

Michał Binczarski¹, Joanna Berłowska², Jan Piotrowski³

michal.binczarski@p.lodz.pl

¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

² Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka

³ Krajowa Spółka Cukrowa S.A.

Wytwarzanie glikolu propylenowego z odpadów przemysłu cukrowniczego

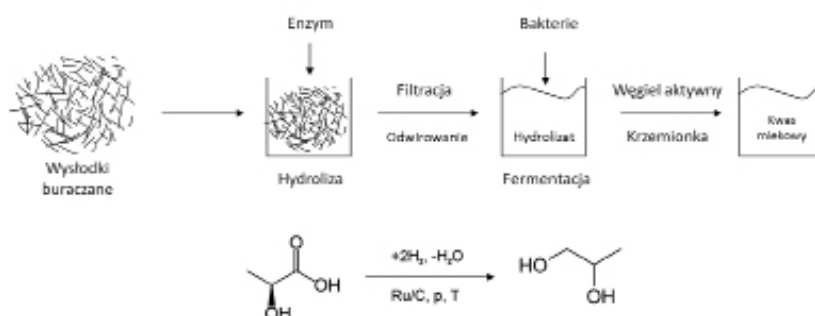
Glikol propylenowy (propano-1,2-diol) jest jednym z najszerzej wykorzystywanych związków chemicznych na świecie [1], a to za sprawą unikatowych właściwości, takich jak: wysoka lepkość, bezwonność, niska temperatura zamarzania oraz nietoksyczność. Diol ten znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, między innymi przy produkcji żywności, leków, kosmetyków i polimerów [2]. Światowe zapotrzebowanie na ten związek wynosiło w 2013 r. 2,8 mln ton [3], przy czym na rynkach światowych obserwuje się stale rosnącą, o ok. 8% w skali roku, tendencję zwykłą popytu na ten produkt chemiczny. Metody tradycyjne produkcji glikolu oparte są na przetwarzaniu ropy naftowej, gdyż w technologiach tych tlenek propylenu, otrzymywany ze składnika ropy – propylenu, poddawany jest wysokotemperaturowej i wysokociśnieniowej hydrolizie. Taki sposób produkcji glikolu propylenowego ma negatywny wpływ na środowisko naturalne, a także budzi kontrowersje wśród kręgów konsumenckich, które sprzeciwiają się używaniu w produktach spożywczych i kosmetycznych składników ropopochodnych.

Na Politechnice Łódzkiej, w kooperacji z Krajową Spółką Cukrową SA, opracowywana jest nowa, alternatywna metoda pozyskiwania glikolu propylenowego z odpadowej biomasy, pochodzącej z produkcji cukru białego z buraka cukrowego. W metodzie tej, wysłodki buraczane poddawane są hydrolizie enzymatycznej, a uzyskany hydrolizat stanowi podłoże do hodowli bakterii

mlekowych, będących producentami kwasu mlekowego (Rys.1.). Dalsza katalityczna redukcja kwasu umożliwia wytwarzanie glikolu propylenowego z biosuwrowca.

Kluczowymi czynnikami, przemawiającymi za kontynuacją prac nad rozwijaniem biologiczno-katalitycznej metody pozyskiwania glikolu propylenowego są aspekty ekonomiczne i ekologiczne. Biodopady z przemysłu spożywczego, w naszym przypadku wysłodki buraczane, stanowią tani surowiec do produkcji kwasu mlekowego, co wpływa korzystnie na cenę produktu finalnego. Wysłodki buraczane, stanowiące odpad po procesie produkcji cukru białego z buraków cukrowych, zagospodarowywane są obecnie głównie jako pasza dla zwierząt, ale biorąc pod uwagę niską zawartość ligniny (około 2% s.m.) i wysoką zawartość węglowodanów (około 75% s.m.) w tym odpadzie, mogą okazać się cennym surowcem w procesach biotechnologicznych [5].

W etapie przygotowawczym, wysłodki buraczane poddawane są hydrolizie enzymatycznej z wykorzystaniem komercyjnych preparatów enzymatycznych. Proces ten wykonywany jest w bioreaktorze, wyposażonym w wydajne mieszadło oraz płaszcz grzewczy, zapewniające odpowiednią temperaturę procesu i dobre wymieszanie składników. Otrzymany w ten sposób hydrolizat jest następnie filtrowany, wzbogacany w związki azotu oraz witaminy i stanowi gotowe podłoże dla hodowli bakterii mlekowych.



Rys.1. Schemat produkcji glikolu propylenowego z wysłodków buraczanych [4]

W kolejnym etapie procesu, hydrolizat zaszczipiany jest bakteriami mlekowymi. Wyselekcjonowane szczepy bakterii, charakteryzujące się największą produktywnością kwasu mlekowego to: *Lactococcus lactis* 2379; *Lactobacillus acidophilus* 2510; *Lactobacillus delbrueckii* 490 i *Lactobacillus plantarum* II. Otrzymane preparaty biologiczne, zawierające około 0,1 M kwasu mlekowego, wymagają wstępnej oczyszczenia, zanim poddane zostaną katalitycznej transformacji w glikol propylenowy.

