

Jerzy ANTCZAK, Krystyna PROCHASKA

e-mail: krystyna.prochaska@put.poznan.pl

Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Wydzielanie i zateżnienie kwasu bursztynowego z modelowego roztworu pofermentacyjnego po biokonwersji glicerolu

Wstęp

Kwas bursztynowy jest szeroko stosowany w przemyśle chemicznym jako prekursor biodegradowalnych polimerów, surfaktantów, detergentów oraz w innych gałęziach przemysłów jak żywnościowy czy farmaceutyczny [Wang i in., 2013]. Obecnie kwas bursztynowy produkowany jest z surowców ropopochodnych lub na drodze fermentacji biomasy przez bakterie, takie jak *Actinobacillus succinogenes* czy *Escherichia coli* [Kang i in., 2005].

Głównym problemem przy otrzymywaniu kwasu bursztynowego na drodze biokonwersji jest odseparowanie go od pozostałych produktów fermentacji jak kwas octowy, mrówkowy, mlekowy czy glukoza [Staszak i in., 2014]. Do separacji związków organicznych z brzeczek pofermentacyjnych stosuje się różne metody rozdziału, a wśród nich techniki membranowe jak: nanofiltracja (NF), ultrafiltracja (UF), odwrócona osmoza (RO), elektrodializa klasyczna (ED) lub bipolarna (EDBM). Rosnącą popularnością cieszą się procesy hybrydowe łączące różne metody wydzielania i zateżnienia małowcząsteczkowych związków organicznych, np. RO i ED, czy NF i EDBM [Woźniak i in., 2014].

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań nad możliwością separacji i zateżnienia soli kwasu bursztynowego z modelowych brzeczek pofermentacyjnych powstających w procesie biokonwersji glicerolu do kwasu bursztynowego.

Badania doświadczalne

Nanofiltracja

Separację i zateżnienie soli kwasu bursztynowego prowadzono na module OSMONICS wyposażonym w płaską membranę polimerową SelRO MPF-34 firmy STERLITECH (USA) o granicznej masie molarnej (MWCO) cut-off 200 Da, powierzchni aktywnej (A) 155 cm² i współczynnika przepuszczalności hydrodynamicznej równym 0,021 L/m²·h·MPa. Procesy NF prowadzono w temperaturze 25±1°C, przy ciśnieniu transmembranowym (TMP) równym 1,6 MPa.

Miarą wydajności procesu NF jest gęstość strumienia permeatu

$$J = V/(At) \cdot 10^{-2} \quad (1)$$

gdzie:

A – powierzchnia aktywna [m²],

t – czas [s],

V – objętość [dm³].

Natomiast efektywność procesu NF określa stopień retencji składników roztworów

$$R = (1 - C_p/C_n) \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

C_p – stężenie separowanego składnika w permeacie [g/dm³],

C_n – stężenie separowanego składnika w nadawie [g/dm³].

Dikarboksyłowe kwasy organiczne są słabymi kwasami, co oznacza, że w środowisku o $pH < pK_a$ występują w postaci niezdysonowanych cząsteczek. Transport cząsteczek przez membrany NF oparty jest na dwóch mechanizmach: sitowym (I) oraz oddziaływaniu elektrostatycznym pomiędzy jonami a powierzchnią aktywną membrany (II). Masa molowa cząsteczek kwasu bursztynowego jest dużo mniejsza niż MWCO stosowanej membrany NF, tak więc założono, że w analizowanym procesie NF główną rolę odgrywa mechanizm II. Dlatego pH filtrowanych roztworów ustalano na 8,5, tj. powyżej pK_{a2} kwasu bursztynowego.

Elektrodializa z membraną bipolarną

Procesy EDBM prowadzono w trójkomorowym elektrodializerze podłączonym do pompy perystaltycznej (Verder, Niemcy), wyposażo-

nym w stos elektrodializacyjny z dwoma membranami produkcji PCCell GmbH (Francja) o łącznej powierzchni aktywnej 64 cm²: membraną anionowymienną PC 200D, zalecaną do separowania dikarboksyłowych kwasów organicznych oraz membraną bipolarną PC 200bip. Membrany oddzielono przekładkami poliwęglanowymi o grubości 10 mm. Katoda została wykonana ze stali nierdzewnej 314, natomiast anoda – z tytanu z domieszką irydu.

