

Barbara Żmudzińska-Żurek, Joanna Grzywacz-Wątroba
Politechnika Krakowska, Kraków

Badanie reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem na katalizatorach heterogenicznych

Wstęp

Otrzymywanie estrów metylowych (etylowych) olejów roślinnych jest oparte na znanych i dobrze opanowanych procesach technologicznych. Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania estrów alkilowych kwasów tłuszczowych jest transestryfikacja olejów i tłuszczów. Proces ten polega na reakcji cząsteczek triglicerydów – składników olejów roślinnych z małowcząsteczkowymi alkoholami, w obecności katalizatorów.

Katalizatory stosowane w produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych można podzielić, uwzględniając rodzaj tworzonego układu katalitycznego, na: homogeniczne, heterogeniczne, enzymatyczne lub sklasyfikować według ich charakteru na alkaliczne i kwa-

sowe. W zależności od użytego katalizatora stosuje się odpowiednie parametry oraz rozwiązania procesu transestryfikacji. Rodzaj zastosowanego katalizatora oraz jego ilość ma również zasadniczy wpływ na przebieg procesu transestryfikacji olejów roślinnych, jego wydajność oraz jakość uzyskanego produktu [7].

Katalizatory heterogeniczne procesu transestryfikacji stanowią obecnie przedmiot dużego zainteresowania z uwagi na wiele zalet, które przynosi ich stosowanie, pomimo że stopień przereagowania triglicerydów olejów roślinnych do estrów alkilowych jest niższy w porównaniu do konwersji uzyskiwanej w obecności katalizatorów homogenicznych.

Charakterystyka katalizatorów procesu transestryfikacji olejów roślinnych

Podstawę katalizy homogenicznej (jednofazowej) stanowi występowanie katalizatora oraz substratów w tej samej fazie. Wśród katalizatorów homogenicznych o charakterze alkalicznym, mających największe znaczenie w produkcji biodiesla, należy wymienić alkoholany metalu (np. metanolan sodu), wodorotlenki lub węglany sodu bądź potasu. Związki te cechują się wysoką aktywnością, a otrzymane estry mają wysoką jakość [3, 11, 15]. Aktywność homogenicznych katalizatorów zasadowych maleje wraz ze zmniejszaniem się ich zasadowości, zatem aktywność wodorotlenków jako katalizatorów reakcji transestryfikacji olejów roślinnych można uszeregować następująco [11]:



Podobna zasadowość NaOH i KOH sprawia, że jako katalizatory mogą być one stosowane zamiennie. Rozpa-

trując budowę katalizatora, należy zauważyć, że aktywną formą jest jon alkoholany, powstający w reakcji KOH z metanolem lub wprowadzony bezpośrednio jako metanolan potasu [3, 11]. Alkoholany metali, mimo swojej aktywności, są kłopotliwe w stosowaniu i przechowywaniu z uwagi na ich dezaktywację w obecności nawet śladowej wilgoci.

Spośród katalizatorów kwasowych największą rolę odgrywa stężony kwas siarkowy(VI), kwas fosforowy i p-toluenosulfonowy [11]. Kwaśna kataliza może być stosowana do przetwórstwa niskogatunkowych surowców, zawierających dużą ilość wolnych kwasów tłuszczowych, które mogą powodować dezaktywację alkalicznego katalizatora.

Transestryfikacja z zastosowaniem stałych katalizatorów homogenicznych przebiega z dużą szybkością, ale

