CSTR je opäť doplnený. Destilačná kolóna je plnená zmesou zo strednej nádrže a spodný prúd je recyklovaný a vracia sa späť. Počas cyklu, ethanol a voda sú zbierané ako destilát a sú separované v pervaporačnom zariadení hydrofilnou membránou, čo umožňuje rozdelenie azeotropu ethanol/voda. Ethanol sa vracia späť do CSTR. Kyselina mliečna je získavaná zo spodného prúdu destilačnej kolóny a taktiež je recyklovaná a vracaná späť do CSTR pri zníženej prietokovej rýchlosti až nakoniec dosahuje nulovú rýchlosť. Záleží to od rýchlosti reagovania kyseliny mliečnej v reaktore. Počas tohto procesu voda, ethanol a kyselina mliečna sú odstraňované zo strednej nádrže a z toho dôvodu na konci cyklu, stredná nádrž obsahuje vysoko koncentrovaný ethyl laktát. Schéma tohto procesu je na **Obr. 9**.²



Obr. 9 Schéma semikontinuálneho destilačno-membránového procesu výroby ethyl laktátu²

Proces je viac prijateľný z ekonomického hľadiska pre stredný objem produkcie ethyl laktátu, avšak kontinuálny proces pre vyššiu rýchlosť produkcie ostáva vhodnejší pre veľkoobjemové produkcie.²

1.2.1.2.4 *Chromatografické reaktory*

Chromatografické reaktory kombinujú proces reakcie a separácie v jednom zariadení. K separácii produktov dochádza selektívnou adsorpciou, ktorá je zvýšená kontinuálnym odvádzaním vody z procesu cez membrány. Dochádza k posunu rovnováhy, čo zvyšuje konverziu kyseliny mliečnej a zvyšuje čistotu ethyl laktátu.¹²

Aplikáciu chromatografického reaktoru (simulated moving bed reactor – SMBR) popísala a študovala C. Pereira s kolegami. Uvádza, že čistota vzniknutého ethyl laktátu bola 95%, teplota 50 °C, ethanol ako desorbent a živica Amberlyst 15 ako katalyzátor a selektívny adsorbent pre vodu. Pri použití SMBR technológie vznikajú dva prúdy: extrakt a rafinát, vyžadujúce dva ďalšie separačné kroky.¹³

Na dosiahnutie čo najvyššej produkcie ethyl laktátu a zároveň udržať spotrebu ethanol na čo najnižšej vyhovujúcej hranici bola vyvinutá nová technológia – moving bed membrane reactor (PermSMBR). Táto technológia obsahuje oproti predošlej hydrofílnu membránu v SMBR kolóne. Táto membrána zvyšuje odstraňovanie vody, umožňuje elimináciu extraktu a tak vedie k celkovej lepšej produkcii ethyl laktátu. V prípade SMBR procesu spotrebuje sa viac ako 165% ethanolu.¹³

1.2.1.2.5 *Porovnanie technologických procesov na výrobu ethyl laktátu*

Vo všetkých procesoch, bolo možné dosiahnuť takmer úplnú konverziu kyseliny mliečnej a ethyl laktát o vysokej čistote (viac ako 95%), avšak pri rôznych podmienkach.

Proces reaktívnej destilácie, vyžaduje väčšie dodávky tepla, pretože proces prebieha pri vyšších teplotách (128 °C je teplota na spodku kolóny). Na druhej strane vstupné náklady sú nižšie a je to najviac priemyselne stabilizovateľná technológia.

Membránové reaktory vyžadujú miernejšie teplotné podmienky (okolo 70 °C) a iný separačný krok navyše nie je nutný. Avšak produkcia ethyl laktátu je nižšia a trvanlivosť membrán a/alebo stabilita v kyslom prostredí kyselín môže byť problémom, čo zvyšuje ďalšie finančné náklady.

Použitie SMBR metódy umožňuje dosiahnutie vysokej produkcie ethyl laktátu, ale na druhej strane má nevýhodu v spotrebe desorbentu, ktorý by mal byť ďalej separovaný a recyklovaný v SMBR jednotke. Takže dve ďalšie separačné jednotky sú nevyhnutné.

PermSMBR vyzerá byť zatiaľ ako najslubnejšia technológia na produkciu ethyl laktátu, pretože vyžaduje miernejšie teplotné podmienky (okolo 70 °C), rýchlosť produkcie ethyl laktátu je vyššia v porovnaní s vyššie uvedenými metódami, spotreba desorbentu je nižšia a iba jeden separačný krok navyše na separáciu ethyl laktátu od ethanolu. Nevýhody sú tie isté, ako v prípade metódy SMBR, ale navyše posledná metóda je zatiaľ len v štádiu výskumu. Prehľad výhod a nevýhod uvedených technologických procesov na výrobu ethyl laktátu je uvedený v Tab. 2.^{2, 4, 10, 12}

Tab. 2 Prehľad výhod a nevýhod uvedených technologických procesov na výrobu ethyl laktátu

Technológia procesu	Výhody	Nevýhody	Teplota procesu (°C)
Reaktívna destilácia	vstupné náklady sú nižšie	vyššie dodávky tepla	128
	najviac priemyselne stabilizovateľná technológia	-	
Membránové reaktory	miernejšie teplotné podmienky	produkcia ethyl laktátu je nižšia	70
	-	trvanlivosť membrán	
	-	stabilita membrán v kyslom prostredí	
SMBR metóda	vysoká produkcia ethyl laktátu	spotreba desorbentu	70
	-	náklady na ďalšie separačné jednotky	
PermSMBR metóda	vyžaduje miernejšie teplotné podmienky	jeden separačný krok navyše	70
	rýchlosť produkcie ethyl laktátu je vyššia	stabilita membrán v kyslom prostredí	
	spotreba desorbentu je nižšia	trvanlivosť membrán	
	-	metóda je zatiaľ v štádiu výskumu	

Výber technológie musí byť spravený s ohľadom na ekonomické a environmentálne požiadavky a vybrať najviac rentabilný proces pre efektívnu produkciu ethyl laktátu. ²

1.2.2 Syntéza alkyl esterov zo soli kyseliny mliečnej

Soľ kyseliny mliečnej (laktát) je získavaná z fermentačného procesu pri výrobe kyseliny mliečnej. Vzniká ako surový fermentačný produkt, kvôli neutralizácii vznikajúcej kyseliny mliečnej. Typické produkty sú laktát sodný, laktát vápenatý a laktát amónny. Na výrobu ethyl laktátu a ďalších esterov z uvedených solí slúžia rôzne postupy ktoré sú uvedené nižšie. ⁴

1.2.2.1 Príprava alkyl esterov zo solí kyseliny mliečnej s použitím alkoholu a silnej kyseliny

Proces na získanie esteru laktátu a/alebo kyseliny mliečnej o vysokej čistote z fermentačného procesu musí obsahovať zásaditú soľ kyseliny mliečnej (v tomto prípade ide o laktát amónny), alkohol a silnú minerálnu kyselinu (napr. kyselinu sírovú). Proces fermentácie je uvedený v kapitole 1.4.2.2. V tejto kapitole je zameraný postup výroby po odfiltrovaní a evaporácii fermentačnej zmesi. Takže postup začína s koncentrovaným laktátom amónnym.¹⁴

Proces obsahuje tieto kroky:

- Okyslenie koncentrovanej fermentačnej zmesi laktátu amónneho na pH 4-7 za kontinuálneho pridávania kyseliny sírovej alebo inej silnej kyseliny v prítomnosti alkoholu so 4-5 uhlíkmi. Dochádza ku kryštalizácii a vyzrážaniu zásaditých solí silnej kyseliny (v tomto prípade síranu amónneho).
- Súčasne alebo postupne s prvým krokom sa odstraňuje voda z okyslenej zmesi v podobe azeotropu alkohol/voda. Zatiaľ taktiež dochádza k esterifikácii kyseliny mliečnej s alkoholom za vzniku ester laktátu, ktorý obsahuje nečistoty. Tento krok môže prebiehať v jednom zariadení alebo v niekoľkých zariadení v sérii.
- Neutralizácia prebytku kyseliny a odstránenie kryštálov, ktoré vznikli buď pred alebo po neutralizácii prebytku kyseliny. Môže, ale nemusí byť tento krok spojený s chladením.
- Pevný síran amónny je odstránený filtráciou a premývaním zo zmesi.
- Nasleduje destilácia vzniknutého laktát esteru. Slúži na odstránenie nečistôt, zvyškovej vody a prebytku alkoholu
- V prípade, že je potrebné vyrobiť aj kyselinu mliečnu stačí prečistený ester laktát hydrolyzovať a vznikne kyselina mliečna.¹⁴

Na ekonomicky výhodnú produkciu laktát esteru je potrebné vybrať vhodný alkohol, ktorý musí spĺňať určité podmienky:

Purifikácia laktát esteru prebieha destiláciou takže záleží na teplote varu daného alkoholu a potom jeho príslušného esteru. Teplota varu alkoholu by mala byť nad teplotou varu vody, pretože potom tvorí heterogénny azeotrop s vodou a teplota varu príslušného esteru by mala byť čo najnižšia, prinajhoršom menej než 200 °C. Z toho vyplýva, že najvhodnejšie sú alkoholy so 4-5 uhlíkmi. V tab. 3 je uvedený prehľad teplôt varu niektorých alkohol a ich príslušných esterov.¹⁴

Tab. 3 Teploty varu vybraných alkoholov a ich príslušných laktát esterov pri štandardných podmienkach ¹⁴

	Teplota varu pri štand. podmienkach	
	Alkohol (°C)	Laktát ester príslušného alkoholu (°C)
Ethanol	78,5	154
2-propanol	82,3	167
1-propanol	97,2	169
2-butanol	99,5	180
1-butanol	117,7	187
3-pentanol	116,1	195
2-pentanol	118,9	195
Hexanol	158,0	221
1-oktanol	195,0	256

Najvhodnejší alkohol na základe teplôt varu by bol 2-pentanol, ale 1-butanol a 2-butanol sú ľahšie komerčne dostupné a v postačujúcej čistote. 1-butanol je ekonomicky výhodnejší. V prípade hexanolov by museli byť použité väčšie destilačné kolóny a nižší tlak na udržanie nižšej teploty, aby nedochádzalo k rozkladu laktátu. Výhodou 4-5 uhlíkových alkoholov je minimalizácia veľkosti zariadenia a energetických nákladov, zisk čo najvyššieho výťažku a minimalizácia vedľajších reakcií. ¹⁴

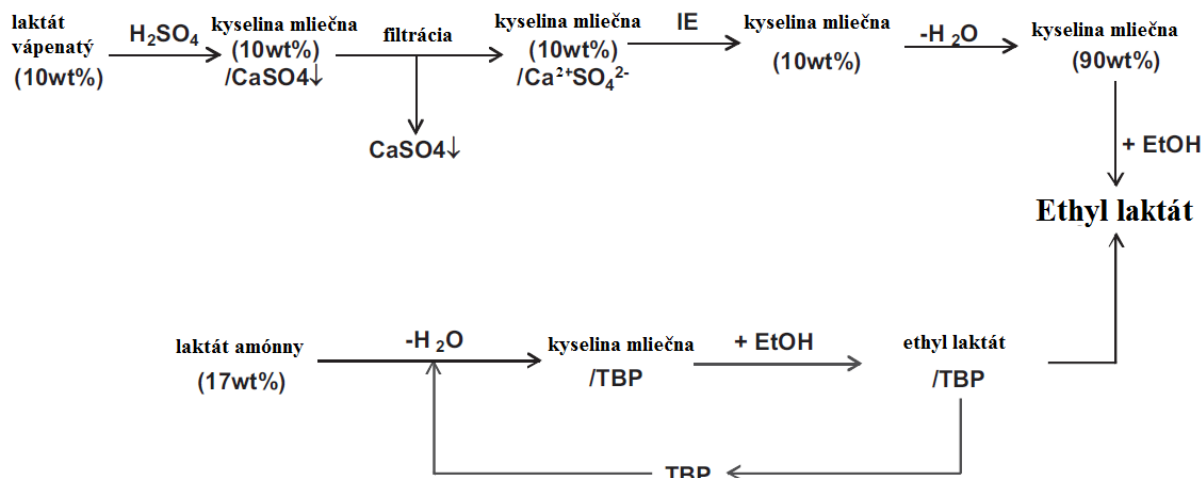
Záleží aj na veľkosti kryštálov solí, ktoré vznikajú pridaním kyseliny (napr. kyseliny sírovej) do laktátu príslušnej soli vo fermentačnom procese. Pokiaľ sú kryštály príliš jemné a malé dochádza k problémom pri filtrácii. V prípade vápenatej soli nie je v literatúre popísaný presný postup filtrácie. Okyslenie laktátu amónneho musí byť prevedená v kontinuálnou alebo semikontinuálnou metódou, aby narástli kryštály vhodnej veľkosti pre ľahkú filtráciu a premývanie s čo najvyššou účinnosťou. ^{4, 14}

Významné zvýšenie výťažku ethyl laktátu sa podarilo P. Kasinathanom s tímom spolupracovníkov, ktorí navrhujú kyselinu mliečnu najprv extrahovať z laktátu amónneho pomocou tributyl fosfátu (TBP) a až potom nechať reagovať s ethanolom, kde bola znížená tvorba oligomérov (konverzia 78%, selektivita 95% za 10h). ¹⁵

Oproti bežnému priemyselnému postupu fermentácie, kde je nadbytok uhličitanu vápenatého pridaný do fermentoru za účelom zneutralizovať produkovanú kyselinu mliečnu, má menej krokov v procese výroby esteru. Ďalej vzniká laktát vápenatý, následne sa odfiltrujú baktérie zo zmesi, dochádza k evaporácii a k okysleniu zmesi pomocou silnej minerálnej kyseliny, aby sa soľ opäť konvertovala na kyselinu mliečnu a nerozpustný síran vápenatý, ktorý sa dá zo zmesi odfiltrovať. Filtrát je ďalej čistený pomocou kolón s uhlíkovou náplňou, iónomeničmi a evaporáciou sa opäť odparuje voda. ¹⁴

Najvyššie finančné náklady v tomto procese sú spojené so separáciou a purifikáciou kyseliny mliečnej (až 50% celkových nákladov), ktorá by mohla byť následne použitá na výrobu esterov kyseliny mliečnej (konkrétne v tomto prípade ethyl laktátu). Zjednodušením a menším počtom krokov v procese, by mohlo dôjsť k redukcii nákladov na produkciu

esteru kyseliny mliečnej a tým aj ku zníženiu výslednej ceny produktu. Porovnanie týchto dvoch metód je na obr. 10.¹⁵



Obr. 10 Porovnanie výrobného procesu ethyl laktátu z laktátu vápenatého tradičným spôsobom a z laktátu amónneho pomocou extrakčného činidla TBP. IE: ion-exchange¹⁵

Ďalšou nevýhodou je že vzniká vedľajší produkt síran vápenatý, ktorý musí byť odfiltrovaný a následne spracovaný. Takže výhodou tejto metódy je aj to, že sa vyhne tvorbe vedľajšieho produktu, čo by v tomto prípade bol síran amónny. Uskutoční sa to rozkladom laktátu amónneho na anión kyseliny mliečnej a amónny kation za vysokej teploty a potom oddelený anión kyseliny mliečnej je extrahovaný do organického rozpúšťadla.¹⁵

Ako organické rozpúšťadlo sa používa tridecylamín (TDA), pretože má vysoký distribučný koeficient pre kyselinu mliečnu a relatívne vysoký bod varu (265 °C). Rozklad laktátu amónneho pri vysokej teplote je jednoduché, ale príliš vysoká teplota by mohla viesť k polymerácií kyseliny mliečnej a taktiež k degradácii tridecylamínu. Takže reakcia prebiehala pri teplote 100 °C a vo vákuu (100 mm Hg) za neustáleho odvádzania vzniknutej vody a amoniaku, aby nedochádzalo k tvorbe laktamidu ako vedľajšieho produktu reakcie. Všeobecne, kyselina mliečna je v tridecylamíne separovaná spätnou extrakciou s vodným roztokom NaOH a destilácia musí prebiehať za vákua a pri vysokých teplotách (napr. 122 °C), pretože je málo prchavá v porovnaní s ostatnými zložkami. Takto získaná kyselina mliečna obsahuje značné množstvo vody, ktoré musí byť odstránené následným vyparovaním ešte pred samotnou extrakciou, čo zbytočne zvyšuje náklady.¹⁶

Preto ako extrakčné činidlo môže byť použitý napr. TBP, ktorý má podobný bod varu (289 °C) s tridecylamínom a je stabilný v kyslých podmienkach, i keď distribučný koeficient pre kyselinu mliečnu je o niečo menší. Konverzia bolo skoro tá istá v oboch prípadoch extrakčných činidiel (99% pre TBP a 98% pre TDA). Keď vyextrahovaný roztok reagoval s ethanolom pod refluxom cez katalyzátor Amberlyst, výťažok ethyl laktátu bol 73% po 10h.

Zatiaľ čo konvenčný spôsob prípravy obsahuje päť krokov prípravy ethyl laktátu z roztoku laktátu vápenatého, novší spôsob obsahuje iba dva kroky. A to rozdelenie soli

v tributyl fosfáte a následná esterifikácia. Tento spôsob je viac efektívnejší a ekonomicky výhodnejší. Navyše tributyl fosfát môže byť recyklovaný a vrátený späť do procesu jednoduchou destiláciou (obr. 10).

1.2.2.2 *Príprava alkyl esterov zo solí kyseliny mliečnej s použitím alkoholu a oxidu uhličitého*

Bežná metóda prípravy ethyl laktátu alebo iného esteru zahŕňa okyslenie soli kyseliny mliečnej (napr. laktát vápenatý) pomocou minerálnej kyseliny ako je napr. kyselina sírová. Z tejto reakcie vzniká kyselina mliečna a síran príslušnej soli (napr. síran vápenatý) ako byprodukt. Potom nasleduje esterifikácia kyseliny mliečnej pri vyšších teplotách a tvorí príslušný alkyl ester a ako byprodukt vodu. Bližšie je proces esterifikácie popísaný v kapitole 1.2.1.¹⁷

Tento proces má nejaké nevýhody v porovnaní s esterifikáciou s použitím alkoholu a oxidu uhličitého:

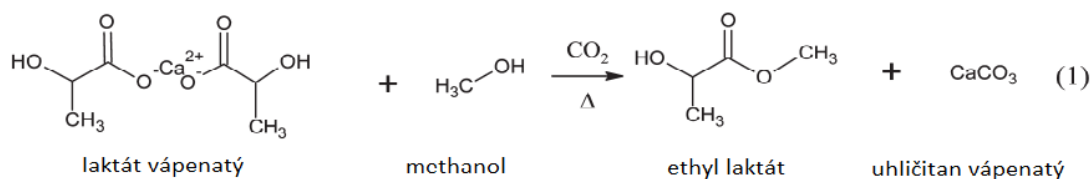
- vznik nežiaducich vedľajších produktov
- vznik azeotropickej zmesi alkyl ester/voda, kde nastáva problém v izolácii alkyl laktátu zo zmesi
- surová kyselina mliečna pri vysokých teplotách a nízkom pH je korozívna a preto zvyšuje finančné nároky na konštrukciu zariadenia kde prebieha reakcia
- síran, ktorý vzniká ako vedľajší produkt nemôže byť recyklovaný späť do fermentora^{17, 18}

Výhodou tejto metódy prípravy alkyl esterov zo solí kyseliny mliečnej s použitím alkoholu a oxidu uhličitého je, že vzniká vysoko čistý methyl laktát priamou esterifikáciou laktátu vápenatého a uhličitan vápenatý vzniká ako vedľajší produkt. Význam tejto metódy spočíva v:

- v reakcii bol použitý dehydrovaný laktát vápenatý, takže počas reakcie sa tvorí len malé množstvo vody, ktoré je okamžite spotrebované na tvorbu kyseliny uhličitej (Obr. 11). Zvyšný obsah vody je už len zanedbateľné množstvo. Separácia methyl laktátu od kyseliny mliečnej a uhličitanu vápenatého je pomerne jednoduchá.
- vedľajší produkt uhličitan vápenatý môže byť recyklovaný späť do fermentoru a znova vytvárať vápenatú soľ kyseliny mliečnej, alebo po vyzrážaní môže byť použitý na iné aplikácie.
- proces nespôsobuje znečistenie a touto metódou sa vyhne tvorbe síranu vápenatého¹⁹

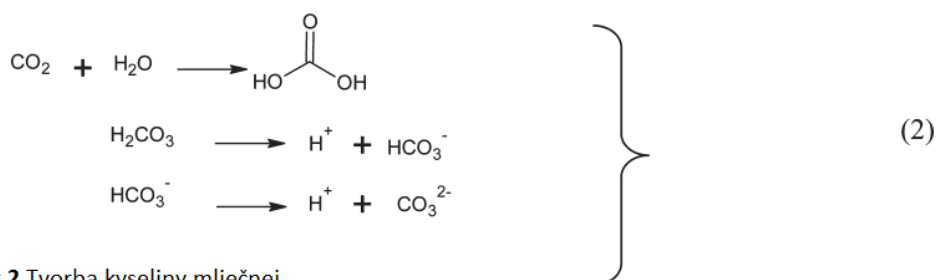
Na obr. 11 je uvedený pravdepodobný mechanizmus esterifikácie laktátu vápenatého s metanolom a CO₂. Nižšie je uvedený popis mechanizmu.¹⁹

celková reakcia:

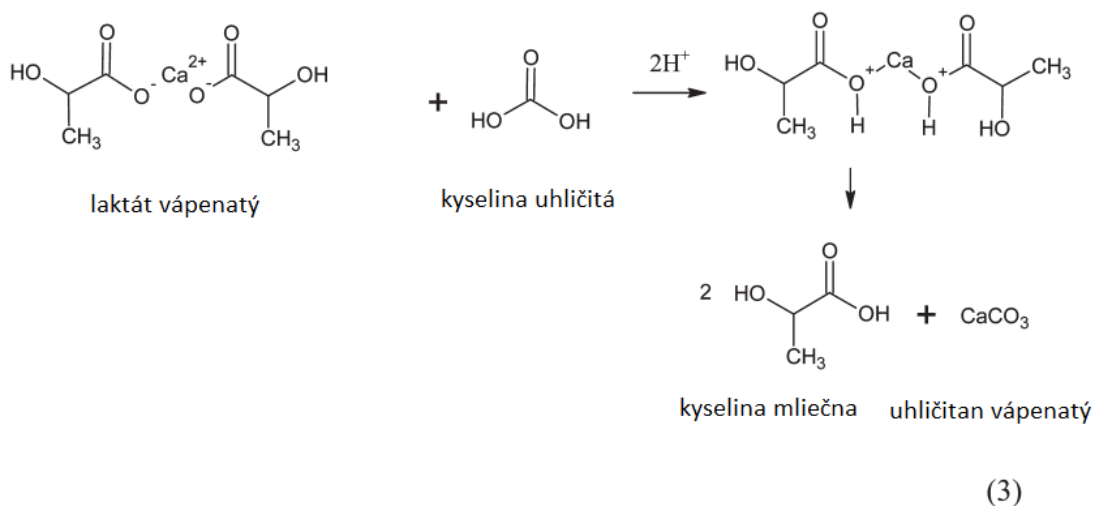


reakčný mechanizmus:

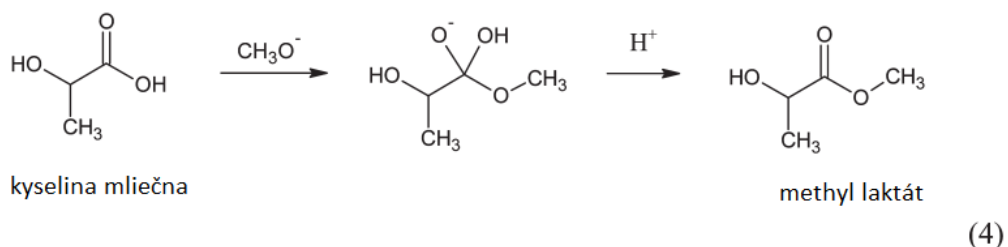
Krok 1 Tvorba kyseliny uhličitej



Krok 2 Tvorba kyseliny mliečnej



Krok 3 Esterifikácia



Obr. 11 Reakčný mechanizmus esterifikácie laktátu vápenatého s methanolom a CO_2 ¹⁹

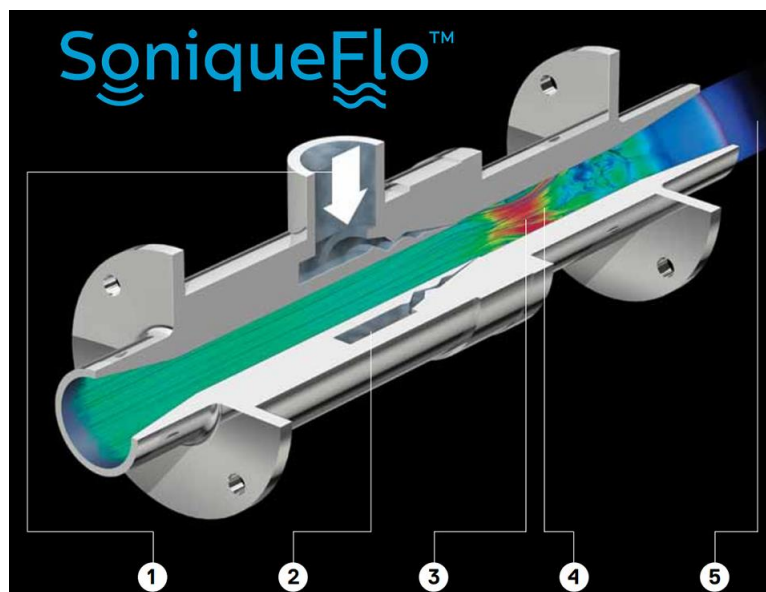
Celková reakcia je uvedená v reakcii č. 1. Jednotlivé kroky sú rozpísané reakciami č. 2, 3 a 4. V prvom kroku reaguje oxid uhličitý s vodou za vzniku kyseliny uhličitej. Nasleduje disociácia kyseliny uhličitej a uvoľňuje sa protón (2). V druhom kroku reaguje laktát vápenatý s kyselinou uhličitou. Reakcia pokračuje atakom protónu na voľný elektrónový pár

na kyslíku v laktáte vápenatom. Vzniká karbokatión, ktorý je neutralizovaný uvoľňujúcim sa atómom vápnika. Ión vápnika následne reaguje s oxidom uhličitým za vzniku uhličitanu vápenatého a kyseliny mliečnej (3). Reakcia je okamžitá. V treťom kroku kyselina mliečna podlieha esterifikácii s metanolom a vzniká methyl laktát ako finálny produkt. V reakcii je určité množstvo vody potrebné na produkciu kyseliny mliečnej a následne aj methyl laktátu. Avšak s rastúcim obsahom vody na začiatku reakcie rovnováha vzniku methyl laktátu klesá, pretože reakcia vzniku kyseliny mliečnej sa stáva dominantnejšia. Kvôli ionizácii laktátu vápenatého následne miera esterifikácie klesá. Na druhej strane bez úplného obsahu vody je reakcia veľmi pomalá. Preto ako vhodný obsah vody je 1,5-6%.¹⁹

Podobný postup výroby ethyl laktátu využíva firma Cellulac v Írsku. Na fermentáciu a potom následnú výrobu ethyl laktátu a kyseliny mliečnej používajú lignocelulózové materiály (pšeničné predestilované a vysušené zrná s rozpúšťadlami) a srvátku, ktorá obsahuje laktózu. Namiesto laktátu vápenatého ako vstupnej suroviny používajú laktát sodný. Obrovskou výhodou procesu je, že namiesto siedmych krokov pri klasickej produkcii ethyl laktátu stačí len jeden krok. To znižuje finančné náklady a hlavne urýchľuje výrobu.²⁰

Tento jeden krok spočíva v reakcii laktátu vápenatého s oxidom uhličitým a ethanolom v nádobe, ktorá je pod určitým tlakom a kontrolovaná pomocou SoniqueFlo Shockwave kavitačného zariadenia. Tento proces vytvára katalytickú konverziu separáciou sodíka a kyseliny mliečnej v inerte CO₂ a roztoku ethanolu. Spôsobuje to viazanie sa ethanolu so separovanou kyselinou mliečnou a sodík sa zase viaže na CO₂ z čoho vzniká hydrogénuhličitan sodný, ethanol, oxid uhličitý a ethyl laktát.²⁰

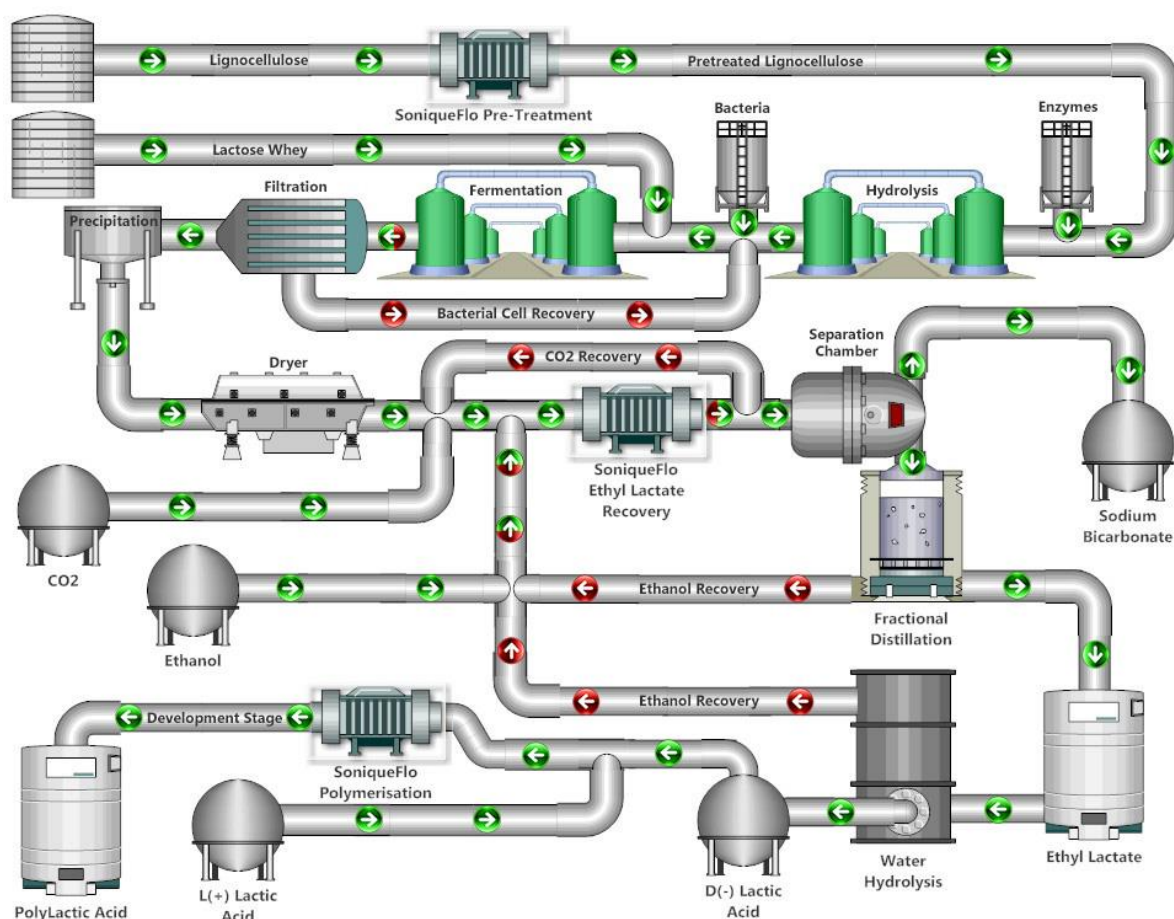
Reaktor SoniqueFlo (Obr. 12) sa využíva v procese predúpravy materiálu. Lignocelulózový materiál vstupuje do reaktoru ako zmes na báze s vodou rýchlosťou 5 m/s. Para je privádzaná do reaktoru pri tlaku 6 barov, čo zvyšuje rýchlosť prívodu materiálu na 1000 m/s, čím je produkované nadzvukové prúdenie s nízkym tlakom plynnej fázy. Tento jav následne vyvoláva efekt kavitácie. Dochádza k rozpadu lignocelulózových stien buniek na celulózu, hemicelulózu a lignín pre nasledujúcu enzymatickú hydrolýzu a separáciu.²⁰



Obr. 12 Kavitačné zariadenie SoniqueFlow na predúpravu materiálu vyrobené firmou Cellulac v Írsku ¹⁷

Para alebo plyn sú vŕňané do reaktora cez kruhovú komoru (1) a následne injektované do prúdiaceho materiálu (2), čím vzniká prenos hybnosti. Geometria prinúti plyn k nadzvukovému prúdeniu a kontrolovateľným tlakovým vlnám (3). Miešanie a prenos tepla prebieha v kontrolovanom, nízkotlakovom, nízko hustotnom priestore (4). Supersonic umožňuje kontrolovať nadzvukovú zónu (5).²⁰

SoniqueFlo, na snímke, obsahuje dva párov reaktorov namontovaných na bočných stranách. Kombinácia dvoch párov reaktorov umožňuje kontinuálne spracovanie pomocou jedného páru reaktorov, zatiaľ čo druhý pár sa čistí, a dáva zariadeniu spracovateľskú kapacitu viac ako 50 ton/hod. Schéma výrobného procesu je na obr. 13. ²⁰



Obr. 13 Schéma výrobného procesu ethyl laktátu a kyseliny mliečnej vo firme Cellulac v Írsku¹⁷

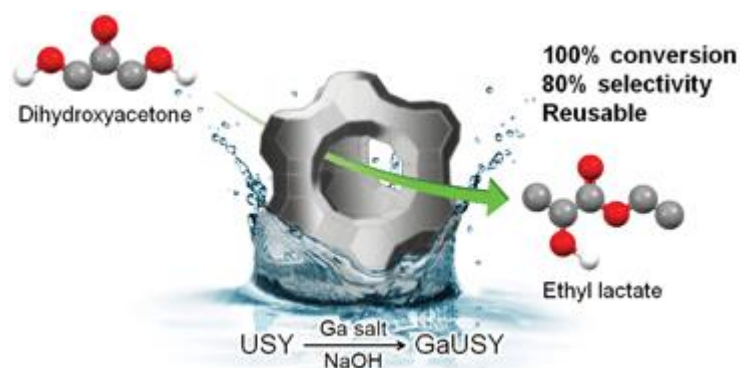
Lignocelulózový materiál je predupravený pomocou SoniqueFlo reaktora a spolu s príslušnými enzýmami podlieha hydrolýze. Následne sa zmieša so srvátkou a baktériami fermentačného kvasenia. Celá zmes putuje do fermentora a následnou filtráciou sú bakteriálne bunky oddelené od zmesi a vracajú sa späť do procesu fermentácie. Potom dochádza ku zrážaniu a sušeniu zmesi. Následne fermentačná zmes reaguje s CO₂, privádzaným pod zvýšeným tlakom, ethanolom a je privádzaná do SoniqueFlo reaktora, a vzniká ethyl laktát. Hydrogénuhličitan sodný je odstránený a môže byť recyklovaný späť do procesu na korekciu pH vo fermentore alebo predaný ako kypriaci prášok. Ethyl laktát je frakčne destilovaný z ethanolu na základe rozdielneho bodu varu. Ethanol sa recykluje a vháňa späť do procesu. Hydrolýzou ethyl laktátu vzniká kyselina mliečna a následnou polymerizáciou môže byť pripravená kyselina polymliečna.²⁰

Touto technológiou sú dosahované výsledky čistoty izomérov L(+) alebo D(-) kyseliny mliečnej viac ako 99% v závislosti od použitého druhu baktérii. Veľkou výhodou technológie je, že dokáže ušetriť až 67% nákladov na energiu. Vstupné suroviny môžu byť aj iné zdroje C5 alebo C6 cukrov a preto tento proces môže byť využitý v hocijakkej prevádzke na produkciu kyseliny mliečnej. Tento proces je pilotný projekt firmy Cellulac na výrobu ethyl laktátu vyššie opísaným postupom.²⁰

1.2.3 Syntéza ethyl laktátu pomocou gáliových zeolitov

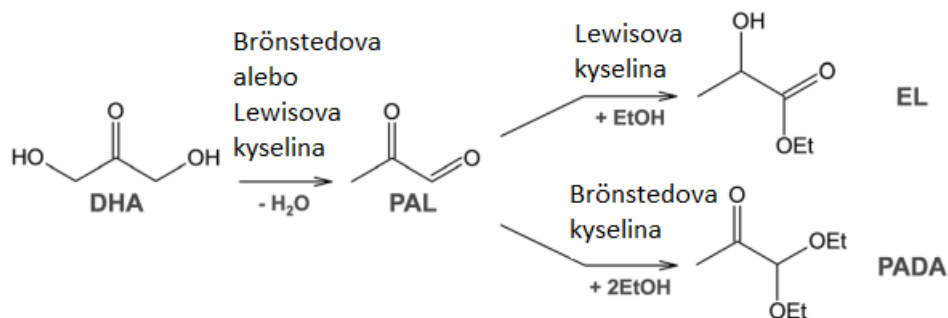
Ethyl laktátu sa podľa najnovších výskumov dá syntetizovať aj pomocou USY zeolitov (ultrastabilné kryštalické zeolity Y-typu). Všeobecne zeolity sú vodnaté kremičitany s priestorovou stavbou. Patria do oddelenia tektosilikátov. Z chemického hľadiska sú rovnako ako živce alumosilikáty. Ich stavba je založená na priestorovo usporiadanej kostre, zloženej z tetraédrov SiO_4 a AlO_4 , viazaných navzájom zdieľaním svojich vrcholových kyslíkov. Zeolit Y je priemyselne dôležitá a umelo vytvorená kryštalická látka.²¹

Nanášanie gália (galiácia) na USY zeolity v alkalickom médiu (napr. NaOH) vytvára tetrakoordinované centrá Lewisových kyselín spojené do štruktúry, ktorá zobrazuje vynikajúcu selektivitu pri izomerácii dihydroxyacetónu (DHA) na ethyl laktát (Obr. 14). Výhodou je, že sa dajú tieto zeolity znovu použiť. Táto jednoduchá a cenovo dostupná syntetická cesta umožňuje nastaviť množstvo Lewisovskej kyslosti v zeolite a má veľký potenciál pre uplatnenie v súvisiacich konverziách biomasy.²²



Obr. 14 Syntéza ethyl laktátu pomocou gáliového zeolitu USY²²

Heterogénne katalyzovaná izomerácia dihydroxyacetónu v ethanole pomocou Lewisovej kyseliny je vhodná na produkciu ethyl laktátu. Proces pozostáva z dehydratácii DHA na pyruvaldehyde (PAL), intramolekulárneho prešmyku produktu na žiadny produkt – ethyl laktát. Aj v prítomnosti slabého centra Bronstedovej kyseliny dochádza k rovnakému prvému kroku, ale druhý krok je už odlišný. Objavuje sa koexistencia silnej Bronstedovej kyseliny a to podporuje druhú reakciu. Namiesto ethyl laktátu, ktorý vzniká v prvom prípade, vznikne neželaný produkt pyruvic aldehyde diethyl acetal (PADA).²²

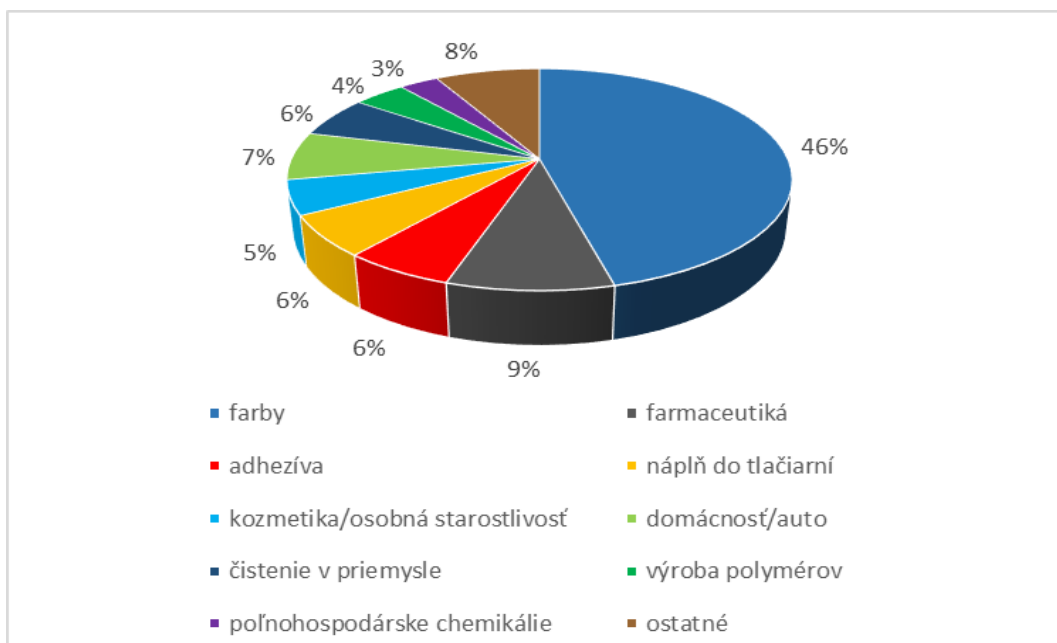


Obr. 15 Reakčná schéma kyslo-katalyzovanej konverzie DHA na ethyl laktát

Zapojenie gália vo forme tetrakoordinovaných spécií, ktoré zvyšujú Lewisovu kyslosť sa ukázala ako veľmi výhodná. Bola dosiahnutá najvyššia selektivita ethyl laktátu 82% a takmer úplná konverzia dihydroxyacetónu ako je uvedené v práci P. Y. Dapsensa a jeho kolegov. Tieto výsledky poukazujú na potenciál post-syntetických modifikácií komerčných zeolitov a ako vhodný nástroj na priemyselne dostupné katalyzátory na produkciu chemikálií na bio báze. Predbežné výsledky výskumu poukazujú, že gálieve zeolity by mohli byť použité aj na výrobu iných alkyl laktátov s krátkym reťazcom a taktiež na izomeráciu ďalších substrátov na bio báze ako napr. pentóz a hexóz. Táto metóda je stále v štádiu výskumu.²²

1.3 Využitie ethyl laktátu

Výrobné technológie a veľa odvetví priemyslu využíva rozpúšťadlá. Na obr. 16 je diagram, kde je zobrazený dopyt po rozpúšťadlách v jednotlivých oblastiach a odvetviach priemyslu na trhu²



Obr. 16 Dopyt po rozpúšťadlách v jednotlivých oblastiach a odvetviach priemyslu na trhu²

Niektoré expertízne štúdie tvrdia, že ethyl laktát by v budúcnosti mohol nahradiť tradičné rozpúšťadlá až v 80% aplikácií. To je ale pravdepodobné prehnané číslo, pretože ethyl laktát je protické rozpúšťadlo s vysokým bodom varu a na niektoré aplikácie je potreba práve nepolárne, aprotické rozpúšťadlá s nižším bodom varu.²

Vďaka vysokej rozpúšťacej sile ethyl laktátu je jeho významné použitie v oblasti rozpúšťadiel. Rozpúšťa napr. kyselinu octovú, celulózu a niekoľko druhov živíc. Má výborné čistiace schopnosti, čo sa využíva pri úprave kovových materiálov, v priemysle polyuretánových pien a elektronike. Účinne odstraňuje tuky, oleje, lepidlá a taktiež odstraňuje staré nátery a grafity. Efektívne dokáže odstrániť med' z kontaminovanej pôdy. Vzhľadom k tomuto, môže nahradiť tradičné rozpúšťadlá ako je napr. xylén, acetón a toluén

a tým aj zvýšiť bezpečnosť práce. Využitie ethyl laktátu je v priemysle náterových hmôt a povrchových úprav vďaka jeho dobre rozpúšťacej sile, vysokému bodu varu, nízkemu tlaku pár a nízkemu povrchovému napätiu. Slúži na povlakovanie dreva a kožených výrobkov. Vďaka dobre chemickej afinite k prírodným materiálom sa dá dosiahnuť dobrá penetrácia materiálu. Ďalej na povlakovanie polystyrénových výrobkov, kde dochádza k zvýšeniu adhézie naleptaním povrchu a taktiež kovov.²³

Ethyl laktát môže byť použitý ako ochucovadlo v potravinárskom priemysle, v kozmetickom priemysle ako zložka do parfumov, mydiel, krémov. Vo farmaceutickom priemysle ako rozpúšťacia alebo dispergačná látka pre biologicky aktívne zlúčeniny bez zničenia ich farmakologickej aktivity.²³

Ethyl laktát môže byť použitý ako šetrnejšia látka k životnému prostrediu na rôzne organické syntézy. Hydrogenolýzou z ethyl laktátu sa vyrába 1,2-propándiol, ktorý je normálne produkován hydratáciou propylénoxidu, ktorý je vyrábaný z ropy. Katalyzovanou dehydratáciou sa z ethyl laktátu pripravuje kyselina akrylová a akrylát ester. Z ethyl laktátu sa vyrába laktid, ktorý slúži na produkciu kyseliny polymliečnej (PLA).²⁴

1.4 Kyselina mliečna a soľ kyseliny mliečnej

Kyselina mliečna a soľ kyseliny mliečnej boli vyššie uvedené ako nevyhnutné suroviny na prípravu alkyl esterov kyseliny mliečnej rôznymi spôsobmi prípravy. V tejto časti je opísaná ich príprava a vlastnosti.