Stopień odsolenia dializatu w komorze zdefiniowano jako

$$\eta_{ods} = (1 - C_{dial}^t/C_{dial}^0) \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

C_{dial}^t – stężenie kwasu w dializacie po czasie t [g/dm³]

C_{dial}^0 – stężenie wyjściowe kwasu w dializacie [g/dm³]

Wydajność prądową wyliczano ze wzoru

$$W_p = FzV \Delta C_{dial}/nI \Delta t \quad (4)$$

gdzie:

F – stała Faradaya (96485) [C/mol];

I – natężenie prądu [A],

n – liczba celi,

V – objętość dializatu [dm³],

z – wartościowość jonów;

ΔC_{dial} – różnica stężeń w dializacie [mol/dm³],

Δt – czas [s].

Odczynniki

Do przygotowania roztworów syntetycznych brzeczek stosowano: kwas bursztynowy (*Succ*), glicerol (*Glyc*), kwas mrówkowy (*Form*), kwas mlekowy (*Lac*), kwas octowy (*Ac*), etanol (*EtOH*) oraz laktozę (*Lactose*). Wszystkie odczynniki zostały dostarczone przez firmę Sigma-Aldrich. Do przygotowania roztworów używano wodę dejonizowaną o przewodnictwie $\leq 3 \mu S$. pH roztworów roboczych wynosiło 8,5. Do alkalizacji roztworu stosowano wodorotlenek sodu (*POCH*). Skład badanych roztworów przedstawiono w tab. 1.

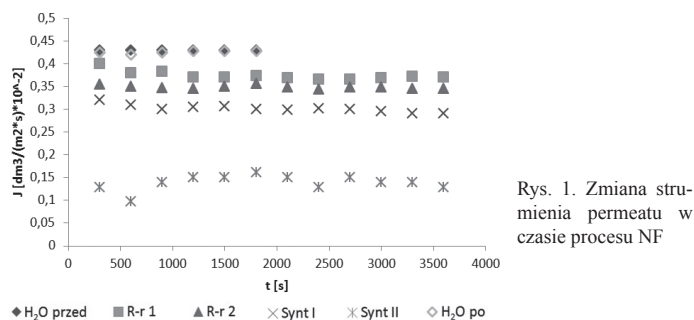
Tab. 1. Skład roztworów stosowanych w badaniach separacji techniką NF i EDBM.

	C [g/dm ³]						
	<i>Succ</i>	<i>Glyc</i>	<i>Form</i>	<i>Lac</i>	<i>Ac</i>	<i>EtOH</i>	<i>Lactose</i>
R-r 1	3,64	-	-	-	-	-	-
R-r 2	3,64	1,77	-	-	-	-	-
Synt I	3,64	1,77	1,19	0,85	0,12	0,75	0,13
Synt II	36,44	17,86	11,98	8,52	12,25	7,52	1,27

Wyniki i dyskusja

Nanofiltracja

Rys. 1 przedstawia zmianę strumieni permeatów podczas NF badanych roztworów. Dodatkowo na wykresie pokazano wartości strumieni wody przed procesem i po procesie NF. Wraz ze wzrostem ilości składników w separowanym roztworze obserwuje się wyraźne zmniejszenie wydajności procesu NF. Dla roztworu *Synt II*, o składzie i stężeniu najbardziej zbliżonym do naturalnej brzeczek pofermentacyjnej, strumień jest najmniejszy i wynosi nieco powyżej 25% wartości wyjściowego strumienia wody dejonizowanej. Świadczy to o znacznym *foulingu* membrany. Jednakże, jak widać strumienie wody przed i po NF utrzymują się na podobnym poziomie co oznacza, że warstwa *foulingu* powstająca podczas procesu NF jest nietrwała, dzięki czemu możliwe jest skuteczne odmycie membrany.