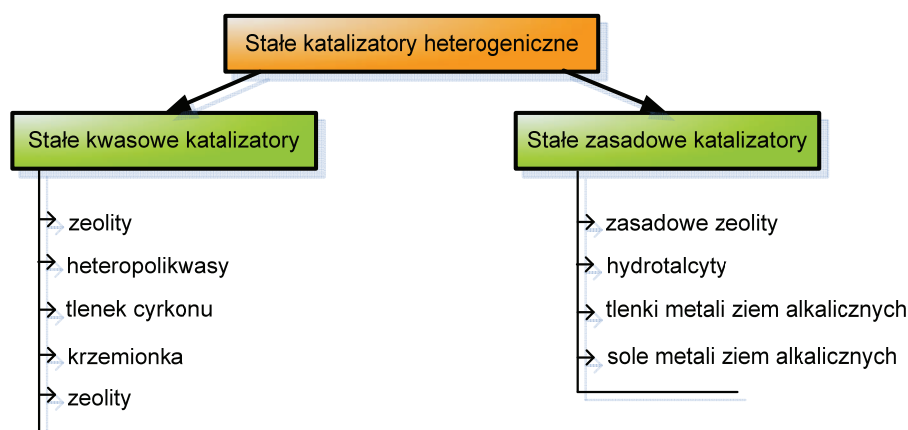
Tablica 1. Zalety i wady katalizatorów homogenicznych alkalicznych i kwasowych

Kategoria	Zalety	Wady
Alkaliczne	<ul style="list-style-type: none"> – wysoka aktywność katalityczna – niski koszt – korzystna kinetyka – łagodne warunki procesu 	<ul style="list-style-type: none"> – następowanie zmydlania – tworzenie emulsji – ścieki po oczyszczaniu
Kwasowe	<ul style="list-style-type: none"> – równoczesne katalizowanie reakcji estryfikacji i transestryfikacji – niewytwarzanie mydeł 	<ul style="list-style-type: none"> – korozja aparatury – wyższa temperatura i dłuższy czas reakcji – słaba aktywność katalityczna – większa ilość odpadów do neutralizacji – trudniejszy recykling

pomimo tak korzystnych warunków reakcji, z mieszaniny preakcyjnej należy usunąć katalizator, ponieważ tworzą się niepożądane produkty uboczne – mydła, a faza glicerynowa jest zanieczyszczona [15].

W tablicy 1 przedstawiono główne zalety i wady stosowania katalizatorów homogenicznych do produkcji biodiesla [3].

W katalizie heterogenicznej (wielofazowej) katalizator jest oddzielony od substratów powierzchnią międzyfazową [12]. Dla stałych katalizatorów heterogenicznych można wprowadzić szczegółowy podział, co przedstawiono na rysunku 1 [4, 5].



Rys. 1. Podział stałych katalizatorów heterogenicznych

Ideą katalizatorów stałych jest to, aby powierzchnia katalizatora była hydrofobowa i żeby promowała ona w sposób uprzywilejowany adsorpcję olejowych hydrofobowych substancji, jednocześnie unikając dezaktywacji katalizatora w wyniku silnej adsorpcji produktów polarnych, takich jak: woda czy glicerol [1].

Głównymi zaletami stosowania stałych katalizatorów jest możliwość ich ponownego użycia oraz znacznie mniejsze zużycie, natomiast ograniczenia dyfuzji w układzie stanowią istotną wadę tego rodzaju rozwiązania [14].

Największą grupę wśród katalizatorów heterogenicznych stanowią tlenki i wodorotlenki metali ziem alkalicznych. Prowadzi się badania nad wykorzystaniem w charakterze katalizatorów następujących związków: CaO, MgO, CaTiO₃, Ca₂Fe₂O₅, CaZrO₃, CaO-CeO₂, CaMnO₃, Ca₂Fe₂O₅, KOH/MgO, KOH/Al₂O₃, KOH/NaY, KOH/MgO, Al₂O₃/KI, zeolit ETS-10, K₂CO₃/CaO, K₂CO₃/MgO, K₂CO₃ osadzony na Al₂O₃/SiO₂, MgO z domieszką Li [3, 4, 8, 9, 13, 14, 16]. Interesującym katalizatorem – ze względu na możliwość jej heterogenizowania – jest guanidyna, niejonowy związek o charakterze zasadowym, po naniesieniu na nośniki, np. celulozę, polistyren lub poliuretan. Z mniej znanych należy wymieść sole niektórych metali takich aminokwasów jak tauryna oraz betaina [6].

Kwasowymi katalizatorami heterogenicznymi są np.: H₂SO₄/Al₂O₃, ZnO/I₂, ZrO₂/SO₄²⁻, TiO₂/SO₄²⁻, fosforan wanadylu (V), kwas niobowy (V) Nb₂O₅·nH₂O, siarczan cyrkonu, Amberlyst-15, Nafion-NR50 [2, 3, 16].

