



## Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska

Prof. dr hab. inż. Dorota Antos

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

tel. (+48 17) 865 18 53, email: dorota.antos@prz.edu.pl



### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Rukowicz

pt. **„Wydzielanie polioli z brzeczek fermentacyjnych metodami sorpcyjnymi”**

Praca doktorska Pani mgr inż. Beaty Rukowicz dotyczy zastosowania metod sorpcyjnych do wydzielania polioli z brzeczek fermentacyjnych otrzymywanych w wyniku biokonwersji odpadowej frakcji glicerynowej powstającej w procesie produkcji biodiesla. Biodiesel, czyli mieszanina estrów metylowych kwasów tłuszczowych, jest jednym z najpopularniejszych odnawialnych źródeł energii. Wytwarzany jest w katalizowanej reakcji transestryfikacji, gdzie produktem ubocznym jest frakcja glicerynowa, której ilość może stanowić nawet 10% całej produkcji biodiesla. Frakcja glicerynowa może być zutylizowana poprzez biokonwersję, której produktami są głównie poliole, kwasy organiczne i alkohole. W ramach niniejszej pracy badania nad wydzielaniem wybranych polioli powstających w trakcie biokonwersji, tj., propano-1,3-diolu i erytrytolu. Pierwszy z nich stosowany jest w przemyśle polimerowym jako monomer, drugi z nich ma zastosowanie w przemyśle spożywczym. Wyniki pracy wskazują jednak na możliwość zastosowania proponowanych metod separacyjnych do wydzielania innych polioli. Podjęta tematyka badań jest ważna i aktualna w świetle celów strategicznych polityki energetycznej i proekologicznej Polski i całej Unii Europejskiej.

Przedłożona do recenzji rozprawa składa się z 150 stron maszynopisu. Podzielona jest na dwanaście rozdziałów uzupełnionych dodatkowo wykazem stosowanych w pracy oznaczeń. Rozdziały 1-3 stanowiące początkową część rozprawy, zatytułowane: „Wstęp” (2 strony), „Metody produkcji polioli” (3 strony), „Metody oczyszczania roztworów pofermentacyjnych polioli” (27 stron) oraz „Metody sorpcyjne” (15 stron), stanowią zebraną wiedzę na temat przedmiotu badań, jaką nabyła Doktorantka przygotowując i realizując swoją pracę. Zawarta jest w nich: dyskusja dotycząca ważności i aktualności podjętej tematyki badań, zakres zrealizowanych badań, przemysłowe zastosowanie związków będących przedmiotem badań oraz przegląd stosowanych metod ich produkcji, metod ich oczyszczania; w tym głównie

metod ekstrakcji i ekstrakcji reaktywnej, metod membranowych takich jak mikro i nanofiltracja, elektrodializa i destylacja membranowa, metod membranowych zintegrowanych z wymianą jonową oraz metod sorpcyjnych. Na podstawie przeprowadzonego przez Doktorantkę przeglądu literaturowego można stwierdzić, że:

1. Wydzielanie polioli za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej jest nieefektywne ze względu na niską selektywność procesu. Zwiększenie selektywności poprzez dodatek soli nieorganicznych powoduje powstanie zasolonych frakcji odpadowych.
2. Ekstrakcja reaktywna prowadzi do powstania produktów ubocznych, co w następstwie wymaga dodatkowych operacji oczyszczania.
3. Metody membranowe mogą być używane tylko w pierwszym etapie wstępnego oczyszczania mieszaniny pofermentacyjnej. Muszą być one połączone z innymi następczymi operacjami rozdzielania.
4. Poliole można wydzielić z mieszanin pofermentacyjnych metodami sorpcyjnymi. Jednak oczyszczanie polioli poprzez adsorpcję jest mało efektywne. Lepsze wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu procesu chromatografii. Jednak opisane w literaturze operacje chromatograficznego wydzielenia polioli z mieszanin pofermentacyjnych wymagają zastosowania rozpuszczalników organicznych. Ich zastąpienie poprzez roztwory wodne wydaje się być bardzo korzystne ze względów ekonomicznych i środowiskowych.

Niedoskonałość opisanych w literaturze procesów sorpcyjnych jako metod wydzielenia polioli oraz brak ich matematycznego opisu stały się inspiracją przeprowadzonych przez Doktorantkę badań w kierunku poprawy ekonomiki tych procesów oraz zastosowania modeli dynamicznych do symulacji ich przebiegu.