Kyselina mliečna je prirodzene sa vyskytujúca multifunkčná organická kyselina. Bola objavená v roku 1780 švédskym chemikom Carlom Wilhelmom Scheelom, ktorý ju izoloval ako hnedý sirup zo skysnutého mlieka. Prvý krát bola komerčne produkováná v USA roku 1881.²⁵

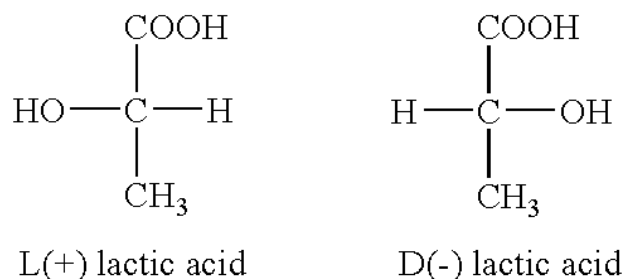
Je to jedna z najrozšírenejších karboxylových kyselín nachádzajúcich sa v prírode. Zároveň je cennou priemyselnou chemikáliou, ktorá sa využíva ako konzervačná látka v potravinárskom priemysle. Ďalej sa využíva vo farmaceutickom, kozmetickom a textilnom priemysle. Jednou z najslubnejších aplikácií kyseliny mliečnej je jej použitie pre výrobu biodegradovateľných a biokompatibilných polymérov. Kyselina mliečna môže byť vyrobená buď fermentáciou alebo chemickou syntézou, ale biotechnologický proces fermentácie získava veľký význam vzhľadom na environmentálny dopad, využitie obnoviteľných zdrojov energie namiesto petrochémie, produkcia pri nízkych teplotách, nízkej energetickej náročnosti a vysokej čistote.²⁶

1.4.1 Fyzikálne vlastnosti kyseliny mliečnej

Kyselina mliečna je karboxylová kyselina s chemickým vzorcom $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ a patrí do skupiny α -hydroxy kyselín. V roztoku môže stratiť protón z karboxylovej skupiny vplyvom disociácie a produkovať ion $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$, zvaný laktát. V porovnaní s kyselinou octovou jej disociačná konštanta pK_a je o jednotku menšia, čo znamená, kyselinu mliečna deprotonuje desaťkrát lepšie ako kyselina octová. Dôsledkom tejto vyššej kyslosti

je existencia intramolekulárneho vodíkového mostíka medzi α -hydroxy a karboxylovou skupinou, ktorý znižuje schopnosť viazať kyslý vodík.²⁷

Kyselina mliečna je chirálna a má dva optické izoméry. Označení D,L (resp. „+,-,“) označujú smer otáčania roviny polarizovaného svetla, kde D označuje pravotočivý stereoizomér a L ľavotočivý, ako ukazuje nasledujúci obrázok.



Obr. 17 Optické izoméry kyseliny mliečnej²⁸

L(+) – izomér sa nachádza v ľudskom tele a v telách cicavcov. Anión kyseliny mliečnej je metabolickým produktom anaeróbnej glykolýzy.²⁸

Ďalší spôsob označenia izomérov je pomocou Cahn-Ingold-Prelogovej projekcie, ktorá popisuje absolútnu konfiguráciu molekuly a jednotlivé izoméry sa značia písmenami R a S. Uvádza sa tiež špecifická otáčavosť jednotlivých enantiomérov α . Zmes oboch enantiomérov v pomere 1:1 sa nazýva racemát a označujeme ho z pravidla symbolom ($\pm$) alebo DL. Oba enantioméry majú rovnaké fyzikálne vlastnosti, líšia sa len v schopnosti otáčať rovinu polarizovaného svetla.²⁹

Tab. 4 Fyzikálne vlastnosti kyseliny mliečnej³⁰

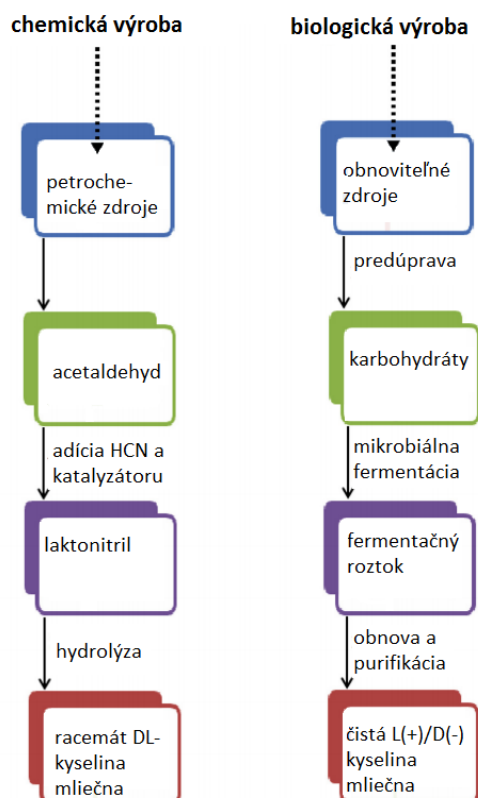
Chemický názov	2-hydroxypropanová kyselina
Registračné číslo CAS	50–21–5
Hustota	1,209 g.cm ⁻³
Teplota varu	122 °C pri 20hPa
Teplota tání	53 °C
Spálne teplo ΔH_c	1361 KJ.mol ⁻¹
Merné teplo C_p pri 20 °C	190 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Disociačná konstanta pK_a	3,86
Molekulová hmotnosť	90,08 g.mol ⁻¹

1.4.2 Výroba kyseliny mliečnej

Kyselina mliečna môže byť priemyselne vyrábaná dvoma spôsobmi a to chemicky alebo mikrobiálnou fermentáciou. Fermentačný proces má veľký potenciál a výhody ako napr. získanie čistej kyseliny mliečnej, zatiaľ čo chemickou syntézou vždy vzniká racemická zmes. Taktiež nevýhoda v chemickom postupe výroby je, že vstupné suroviny sú z

petrochemických zdrojov, zatiaľ čo v prípade fermentačného procesu vstupné suroviny pochádzajú z obnoviteľných zdrojov.³¹

Komerčne vyrábaná kyselina mliečna môže byť syntetizovaná mikrobiálnou fermentáciou karbohydrátov ako napr. glukóza, fruktóza, laktóza, maltóza, zemiakový škrob získané z surovín ako cukrová repa, melasa, srvátka, jačmenný slad. Výber suroviny výlučne závisí na jej cene, dostupnosti a na predpokladaných nákladoch na obnovu a purifikáciu kyseliny mliečnej. Najpoužívanější metóda produkcie kyseliny mliečnej je vsádzková fermentácia.³²



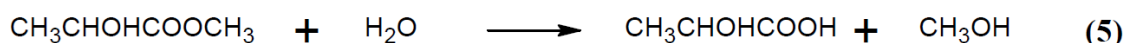
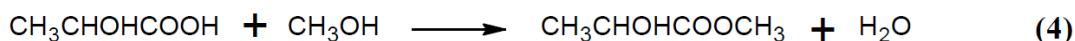
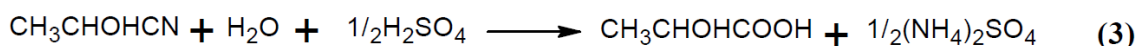
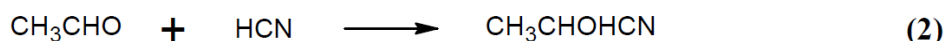
Obr. 18 Schematické znázornenie dvoch základných výrobných procesov kyseliny mliečnej ³¹

1.4.2.1 Chemická syntéza kyseliny mliečnej

Chemická syntéza kyseliny mliečnej prebieha v niekoľkých krokoch. Jednou zo vstupných surovín je acetaldehyd. Príprava acetaldehydu ako vstupnej suroviny zahŕňa ťažbu ropy a jej rafináciu, ktorá produkuje okrem iného aj ethán. Z ethánu sa dehydrogenáciou a následnou oxidáciou vyrába acetaldehyd (ethanal). V ďalšej časti výrobného procesu dochádza k adícii kyanovodíku na acetaldehyd v kvapalnej fáze za vysokého tlaku a za vzniku laktonitrilu, ktorý je čistený destiláciou (2). Nasleduje hydrolýza laktonitrilu za prítomnosti H_2SO_4 za vzniku surovej kyseliny mliečnej a príslušnej amónnej soli, ktorá z procesu odpadá ako vedľajší produkt (3). Za účelom výroby čistej kyseliny mliečnej sa v purifikačnej časti kyselina mliečna esterifikuje metanolom v prítomnosti kyslého alebo zásaditého katalyzátoru za vzniku methyl laktátu a vody (4). Methyl laktát sa

oddestiluje a hydrolyzuje vodou za prítomnosti kyslého katalyzátoru. Vzniká kyselina mliečna a methanol, ktorý sa oddestiluje a vracia späť do procesu (5).

Na záver je kyselina mliečna čistená destiláciou s vodnou parou, čím sa získava vysoko čistý produkt. Týmto spôsobom sa získa racemická zmes kyseliny mliečnej, ktorá je pre moderné priemyslové aplikácie nevhodná. Nevýhodou tohto výrobného postupu je že vstupná surovina (acetaldehyd) pochádza z petrochemického priemyslu a problémom je taktiež veľké množstvo odpadu v podobe amónnej soli, ktorá vzniká ako vedľajší produkt výroby. Tento spôsob výroby v dnešnej dobe využíva už len firma Mussaniho v Japonsku.^{33, 34}



1.4.2.2 Fermentačný spôsob výroby kyseliny mliečnej

Fermentácia, alebo kvasenie, je proces premeny látok - obvykle sacharidov, za pôsobenia mikroorganizmov na iné látky. Kyselina mliečna vzniká v dôsledku metabolických aktivít mikroorganizmov, v tomto prípade sa jedná o anaeróbny proces, teda prebiehajúci bez prístupu kyslíka. Fermentačný proces sa dá využiť aj pri príprave iných látok ako napr. etanol alebo kyselina octová. Tento proces sa dá taktiež využiť aj pri čistení odpadných vôd.³⁵

V procese fermentácie kultivované baktérie najprv rastú v sérii očkovacích nádob a až potom sú prenesené do fermentačnej nádoby. Veľkosť očkovania je približne 5-10% kvapalného objemu vo fermentore. Fermentácia je väčšinou udržiavaná na teplote 35-40 °C a pH je udržiavané pomocou vhodnej bázy ako napr. hydroxid amónny na hodnote 5-6,5. Kyselina mliečna vyrobená biologickou cestou môže byť vysoko stereošpecifická (len L alebo D stereoizomér). Záleží na tom, aký výchozí materiál a ktorá kultúra mikroorganizmov sa použije pre kvasenie. L(+) kyselina mliečna je komerčne produkovaná fermentačným procesom baktériou kyseliny mliečnej alebo hubou ako napr. *Rhizopus oryzae* alebo *Saccharomyces cerevisia*. Huba *Rhizopus* môže produkovať L(+) kyselinu mliečnu zo škrobu, ale výťažok je veľmi nízky v porovnaní s baktériou kyseliny mliečnej. Výťažok 85% L(+) kyseliny mliečnej môže byť dosiahnutý použitím „airlift“ bioreaktoru za optimálnych podmienok. Mycélium nie je dostatočne vhodné pre kyselinu mliečnu, keďže ich morfológia sa nehodí na fermentáciu kvôli tomu, že zvyšujú viskozitu média. Tieto huby

sú menej náročné predovšetkým na výživu a na udržiavanie hodnoty pH prostredia počas fermentácie v porovnaní s baktériami.³⁶

Pri fermentácii je nevyhnutné dodržiavať správnu teplotu a pH prostredia, zamedziť prístupu vzduchu a dodávať baktériám živiny. Existuje mnoho druhov baktérií, líšiacich sa podmienkami, ktoré pri rozklade vyžadujú. Niektoré sú veľmi náchylné k ich zmenám, iné zase odolnejšie. Taktiež druh rozkladaného materiálu (sacharidu) je dôležitý, pretože každý druh baktérie dokáže štiepiť len určité látky. Fermentáciou je možné získať L-kyselinu mliečnu o optickej čistote > 98,5%.³⁷

1.4.2.2.1 *Suroviny používané k fermentácii*

Suroviny vhodné pre fermentáciu musia obsahovať sacharidy, ktoré sú rozložiteľné daným mikroorganizmom. Komerčná produkcia kyseliny mliečnej použitím fermentačnej technológie závisí najmä na cene vstupnej neupravenej suroviny, pretože výrobcovia a ostatní priemysloví užívatelia vyžadujú veľké množstvo kyseliny mliečnej za relatívne nízku cenu. Výber vhodnej suroviny pre priemyselnú výrobu kyseliny mliečnej teda závisí na niekoľkých parametroch t.j. nízka cena konečného produktu, rýchlosť fermentácie, miestna dostupnosť, čo najnižšie množstvo znečistenia, vysoký výťažok produkcie kyseliny mliečnej a dostupnosť po celý rok. Nemá zmysel, i keď lacnú surovinu, prepravovať za vysoké náklady. Taktiež surovina by mala obsahovať rozumné množstvo skvasiteľného uhlíka a zároveň čo najmenej znečisťujúcich látok, ktoré by komplikovali separáciu produktu a zvyšovali by tak celkové náklady na spracovanie. Niektoré zdroje je navyše nutné predspracovať, čo opäť zvyšuje náklady a v konečnom dôsledku i cenu kyseliny mliečnej.³⁸

Principiálne je možné využiť akýkoľvek zdroj sacharidov obsahujúcich pentózy a hexózy. Chemicky sa jedná o polyhydroxyaldehydy (aldózy), polyhydroxyketóny (ketózy) a látky im blízke. Najčastejšie využívané typy sacharidov sú:

- **Glukóza**

(dextróza, hroznový cukor) – jediná aldohexóza, ktorá sa vyskytuje v prírode ako monosacharid. Patrí k najrozšírenejším zlúčeninám na zemi vôbec. Nachádza sa v ovocí a iných častiach rastlín, ale taktiež aj v krvi. Čistá D-glukóza sa nachádza v rastlinách ako jeden z produktov fotosyntézy a predstavuje pre rastliny zásobu energie.³⁹

- **Sacharóza**

(kuchynský cukor) – patrí do skupiny disacharidov. V rastlinnej ríši je to veľmi rozšírený sacharid. Sacharóza je zložená z jednotky glukózy a fruktózy, ktoré sú spojené glykozidovou väzbou. Sacharóza sa nachádza v cukrovej repe a melase. Melasa obsahuje okrem sacharózy aj glukózu.²⁸

- **Laktóza**

(mliečny cukor) Je obsiahnutý v živočíšnom mlieku. Laktóza sa používa vo farmaceutickom priemysle a ako súčasť niektorých živných médií pre mikroorganizmy. Laktóza sa nachádza v srvátke. Srvátka je hlavný byprodukt v mliekarenskom priemysle.²⁸

- **Škrob**

Zásobný polysacharid rastlín. Je to zmes polysacharidov amylázy a amylopektínu. Škrob obsahujú zemiaky alebo obilniny.²⁸

- **Celulóza**

Je hlavná stavebná látka primárnych rastlinných bunkových stien a spolu s lignínom sa podieľa na stavbe sekundárnych bunkových stien. Celulóza je najrozšírenejším biopolymérom na zemskom povrchu. Celulóza sa vyrába z dreva odstránením ostatných zložiek (lignín, hemicelulóza a iné).²⁸

Suroviny ako napr. syrová srvátka, škrobová a lignocelulózová biomasa boli v skúmané v posledných dekádach na výrobu kyseliny mliečnej fermentačným spôsobom. Pri použití srvátky alebo jednoduchých cukrov, laktóza, glukóza a sacharóza môžu byť priamo fermentované na kyselinu mliečnu. Škrobová biomasa musí byť najskôr hydrolyzovaná na glukózu s enzymatickým skvapalňovaním a scukornatením. Následne môže byť tato masa fermentovaná na kyselinu mliečnu. Alebo dá sa pripraviť kyselina mliečna aj priamou fermentáciou zo škrobovej biomasy, ale za použitia amylolytickej baktérie kyseliny mliečnej. V prípade použitia lignocelulózovej biomasy je nevyhnutná predúprava. Celulóza, hemi-celulóza a lignín tvoria komplexnou maticu, ktorú treba najprv narušiť a upraviť tak, aby boli získané fermentovateľné cukry. Získané cukry môžu byť fermentované pomocou vhodných mikroorganizmov a produkovať opticky čistú L (+) alebo D (-) kyselinu mliečnu. Príklady využitia lignocelulózových surovín na výrobu kyseliny mliečnej sú na obr. 19.⁴⁰



Obr. 19 Lignocelulózové suroviny na výrobu kyseliny mliečnej⁴⁰

Z ekonomického hľadiska sú však najzaujímavejšie poľnohospodársko-priemyselné odpady. Sú lacné, obnoviteľné a dostupné v relatívne veľkom množstve. Medzi také produkty patrí napr. syrovátka, čo je odpad pri výrobe mliečnych výrobkov obsahujúcich disacharid laktózu alebo melasa čo je vedľajší produkt výroby cukru.⁴¹

1.4.2.2.2 Mikroorganizmy

Existuje mnoho druhov mikroorganizmov, ktoré dokážu produkovať kyselinu mliečnu z karbohydrátov. Výber konkrétneho mikroorganizmu závisí hlavne na druhu sacharidu, ktorý má byť fermentovaný. Medzi ďalšie požiadavky na výber vhodného mikroorganizmu patrí schopnosť relatívne rýchlo fermentovať surový lacný materiál, vyžaduje malé množstvo dŕkateľných živín, poskytuje vysoké výťažky požadovanej stereošpecifickej kyseliny mliečnej a produkuje nepatrné množstvo vedľajších produktov.⁴²

Primárne sa tieto mikroorganizmy rozdeľujú do dvoch skupín na baktérie a huby. Baktérie sa ďalej rozdeľujú podľa mechanizmu fermentácie na homofermentatívne a heterofermentatívne.

Homofermentatívne mliečne kvasenie, kde produktom skvasovania monosacharidov a disacharidov je len rôzny počet molekúl kyseliny mliečnej



Pôvodcami tohto typu kvasenia sú takmer výlučne tyčinkovité baktérie z rodu *Lactobacillus* a veľmi málo guľovité baktérie *Streptococcus lactis*.

