

Beata RUKOWICZ, Ireneusz MIESIĄC, Krzysztof ALEJSKI

e-mail: beata.rukowicz@doctorate.put.poznan.pl

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

Oczyszczanie 1,3-propanodiolu z brzezki fermentacyjnej z zastosowaniem ekskluzji jonów

Wstęp

1,3-propanodiol jest ważnym monomerem stosowanym do produkcji biodegradowalnych polimerów. Jedną z potencjalnych metod otrzymywania tego surowca jest biokonwersja odpadowego glicerolu powstającego podczas produkcji biodiesla [Posada i in., 2012]. W wyniku fermentacji glicerolu otrzymuje się brzezki fermentacyjną, która poza produktem głównym ($30\pm 80\text{ g/dm}^3$ 1,3-propanodiolu) zawiera m.in. biomasę, sole, kwasy karboksylowe oraz nieprzereagowany glicerol. Ze względu na złożoność otrzymywanej brzezki, etap separacji i oczyszczania produktu głównego odgrywa zasadniczą rolę w mikrobiologicznej produkcji 1,3-propanodiolu [Anand i in., 2011].

W literaturze opisano szereg różnych metod wydzielenia 1,3-propanodiolu z brzezki fermentacyjnej, w tym m.in. destylację, techniki membranowe, ekstrakcję rozpuszczalnikową, ekstrakcję z reakcją chemiczną i procesy chromatograficzne [Xiu i Zeng, 2008].

Hilaly i Binder [2002] oraz Roturier i in. [2002] wskazali techniki chromatograficzne z wykorzystaniem różnych form jonowych złoża kationowymiennego jako potencjalne metody efektywne wydzielenia 1,3-propanodiolu z brzezki fermentacyjnej. W pracy Cho i in. [2006] zastosowano żel krzemionkowy z octanem etylu jako faza ruchoma. Jako metodę oczyszczania wykorzystano także procesy adsorpcyjne, jednak zastosowane sorbenty charakteryzowały się niską pojemnością sorpcyjną [Corbin i Norton, 2003; Luerruk i in., 2009].

W niniejszej pracy przedstawiono możliwość zastosowania metody ekskluzji jonów w procesie oczyszczania 1,3-propanodiolu z brzezki fermentacyjnej. Proponowana metoda obejmuje 4 etapy: wirowanie i filtrację w celu separacji biomasy, właściwą ekskluzję jonów pozwalającą na usunięcie z roztworu większości jonów oraz końcową wymianę jonową w celu całkowitego odsolenia układu. W wyniku procesu otrzymuje się oczyszczony roztwór 1,3-propanodiolu, który wymaga zateżenia i destylacji próżniowej. Opisane badania wpisują się w zasady zielonej chemii zarówno ze względu na możliwość zastosowania odpadowego glicerolu jako substratu do produkcji ważnych produktów przemysłowych, jak i poprzez zastąpienie obecnie stosowanej technologii opartej na surowcach kopalnianych.

Badania doświadczalne

Materiały

Badania przeprowadzono na brzezce fermentacyjnej uzyskanej w wyniku fermentacji glicerolu przy użyciu szczepu *Clostridium butyricum* DSP1 (brzezka otrzymana w Katedrze Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu). Skład brzezki przedstawiono w tab. 1. Analizę ilościową brzezki fermentacyjnej oraz frakcji uzyskanych w procesie ekskluzji jonów określono metodą HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*). Analizę przeprowadzono w kolumnie *Rezex ROA-Organic Acid H⁺ 250* × 4,6 mm (*Phenomenex*) z natężeniem przepływu fazy ruchomej 0,4 ml/min (2,5 mM H₂SO₄).