Uwodornienie kwasu mlekowego prowadzone jest w reaktorze ciśnieniowym w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 3,5 MPa wodoru, w obecności komercyjnego katalizatora rutenowego (5%Ru/C, nr produktu 206180, Sigma-Aldrich). Na Rys.2. zestawiono wyniki katalitycznej konwersji kwasu mlekowego, otrzymanego metodą biologiczną. Efektywne przekształcenie kwasu mlekowego w glikol propylenowy możliwe było jedynie w przypadku preparatów pofermentacyjnych, uprzednio oczyszczonych na węglu aktywnym i osuszonych wstępnie na krzemionce.

PODSUMOWANIE:

W obecnych czasach kładzie się coraz większy nacisk na wcielanie w życie założeń doktryny zrównoważonego rozwoju, dlatego dąży się do opracowywania takich metod i technologii, które będą zachowywać równowagę przyrodniczą, jak i zaspokajać potrzeby społeczeństwa. Działania te, muszą zachodzić, jednak-

że, przy zachowaniu akceptowalnych nakładów finansowych – zarówno inwestycyjnych, jak i operacyjnych. Dobrym sposobem wstępnej obróbki materiałów odpadowych jest wykorzystanie procesów biologicznych, w których wykorzystuje się wyspecjalizowane szczepy mikroorganizmów zdolne do przetwarzania odpadów w stopniu umożliwiającym ich dalszą obróbkę. Katalityczna transformacja odpadów w cenne produkty chemiczne może być etapem wieńczącym takie postępowanie. Przykładem tak realizowanego procesu, wykorzystującym bioodpady jako surowiec, jest omawiane w niniejszym opracowaniu pozyskiwanie glikolu propylenowego.

Literatura

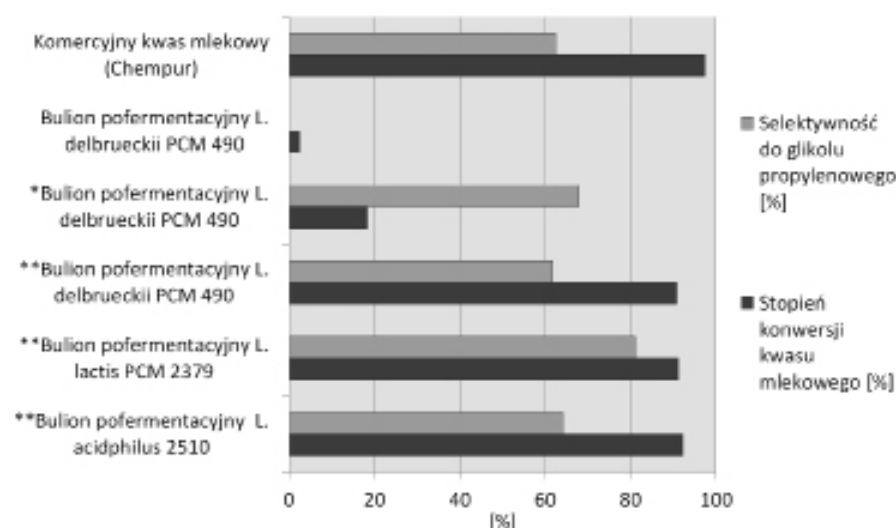
[1] Vennestrøm P.N.R., Osmundsen C.M., Christensen C.H., Tarning I.E., 2011, Beyond Petrochemicals: The Renewable Chemicals Industry, *Angewandte Chemie*, 50 (45), 10502-10509.

[2] Martin A.E., Murphy I.F. H., 2014, Propylene glycols, Dow Chemicals, report#117, 01785-0306.

[3] Merchant Research & Consulting Ltd., 2014 World Propylene Glycol Market, <http://mcgroup.co.uk/news/20140418/propylene-glycol-market-reach-supplydemand-balance-2015.html>

[4] Berłowska J., Binczarski M., Dudkiewicz M., Kalinowska H., Witonska I. A., Stanishevsky A. V., 2015, A low-cost method for obtaining high-value biobased propylene glycol from sugar beet pulp, *RSC Adv.*, 5, 2299-2304.

[5] Kühnel S., Scholsi H. A., Gruppen H., 2011, Aiming for the complete utilization of sugar-beet pulp: Examination of the effects of mild acid and hydrothermal pretreatment followed by enzymatic digestion, *Biotechnology for Biofuels*, 4, 14.



Reakcje prowadzono przy użyciu katalizatora 5%Ru/C w warunkach: $t=4$ h; $T=130^{\circ}\text{C}$; $m_{\text{kat}}=0.5$ g; $V_{\text{KM}}=25$ mL; $\text{pH}_2=3.5$ MPa.

* próbka oczyszczona na węglu aktywnym (ERCARBON GE)

** próbka oczyszczona na węglu aktywnym (ERCARBON GE) i krzemionce (POCH Gliwice)

Rys. 2. Wpływ sposobu oczyszczania próbek biologicznych na stopień konwersji i selektywność do glikolu propylenowego w procesie redukcji kwasu mlekowego