Heterofermentatívne mliečne kvasenie, kde okrem kyseliny mliečnej vznikajú tiež kyselina octová, ethanol a oxid uhličitý. Pôvodcami tohto typu kvasenia sú rody *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Streptococcus*, *Lactobacillus* a *Candida*.⁴³



Najviac využívaná a testovaná baktéria na produkciu kyseliny mliečnej je baktéria kyseliny mliečnej (lactic acid bacteria) a vláknité huby t.j. *Rhizopus*. Využívajú na kvasenie glukózu za anaeróbných podmienok. Huby rodu *Rhizopus* konkrétne *R. oryzae* a *R. arrhizus* môžu premeniť škrob priamo na L(+) – kyselinu mliečnu v dôsledku ich amylolytickej enzýmovej aktivity.^{42, 43}

Baktérie homofermentatívneho typu sa využívajú pre priemyslovú výrobu kyseliny mliečnej. Najvýznamnejším zástupcom sú baktérie z rodu *Lactobacillus* najmä kvôli vysokým výťažkom a rýchlosti kvasenia. V tab. 5 je uvedený prehľad baktérií z rodu *Lactobacillus*.⁴³

Tab. 5 Prehľad niektorých baktérií z rodu *Lactobacillus* ⁴³

Bakterie	Štěpitelný sacharid
<i>Lactobacillus delbreuckii</i>	sacharosa
<i>Lactobacillus sbulgaricus</i>	laktosa
<i>Lactobacillus helveticus</i>	laktosa, galaktosa
<i>Lactobacillus amylophylus</i>	škrob
<i>Lactobacillus lactis</i>	glukosa, sacharosa, galaktosa
<i>Lactobacillus amylovirus</i>	škrob

Baktérie na svoj efektívny rast majú určité nutričné nároky. Na rast baktérií sú nevyhnutné vitamíny z radu B-komplex a vhodné aminokyseliny. Tieto látky sa dodávajú vo forme výťažku z kvasníc, sladových výhonkov alebo kukuričného výluhu. Príležitostne môže byť vhodný aj extra prídavok tiamínu pre rast určitých druhov baktérií. Taktiež pre rast je nevyhnutná aj prítomnosť niektorých prvkov ako napr. uhlík a dusík. Tieto prvky sa nachádzajú v karbohydrátoch, aminokyselinách, vitamínoch a mineráloch. Mastné kyseliny majú taktiež vplyv na rast baktérie kyseliny mliečnej a fosfáty sú najdôležitejšie soli na fermentáciu kyseliny mliečnej. Amóniové ióny nemôžu slúžiť ako jediný zdroj dusíku, ale má nejaký vplyv na metabolizmus niektorých aminokyselín. Ďalšie nevyhnutné prvky pre fermentáciu sú P, S, K, Mg.⁴⁴

Tradične, najbežnejšie používanými živinami na prípravu fermentačného média sú kvasnicový extrakt a proteín peptón. Čo sa neskôr ukázalo ako dosť nákladná záležitosť a môže zvýšiť náklady na produkciu kyseliny mliečnej až o 30%. Hľadáajú sa stále živiny, ktoré by sa dali použiť tak isto na produkciu kyseliny mliečnej ale náklady by boli nižšie. Všeobecne, proteíny v živinách sú hydrolyzované na peptidy a aminokyseliny pred tým, než sa použijú na produkciu kyseliny mliečnej.⁴³

Na fermentáciu sa dajú taktiež využiť aj huby napr. rodu *Rhizopus*. Tie majú v porovnaní s baktériami nižšie nutričné nároky, ale na druhej strane vykazujú omnoho menšiu produktivitu žiadaného produktu. Zlepšenie produktivity týchto húb je predmetom výskumu.⁴⁵

1.4.2.2.3 Bioreaktory

Ku fermentácií dochádza v zariadeniach nazývaných bioreaktory alebo fermentory. Bioreaktor je uzavretá, najčastejšie kovová nádoba, obvykle v tvare valca postaveného na výšku. Obsahuje zariadenie, ktoré umožňuje privádzať do neho východzie látky, ďalšie zložky kultivačného média, produkčné mikroorganizmy a odvádzať z neho medziprodukty a odpadné látky, a to tak, aby nedošlo ku kontaminácii reaktoru inými mikróbmami. Bioreaktor je ďalej vybavený zariadením umožňujúcim premiešavanie jeho obsahu a systémom potrubí, ventilov, čidiel a regulátorov umožňujúcich udržiavanie požadovanej teploty, pH, poprípade aj koncentrácie niektorých zložiek. Bioreaktory používané na kultiváciu mikroorganizmov dosahujú úžitkového objemu až 3000 m³.⁶⁰

Bioreaktory sa delia podľa typu dávkovania:

- vsádzkové
- kontinuálne

Vsádzkový reaktor (diskontinuálny, angl. batch fermenter) nemá pri dokonalom premiešavaní lokálne gradienty koncentrácie. Je to nádoba s miešadlom. Tento typ fermentorov sa využíva ako inokulačný (očkovací) a tiež aj produkčný (niekoľko sto až tisíc litrov objemu) aparát. Čas pre vsádzkovú fermentáciu môže byť niekoľko hodín ale aj týždňov, v závislosti od vyžadovanej konverzie a použitých podmienok. Po celý tento čas nesmie prísť ku kontaminácii, obsah nádoby musí byť dobre premiešavaný a jeho teplota regulovaná. Pre aseptickú prácu je nevyhnutné sterilizovať živný roztok (substrát), samotnú nádobu fermentora, ako aj príslušenstvo. Komplikovaný je predovšetkým účinok miešadla v reaktore. Musí predovšetkým dobre rozmiešavať mikroorganizmy v substráte a pri aeróbných fermentáciách slúži na dispergovanie privádzaného vzduchu vo forme bublín.⁶¹

Kontinuálny premiešavaný reaktor (continuously stirred tank fermenter) pracuje podobne ako vsádzkový, ale s tým rozdielom, že má nástrekovú a prepadovú (odtokovú) časť. Naviac kontinuálny je v ustálenom stave, to znamená že zádrž mikroorganizmov a koncentrácia zložiek živného média (substrátu) v reaktore sú konštantné. Kontinuálne pracujúce reaktory často pracujú v kaskádovom usporiadaní. Kontinuálne procesy sú úspešne zvládnuté napr. pri výrobe pekárenského droždia, mikrobiálnych proteínov a čistení odpadných vôd.⁶¹

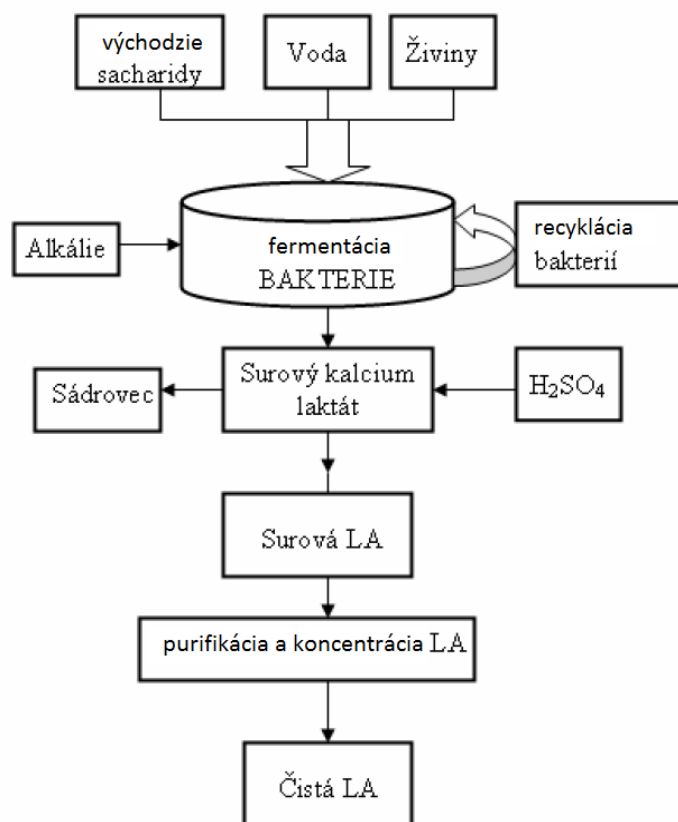
Kontinuálny reaktor má nasledujúce výhody:

- pokles pracovných nákladov v dôsledku odstránenie operácií spojených s plnením, vyprázdňovaním a sterilizáciou fermentora
- lepšia možnosť automatizovaného riadenia
- konštantné pracovné podmienky
- kontinuálny režim poskytuje všetkým mikroorganizmom rovnaké podmienky, čo má za následok zníženie množstva vedľajších produktov ⁶¹

Kontinuálne reaktory dosahujú vyššej produktivity, zatiaľ čo u vsádzkových reaktoroch sa dosahuje vyššia koncentrácia. Vsádzková metóda sa využíva už viac ako 50 rokov až do dnešnej doby. ⁶¹

1.4.2.2.4 Proces fermentácie

V prvom kroku dochádza k príprave substrátu. Do bioreaktora sú privádzané vstupné suroviny – sacharidy, voda, živiny. Taktiež je privádzaný aj dusík, pretože sa jedná o anaeróbny proces. Voda je nevyhnutnou súčasťou fermentačnej zmesi. Jednak uľahčuje rozpúšťanie živín a sama o sebe je prostredím pre život mikroorganizmov. Proces fermentácie je zobrazený na Obr. 20. Väčšinou fermentácia prebieha pri teplote okolo 40 °C a pH je v hodnotách medzi 5 až 7. ⁴⁶



Obr. 20 Schéma výroby kyseliny mliečnej fermentačným spôsobom ⁴⁶

Počas fermentácie dochádza k disociácii kyseliny mliečnej a tým pádom aj k znižovaniu pH. Ak hodnota pH klesne príliš rýchlo na nízku hodnotu tak väčšina mikroorganizmov prestane byť aktívnych až odumierajú. Preto musí byť hodnota pH udržiavaná pomocou prídavku alkálie ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , NaOH , NH_4OH , atď.) na hodnote 5 – 7. Alkálie vznikajúcu kyselinu neutralizuje za vzniku soli kyseliny mliečnej alebo tiež nazývanej laktát. Viac je popísané o udržiavaní a vplyve pH v kapitole nižšie.⁴⁷

V rokoch 1940 až 1950 bola kyselina mliečna produkovaná v USA vo forme laktátu vápenatého. Hydroxid vápenatý alebo uhličitan vápenatý boli použité na udržiavanie pH na žiadanej úrovni. Fermentačné podmienky boli rozdielne pre každého výrobcu, v závislosti od vstupnej suroviny, ktorá bola fermentovaná. Konečné koncentrácia kyseliny mliečnej a fermentačný čas závisí od zdroju karbohydrátov.⁴⁶

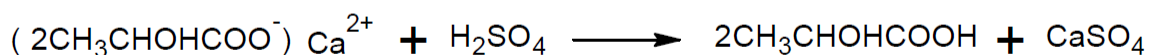
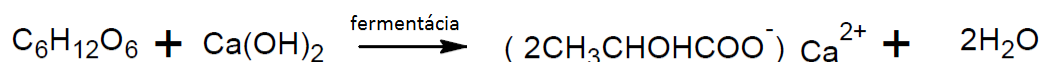
V posledných rokoch boli spravené významné vylepšenia v rýchlosti fermentácie pomocou lepšieho návrhu zariadenia, kontroly procesu a vývoju v oblasti mikroorganizmov vhodných na fermentáciu. Najmä čo sa týka kontroly teploty a pH. V ďalších podkapitolách je rozobratý efekt niektorých parametrov. Čo sa týka konštrukčných úprav bioreaktorov, ide predovšetkým o hľadanie vhodného spôsobu miešania a s tým súvisiace znižovanie nákladov na energiu, ďalej účinného prevzdušňovania v prípade aeróbných a naopak odvádzania plynu v prípade anaeróbných fermentáciách.

1.4.2.2.5 Efekt rôznych parametrov na fermentáciu

Vplyv pH

Hodnota pH je relatívne ľahko manipulovateľný parameter v procese a má veľmi silný vplyv na odozvu baktérií a metabolizmus. Z ekonomického hľadiska je senzor na kontrolu pH absolútne nevyhnutný, aby bola dosiahnutá vhodná koncentrácia kyseliny mliečnej. Vo všeobecnosti baktéria kyseliny mliečnej toleruje hodnoty pH v rozmedzí medzi 3,4 – 8,0, ale rast a produkcia sa vyskytuje v rozmedzí hodnôt pH 5,4 – 6,4.⁴⁸

Problémom je, že pri príliš nízkom pH dochádza k úmrtiu mikroorganizmov. Hodnota pH sa môže začať znižovať ak je koncentrácia vznikajúcej kyseliny mliečnej príliš vysoká. Kyselina mliečne disociáciou uvoľňuje kation H^+ , ktorý znižuje pH a preniká do buniek mikroorganizmov a zabíja ich. Kvôli tomu sú do reaktoru pridávané alkálie (najčastejšie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , NH_4OH) aby dochádzalo k udržiavaniu pH na požadovanej hodnote. Nevýhodou však je, že po pridaní alkálie kyselina mliečna prechádza na laktát, ktorý treba opäť spätne previesť na kyselinu mliečnu s čím sú spojené ďalšie náklady.³³



Vplyv teploty

Väčšina mikroorganizmov z rodu *Lactobacillus* najlepšie rastie pri teplote medzi 37–42 °C, zatiaľ čo niektoré nazývané „termofilné“ laktobacily majú horný limit až pri 55 °C.

Optimálna teplota pre každý kmeň baktérie sa môže meniť len nepatrne. Napr. v prípade baktérie *L. helveticus* maximálna rýchlosť rastu baktérií bola dosiahnutá v rozmedzí 38–42 °C a potom prudko klesala mimo toho teplotného rozhrania. Zatiaľ čo v prípade niektorých iných baktérií je teplotný rozsah rýchlosti rastu baktérií až 15 °C. V iných prípadoch sa špecifická rýchlosť rastu s teplotou nemení, ale rýchlosť produkcie kyseliny mliečnej sa zvyšuje so zvyšujúcou teplotou (napr. *Streptococcus cremoris*).⁴⁸

Vplyv kyslíka

Laktobacily sú tolerantné voči kyslíku a prítomnosť kyslíku má významný vplyv na ich metabolizmus. Pre niektoré z nich môže byť aeróbne prostredie toxické a pre niektoré je kyslík dôležitý akceptor elektrónov. Počas fermentácie sa vždy snaží vyhnúť sa aeróbnemu prostrediu, pretože môže mať škodlivý vplyv na produkciu.⁴⁸

Vplyv miešania

Zatiaľ čo v prípade aeróbnej fermentácie má zásadný vplyv, v prípade produkcie kyseliny mliečnej tento vplyv nie je až taký veľký. Avšak v prípade produkcie kyseliny mliečnej zo srvátky, kde v nerozpustnej forme je prítomných nutričných látok, rýchlosť produkcie vzrastá do Reynoldsovho čísla 10 000 a potom je konštantná. Na druhej strane v prípade vyššej rýchlosti miešania nebol zaznamenaný žiaden negatívny vplyv na baktérie.⁴⁸

1.4.2.2.6 Spracovanie surového laktátu

Najprv je laktát oddelený od baktérií, zvyškov biomasy, živín a všetkých ďalších nerozpustných látok. Potom je roztok laktátu zahustený odparením vody približne na 50 hm. %. Takto vyzrážaný laktát je potom prevedený na kyselinu mliečnu pomocou silnej minerálnej kyseliny za vzniku sádrovca ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ako odpadného produktu. Ako kyselina sa zväčša používa koncentrovaná kyselina sírová. Zrážanie je jednoduchá a efektívna metóda vhodná na separáciu a izoláciu kyseliny mliečnej.²⁸

Najvyšší výťažok je dosiahnutý po optimalizácii základných parametrov procesu ako je teplota, koncentrácia, typ a množstvo adsorbentu použitých na odstránenie pigmentov zo zmesi. Keď je molárny pomer laktátu vápenatého ku kyseline sírovej 1:1 a pH je vyššie ako pKa (3,86), sádrovec sa vyzráža a môže byť následne odstránený. Proces miešania uľahčuje zrážanie sádrovca a taktiež rozbíja väčšie kusy sádrovca na menšie časti. Po odstránení sádrovca, optimálna teplota pre kyselinu mliečnu bola 90 °C z hľadiska času a stability produktu. Vhodným adsorbentom na odstránenie pigmentu z izolovanej kyseliny mliečnej je aktívne uhlie.⁴⁹

Sádrovec je nerozpustný a dá sa z roztoku odfiltrovať. Tento krok spôsobuje radu problémov. Sádrovec, ktorý takto vznikne, zaťažuje životné prostredie, pretože sa musí likvidovať a vzhľadom k tomu, že je značne znečistený a jeho premývanie by bolo neekonomické, takže nie je vhodný k iným účelom ako len v stavebníctve. Výrobou jednej tony kyseliny mliečnej vznikne približne až jedna tona sádrovca.

Ku zlepšeniu ekonomického a ekologického aspektu procesu sa v počiatočnej fáze procesu používa síran amónny namiesto hydroxidu vápenatého. Izolácia kyseliny mliečnej z roztoku laktátu amónneho je nemožná bežnými spôsobmi ako je napr. proces okysľovania kyselinou. Dôvodom je vysoká rozpustnosť síranu amónneho. Pridanie methanolu do zmesi počas acidifikácie laktátu amónneho je veľmi efektívne, pretože znižuje rozpustnosť produkovaného síranu amónneho. Tento produkt potom môže byť separovaný zo zmesi jednoduchou filtráciou. Počas tohto procesu je filtrát kyseliny mliečnej rýchlo esterifikovaný na methyl laktát dokonca aj pri izbovej teplote. Produkovaný methyl laktát touto technikou z fermentačnej zmesi laktátu amónneho môže byť separovaný destiláciou bez zmeny optickej otáčavosti roviny polarizovaného svetla. Proces je jednoduchý, nemá nároky na vysoké teploty ani na komplikované zariadenia. Síran amónny, ktorý je vedľajší byprodukt môže byť ďalej využitý na produkciu kyseliny sírovej, amoniaku alebo dá sa upraviť a následne predávať ako lacné hnojivo.⁴⁷

1.4.2.2.7 Purifikácia kyseliny mliečnej

Vzniknutá surová kyselina mliečna sa ďalej čistí (purifikuje) a koncentruje. Na odstránenie organických nečistôt sa používa aktívne uhlie a na odstránenie ťažkých kovov sa využívajú iónomeniče. Postupy, ktoré sa dajú využiť bola vyvinutá celá rada. Rozdiel je hlavne v účinnosti, cene a technológií. Medzi technologické postupy patria membránové separačné procesy ako dialýza, reverzní osmóza, viacstupňová elektrodialýza, difúzne procesy ako destilácia, vákuová destilácia, extrakcia, odparovanie a iné.²⁶

Purifikácia alebo vrátenie určitej látky znova späť do procesu a jej opätovné využitie je dôležitý krok v produkcii kyseliny mliečnej z fermentačnej zmesi. Fermentačná zmes obsahuje veľa nečistôt ako napr. zvyšky cukrov, živiny a ostatné organické kyseliny. Tieto nečistoty musia byť odstránené z fermentačnej zmesi aby sa dosiahla vyššia čistota kyseliny mliečnej. Niektoré staršie metódy boli vynájdené na purifikáciu kyseliny mliečnej z fermentačnej zmesi laktátu vápenatého. Metóda pozostáva zo série za sebou idúcich filtrácií a bieliacich krokov. Ako adsorbujúci agent bol použité aktívne uhlie. Potom bola koncentrácia laktátu vápenatého zvýšená odparením vody a po pridaní kyseliny sírovej bola uvoľnená kyselina mliečna. Ťažké kovy boli odstránené pridaním sulfidu sodného.²⁶

Taktiež sa využívalo $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ na tzv. extrakciu na pevnej fáze. Tým sa došlo k odstráneniu organických nečistôt a ťažkých kovov. Potom nasleduje odstránenie zvyškových Ca^{2+} , SO_4^{2-} a iných iónov pomocou iónomeničov (katexy, anexy). Touto cestou je však zložitá získať dostatočne čistú kyselinu pre použitie vo farmácii a pre syntézu kyseliny polymliečnej. Takto upravená kyselina mliečna je obvykle vhodná pro priemyslové použitie.³⁰

Kvapalinová extrakcia

Ďalšou možnosťou je extrakcia kvapalina-kvapalina. Tento proces bol komerčne využívaný vo Veľkej Británii a v Španielsku. Používajú sa extrakčné činidlá, ktoré majú nižšiu rozpustnosť vo vode a vysoký rozdeľovací koeficient pre kyselinu mliečnu. Mnoho rozpúšťadiel bolo testovaných a ako najlepšie fungoval napr. isoamyl alkohol. Kyselina

mliečna sa vyextrahuje z vodného roztoku do rozpúšťadla, v ktorom je omnoho viac rozpustná ako vo vode. V dnešnej dobe sa najčastejšie využívajú terciárne amíny (napr. ALAMINE 336, Hostarex A327) alebo sekundárne amíny (Amberlite LA-1) v zmesi s kerosínom, 1-dekanolom alebo n-oktánom.. Kyselina prechádza do organickej fázy, ktorá je samozrejme s vodným roztokom kyseliny nemiesiteľná. Organická fáza sa oddelí a kyselina sa vymyje vodou. Kyselina mliečna musí byť oddelená od rozpúšťadla a rozpúšťadlo musí byť znova regenerované pre ďalšie použitie. Pre regeneráciu rozpúšťadla môže byť použitý napr. trimethylamín, kyselina chlorovodíková alebo hydroxid sodný. Pri voľbe extrakčného činidla hrá rolu selektivita, čistota, cena, toxicita, kapacita a možnosť recyklácie. Nevýhodou extrakcie je, že extrakčné činidlo môže byť toxické pre baktérie mliečneho kvasenia. Na druhej strane výhodou je vysoká účinnosť a selektivita.^{26, 30}