Tab. 1. Skład brzezki fermentacyjnej (analiza HPLC)

Lp.	Składnik	Stężenie g/dm ³
1	1,3-propanodiol	34,5
2	Kwas mlekowy	2,8
3	Kwas octowy	2,5
4	Kwas masłowy	8,0
5	Sole nieorganiczne	4,5

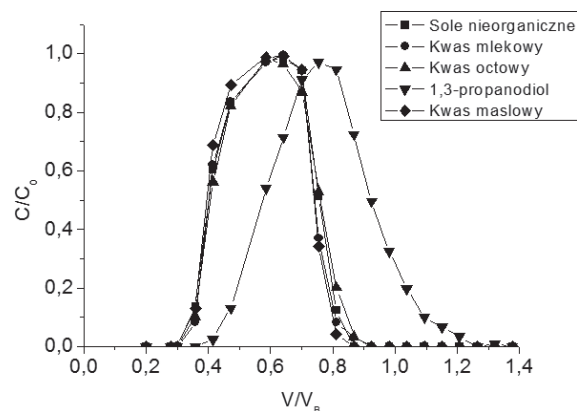
Aparatura i metodyka

Ekсклюzję jonów przeprowadzono w kolumnie o objętości 530 ml ($V_B = 530\text{ ml}$), wypełnionej kationowym złożem *AmberJet 1200* w formie sodowej o wielkości ziarna 0,6 mm. Surową brzezki fermentacyjną poddano wirowaniu i filtracji w celu oddzielenia biomasy. Porcję 180 mL wstępnie oczyszczonej brzezki ($0,34V_B$) wprowadzono do kolumny wypełnionej złożem, z natężeniem przepływu 20 ml/min ($2,3\text{ h}^{-1}$). Następnie kolumnę przemywano wodą dejonizowaną odbierając na wyjściu z kolumny frakcje, których skład określono metodą HPLC. Proces prowadzono w temperaturze 60°C.

Eluat odbierany na wyjściu z kolumny podzielono na trzy frakcje: odpad, recyklat oraz wstępnie odsolony produkt. Recyklat należało poddać ponownie ekskluzji jonów, natomiast frakcję produktu poddano wymianie jonowej w celu całkowitego odsolenia i odbarwienia roztworu. Wymianę jonową przeprowadzono w układzie dwóch kolumn jonitowych: kolumnie o objętości 1 dm³ wypełnionej kationem *Lewatit 112* oraz w kolumnie o objętości 1 dm³ wypełnionej anionem *Lewatit M600*. Otrzymano odbarwiony produkt, którego skład określono metodą HPLC.

Wyniki badań

Ekсклюzję jonów prowadzono z bezpośrednim konduktometrycznym pomiarem przewodnictwa eluatu na wylocie z kolumny, a skład frakcji zebranych podczas rozdzielania określono metodą HPLC. Na rys. 1 przedstawiono przebieg stężeń składników brzezki fermentacyjnej podczas jej rozdzielania za pomocą ekskluzji jonów.

Rys. 1. Przebieg rozdzielania składników brzezki fermentacyjnej metodą ekskluzji jonów ($V_B = 530\text{ ml}$)

Z eluatu wyodrębniono frakcję produktu, frakcję odpadową oraz recyklat, który należy poddać ponownie odsoleniu. Wydajność separacji zdefiniowana jako stosunek ilości 1,3-propanodiolu we wstępnie odbarwionej i odsolonej frakcji produktu do całkowitej ilości 1,3-propanodiolu w brzezce surowej wyniosła ok. 50%. Stopień odsolenia brzezki metodą ekskluzji jonów wyniósł 80-90%. Frakcję produktu poddano końcowemu oczyszczeniu i odbarwieniu metodą wymiany jonowej. W wyniku procesu otrzymano oczyszczony roztwór 1,3-propanodiolu o stężeniu 16,5 g/dm³, który wymaga zateżenia i destylacji próżniowej.

Modelowanie procesu ekskluzji jonów

Modelowanie matematyczne pozwala na dobór optymalnych warunków rozdzielania bez konieczności przeprowadzenia dużej liczby badań

laboratoryjnych. Model matematyczny składa się z opisu dynamiki procesu, który należy uzupełnić izotermą adsorpcji opisującą równowagę termodynamiczną.