Rys. 1. Zmiana strumienia permeatu w czasie procesu NF

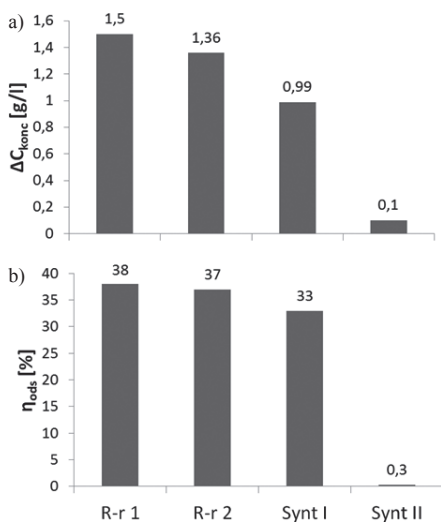
Analizując stopień retencji poszczególnych składników filtrowanych roztworów (Tab. 2) widać, że w przypadku wszystkich badanych układów retencja soli kwasu bursztynowego jest największa, rzędu 94÷99%. Co więcej, wraz ze wzrostem ilości składników w separowanym roztworze stopień zatrzymania bursztynianu, wprawdzie nieznacznie, ale zwiększa się, natomiast retencja pozostałych składników maleje. Niezależnie od składu separowanego roztworu retencja glicerolu (*Glyc*) nie przekracza kilku %, co oznacza, że w procesie NF możliwe jest skuteczne odseparowanie produktu biokonwersji od wyjściowego glicerolu.

Tab. 2. Stopień retencji składników separowanych roztworów po 3 h procesu NF

Roztwór	Stopień retencji <i>R</i> [%]						
	<i>Succ</i>	<i>Glyc</i>	<i>Form</i>	<i>Lac</i>	<i>Ac</i>	<i>EtOH</i>	<i>Lactose</i>
R-r 1	96,1	-	-	-	-	-	-
R-r 2	97,2	5,1	-	-	-	-	-
Synt I	99,1	4,1	0	7,5	2,5	0	0
Synt II	94,1	3,8	0,5	3,5	3,6	0	0

Elektrodializa

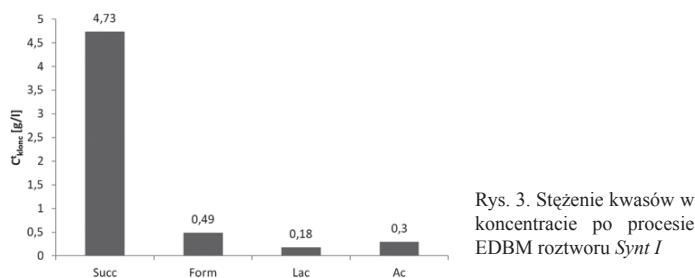
W kolejnym etapie badań analizowano możliwość wydzielania i zateżnienia kwasu bursztynowego w procesie elektrodializy bipolarnej badając wpływ składu i stężenia separowanych roztworów na przebieg procesu EDBM. Uzyskane zateżnienie soli kwasu bursztynowego w komorze koncentratu oraz stopień odsolenia w dializacie po 3 h procesu EDBM prowadzonej przy gęstości prądu $i = 90 \text{ A/m}^2$ przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Zmiana stężenia w koncentracie (a) oraz stopień odsolenia w dializacie (b) kwasu bursztynowego po procesie EDBM

Jak widać stopień odsolenia bursztynianu w roztworze jednoskładnikowym (*R-r 1*) jest największy (ok. 38%) i nieznacznie maleje wraz ze wzrostem liczby składników w separowanym układzie. Widać natomiast bardzo niekorzystny wpływ dużego stężenia składników na przebieg EDBM. W przypadku *Synt II* stopień odsolenia po 3 h elektrodializy bipolarnej jest znikomy, poniżej 0,3%, a wzrost stężenia kwasu bursztynowego w koncentracie wynosi zaledwie 0,1 g/dm³.