Destilácia

Jednoduchá destilácia nie je vhodným spôsobom separácie, pretože voda má nižšiu teplotu varu ako kyselina mliečna. Takže kyselina mliečna neodchádza ako destilát, ale ostáva v kolóne, kde môže dochádzať k jej kondenzácii na diméry alebo oligoméry. Preto sa používa vákuová destilácia, ktorá umožňuje prevádzať destiláciu za znížených teplôt a kyselina mliečna je dovádzaná ako para. Ešte výhodnejšie je previesť kyselinu mliečnu na ester, ktorý je prchavejší a destiláciu tým uľahčuje. Potom nasleduje hydrolýza spätne na kyselinu mliečnu. Takto vyrobená kyselina mliečna má požadovanú kvalitu na väčšinu operácií.^{26, 30}

Elektro-membránové procesy

V posledných približne 15 rokoch boli intenzívne skúmané možnosti separácie a purifikácie kyseliny mliečnej alebo laktátu pomocou elektro-membránových procesov. Metóda je založená na princípe migrácie iónov, ktoré sú urýchléné jednosmerným elektrickým poľom a prechádzajú iónovo výmennou membránou. Prefiltrovaný roztok laktátu sodného, zbavený baktérií a nerozpustených látok, je pumpovaný do elektrodialyzačnej jednotky, kde pod vplyvom jednosmerného elektrického poľa dochádza k migrácií sodíkových iónov ku katóde a laktátových iónov k anóde. Ióny prechádzajú iónovo výmennými membránami, kde dochádza k ich akumulácii a koncentrovaniu. Koncentrovaný roztok laktátu sodného potom polieha bipolárnej elektrodialýze a je prevedený na kyselinu mliečnu a vzniká hydroxid sodný ako vedľajší produkt. Ten sa dá spätne využiť na udržiavanie pH behom fermentácie, čo šetrí náklady na alkálie. Nevýhodou sú nemalé ceny membrán, čistenie týchto membrán, nutnosť odstrániť ióny (Ca^{2+} , Mg^{2+} a ióny ťažkých kovov) a pomerne veľká spotreba energie.⁵⁰

Adsorpcia

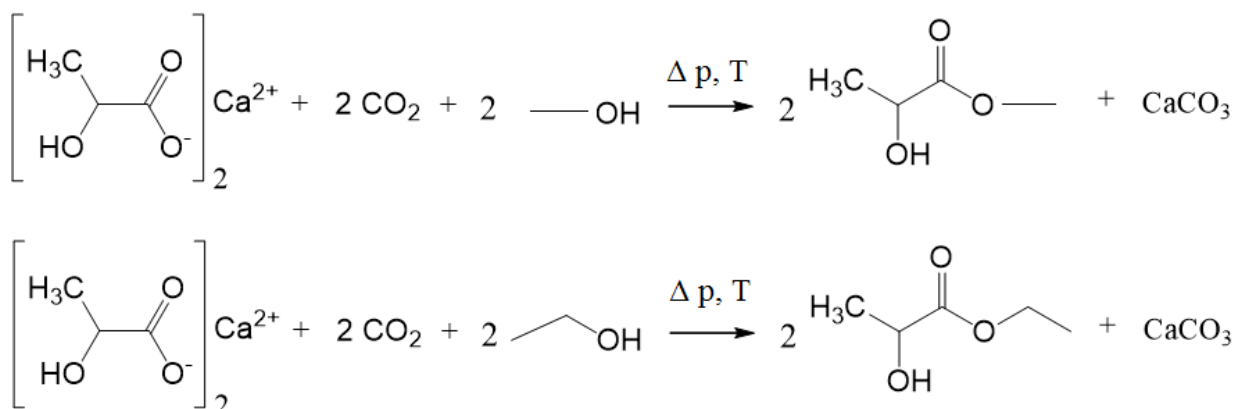
Ak je kyselina mliečna vo forme laktátu na adsorpciu sa využívajú rôzne bázičné alebo kyslé anexy. Kyselina mliečna sa separuje adsorpciou na pevný adsorbent. Ako pevné adsorbenty sa využíva napr. aktívne uhlie alebo polyvinylpyridín. Ako iónomeniče sa

používajú rôzne polymérne živice, na ktoré sú naviazané terciárne amíny napr. Amberlite IRA-67 (zosieťovaná fenol-formaldehydová živica) alebo Dowex 66 (polystyrén-divynylbenzeová živica) a iné. Je možné kyselinu mliečnu aj odpariť, ale to vyžaduje teplotne stabilnú živicu. Regenerácia živíc sa robí premývaním polárnymi kvapalinami ako je napr. methanol, ethanol, voda, trimethylamín a iné. Výhodou adsorpcie je, že to je lacná a jednoduchá metóda, problém je akurát je, že okrem adsorpcie laktátových iónov môže dochádzať aj k adsorpcií iných látok.⁵¹

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom experimentálnej časti bolo navrhnuť a zrealizovať laboratórnu aparatúru na syntézu ethyl laktátu. Na tejto aparatúre boli potom prevedené základné laboratórne experimenty. Vstupnou surovinou pre syntézu ethyl laktátu bol pentahydrát laktátu vápenatého (vápenatá soľ kyseliny mliečnej), ethanol a oxid uhličitý. Taktiež bola prevedená syntéza methyl laktátu z pentahydrátu laktátu vápenatého, methanolu a oxidu uhličitého.

Reakčná schéma syntézy methyl laktátu a ethyl laktátu:



V predpokladanom mechanizme prvej reakcie kde vzniká methyl laktát v prvom kroku reaguje oxid uhličitý s vodou za vzniku kyseliny uhličitej. Voda sa nachádza v pentahydráte laktátu vápenatého a ešte v alkohole. V ethanole je obsah vody vyšší než v methanole, keďže je to 96% azeotropná zmes. Nasleduje disociácia kyseliny uhličitej a uvoľňuje sa protón. V druhom kroku reaguje laktát vápenatý s kyselinou uhličitou. Touto reakciou vzniká kyselina mliečna a uhličitán vápenatý. Reakcia je okamžitá. V treťom kroku kyselina mliečna podlieha esterifikácii s methanolom a vzniká methyl laktát ako finálny produkt. V reakcii je určité množstvo vody potrebné na produkciu kyseliny mliečnej a následne aj methyl laktátu. Avšak ak je množstvo vody príliš veľké dominantnou reakciou sa stáva reakcia vzniku kyseliny mliečnej a miera esterifikácie klesá. Na druhej strane ak reakcia prebieha bez prítomnosti vody tak je veľmi pomalá. Optimálne množstvo vody by malo byť 1,5-6%.¹⁹

Predpoklad je, že mechanizmus druhej reakcie v prítomnosti ethyl alkoholu by mohol byť ten istý.

2.2. Použité chemikálie, prístroje a zariadenia

2.1.1 Chemikálie

Pre syntézu ethyl laktátu bol použitý:

- ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (technický, destilovaný, 96% azeotrop) od firmy Lach-Ner

- pentahydrát laktátu vápenatého $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (pre potravinársky priemysel) od firmy Galactic v Belgicku
- oxid uhličitý CO_2 (potravinársky E290) od firmy SIAD
- glycerol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (bezvodý, čistota 99,3%) od firmy Lach-Ner

Pre syntézu methyl laktátu bol použitý:

- methanol CH_3OH (čistý, 99,9%) od firmy Lach-Ner,
- pentahydrát laktátu vápenatého $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (pre potravinársky priemysel) od firmy Galactic v Belgicku
- oxid uhličitý CO_2 (potravinársky E290) od firmy SIAD

2.1.2 Prístroje a zariadenia

Na prípravu ethyl laktátu a methyl laktátu bola použitá tá istá aparatúra. Časti aparatúry sú:

- zásobná fľaša s oxidom uhličitým
- olejová kúpeľ
- reaktor s chladičom
- magnetické miešadlo
- termostat
- manometer
- rotameter

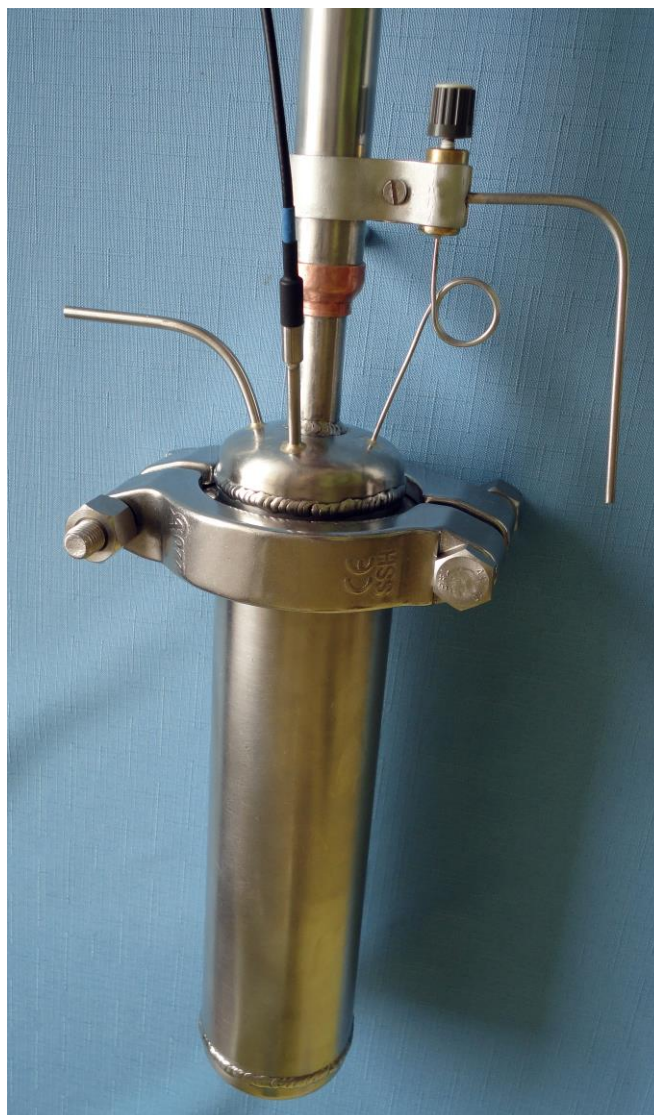
2.1.3. Konštrukcia vysokotlakého reaktora

Reaktor k experimentálnemu overeniu syntézy ethyl laktátu zo soli kyseliny mliečnej a CO_2 bol navrhnutý s ohľadom na jednoduchosť a bezpečnosť celej konštrukcie, ktorá vychádza z bežne dostupných potrubných dielov normovaných parametrov. Pri konštrukcii bol braný ohľad na nutnosť miešania reakčnej zmesi, ktoré je sprostredkované pneumaticky prostredníctvom ejektoru zanorením pod jej hladinu. Ejektor taktiež zaisťuje dobrý kontakt kvapalnej a plynnej fázy. Konštrukčným materiálom všetkých dielov prichádzajúcich do styku s reaktantami je nerezová oceľ triedy 1.4404 (316L). Táto nemagnetická oceľ umožňuje použitie prídavného miešania magnetickým miešadlom cez stenu nádoby. Telo reaktoru je tvorené trúbkou o priemeru 60,3 mm s hrúbkou steny 2 mm. Jeden koniec je uzavretý eliptickým dnom a druhý prírubovým hrdlom TriClamp. Veko reaktora sa skladá z príruby a eliptického dna. Diely boli spojené v jeden celok zvaraním metódou TIG s použitím prídavného materiálu. Využitie štandardného prírubového spoju typu TriClamp zaisťuje pohodlný prístup do nádoby reaktoru hrdlom s plným priesvitom i možnosť rýchleho uzavretia či otvorenia reaktoru pomocou dvoch šróbov. Dokonalú tesnosť spoju pri teplotách do 200 °C pri pretlaku 3 MPa zaisťuje tesnenie z materiálu Gylon (PTFE plnený sklenými mikroguličkami) a uzavieracia objímka. Jednotlivé časti reaktora pred zložením do celku sú na obr. 21.



Obr. 21 Jednotlivé časti reaktora pred zložením do celku

Veko reaktora zabezpečuje vstup pre teplotné čidlo, kapiláru pre odber vzorky, vstup pre CO₂ a spätný chladič. Chladič zaisťuje oddelenie pár alkoholu od prebytočného CO₂, ktoré odchádzajú z reaktora cez regulátor spätného tlaku umiestneného v hornej časti chladiča. Stredom reaktoru prechádza trubička, na jej konci je našróbovaný ejektor. Ten je tvorený telom ejektoru a hlavou, ktorá nesie upínací mechanizmus trysky a samotnú trysku. Trysku v tomto prípade tvorí celonerezová injekčná ihla s upínacím mechanizmom Lauer-Lock. Vhodný prietok plynu bol optimalizovaný experimentálne výberom ihly vhodného priemeru (0,17 mm) pre pretlak 500 kPa na vstup do reaktoru. Odber vzorky z reaktoru behom prevádzky umožňuje kapilára siahajúca až ku dnu reaktoru. Kapilára je uzavierateľná ihlovým mikroventilom. Na obr. 22 je zobrazený reaktor po zložení komponentov dokopy.



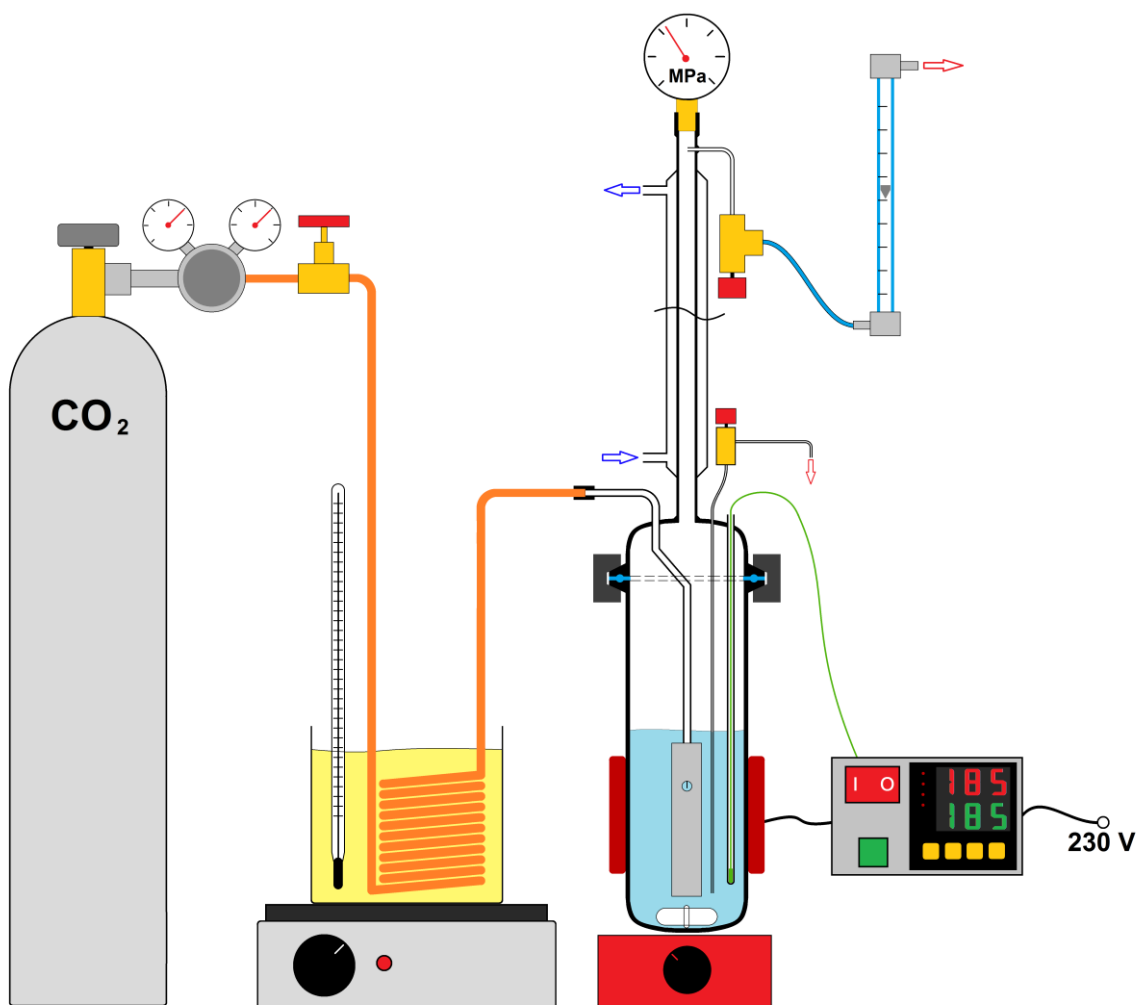
Obr. 22 reaktor po zložení komponentov dokopy

Hrúbka steny reaktoru bola stanovená výpočtom pre tlak 5MPa s bezpečnostným koeficientom 4. zariadenie bolo pred spustením podrobené hydrostatickej tlakovej skúške tlakom 6,2 MPa a prevádzka bola pri maximálnom tlaku 3,5 MPa a teplote 200 °C. Koncepcia tlakového reaktoru behom prevádzky sa osvedčila a je možné ju odporučiť ako vhodné konštrukčné riešenie laboratórnych tlakových reaktorov malých rozmerov.

2.3 Aparatúra

Reakcie prebiehali v reaktore, ktorý je popísaný vyššie. Reaktor po pevnom uzavretí bol ohriaty na požadovanú teplotu (185 °C v prípade syntézy ethyl laktátu a 165 °C v prípade syntézy methyl laktátu) . Ohrev reaktora je realizovaný cez jeho stenu prostredníctvom topného pásu o výkone 720 W. O kontrolu ohrevu v reaktore sa stará PID regulátor, kde bola nastavená požadovaná teplota. Teplota reakčnej zmesi je pre účely regulácie snímaná odporovým čidlom PT100. Na reaktore je na pevno primontovaný chladič, ktorý zaisťuje oddelenie prebytočných pár alkoholu od CO₂ a taktiež vracia väčšiu časť pár alkoholu späť

do reaktoru ako kondenzát. Tlak bol nastavený taktiež na požadovanú hodnotu (30 MPa) pomocou prístupu CO₂. Vstupný tlak CO₂ bol riadený redukčným ventilom. Ten udržoval spolu s výstupným regulátorom prietok a maximálny tlak v reaktore na bezpečnej úrovni. Prietok plynu bol meraný rotametrom zaradeným za výstupným regulátorom. Aktuálny tlak v reaktore zobrazuje manometer. Oxid uhličitý vstupujúci do reaktora bol predhrievaný v medenom výmenníku ponorenom v olejovom kúpeli s teplotou zhodnou s teplotou v reaktore. Teplota olejového kúpeľa bola meraná teplomerom.



Obr. 23 Schéma laboratórnej aparatúry na prípravu ethyl a methyl laktátu



Obr. 24 Reálna aparatúra na prípravu ethyl a methyl laktátu

- 1: zásobná fľaša s CO_2
- 2: výmenník tepla pre CO_2
- 3: olejová kúpeľ
- 4: magnetické miešadlo
- 5: reaktor

- 6: chladič
- 7: manometer
- 8: rotameter
- 9: teplotný regulátor

2.4 Príprava ethyl laktátu a methyl laktátu

Na prípravu ethyl laktátu (EtLa) bol najprv pripravený roztok, kde bolo použitých 30g pentahydrátu laktátu vápenatého, 25g glycerolu a 170 g ethanolu. Pentahydrát laktátu vápenatého bol najprv vysušený vo vákuovej sušiarňi po dobu 24 h pre oba experimenty. Najprv bolo potrebné zahrievať glycerol a postupne za stáleho miešania pridávať pentahydrát laktátu vápenatého. Po úplnom rozpustení soli bol postupne, pomaly a opäť za stáleho miešania pridaný ethanol, aby sa soľ spätne nevyzrážala. Pripravený roztok bol preliaty do reaktora, kde bolo vložené magnetické miešadlo a reaktor bol pevne uzavretý. Následne boli nastavené reakčné podmienky, ktoré sú uvedené v tab. 6. Vypočítaný teoreticky možný výťažok ethyl laktátu je 22,99 g.

Na prípravu methyl laktátu (MeLa) bol najprv pripravený roztok, kde bolo použitých 30g pentahydrátu laktátu vápenatého, 170 g methanolu. Roztok bol miešaním zhomogenizovaný a následne preliaty do reaktora, kde bolo vložené magnetické miešadlo a reaktor bol pevne uzavretý. Následne boli nastavené reakčné podmienky, ktoré sú uvedené v tab. 6. Vypočítaný teoreticky možný výťažok methyl laktátu 19,87 g.

Tab. 6 Reakčné podmienky pre syntézu ethyl laktátu a methyl laktátu

	EtLa	MeLa
Reakčný čas t	2,5 h	2,5 h
Teplota reaktoru $T_{reak.}$	185 °C	165 °C
Teplota olej. kúpeľa $T_{olej.}$	190 °C	190 °C
Tlak p	3,05 MPa	3,05 MPa
Prietok CO ₂ Q	150 dm ³ /h	93 dm ³ /h

Ako prvá bola nastavená teplota olejového kúpeľa $T_{olej.}$, potom teplota reaktoru $T_{reak.}$ a bol postupne zvyšovaný tlak prísunom CO₂. Keď sa tlak a teplota ustálili na požadovaných hodnotách bol stanovený počiatkový reakčný čas t_0 a odmeraný prietok CO₂ pomocou rotametru.