W pracy wykonano wstępną symulację profilu stężenia 1,3-propanodiolu uzyskiwanego w wyniku oczyszczania brzeczki fermentacyjnej na złożu *AmberJet 1200* w formie sodowej (0,6 mm). Do symulacji dynamiki procesu zastosowano pseudohomogeniczny model równowagowo-dyspersyjny ED (*Equilibrium-Dispersive model*), który składa się z różniczkowego bilansu masy w płynie [Antos i Kaczmarski, 2000; Piątkowski i in., 2005]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_a \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (1)$$

gdzie:

C_i – stężenie składnika w fazie ruchomej [g/dm^3],
 D_a – zastępczy współczynnik dyspersji [cm^2/s],
 q_i – stężenie składnika na powierzchni adsorbentu [g/dm^3],
 u – prędkość liniowa liczona na pusty aparat [cm/s],
 x – odległość liczona od początku kolumny [cm],
 ε_r – porowatość całkowita [-],

W chwili początkowej stężenie substancji w fazie ruchomej i w adsorbencie jest równe zero, a między fazą ruchomą a złożem występuje stan równowagi. Warunki brzegowe na wlocie i wylocie kolumny opisano warunkami brzegowymi Danckwertsza [Piątkowski i in., 2003]:

$$\text{dla } t > 0, x = 0: u[C_{0i}(t) - C_i(t, 0)] = -\varepsilon_i D_a \frac{\partial C_i(t, 0)}{\partial x} \quad (2)$$

$$\text{dla } t > 0, x = L: \frac{\partial C_i(t, L)}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

gdzie:

C_{0i} – stężenie składnika na wlocie do kolumny [g/dm^3],
 L – długość kolumny [cm].

W celu opisu równowagi międzyfazowej wykorzystano model izotermy *Langmuira* [Piątkowski i in., 2003]:

$$q_i = \frac{HC_i}{1 + KC_i} \quad (4)$$

gdzie:

H – stała Henry'ego [-],
 K – stała równowagi adsorpcyjnej [$1/\text{g}$].

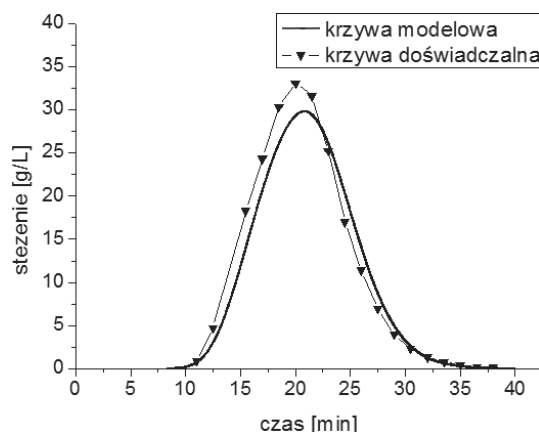
W celu określenia równowagi adsorpcyjnej zastosowano w pracy dynamiczną metodę adsorpcji-desorpcji. W metodzie tej do kolumny chromatograficznej podaje się nadmiar roztworu o danym stężeniu w celu uzyskania stanu równowagi, a następnie desorbuje zaadsorbowaną masę eluentem. Proces powtarza się dla roztworów w szerokim zakresie stężeń związku separowanego.

Porowatość całkowitą, czyli stosunek objętości dostępnej dla fazy ruchomej do całkowitej objętości kolumny wypełnionej, wyznaczono z zastosowaniem związku inertnego względem złoża. Jako inert zastosowano roztwór chlorku sodu. Wyznaczona doświadczalnie porowatość całkowita złoża wyniosła 0,414.

Wartość zastępczego współczynnika dyspersji obliczono na podstawie liczby pól teoretycznych wyznaczonej dla krzywej elucji jednoskładnikowego roztworu 1,3-propanodiolu na złożu sodowym. W celu pominięcia efektu ogonowania piku, w obliczeniach wykorzystano szerokość piku w połowie jego wysokości.

Na podstawie wyznaczonych doświadczalnie parametrów izotermy oraz stałych charakteryzujących badany układ wykonano symulację profilu stężenia 1,3-propanodiolu na złożu sodowym. Na rys. 2 porównano doświadczalną oraz symulowaną krzywą elucji 1,3-propanodiolu na złożu *AmberJet 1200* w formie sodowej. Jako fazę ruchomą zastosowano wodę.