Po krótkim wprowadzeniu dotyczącym podstaw teoretycznych metod sorpcyjnych, tj., adsorpcji i chromatografii, modeli dynamiki tych procesów oraz równowagi sorpcyjnej (rozdział 4), Doktorantka sformułowała cel pracy, jakim była ocena efektywności zastosowania procesów sorpcji do wydzielenia polioli z brzeczek pofermentacyjnych (rozdział 5). Przedmiotem badań był propano-1,3-diol oraz erytrytol, które mają praktyczne zastosowanie we wspomnianych powyżej technologiach. Wydzielanie tych związków zostało przeprowadzone przez Doktorantkę przy wykorzystaniu różnych typów oddziaływań składników rozdzielanych mieszanin z adsorbentem.

W kolejnej, głównej części pracy (rozdział 6) Autorka zawarła opis materiałów, odczynników i wyposażenia laboratoryjnego zastosowanego do badań, procedur badawczych, w tym metod analitycznych użytych do oceny efektywności procesu rozdzielania (chromatografia gazowa i cieczowa HPLC), metodyki prowadzonych badań oraz uzyskanych wyników i ich dyskusję.

Opis i dyskusja wyników dotyczy użytych przez Doktorantkę metod rozdzielania. W pierwszej kolejności Autorka przedstawiła przebieg badań i ich wyniki w odniesieniu do wydzielenia polioli metodą adsorpcji, którą Doktorantka nazywa „bezpośrednią sorpcją”. Rozdzielanie tą metodą było prowadzone w roztworach wodnych na złożu mocnego kationitu. Warunki tego procesu zostały dobrane i optymizowane eksperymentalnie przez Autorkę pracy. Selektowność rozdzielania była jednak niska, dlatego też ta metoda została odrzucona jako nieefektywna. Następnie Autorka badała proces chromatografii, gdzie zastosowała ten sam typ złoża jonowymiennego. Dokonała doboru warunków prowadzenia procesu tj.: natężenia przepływu fazy ruchomej i jej pH, objętości wprowadzanej do kolumny mieszaniny itp., przy zastosowaniu kolumn chromatograficznych pracujących w skali laboratoryjnej o stosunkowo małych objętościach. Zanalizowała selektowność rozdzielania dla różnych form jonowych złoża. Ten etap badań zakończył się sukcesem - Doktorantka znalazła odpowiednie warunki procesu pozwalające na wstępne wydzielenie badanych polioli z mieszanin wieloskładnikowych. Badania zostały powtórzone w skali wielkolaboratoryjnej przy uzyskaniu podobnej efektywności rozdzielania mieszaniny.

W następnym etapie pracy Doktorantka wyznaczyła parametry modelu dynamiki procesu chromatograficznego, tj. modelu równowagowo-dyspersyjnego, tzn. porowatość, gęstość usypową, wysokość równoważną półce teoretycznej, przy zastosowaniu typowo używanych do tego celu procedur doświadczalnych. Wyznaczyła izotermę adsorpcji polioli tzw. metodą adsorpcji-desorpcji dla roztworów jedno i wieloskładnikowych. Izotermy miały przebieg liniowy i konkurencja pomiędzy składnikami mieszaniny o miejsca aktywne na powierzchni adsorbentu mogła być zaniechana. Doktorantka wyznaczyła nachylenie izotermy dla głównych składników mieszanin. Wyznaczone parametry zaimplementowała we wspomnianym powyżej modelu matematycznym, którego użyła do symulacji procesu rozdzielania. Uzyskała dobrą zgodność symulacji z profilami stężenia zmierzonymi doświadczalnie, co potwierdziło prawidłowość zastosowanych procedur badawczych.

Obecność soli w roztworach pofermentacyjnych, których jony konkurują ze składnikami rozdzielanymi o miejsca aktywne na powierzchni adsorbentu, może ograniczać efektywność procesu wymiany jonowej. Dlatego też w następnej części pracy Doktorantka zbadała możliwość oddzielenia soli od składników kluczowych mieszaniny za pomocą chromatografii wykluczania jonowego, którą przeprowadziła w skali mało- i wielkolaboratoryjnej. W celu poprawy wydajności procesu Autorka zastosowała recykl frakcji pośredniej zawierającej sól i polioli. Również w tym przypadku wyznaczyła parametry modelu dynamicznego. Pomiarzy równowagi adsorpcyjnej wykazały, że przebieg izotermy ma charakter liniowy. W celu

doczyszczenia produktów po procesie chromatografii Autorka zastosowała proces wymiany jonowej, który przebiegał w module ze złożem mieszanym (kationit-anionit). Moduł zawierał również wkład z węglem aktywnym użyty w celu końcowego doczyszczenia produktu.