Po uplynutí reakčného času 2,5 h bol ohrev reaktora aj olejového kúpeľa vypnutý a taktiež bol zastavený prívod CO₂. Aparatúra sa nechala schladnúť pod teplotu varu alkoholu pri atmosférickom tlaku a pomocou spätného ventilu sa vypúšťal zvyšný CO₂ z aparatury až tlak klesol na nulu. Po otvorení reaktora bola reakčná zmes preliata do fľašky, kde dochádzalo k sedimentácii vápenca na dno nádoby ako je zobrazené na obr. 25.



Obr. 25 *Reakčná zmes po preliatí z reaktora a usadení vápenca na spodku nádoby*

Číry roztok po syntéze EtLa na základe predpokladu by mal obsahovať ethyl laktát, ethanol, zvyšky nezreagovanej vápenatej soli kyseliny mliečnej, estery glycerolu. Číry roztok po syntéze MeLa na základe predpokladu by mal obsahovať methyl laktát, methanol a zvyšky nezreagovanej vápenatej soli kyseliny mliečnej. Tento roztok bol ďalej podrobený analýze titračnou metódou a kvapalinovou chromatografiou. Na spodku nádoby sa usadil vápenec, ktorý bol treba premyť od zvyškov vápenatej soli kyseliny mliečnej. Vymývanie bolo robené s destilovanou vodou a znova po sedimentácii vápenca bol zvyšok vody zdekantovaný. Premývanie bolo zopakované 5x pre $\text{CaCO}_3(\text{EtLa})$ v priebehu jedného dňa a pre $\text{CaCO}_3(\text{MeLa})$ len 3x, pretože sedimentácia trvala dlhšie. Nasledovalo ešte premývanie oboch vzoriek 3x na odstredivke pri počte otáčok 15000/1 min po dobu 3 min. Takto premytý vápenec bol následne vysušený v sušiarňi a podrobený analýze veľkosti merného povrchu a tiež boli spravené snímky na rastrovacíom elektrónovom mikroskope (SEM).

2.5 Voľba pomocného rozpúšťadla a tlaku pre syntézu

Pri príprave roztoku vápenatej soli kyseliny mliečnej s methanolom nebol žiadny problém a rozpustenie soli prebehlo pomerne rýchlo aj bez zahrievania roztoku. Ale pri príprave roztoku vápenatej soli kyseliny mliečnej s ethanolom nastal problém s rozpustením soli kyseliny mliečnej v ethanole. Po zahriatí sa zo soli stala tavenina, ktorá držala v jednom celku.

Lubovoľná látka sa môže rozpúšťať v rozpúšťadlách len vtedy, keď príťažlivé sily medzi rozpúšťadlom a rozpúšťanou látkou sú väčšie ako medzi čiastočkami rozpúšťanej látky. Rozpúšťať sa môžu látky podobnej vnútornej stavby. Ak rozpúšťadlo aj rozpúšťaná

látku obsahuje skupiny rovnakej povahy, potom možno očakávať, že nastane rozpúšťanie. Rozdielna schopnosť rozpúšťať je určovaná polaritou molekúl. Polarita je spôsobená nerovnomerným rozdelením elektrónov v molekule, vyplýva teda z nepravidelnej stavby molekuly a je charakterizovaná dipólovým momentom. Dipólové momenty väčšiny rozpúšťadiel sa pohybujú v rozsahu od 0 do 7,48 D.⁵²

Molekula laktátu vápenatého je polárna a pravdepodobne preto sa rozpúšťa vo viac polárnom rozpúšťadle, čo je v tomto prípade methanol. Polaritu ovplyvňuje dĺžka uhlíkovodíkového reťazca. Kvôli tomu, je ethanol menej polárny ako methanol. Taktiež s dĺžkou uhlíkovodíkového reťazca kyslík priťahuje elektróny menej. Takže $-I$ efekt sa kyslíku sa zväčšuje.

Na porovnanie polarita ethanolu je 0,88 a polarita methanolu je 0,95 (pre oba údaje ϵ na oxide hlinitom). Relatívna polarita ethanolu je 0,654 a relatívna polarita methanolu je 0,762.⁵³

Taktiež treba porovnať správanie laktátu vápenatého v methanole a ethanole na atómovom leveli. Laktát vápenatý je soľ, ktorá v prípade vhodných podmienok môže disociovať na ióny a tým pádom rozpúšťať sa v závislosti na čase. Aby tento prípad nastal musia byť interakcie medzi rozpúšťadlom a disociovanými iónmi väčšie ako interakcie v molekule laktátu vápenatého. V methanole soľ disociuje pomerne rýchlo na ióny Ca^{2+} a $[CH_3CH(OH)COO]^-$. Molekuly methanolu majú dostatok priestoru vytvoriť iónové interakcie s iónom Ca^{2+} a usporiadať sa okolo tohto iónu. S aniónom $[CH_3CH(OH)COO]^-$ opäť interagujú molekuly methanolu a vytvárajú sa vodíkové mostíky medzi kyslíkom a vodíkom. V prípade keď je rozpúšťadlom ethanol tak iónové interakcie sú slabšie. K tvorbe vodíkových mostíkov dôjde po stranách molekuly laktátu vápenatého dôjde tak či tak, ale to len viac stabilizuje molekulu a schopnosť ethanolu disociovať molekulu na ióny klesá. V konečnom dôsledku sa laktát vápenatý javí v ethanole ako takmer nerozpustný.

Rozpustnosť laktátu vápenatého v ethanole bola stanovená titráciou vápnika na 0,391g na 100g ethanolu. Nerozpustená soľ v ethanole prechádzala do taveniny, ktorá sedimentovala na dno nádoby a priľnula na steny nádoby reaktora. Znemožňovalo to miešanie a reakcia prebiehala len na povrchu tejto taveniny takže vzniknuté množstvo ethyl laktátu bolo takmer nulové. V prípade zvýšenia teploty v reaktore by sa zvýšil aj tlak v celom systéme a navyše hrozila by aj tak tepelná degradácia tejto taveniny.

Po viacerých neúspešných pokusoch sa ako vhodná voľba ukázalo použitie pomocného rozpúšťadla glycerolu. Glycerol sa využíva ako ekologické rozpúšťadlo bez environmentálneho rizika. Molekula glycerolu má polárny charakter, takže je vhodný pre rozpúšťanie mnoho polárnych organických zlúčenín ako napr. kyseliny, zásady, soli, enzýmy a komplexy prechodných kovov. Glycerol môže byť ľahko separovaný z roztoku destiláciou vďaka vysokému bodu varu (290 °C) a veľmi nízkej prchavosti. Vďaka vysokej tenzií pár jeho prítomnosť nespôsobuje výraznejšie zmeny tlakových pomerov v aparatúre. Je to dôležité najmä pri reakciách, kde je požadovaná vyššia teplota napr. na urýchlenie reakcie. Glycerol je ľahko dostupný a cena sa pohybuje okolo 30 Kč/kg. Relatívna polarita

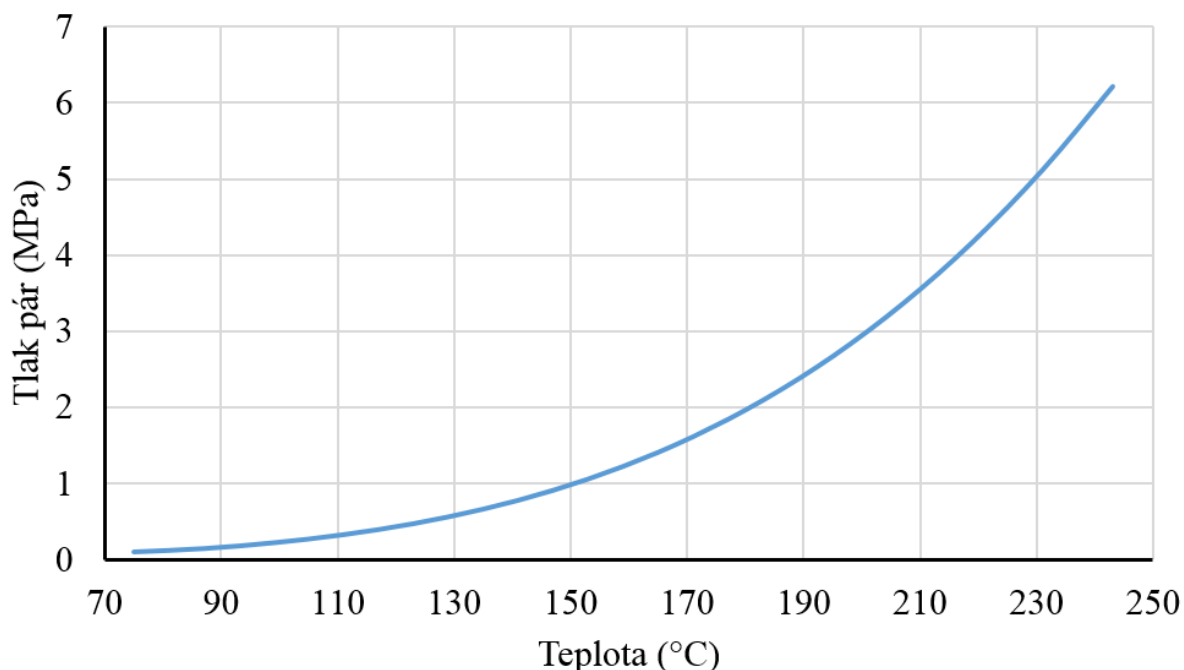
glycerolu je 0,812, takže je viac polárny ako ethanol v ktorom rozpúšťanie soli takmer neprebiehala.⁵⁴

Z týchto dôvodov bol vybraný glycerol a po zahriatí a postupnom primiešavaní laktátu vápenatého došlo k úplnému rozpusteniu tohto laktátu. Nevýhodou je, že glycerol taktiež reaguje a tvorí s ethanolom ďalšie estery.

Teplota, pri ktorej by mali prebiehať reakcie bola určená na 200 °C, čo odpovedá tlaku nasýtených pár ethanolu 3 MPa (graf 1). Z toho dôvodu bol určená táto hodnota tlaku počas priebehu oboch reakcií. Teplota 200 °C pri tlaku 3 MPa však nikdy nebola reálne dosiahnutá, pretože ethanol sa intenzívne odparoval a tak intenzívny reflux ethanolu bránil dosiahnutiu požadovanej teploty v reaktore. Ethanol po skvapalnení pár v chladiči mal nižšiu teplotu, vracal sa späť do reaktora a tak ochladzoval reakčnú zmes. Zaradenie spätného chladiča do aparatury bolo nevyhnutné, pretože inak by plyný ethanol unikal. Druhým dôvodom menšieho významu mohlo byť že, CO₂ nebol nikdy predhriaty na požadovanú teplotu. Medený výmenník bol príliš krátky a tak nedošlo k žiadanému zohriatiu plynu. Zvýšenie teploty by bolo možné zvýšením tlaku v celom systéme a zmenou predhrievania CO₂. Zvýšenie tlaku by znížilo aj množstvo odparovaného ethanolu. To však nebolo skúšané v rámci bezpečnosti.

V prípade reakcie vápenatej soli kyseliny mliečnej, methanolu a oxidu uhličitého pri vyššej teplote soľ kyseliny mliečnej v reaktore tepelne degradovala, čo bolo nežiadúce.

Graf 1 Tlak nasýtených pár ethanolu v závislosti na teplote



2.6 Použité metódy na analýzu

2.6.1 Komplexometrická titrácia

Stanovoval sa obsah rozpusteného vápnika v roztoku, ktorý bol oddelený od nerozpustného vápenca pomocou komplexometrickej titrácie. Zo stanoveného obsahu iónov Ca^{2+} bolo možné určiť obsah zvyšných iónov vápnika a následne dopočítať hmotnosť pripraveného esteru.

Postup bol nasledujúci:

Bol pripravený amoniakálny pufr s pH 11. Pufr pozostával z 10,8 g NH_4Cl , 85,6 g 25% roztoku NH_3 a doplnený bol destilovanou vodou na 200 ml. Do titračnej banky bolo napipetovaných 5 ml 0,05M roztoku $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Slúži na vznik chelatonátu horečnatého, ktorý umožňuje lepší farebný prechod indikátora v bode ekvivalencie. Ďalej bolo pridaných 20 ml pripraveného pufru. Ako indikátor bola použitá eriochrómová čerň T, ktorá v prostredí amoniakálneho pufru má farebnú zmenu z vínovo červenej farby na modrú. Indikátor bol zmiešaný v zmesi s NaCl v pomere 1:100. Titrovalo sa 0,025M odmerným roztokom Chelatonu III (disodná soľ kyseliny ethylendiamintetraoctovej) do modrého sfarbenia. Týmto spôsobom vznikol v titračnej banke chelatonát horečnatý. Následne do titračnej banky bolo pridaných približne presne 1,50 g roztoku vzorky, kde bol vzniknutý ester. Roztok sa opäť sfarbil do vínovo červena a titroval sa odmerným roztokom do fialovo modrého sfarbenia. Spotreba odmerného roztoku Chelatonu III bola odmeraná a zaznamenaná. Titrácia bola opakovaná tri krát pre obe vzorky.

2.6.2 Infračervená spektrometria s Fourierovou transformáciou

Pre charakterizáciu chemickej štruktúry vápenca ako vedľajšieho produktu, bola prevedená analýza pomocou infračervenej spektrometrie s Fourierovou transformáciou (FTIR). Bola meraná absorbanca v závislosti od vlnočtu vápenca. Vzorky boli analyzované na spektrometri Tensor 27, od firmy Bruker. Meranie bolo robené na vzduchu, za atmosférického tlaku, pri laboratórnej teplote. Meranie sa uskutočnilo v rozsahu vlnočtu $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ a v rámci jedného merania sa vykonalo 32 skenov vzorky s rozlíšením 4 cm^{-1} . Pri meraní bola použitá technika ATR s Ge kryštálom. Pred meraním vzoriek bolo vždy najprv zmerané pozadie. Vzorky boli v pevnom skupenstve a postupne sa vkladali na hrot kryštálu a merali. Zmerané spektrá boli porovnané so štandardným spektrom vápenca.

2.6.3 Analýza merného povrchu vápenca

Merný povrch bol meraný prístrojom NOVA 2200e od firmy Quantachrome Instruments. Analýza bola vykonaná pomocou programu Quantachrome NovaWin. Vzorky boli najskôr odplynené. Odplynenie bolo prevedené za vákua pri teplote $300\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3,5 h. Špecifická plocha povrchu bola určená pomocou BET metódy, ktorá je založená na adsorpcii plynov na povrchu práškových častíc. Čistý povrch práškov sa vystavuje meniacim sa parciálnym tlakom známych adsorpčných pár. Pri tejto metóde bol ako merací plyn použitý tekutý dusík. Takže pri teplote $300\text{ }^\circ\text{C}$ bol zvyšovaný tlak dusíku a vytvárala sa rovnováha. Meria sa množstvom plynu adsorbovaného práškovým povrchom v závislosti na

parciálnom tlaku. Pri tejto metóde bol ako merací plyn použitý tekutý dusík. Výsledkom bola krivka, z ktorej bolo získané množstvo dusíku, ktoré bolo naadsorbované v jednej vrstve vzorky.

2.6.4 Rastrovací elektrónová mikroskopia (SEM)

Snímky boli spravené na mikroskope Zeiss Evo LS10. Rastrovací elektrónový mikroskop využíva k zobrazovaniu pohyblivý zväzok elektrónov. Na každé miesto vzorky je zameraný úzky lúč elektrónov. Interakciou dopadajúcich elektrónov s materiálom vzorky vznikajú rôzne detekovateľné zložky. Ako lúč putuje po vzorke, mení sa podľa charakteru povrchu úroveň signálu v detektore. Z týchto signálov je potom zostavený výsledný obraz.

2.6.5 Plynová chromatografia

Plynová chromatografia bola prevedená na plynovom chromatografe Hewlett-Packard 5890 Series II Plus s automatickým dávkovačom HP 7672A. Nosný plyn bol vodík s konštantným prietokom 1,5 ml/min a pomocný plyn bol dusík s prietokom 25 ml/min. Stacionárna fáza v kólone bola DB-5ms. Jedná sa o nepolárnu fázu o zložení 5% fenyl, 95% dimethylarylsiloxan. Nástrek vzorky bol 1 µl s deličom toku (deliaci pomer 1:50). Na detekciu bol použitý plameňovo ionizačný detektor (FID) a teplota detektoru bola 260 °C. Teplota injektoru bola 250 °C a teplota kolóny bola 80 °C po 1 min. a potom bola ohrievaná rýchlosťou 10 °/min až do 250 °C.

Štandardy boli zriedené v pomere 1:100 cyklohexánom a vzorky boli zriedené cyklohexánom v pomere 1:10. Identifikácia zlúčenín bola prevedená na základe porovnania retenčných časov. Kvantitatívna analýza v plynovej chromatografii bola prevedená metódou externého štandardu. Zvlášť bola vykonaná analýza známeho objemu roztoku vzorky a analýza známeho roztoku objemu štandardu analytu so známou koncentráciou za rovnakých podmienok. Boli navzájom porovnané plochy píkov resp. výšky pík. Ako riadiaci a vyhodnocovací software bol použitý HP ChemStation verzia A.10.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Kvantitatívna analýza ethyl laktátu a methyl laktátu

Obsah ethyl laktátu a methyl laktátu bol stanovovaný komplexometrickou titráciou a plynovou chromatografiou.

Výsledky z komplexometrickej titrácie:

V tab. 7 je uvedený hmotnostný percentuálny obsah esteru a jeho výťažok.

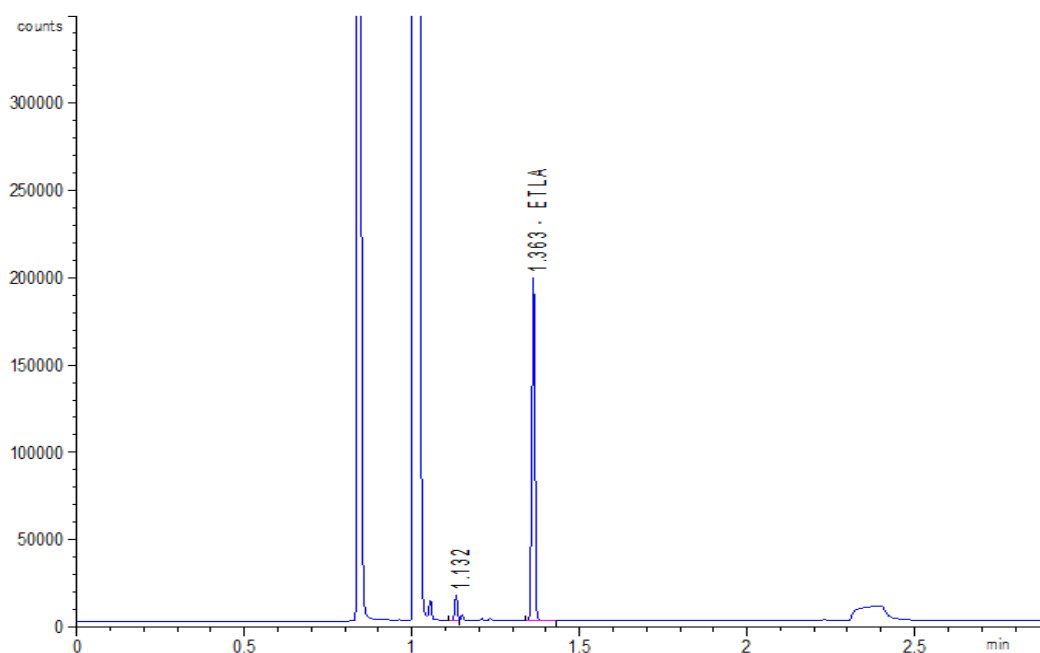
Tab. 7 Stanovený obsah ethyl laktátu a methyl laktátupomocou komplexometrickej titrácie

	EtLa	MeLa
hmot. % esteru	7,5	7,3
výt'azok (%)	66	72

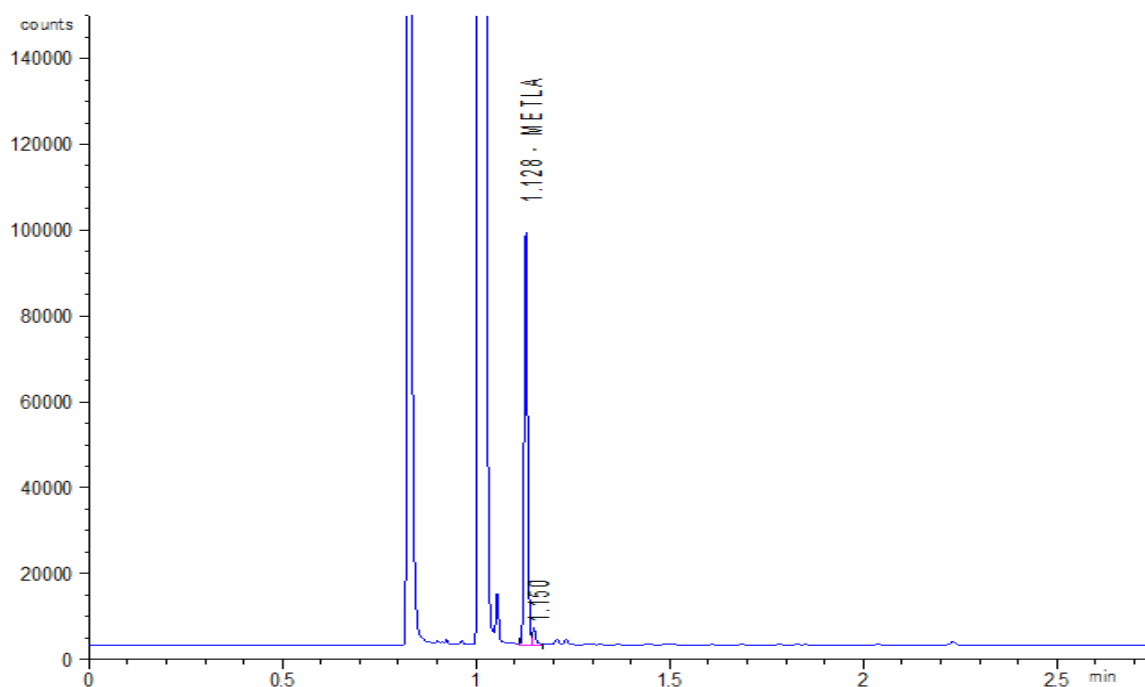
Výsledok analýzy pre ethyl laktát bol 7,5 hmot. % a pre methyl laktát 7,3 hmot. %. Stanovovaný bol obsah rozpusteného vápnika v roztoku, ktorý bol oddelený od nerozpustného vápenca. Predpoklad bol, že zo zvyšného množstva vápnika vznikol príslušný ester v stechiometrickom pomere 1:2. Na overenie tejto teórie boli vzorky podrobené plynovej chromatografii.