Pseudohomogeniczny model równowagowo-dyspersyjny jest często stosowany do opisu dynamiki rozdziału związków mało- i średnio-cząsteczkowych. Model uzupełniony odpowiednią izotermą adsorpcji można zastosować w celu optymalizacji warunków rozdziału metodami jonitowymi.



Rys. 2. Porównanie doświadczalnego i symulowanego profilu stężenia 1,3-propanodiolu na złożu sodowym (do kolumny podano roztwór o stężeniu $35 \text{ g}/\text{dm}^3$ 1,3-propanodiolu ($0,34V_B$), $V_B = 530 \text{ ml}$, natężenie przepływu fazy ruchomej $20 \text{ ml}/\text{min}$)

Wnioski

Na podstawie badań przedstawionych w pracy stwierdzono, że zastosowanie ekskluzji jonów umożliwia efektywne odsolenie brzeczki fermentacyjnej. Uzyskany wysoki stopień odsolenia ($80\div 90\%$) pozwala na wykorzystanie wymiany jonowej w celu końcowego oczyszczenia i odbarwienia roztworu 1,3-propanodiolu, który następnie wymaga jedynie zateżenia i destylacji próżniowej. Przeprowadzenie ekskluzji jonów z wykorzystaniem frakcji recyklatu pozwoli na zwiększenie wydajności separacji 1,3-propanodiolu z surowej brzeczki fermentacyjnej.

W celu optymalizacji procesu wykonano również wstępną symulację profilu stężenia 1,3-propanodiolu na złożu sodowym. Uzyskane wyniki z zastosowaniem modelu równowagowo-dyspersyjnego i izotermy *Langmuira* są dobrą podstawą do przeprowadzenia dalszych obliczeń i wnikliwej analizy zagadnienia.

LITERATURA

- Anand P., Saxena R.K., Marwah R.G., 2011. A novel downstream process for 1,3-propanediol from glycerol-based fermentation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **90**, 1267-1276. DOI: 10.1007/s00253-011-3161-2
- Antos D., Kaczmarski K., 2000. Analysis of resistance to mass transport in adsorption chromatography. *Acta Chromatogr.*, **10**, 7-22
- Cho M.-H., Joen S.I., Pyo S.-H., Mun S., Kim J.-H., 2006. A novel separation and purification process for 1,3-propanediol. *Process Biochemistry*, **41**, 739-744. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.11.013
- Corbin, D.R., Norton, T., 2003. *Process to separate 1,3-propanediol or glycerol, or a mixture thereof from a biological mixture*. U.S. Patent No. 6,603,048
- Luerruk W., Shotpruk A., Tantayakom V., Prasitchoke P., Muangnapoh C., 2009. Adsorption of 1,3-propanediol from synthetic mixture using polymeric resin as adsorbents. *Front. Chem. Eng. China*, **3**, 1, 52-57. DOI: 10.1007/s11705-009-0087-7
- Hilaly, A.K., Binder, T.P., 2002. *Method of recovering 1,3-propanediol from fermentation broth*. U.S. Patent No. 6,479,716
- Posada J.A., Rincon L.E., Cardona C.A., 2012. Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem. *Bioresource Technology*, **111**, 282-293. DOI: 10.1016/j.biortech.2012. 01.151
- Piątkowski W., Antos D., Kaczmarski K., 2003. Modeling of preparative chromatography processes with slow intraparticle mass transport kinetics. *J. Chromatogr., A* **988**, 219-231. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)02060-5
- Piątkowski W., Petrushka I., Antos D., 2005. Adsorbed solution model for prediction of normal-phase chromatography process with varying composition of the mobile phase. *J. Chromatogr., A* **1092**, 65-75. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.08.031
- Roturier, J.M., Fouache, C., Berghmans, E., 2002. *Process for the purification of 1,3-propanediol from a fermentation medium*. U.S. Patent No. 6,428,992
- Xiu Z.L., Zeng A.P., 2008. Present state and perspective of downstream processing of biologically produced 1,3-propanediol and 2,3-butanediol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **78**, 917-926. DOI: 10.1007/s00253-008-1387-4

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