Ostatecznie Doktorantka zaproponowała ciąg technologiczny operacji wydzielania polioli. Ciąg ten w przypadku propano-1,3-diolu składał się z etapu chromatografii wykluczania jonowego z recyklem, wymiany jonowej, adsorpcji na węglu aktywnym, zateżaniu produktu oraz destylacji próżniowej. W przypadku erytrytolu, etap destylacji został przez Doktorantkę zastąpiony krystalizacją z roztworu.

W rozdziale 7 Autorka przedstawiła ideę procesu rozdzielania w układzie wielokolumnowym składającym się z kolumn do chromatografii wykluczania jonowego połączonych szeregowo. Frakcja eluatu zawierająca nierozdzielone polioli i sól była kierowana na wlot następnej kolumny, gdzie mieszano ją ze świeżą surówką. Doktorantka dobrała warunki prowadzenia tego procesu, który nazwała „chromatografia ciągłą”.

Generalnie, cel pracy, którym było dobranie metod sorpcyjnych do efektywnego wydzielania związków modelowych został osiągnięty. Doktorantka wykonała olbrzymią liczbę cykli doświadczalnych badając efektywność rozdzielania z udziałem różnych złożeń, w różnych warunkach. Cały ciąg operacji wydzielania polioli udało się Doktorantce poprowadzić w środowisku wodnym bez udziału rozpuszczalników organicznych.

Osiągnięte w pracy wyniki zostały opublikowane w dwóch artykułach, w czasopiśmie: Polish Journal of Chemical Technology i Inżynieria i Aparatura Chemiczna, w materiałach konferencyjnych (trzy publikacje) oraz przedstawiono na konferencjach w postaci referatów (9 wystąpień) i posterów (5 prezentacji). Wynik pracy opatentowano (jeden patent) i zgłoszono do patentowania (jedno zgłoszenie).

Praca jest niewątpliwie wartościowa, należy jednak wymienić jej usterki i niedociągnięcia.

1. Do bardziej istotnych należą błędy w opisie teoretycznym modeli chromatograficznych, tj.:

a) Modelu uproszonego prezentowanego równaniami 17 i 18, które powinny przedstawiać tzw. model POR, gdzie stosuje się średnie stężenie w porach ziarna adsorbentu zarówno w równaniu 17 jak i 18. Odpowiednie uproszczenie powinno pojawić się po prawej stronie równania 18 zamiast członu dyfuzyjnego.

b) Modelu równowagowo-dyspersyjnego, który jest przedstawiany w literaturze w dwóch formach – w jednej z nich wprowadza się człon dyspersji wzdłużnej zaniedbując wszystkie opory transportu masy, a w drugiej – wprowadza się zastępczy współczynnik dyspersji wzdłużnej, który uwzględnia pośrednio zarówno dyspersję wzdłużną jak opory transportu

masy. W pracy Doktorantka używa podejścia odpowiadającego drugiej formie tego modelu, dlatego równanie 20 nie jest prawidłowe.

2. Autorka stosuje w pracy pojęcie szybkości przestrzennej definiowanej jako stosunek natężenia przepływu fazy ruchomej do objętości złoża w kolumnie. Natomiast w chromatografii stosuje się inne wielkości pozwalające sformułować kryteria przenoszenia skali – tj. prędkość liniową, która powinna być taka sama dla kolumny pracującej w skali laboratoryjnej i przemysłowej oraz stosunek długości kolumny do kwadratu średnicy ziarna, który powinien być zachowany.

3. Proces określany w pracy jako chromatografia ciągła (rozdział 7) w istocie nią nie jest. Chromatografia ciągła jest charakteryzowana przez stały dopływ do układu strumienia zasilającego oraz stały odpływ eluatu o ustalonym w czasie składzie. Zaproponowany przez Autorkę pracy układ pozwalał na (prawie) ciągły odbiór eluatu, różniącego się jednak składem dla każdej kolumny w układzie szeregowym. Stosowane w przemyśle rozwiązania zmierzają do realizacji chromatografii ciągłej, zdefiniowanej jak powyżej, lub półciągłej, gdzie ilość przerabianego surowca jest stała w czasie, a produkt odbierany jest cyklicznie. Jest to związane z ciągłością reakcji chemicznej lub biochemicznej poprzedzającej chromatografię, co wymusza ciągłość podawania mieszanki poreakcyjnej do oczyszczania, bez przestoju i konieczności magazynowania.