Výsledky z plynovej chromatografie:

Na kvantitatívnu analýzu bola použitá aj plynová chromatografia. Výstupom merania pre ethyl laktát bol chromatogram ktorý je zobrazený na obr. 26 a pre methyl laktát je na obr. 27.



Obr. 26 Chromatogram z plynovej chromatografie pre ethyl laktát



Obr. 27 Chromatogram z plynovej chromatografie pre methyl laktát

Porovnaním retenčných časov bola identifikovaná zlúčenina. Retenčný čas 1,363 min prislúcha ethyl laktátu a retenčný čas 1,128 methyl laktátu. Prvé dva píky zodpovedajú použitému rozpúšťadlu hexanolu. Kvantifikácia bola spravená pomocou metódy odmerného štandardu a výsledky sú zobrazené v tab. 8.

Tab. 8 Stanovený obsah ethyl laktátu a methyl laktátu pomocou plynovej chromatografie

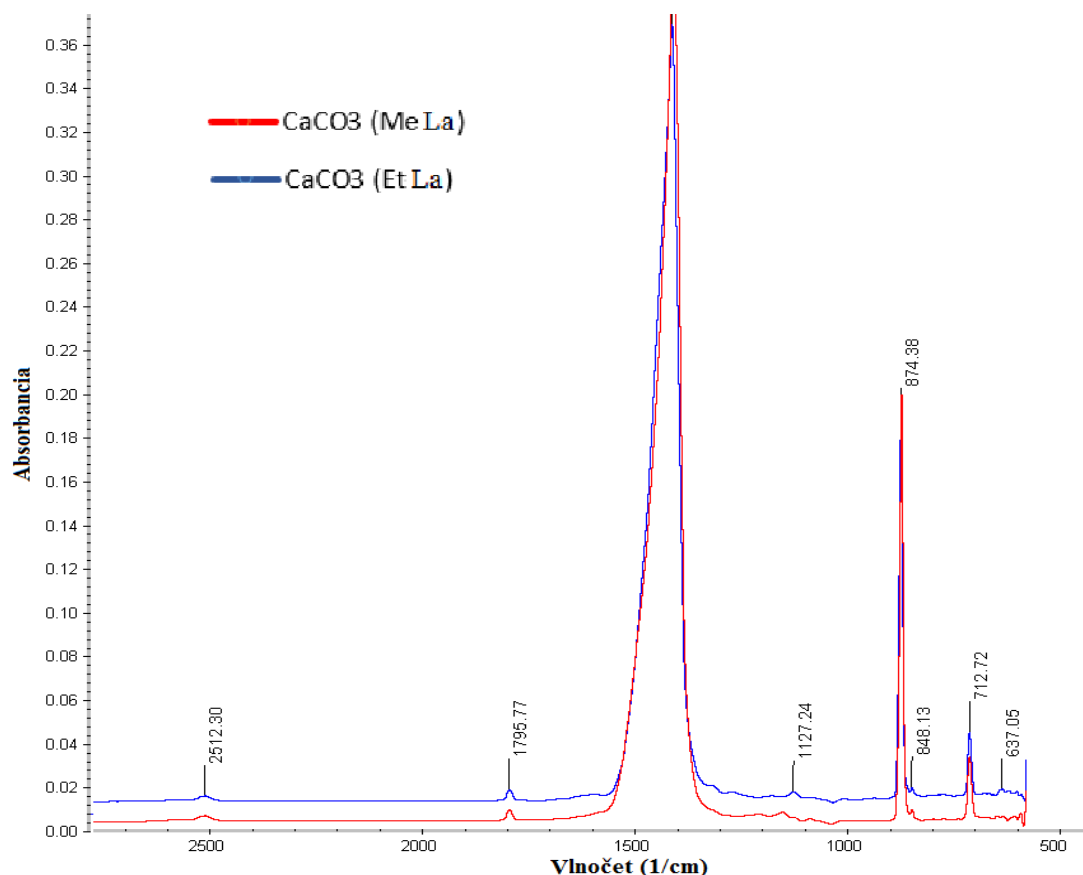
	EtLa	MeLa
hmot. % esteru	3,4	2,3
výťažok (%)	29	23

Výsledok analýzy pre ethyl laktát bol 3,4 hmot. % a pre methyl laktát 2,3 hmot. %.

3.2 Charakterizácia vápenca

Chemická štruktúra vápenca

Na potvrdenie chemickej štruktúry vápenca bola použitá metóda infračervenej spektrometrie s Fourierovou transformáciou. Namerané infračervené spektrá vzoriek vápenca, ktorý vznikol ako vedľajší produkt pri príprave ethyl laktátu a methyl laktátu, boli vynesené spoločne do jedného spektra na obr. 28.



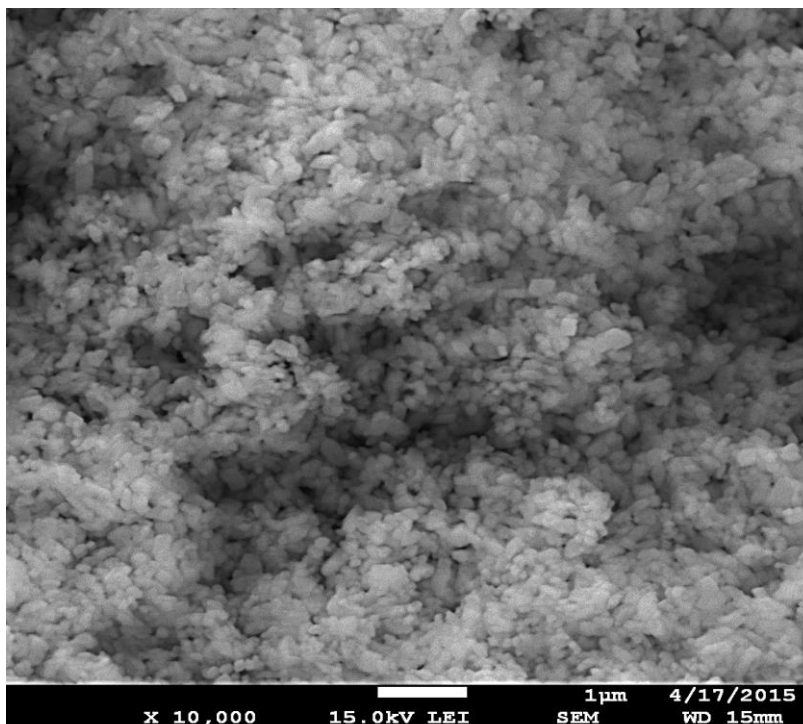
Obr. 28 Spektrum oboch vzoriek vápencov, , ktorý boli zosyntetizované ako vedľajšie produkty pri príprave ethyl laktátu ($\text{CaCO}_3(\text{EtLa})$) a pri príprave methyl laktátu ($\text{CaCO}_3(\text{MeLa})$), merané FTIR metódou

Pík pri vlnočte 713 cm^{-1} patrí dvojnásobne degenerovanému aniónu CO_3^{2-} s vibračným módom ν_4 (E'). Susedný pík s vlnočtom 874 cm^{-1} prislúcha nedegenerovanej mimorovinnej vibrácii aniónu CO_3^{2-} s vibračným módom ν_2 (A_2''). Poloha píku v rozmedzí vlnočtov $1350 - 1550\text{ cm}^{-1}$ prislúcha dvojnásobne degenerovanému aniónu CO_3^{2-} s vibračným módom ν_3 (E'). Kombinačný pás $\nu_1 + \nu_4$ sa objavuje pri vlnočte $1\,796\text{ cm}^{-1}$. namerané spektrá boli porovnané aj so spektrom vápenca z knižnice spektier. Pomocou FTIR spektra bola určená chemická štruktúra oboch vzoriek a analýza potvrdila, že sa jedná skutočne o vápenec.⁵⁵

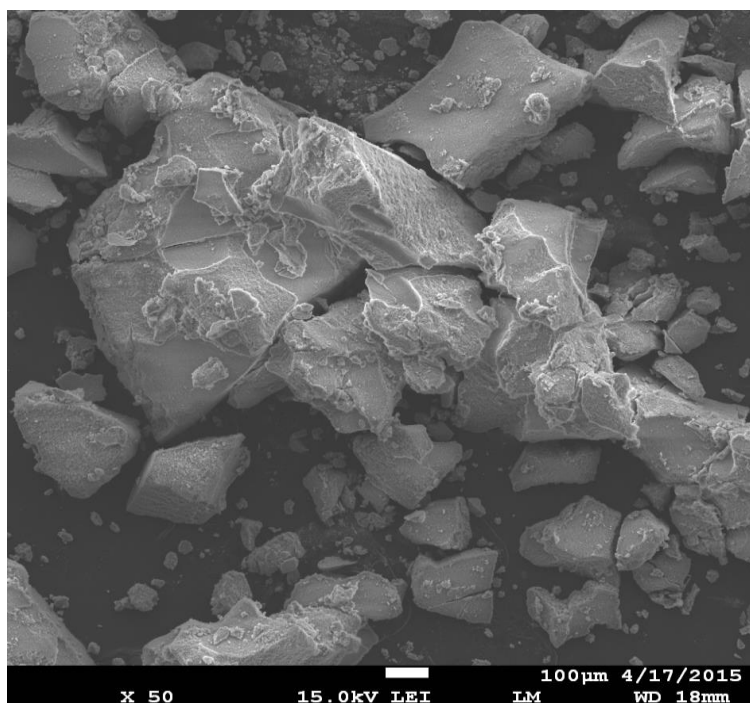
Snímky SEM mikroskopie a merný povrch vápenca:

Na obr. 29 a 30 je snímka vápenca ($\text{CaCO}_3(\text{EtLa})$), ktorý vznikol ako vedľajší produkt pri reakcii laktátu vápenatého s ethanolom a CO_2 a na obr. 31 a 32 je snímka vápenca ($\text{CaCO}_3(\text{MeLa})$), ktorý vznikol ako vedľajší produkt pri reakcii laktátu vápenatého s metanolom a CO_2 . Snímky sú robené pri zväčšení $10\,000\times$ a $50\times$. Zo snímky zväčšenej $10\,000\times$ je patrné, že častice vápenca, ktorý vznikol ako vedľajší produkt pri syntéze methyl laktátu (obr. 31), sú menšie ako častice vápenca, ktorý vznikol ako vedľajší produkt pri syntéze ethyl laktátu (obr. 29). Tým pádom musí byť merný povrch $\text{CaCO}_3(\text{EtLa})$ väčší ako merný povrch $\text{CaCO}_3(\text{MeLa})$. Častice sú približne rovnakej veľkosti okolo 50 nm na obr. 31.

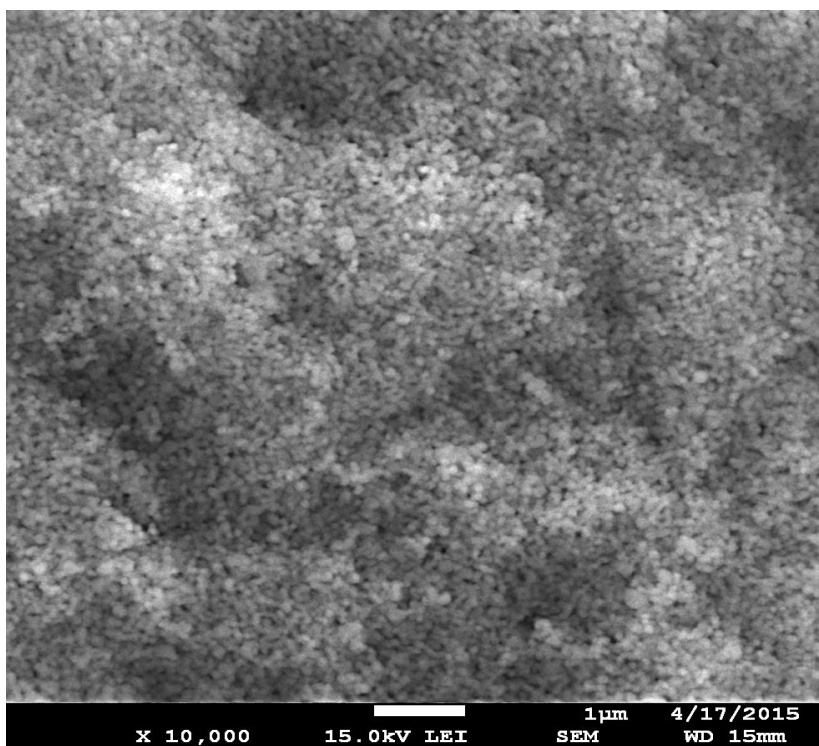
U $\text{CaCO}_3(\text{EtLa})$ sú častice asi $3\times$ väčšie ako u $\text{CaCO}_3(\text{MeLa})$. Zo snímiek zväčšených $50\times$ je patrné, že vápenec je v aglomerátoch (obr. 30 a obr. 32).



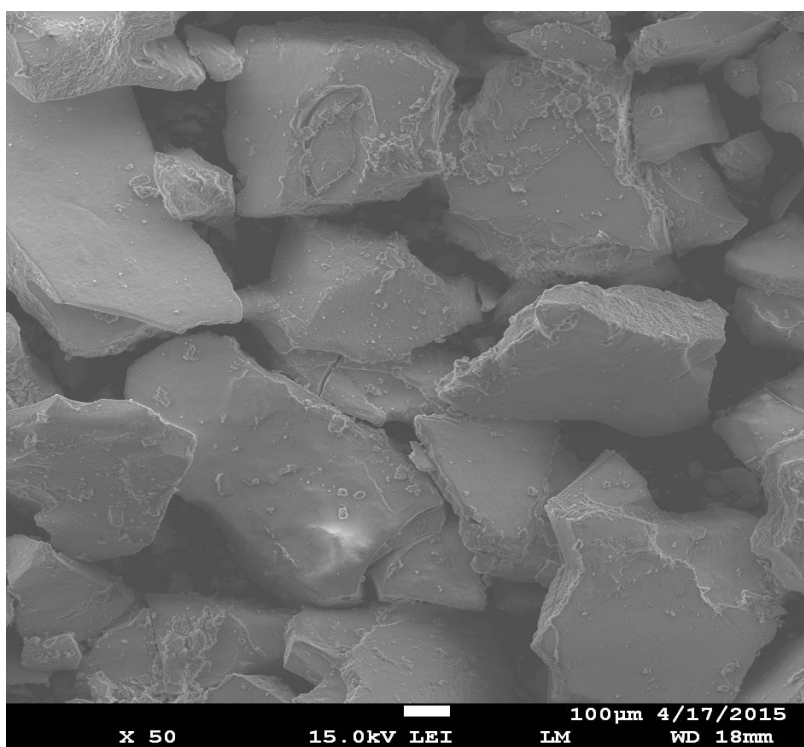
Obr. 29 Záznam SEM mikroskopie pre vápenec, ktorý bol zosyntetizovaný ako vedľajší produkt pri príprave ethyl laktátu, zväčšený $10\,000\times$.



Obr. 30 Záznam SEM mikroskopie pre vápenec, ktorý bol zosyntetizovaný ako vedľajší produkt pri príprave ethyl laktátu $50\times$.



Obr. 31 Záznam SEM mikroskopie pre vápenec, ktorý bol zosyntetizovaný ako vedľajší produkt pri príprave methyl laktátu, zväčšený 10 000×



Obr. 32 Záznam SEM mikroskopie pre vápenec, ktorý bol zosyntetizovaný ako vedľajší produkt pri príprave methyl laktátu, zväčšený 50×

Výsledky merného povrchu vápenca z BET merania:

Merný povrch $\text{CaCO}_3(\text{EtLa})$ bol $13,28 \text{ m}^2/\text{g}$ a merný povrch $\text{CaCO}_3(\text{MeLa})$ bol $19,46 \text{ m}^2/\text{g}$. V literatúre sa uvádza, že merný povrch štandardného vápenca je okolo $16,10 \text{ m}^2/\text{g}$. Očakával sa väčší merný povrch $\text{CaCO}_3(\text{MeLa})$., keďže zo snímok zo SEM analýzy je patrné, že častice sú v nano rozmeroch s priemerom približne 50 nm. Vzorky vápenca boli ale v aglomerátoch (obr. 32 a obr. 30) a taktiež stále sa tam nachádzali zvyšky nevymytej soli, takže z tohto dôvodu sú hodnoty nižšie. Teoretický merný povrch vápenca s veľkosťou častíc 50 nm a za predpokladu, že sa jedná o častice s pravidelným guľovitým tvarom a hustotou $2,6 \text{ kg}/\text{dm}^3$ bol výpočtom určený na $46,18 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.3 Návrh ďalšieho postupu

V ďalšom postupe by som navrhovala vyrobiť nový reaktor na laboratórne účely, ktorý by mal isté vylepšenia oproti súčasnemu reaktoru, čím by mohlo dôjsť k zvýšeniu výťažku produktu – ethyl laktátu.

Problémom bolo, keď sa vápenatá soľ kyseliny mliečnej v reaktore zlepila a vytvorila taveninu. Reakcia tým pádom mohla prebiehať iba na povrchu tejto taveniny a nie v celom jej objeme. Aby bolo zabránené vzniku tejto taveniny je nutné neustále premiešavanie reakčnej zmesi v reaktore. Funkciu miešania mal ejektor, ktorý privádzal CO_2 do reaktora. Prúd plynu, ktorý prechádzal cez trysku ejektora premiešaval roztok v reaktore a tak tiež magnetické miešadlo, ktoré bolo umiestnené na spodku nádoby reaktora. Avšak na dostatočné premiešavanie zmesi by bolo vhodné hriadeľové miešadlo, ktoré by bolo schopné miešať viskóznou taveninu laktátu vápenatého.

Ďalším vylepšením by mohlo byť využitie tepla pár ethanolu na predhrievanie CO_2 , čím by sa znížili náklady na energiu a predhriaty plyn by mohol dosiahnuť vyššiu teplotu. K výmene tepla medzi parami ethanolu a privádzaným CO_2 by mohlo dochádzať vo vrchnej časti reaktora, poprípade v dolnej časti chladiča. Dôležité je, aby pary neboli ešte skondenzované na kvapalinu. K tomuto účel je potrebné prispôsobiť tvar a veľkosť celej aparatury.

Dobre zabezpečené miešanie reakčnej zmesi by mohlo viesť k vyšším výťažkom ethyl laktátu. Intenzívnejším miešaním by sa zvýšila styčná plocha a tým pádom aj rýchlosť reakcie. K vyššiemu výťažku by dopomohlo aj zvýšenie teploty v systéme, čo by spôsobilo zvýšenie tlaku v systéme. Samozrejme k tomu je treba reaktor, ktorý je odolný voči vyšším tlakom vzhľadom na bezpečnosť prevádzky.

V prípade overenia funkčnosti novej aparatury a zlepšení výťažku ethyl laktátu by bolo vhodné spraviť optimalizáciu reakčných podmienok a na základe získaných výsledkov a neskôr využiť tieto výsledky na návrh reaktora, ktorý by bol vhodný pre priemyselnú výrobu ethyl laktátu.

ZÁVER

V teoretickej časti diplomovej práce bola spravená rešerš na tému výrobných postupov esterov kyseliny mliečnej a hlavne ethyl laktátu. V rámci rešerše bol spracovaný prehľad vlastností a využitia ethyl laktátu. Taktiež bol spracovaný fermentačný proces výroby kyseliny mliečnej ako vstupnej suroviny pre konvenčný spôsob prípravy ethyl laktátu, v rámci ktorého vzniká soľ kyseliny mliečnej, ktorá sa dá ďalej využiť na prípravu ethyl laktátu nekonvenčným spôsobom. Spomenutá bola aj separácia a purifikácia kyseliny mliečnej.

V experimentálnej časti diplomovej práce bola navrhnutá a potom aj prakticky overená funkčnosť aparatury na prípravu ethyl laktátu. Bola prevedená a v experimentálnej časti popísaná syntéza ethyl laktátu nekonvenčnou metódou s použitím vápenatej soli kyseliny mliečnej, oxidu uhličitého a ethanolu pri tlaku 3 MPa a teplote 180 °C. Taktiež bola prevedená a popísaná syntéza methyl laktátu nekonvenčnou metódou s použitím vápenatej soli kyseliny mliečnej, oxidu uhličitého a methanolu pri tlaku 3 MPa a teplote 165 °C. Hlavným cieľom práce bolo overiť, či táto metóda vôbec funguje a výsledky by sa dali použiť na ďalší výskum.