Rys. 3 podaje stężenie w komorze koncentratu kwasów zawartych w roztworze *Synt I* po zakończeniu procesu EDBM. Stężenie kwasu bursztynowego jest ponad 10-krotnie większe niż pozostałych składników kwasowych, co pokazuje, że zgodnie z założeniem transport jonów monokarboksylowych przez stosowaną w badaniach membranę

Rys. 3. Stężenie kwasów w koncentracie po procesie EDBM roztworu *Synt I*

anionoselektywną jest znacznie mniej efektywny niż jonów dikarboksylowych. Ponadto należy podkreślić, że w komorze koncentratu nie stwierdzono obecności pozostałych składników wyjściowego roztworu *Synt I*, tj. glicerolu, etanolu i laktozy.

Wydajność prądowa (W_p) we wszystkich procesach EDBM prowadzonych przy gęstości prądu 90 A/m^2 wynosi poniżej 0,4 (Tab. 3) i jak widać wyraźnie maleje wraz ze wzrostem liczby składników w separowanym roztworze. 10-krotny wzrost stężenia składników skutkuje ponad 10-krotnym spadkiem wydajności prądowej procesu. Ponadto ze wzrostem ilości składników oraz ich stężenia obserwuje się zarówno sukcesywny spadek stopnia odsolenia w dializacie, jak i wzrost stężenia kwasu w koncentracie.

Tab. 3. Parametry charakteryzujące proces EDBM, $i = 90 \text{ A/m}^2$

Parametr	<i>R-r 1</i>	<i>R-r 2</i>	<i>Synt I</i>	<i>Synt II</i>
η _{ods} [%]	38	37	33	0,30
Δ <i>C</i> _{konc} [g/dm ³]	1,50	1,36	0,99	0,10
W_p	0,37	0,34	0,30	0,024

Proces EDBM roztworu *Synt I* przeprowadzono przy dwóch wartościach gęstości prądu: 90 i 130 A/m^2 (Tab. 4) i stwierdzono, że wraz ze wzrostem i znacznie wzrasta zarówno stopień odsolenia bursztynianów w dializacie (od 33 do 40%) jak i przyrost stężenia kwasu w koncentracie (od ok 1 do ok $1,5 \text{ g/dm}^3$). Wzrost gęstości prądu skutkuje również nieznacznym zmniejszeniem wydajności prądowej.

Tab. 4. Parametry charakteryzujące proces EDBM roztworu *Synt I* dla różnych gęstości prądu

i [A/m ²]	η _{ods} [%]	Δ <i>C</i> _{konc} [g/dm ³]	W_p
90	33,00	0,99	0,30
130	40,70	1,48	0,27

Wnioski

Proces NF z membraną polimerową można z powodzeniem stosować do zateżnienia soli kwasu bursztynowego oraz odseparowania kwasu od wyjściowego glicerolu.

Proces elektrodializy bipolarnej może być wykorzystany do dalszego zateżnienia kwasu bursztynowego i odseparowania go od pozostałych składników płynu pofermentacyjnego. Efektywny przebieg EDBM nie jest jednak możliwy dla roztworów o bardzo dużym stężeniu zawartych w nich substancji.

LITERATURA

- Wang C., Ming W., Yan D., Zhang C., Yang M., Liu Y., Zhang Y., Guo B., Wan Y., Xing J., 2014. Novel membrane-based biotechnological alternative process for succinic acid production and chemical synthesis of bio-based poly (butylene succinate). *Biores. Tech.*, **156**, 6-13. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.043
- Kang S.H., Chang Y.K., 2005. Removal of organic acid salts from simulated fermentation broth containing succinate by nanofiltration. *J. Membrane Sci.*, **246**, 1, 49-57. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.08.014
- Staszak K., Woźniak M., Sottek M., Karaś Z., Prochaska K., 2014. Removal of fumaric acid from simulated and real fermentation broth. *J. Chem. Tech. Biotech.*, DOI: 10.1002/jctb.4311 (on-line)
- Woźniak M.J., Prochaska K., 2014. Fumaric acid separation from fermentation broth using nanofiltration (NF) and bipolar electro dialysis (EDBM). *Sep. Purif. Technol.*, **125**, 179-186. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.01.051

Praca została zrealizowana w ramach projektu „Biotechnologiczna konwersja glicerolu do polioli i kwasów dikarboksylowych”, współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013 POIG: 01.01.02-00-074/09.