4. Nazewnictwo stosowane w pracy w kilku przypadkach jest nieprawidłowe. Nazwa „sorpccja bezpośrednia” dla stosowanego w pracy procesu w odróżnieniu od „chromatografii procesowej” jest myląca - w obydwu procesach stosowano te same złoża, różniły się one głównie objętością surowca wprowadzanego do kolumny; rozdzielanie bazowało na tym samym mechanizmie oddziaływań składników mieszaniny ze złożem. Trudno mówić o jednym z procesów, że jest bezpośredni, a drugi nie.

5. Zaproponowany schemat technologiczny kończy się doczyszczaniem produktu na złożu mieszanym kationit-anionit i na filtrze z węglem aktywnym. Nie opisywano tutaj dynamiki procesu, nie oceniano wydajności. Brakuje komentarza na ten temat.

Drobne uchybienia.

Generalnie rozprawa napisana jest poprawnym językiem i dobrze się ją czyta. Poniżej wymienię jej mniej istotne mankamenty.

1. Część dotycząca przeglądu literaturowego zawiera moim zdaniem zbyt szczegółowe i nieco chaotyczne opisy prowadzonych przez innych badaczy badań.

2. Zbyt często Doktorantka używa słowa „na drodze”, nieraz kilkakrotnie na jednej stronie, co razi podczas czytania.
3. Rozdział 4 jest zatytułowany „Metody sorpcyjne” (analogicznie jak podrozdziały w poprzedniej sekcji). Tytuł powinien raczej brzmieć „Podstawy teoretyczne sorpcyjnych metod rozdzielania mieszanin” lub podobnie.
4. Rysunek 8 – układ idealny to taki układ, w którym nie ma oporów transportu masy i dyspersji; rysunek przedstawia różne formy przeładowania masowego. Rys. 8a – ilustruje pik w zakresie liniowym izotermi, nie dotyczy to układu idealnego.
5. Równania 41 i 42 definiują stężenie w fazie zaadsorbowanej. Przy czym w metodzie statycznej to stężenie odniesione jest do masy adsorbentu, a w metodzie dynamicznej do objętości adsorbentu (ze względu na sposób pomiaru – w pierwszej adsorbent się waży, w drugiej nie ma takiej możliwości i wyznacza się objętość adsorbentu poprzez wartość porowatości całkowitej, którą można łatwo wyznaczyć doświadczalnie).
6. Cel pracy (rozdział 5) zawiera powtórzenie pewnej części dotyczącej wstępu.

Ponadto:

Strona 64 – krzywa kalibracji nie dotyczy kolumny, ale detektora.

Strona 68 – selektywność rozdzielania nie została zdefiniowana.

Strona 69 – czas przebywania nie zależy od wielkości ziarna, jeśli warunki przenoszenia skali są spełnione.

Strona 96 – efekt temperatury w zakresie izotermi liniowej nie zależy od stężenia chromatografowych składników. Czy Autorce chodziło o lepkość roztworów w strumieniu zasilającym?

Strona 111 – nie podano wydajności krystalizacji i stężenia równowagowego w roztworze.

Strona 114 – spadek wydajności w zakresie liniowym izotermi zależy od sposobu frakcjonowania strumienia eluatu, tzn., jakie stężenie uznano za początek i koniec frakcjonowania, aby w całej frakcji uzyskać średnią odpowiednią czystość. Nie jest to wyjaśnione w pracy.

Powyższe uwagi powinny być uwzględnione w ewentualnej dalszej pracy Doktorantki oraz w przyszłych publikacjach.

Uwagi te nie zmieniają jednak ogólnej oceny pracy. Błędy teoretyczne i nomenklaturowe nie wpłynęły na przebieg eksperymentów, dobór metod badawczych i osiągnięte wyniki.

Podsumowując uznaję, że przedstawiona do recenzji praca spełnia kryteria, jakich oczekuje się od tego typu opracowań. Autorka wykonała dużą pracę, zmierzającą do poszerzenia

wiedzy na temat możliwości wydzielania polioli z brzeczek fermentacyjnych metodami sorpcyjnymi.

Z tego też względu zwracam się do Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Rukowicz i dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rzeszów, 19 września 2016 r.

Andrzej Dąbka