Pomocou plynovej chromatografie bol stanovený hmotnostný obsah ethyl laktátu na 3,35 hmot. %, čo zodpovedá 29 % výťažku. Hmotnostný obsah methyl laktátu bol stanovený na 2,29 hmot. %, čo zodpovedá 23 % výťažku. Výťažky sú nízke, ale v návrhu ďalšieho postupu riešenia sú uvedené postupy, ktoré by mohli vylepšiť výťažnosť. Bola overená funkčnosť reakcie a taktiež aj aparatury.

Vzniknutý vápenec ako vedľajší produkt reakcie bol podrobený FTIR analýze na identifikáciu chemickej štruktúry, ktorá potvrdila, že sa jedná skutočne o vápenec. Ďalej SEM mikroskopie, z ktorej bolo patrné, že častice sú monodisperzné a v nano rozmeroch. Bola spravená aj analýza merného povrchu. Výsledky pre vápenec pripravený reakciou vápenatej soli kyseliny mliečnej s ethanolom a oxidom uhličitým bol merný povrch 13,28 m²/g a pre vápenec pripravený reakciou vápenatej soli kyseliny mliečnej s methanolom a oxidom uhličitým bol merný povrch 19,46 m²/g. V literatúre sa uvádza, že merný povrch štandardného vápenca je okolo 16,10 m²/g. Očakával sa väčší merný povrch, keďže zo snímok zo SEM mikroskopie je patrné, že častice sú v nano rozmeroch s priemerom približne 50 nm pre CaCO₃(MeLa). Vzorky vápenca boli ale v aglomerátoch a taktiež stále sa tam nachádzali zvyšky nevymytej soli, takže z tohto dôvodu sú hodnoty nižšie. Táto metóda prípravy je vhodná vzhľadom na životné prostredie, pretože oxid uhličitý vstupuje ako reaktant do reakcie a viaže sa do neškodnej soli – vápenca. Mohol by sa využiť CO₂, ktorý vzniká pri fermentácii, alebo v prípade nedostatku z iných procesov, kde sa uvoľňuje CO₂. Technológia nevyžaduje silné minerálne kyseliny ako katalyzátory a teda nevzniknú žiadne ťažko uplatniteľné odpadné soli ako napr. sádrovec a iné. Vedľajší produkt je vápenec, ktorý sa dá ďalej využiť v priemysle.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- ¹ CHEMAT F., MARYLINE A. V., *Alternative solvents for natural products extraction*, Berlin: Springer, ISBN 2196-6990. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=JeZhBAAAQBAJ&pg=PA122&dq=solvents+ethyl+lactate&hl=sk&sa=X&ei=9z8kVfmADsGpsgHBIYDIAg&ved=0CEEQ6wEwAw#v=onepage&q=solvents%20ethyl%20lactate&f=false>
- ² PEREIRA C., SILVA V., RODRIGUES A., *Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production process – a review*, *Green Chem.*, 2011,13, 2658. [cit. 2015-03-09] Dostupné z: <http://www.scribd.com/doc/135207455/1-Ethyl-lactate-as-a-solventpropertiesapplications-and-production-processes-a-review#scribd>,
- ³ TRETJAK S., BURTIN E., TEISSIER R., *Continuous ethyl lactate preparation method* U.S. Patent Application Publication, US 2006/0041165 A1
- ⁴ ASTHANA N., KOLAH A., VU D.T., LIRA C.T. and MILLER D. J., 2005, *A continuous reactive separation process for ethyl lactate formation*, *Organic Process Research & Development*, Department of Chemical Engineering and Materials Science Michigan State University, 9, 599-607 [cit. 2015-03-08] Dostupné z: <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/937553/>
- ⁵ BENEDICT D.J.; PARULEKAR S.J.; TSAI S.P. "Esterification of Lactic Acid and Ethanol With/Without Pervaporation." *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003)
- ⁶ MARTINO-GAUCHI G., TEISSER R., *Continuous method for preparing ethyl lactate*, U.S. Patent Application Publication, US 7,297,809 B2, 2007
- ⁷ FURIA E., BELLANCA N., *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*. Volume 2., 2nd edition Cleveland: The Chemical Rubber Co., 1975., p. 177
- ⁸ FENG X.; HUANG Y.M. "Studies of a Membrane Reactor: Esterification Facilitated by Pervaporation." *Chem. Eng. Sci.* 51(20), 4673-4679 (1996).
- ⁹ TSAI S. P., DATTA R., HENRY M., *Advanced elektrodialysis and pervaporation for fermentation-derived organic acids production*, Newton, Massachusetts, 1998, Dostupné z: <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/11115>
- ¹⁰ MALONE M.; DOHERTY M. "Reactive Distillation." *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 3953-3957 (2000)
- ¹¹ *Reactive distillation* [online]. [cit. 2015-03-25]. Dostupné z: <http://researchgroups.msu.edu/reactivedist/about>
- ¹² *Chromatographic reactors* [online]. [cit. 2015-03-12] Dostupné z: http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departament/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2004_2005/seidelmorgenstern_chromatographicreactors_261104.pdf
- ¹³ PAI V. B., GAINER J. L., CARTA G., *Simulated moving bed chromatographics reactors*. Department of chemical engineering of Virginia, University of Virginia, The

Kluwer International Series in Engineering and Computer Science Volume 356, 1996, pp 733-740. [cit. 2015-03-08] Dostupné z: http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4613-1375-5_91

¹⁴ COCKREM M. C. M., JOHNSON P. D., *Recovery of alctate esters and lactic acid from fermentation broth*, U.S. Patent Application Publication, 1993, US005210296A

¹⁵ KASINATHAN P., KWAK H., LEE U., HWANG D. W., HWANG Y. K., *Synthesis of ethyl lactate from ammonium lactate solution by coupling solvent extraction with esterification*, Separation and purification technology 76 (2010) 1-7

¹⁶ WASEWAR K., YAWALKAR A., MOULIN A., PANGARKAR V. G., *Fermentation of glucose to lactic acid with reactive extraction: a review*, Ind. Chem. Res. 43 (2004), 5969-5982

¹⁷ BARVE P. P., KULKARNI B. D.; NENE S. N.; SHINDE R. W.; GUPTE M. Y.; KAMBLE S. P. *Novel processes for the preparation of pure alkyl esters from alkali metal salts of carboxylic acids using carbon dioxide and alcohols*. Provisional Patent Application No NF-15/2009, 1842/DEL/ 2009.

¹⁸ JOGLEKAR H. G. RAHMAN I.; BABU S.; KULKARNI B. D.; JOSHI A. *Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid*. Sep. Purif. Technol. 2006, 52, 1.

¹⁹ BARVE P. P.; KULKARNI B. D.; GUPTE M. Y.; JOSHI C. N.; Preparation of pure methyl esters from corresponding alakli metal slats of carboxylic acids using carbon dioxide and methanol. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 1498-1505, Institute of chemical technology, Matunga, Mumbai, India. [cit. 2015-03-19] Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie200632v>

²⁰ *Production of ethyl lactate*. In: Cellulac official page [online]. [cit. 2015-04-08]. Dostupné z: <http://cellulac.co.uk/en/main/process-diagram/>

²¹ Zeolity; [online]. [cit. 2015-04-08]. Dostupné z: <http://www.zeolity.brych.cz/zeolity.php>

²² DAPSENS P. Y., MENART M. J., MONDELI C., RAMIREZ-PEREZ J., *Production of bio-derived ethyl lactate GaUSY zeolites prepared by post-synthetic galliation*, The Royal Society of Chemistry 2013, Institute for Chemical and Bioengineering, Department of Chemistry and Applied Biosciences, Zurich, Switzerland.

²³ DOBLE M., KRUTHIVENTI A. K., *Green chemistry and engineering*, vyd. Elsevier, USA, ISBN 978-0-12-372532-5, [cit. 2015-04-09] Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=ArTc6fmewcC&printsec=frontcover&dq=green+chemistry+book+ethyl+lactate+citation&hl=sk&sa=X&ei=f600VavBA4WeywOxooHACQ&ved=0CDIQ6AEwAQ#v=onepage&q&f=false>

²⁴ ZOLLER U., SOSIS P., *Handbook of detergents*, Part F, [online]. [cit. 2015-04-08]. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=dXn3aB1DKk4C&pg=PA527&dq=advantages+of+ethyl+lactate&hl=sk&sa=X&ei=F8c0VZ7gBOnfywOOzYDoDw&ved=0CB8Q6AEwAA#v=onepage&q=advantages%20of%20ethyl%20lactate&f=false>

-
- ²⁵ Lactic acid: History. *Lactic acid: Safe & natural* [online]. [cit. 2015-03-08]. Dostupné z: <http://www.lactic-acid.com/history.html>
- ²⁶ VIJAYAKUMAR, J., R. ARAVINDAN a T. VIRUTHAGIRI. *Recent Trends in the Production, Purification and Application of Lactic Acid*. In: *Chemical and biochemical engineering quarterly*. 22 (2). Zagreb: Croatian Society of Chemical Engineers, 2008, s. 245-264. ISSN 0352-9568. [cit. 2015-03-09] Dostupné z: http://www.researchgate.net/publication/27208692_Recent_Trends_in_the_Production_Purification_and_Application_of_Lactic_Acid
- ²⁷ *Lactic acid*. In: Wikipedia: The Free Encyclopedia [online]. [cit. 2015-03-08]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Lactic_acid
- ²⁸ KLOUDA, Pavel. *Základy biochemie*. 1. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2000. ISBN 80-86369-00-5. s. 101-102.
- ²⁹ SVOBODA, Jiří, et al. *Organická chemie I*. 1. vyd. Praha : VSCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-561-7. s. 65-66.
- ³⁰ AURAS R.. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras* . Hoboken, N.J.: Wiley, 2010, xxiii, 499 p. ISBN 978-047-0293-669.
- ³¹ RANDHAWA M. A., AHMED A., AKRAM K. (2012). *Optimization of lactic acid production from cheap raw material: sugarcane molasses*. Pakistan Journal of Botany, 44(1), 333e338.
- ³² PANG, X., ZHUANG X., TANG Z., CHEN X. (2010). *Poly(lactic acid) (PLA): research, development and industrialization*. Biotechnology Journal, 5(11), 1125e1136.
- ³³ NARAYANAN, N., ROYCHOUD H., PRADIP K., SRIVASTAVA A.. *L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization*. *Electronic Journal of Biotechnology* [online]. 2004, no. 7 [cit. 2015-03-09]. Dostupné z : <<http://ejbiotechnology.info/content/vol7/issue2/full/7/>>. ISSN 0717-3458.
- ³⁴ BOONTAWAN P., KANTANCHAAWE S., BOONTAWAN A.: *Extractive fermentation of L-(+)-lactic acid by Pediococcus pentosaceus using electrodeionization (EDI) technique*. Biochemical Engineering Journal, 2001, 54(3), 192e199.
- ³⁵ ODÍČEK, M. *fermentace*. From *Biochemické pojmy : výkladový slovník* [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2015-03-22]. Dostupné z [www: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=fermentace](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=fermentace)
- ³⁶ KONINGS W. N., KUIPERS O. P., J.H.J. HUIS IN'T VELD,: *Lactic acid bacteria: genetics, metabolism and applications*. 1999, Valldhoven, The Netherlands, ISBN 0-7923-5953-4. [online]. [cit. 2015-03-12] Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=t_anz9sEexEC&pg=PA398&dq=fermentation+bacteria&hl=sk&sa=X&ei=Z65EVeUGLMPtao2wgegB&ved=0CB8Q6AEwAA#v=onepage&q=fermentation%20bacteria&f=false
- ³⁷ BLACKBURN, R.S., et al. *Biodegradable and sustainable fibres* . [s.l.] : [s.n.],

2005. 464 s. ISBN 1 85573 916 X

³⁸ *Fermentácia kyseliny mliečnej*. [online]. [cit. 2015-03-12] Dostupné z: www.kvasnyprumysl.cz/download.php?clanek=1255

³⁹ Glukóza v : *Wikipedia: The Free Encyclopedia* [online]. [cit. 2015-03-08]. Dostupné z: <http://sk.wikipedia.org/wiki/Gluk%C3%B3za>

⁴⁰ *Lactic acid production* [online]. [cit. 2015-03-12] Dostupné z: http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-90-481-3295-9_11

⁴¹ GARDE A.: *Production of lactic acid from renewable resources using electrodialysis for product recovery*. Lyngby: Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 2002. ISBN 87-901-4284-5. Ph.D. Thesis. Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering. Vedúci práce Prof. Gunnar Jonsson.

⁴² NARAYANAN N., ROYCHOUDHURY P. K., SRIVASTAVA A. (2004). *L(+)-lactic acid fermentation and its product polymerization*. *Electronic Journal of Biotechnology*, 7(2), 167e178.

⁴³ BISWAS R., *Lactic acid production from food processing wastes*. 2005, Dostupné z: <http://dspace.thapar.edu:8080/dspace/bitstream/123456789/301/1/92203.pdf>. Master Thesis. Deemed University, Department of Biotechnology and Environmental Sciences Thapar Institute of Engineering and Technology, Patiala.

⁴⁴ MONTEAGUDO J. M., RODRIGUEZ L., RINCON J., FUERTES J., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68 (1997) 271.

⁴⁵ ZHANG Y., JIN B., KELLY J. M.: *Production of lactic acid from renewable materials by Rhizopus fungi*. In: *Biochemical Engineering Journal*. 2007, s. 251-263. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2007.01.028>.

⁴⁶ *Lactobacillus and Lactic Acid Production* [online]. 2000 [cit. 2015-04-05]. Dostupný z: <<http://www.nrel.gov/docs/gen/fy01/NN0017.pdf>>.

⁴⁷ AZAPAGIC A., PERDAN S., CLIFT R.. *Sustainable in practice: case studies for engineers and scientists* [online]. Hoboken, NJ: John Wiley, s. 250-282, 2004 [cit. 2015-04-12]. ISBN 04-708-5609-2.

⁴⁸ MOBLEY D.: *Plastics from microbes*. New York: Hanser/Gradnes publications, 1994 ISBN 1-56990-128-7. s. 103-104.

⁴⁹ DA-YOEONG M., KOOK CH. H., YOUNG K CH., KIM H. J., *Effect of operating parameters on precipitation for recovery of lactic acid from calcium lactate fermentation broth*. Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan, Chungnam 331-717, Korea, *Korean J. Chem. Eng.*, 28(10), 1969-1974 (2011)

⁵⁰ LIN L. O., CHIN N. Y., GOVINDHARAJU V., *Process for recovery and purification of lactic acid*. PCT/SG2005/000341. US. WO2007/040458. 2007-06-14.

⁵¹ WASEWAR K., *Separation of Lactic Acid: Recent Advances*. In: *L. Chemical and*

biochemical engineering quarterly. 2005, s. 159-172. Volume 19, Issue 2. ISSN 0352-9568. [online] [cit. 2015-04-05] Dostupné z: http://pierre.fkit.hr/hdki/cabeq/pdf/19_2_2005/Cabeq%202005_02_7.pdf

⁵² *Rozpustnosť, polarita* [online], [cit. 2015-04-22] Dostupné z: <http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2009/10/Rozpustnost.pdf>

⁵³ *Fyzikálno-chemické vlastnosti rozpúšťadiel* [online], [cit. 2015-04-27] Dostupné z: http://www.hplc.cz/Tabs/1_solvents.htm

⁵⁴ *Glycerol* [online], [cit. 2015-04-22] Dostupné z: <https://greenglycerol.wikispaces.com/Properties+of+Glycerol+as+a+Solvent>

⁵⁵ KRISTÓF, J., J. MINK, E. HORVÁTH, M. GÁBOR. *Intercalation study of clay minerals by Fourier transform infrared spectroscopy*. *Vibration Spectroscopy*. 1993, roč. 5, č. 1, 61 – 67.

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

ATR	Zoslabený totálny odraz
atď.	a tak ďalej
EL _x	Oligomérený ester ethyl laktátu
EtLa / EL	Ethyl laktát
Eth	ethanol
FTIR	Infračervená spektrometria s Fourierovou transformáciou
hm. %	Hmotnostné percentá
LA _x	Oligomér kyseliny mliečnej
LA /LacH	Kyselina mliečna (Lactic acid)
lbs	Váhová jednotka používaná v USA a UK (1 pound = 0,45 kg)
M	Mólová hmotnosť / molárny / mol·dm ⁻³
MeLa	Methyl laktát
Obr.	obrázok
pH	potenciál vodíku (lat. pontus hydrogenia)
PTFE	polytetrafluorethylén (teflón)
TBP	tributylfosfát
TDA	tridecylamín
Tab.	tabuľka
SEM	rastrovacia elektrónová mikroskopia
W	voda
\$ / USD	dolár
°C	stupeň celzia
v _x	typ vibračného módu
%	per cento

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1 jednoduchá schéma výroby a využitia ethyl laktátu.....	9
Obr. 2 Molekulárna štruktúra ethyl laktátu	10
Obr. 3 Schéma zariadenia na syntézu ethyl laktátu z roztoku laktátu amónneho spojením extrakcie a esterifikácie	15
Obr. 4 Schéma zariadenia na prípravu ethyl laktátu kontinuálnou extrakciou plynnej azeotropnej zmesi ethanol/voda z reakčného média	16
Obr. 5 Produkcia ethyl laktátu s použitím reaktora, ktorý je spojený s pervaporačnou membránou a nasleduje a) pervaporačná jednotka b) dve destilačné kolóny	17
Obr. 6 Schéma pervaporačnej membrány v membránovom procese výroby ethyl laktátu ..	18
Obr. 7 Schéma umiestnenia reaktora a membrány na výroby ethyl laktátu membránovým procesom	18
Obr. 8 Schéma destilačnej kolóny na produkciu ethyl laktátu reakčnou destiláciou ²	19
Obr. 9 Schéma semikontinuálneho destilačno-membránového procesu výroby ethyl laktátu	20
Obr. 10 Porovnanie výrobného procesu ethyl laktátu z laktátu vápenatého tradičným spôsobom a z laktátu amónneho pomocou extrakčného činidla TBP. IE: ion-exchange	25
Obr. 11 Reakčný mechanizmus esterifikácie laktátu vápenatého s metanolom a CO ₂	27
Obr. 12 Kavitačné zariadenie SoniqueFlow na predúpravu materiálu vyrobené firmou Cellulac v Írsku	29
Obr. 13 Schéma výrobného procesu ethyl laktátu a kyseliny mliečnej vo firme Cellulac v Írsku	30
Obr. 14 Syntéza ethyl laktátu pomocou gálievového zeolitu USY	31
Obr. 15 Reakčná schéma kyslo-katalyzovanej konverzie DHA na ethyl laktát.....	31
Obr. 16 Dopyt po rozpúšťadlách v jednotlivých oblastiach a odvetviach priemyslu na trhu	32
Obr. 17 Optické izoméry kyseliny mliečnej	34
Obr. 18 Schematické znázornenie dvoch základných výrobných procesov kyseliny mliečnej	35

Obr. 19 Lignocelulózové suroviny na výrobu kyseliny mliečnej	39
Obr. 20 Schéma výroby kyseliny mliečnej fermentačným spôsobom	42
Obr. 21 Jednotlivé časti reaktora pred zložením do celku.....	50
Obr. 22 reaktor po zložení komponentov dokopy	51
Obr. 23 Schéma laboratórnej aparatury na prípravu ethyl a methyl laktátu.....	52
Obr. 24 Reálna aparatura na prípravu ethyl a methyl laktátu.....	53
Obr. 25 Reakčná zmes po preliatí z reaktora a usadení vápenca na spodku nádoby.....	55
Obr. 26 Chromatogram z plynovej chromatografie pre ethyl laktát.....	60
Obr. 27 Chromatogram z plynovej chromatografie pre methyl laktát	61
Obr. 28 Spektrum oboch vzoriek vápencov, , ktorý boli zosyntetizované ako vedľajšie produkty pri príprave ethyl laktátu (CaCO_3 (EtLa)) a pri príprave methyl laktátu (CaCO_3 (MeLa)), merané FTIR metódou	62
Obr. 29 Záznam SEM mikroskopie pre vápenec, ktorý bol zosyntetizovaný ako vedľajší produkt pri príprave ethyl laktátu, zväčšený 10 000 ×.....	63
Obr. 30 Záznam SEM mikroskopie pre vápenec, ktorý bol zosyntetizovaný ako vedľajší produkt pri príprave ethyl laktátu, zväčšený 50 ×.....	63
Obr. 31 Záznam SEM mikroskopie pre vápenec, ktorý bol zosyntetizovaný ako vedľajší produkt pri príprave methyl laktátu, zväčšený 10 000×.....	64
Obr. 32 Záznam SEM mikroskopie pre vápenec, ktorý bol zosyntetizovaný ako vedľajší produkt pri príprave methyl laktátu, zväčšený 50×.....	64

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1 Chemické a fyzikálne vlastnosti ethyl laktátu	10
Tab. 2 Prehľad výhod a nevýhod uvedených technologických procesov na výrobu ethyl laktátu	22
Tab. 3 Teploty varu vybraných alkoholov a ich príslušných laktát esterov pri štandardných podmienkach ¹⁴	24
Tab. 4 Fyzikálne vlastnosti kyseliny mliečnej	34
Tab. 5 Prehľad niektorých baktérií z rodu <i>Lactobacillus</i> ⁴³	40
Tab. 6 Reakčné podmienky pre syntézu ethyl laktátu a methyl laktátu	54
Tab. 7 Stanovený obsah ethyl laktátu a methyl laktátu pomocou komplexometrickej titrácie.....	60
Tab. 8 Stanovený obsah ethyl laktátu a methyl laktátu pomocou plynovej chromatografie..	61