Stale katalizatory kwasowe mają potencjalnie zastąpić mocne ciekłe kwasy, tym samym eliminując problemy z korozją i ograniczając zagrożenia środowiskowe.

Możliwość otrzymania niskich szybkości reakcji i pojawienia się niekorzystnych reakcji ubocznych skutecznie ogranicza jednak eksploatację stałych kwasowych katalizatorów do transestryfikacji olejów roślinnych. Nie ma jasno sformułowanej korelacji pomiędzy mocą kwasu a aktywnością katalizatora.

Jako katalizatory heterogeniczne zastosowanie znalazły jonity, ponieważ mają one całkowicie zdysocjowane grupy funkcyjne. Należy tu wymienić jonity polistyrenowe z grupami sulfonowymi oraz czwartorzędowymi

Tablica 2. Zalety i wady katalizatorów heterogenicznych alkalicznych i kwasowych

Kategoria	Zalety	Wady
Alkaliczne	<ul style="list-style-type: none"> – niekorozyjność – łatwość oddzielenia – wysoka selektywność – długi okres użytkowania między wymianami – łagodność dla środowiska – łatwiejsza utylizacja niż w przypadku katalizatorów homogenicznych 	<ul style="list-style-type: none"> – następowanie zmydlenia – tworzenie emulsji – powstawanie większej ilości ścieków z oczyszczania niż w przypadku kat. homogenicznych – wysoki molowy stosunek alkohol : olej – wysoka temperatura i ciśnienie reakcji – ograniczona dyfuzja – wysoki koszt
Kwasowe	<ul style="list-style-type: none"> – równoczesne katalizowanie reakcji estryfikacji i transestryfikacji – łagodność dla środowiska 	<ul style="list-style-type: none"> – wysoki koszt – ograniczona dyfuzja – mała mikroporowatość – małe stężenie centrów kwasowych

aminowymi. Dzięki obecności jonów H^+ i OH^- w jonitach, można je stosować wszędzie tam, gdzie wymagany jest katalizator kwasowy lub zasadowy [17]. W tablicy 2 przedstawiono główne zalety i wady katalizatorów heterogenicznych [11].

Oddzielną grupę katalizatorów procesu transestryfikacji stanowią enzymy typu lipaz. Do najbardziej zna-

nych należą *Candida antarctica* oraz *Rhizomucor mieher*. Główne wady tych katalizatorów to: uleganie denaturacji, spowodowane ich białkową budową, wysoka cena oraz wydłużony czas reakcji w porównaniu z innymi katalizatorami. Do zalet należy brak skłonności do tworzenia mydeł, łatwość oczyszczania oraz niezanieczyszczanie środowiska [1, 3].

Część doświadczalna

Celem pracy było przeprowadzenie badań nad zastosowaniem alkalicznych katalizatorów heterogenicznych do reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem.

W badaniach zastosowano rafinowany olej rzepakowy z Wielkopolskich Zakładów Tłuszczowych w Szamotułach, o średniej masie cząsteczkowej 980.

Do transestryfikacji oleju rzepakowego bezwodnym alkoholem metylowym użyto katalizatory:

- heterogeniczne: KOH/Al_2O_3 , K_2CO_3/Al_2O_3 , KOH/MgO , K_2CO_3/MgO , K_2CO_3/SiO_2 ,
- homogeniczne: KOH , K_2CO_3 ,

Katalizatory heterogeniczne otrzymywano metodą tzw. mokrej impregnacji. Zawartość fazy aktywnej w katalizatorze heterogenicznym wynosiła 20 i 40% mas.

W tym celu rozpuszczano fazę aktywną katalizatora w niewielkiej ilości wody destylowanej, wprowadzano odpowiednią ilość nośnika i odparowywano wodę. Następnie katalizator rozdrabniano i suszono w temp. $110^\circ C$ w czasie 12 h. Przed użyciem katalizator kalcynowano w ciągu 6 h w temp. $650^\circ C$. Nośniki katalizatorów heterogenicznych (MgO , Al_2O_3 , SiO_2) wcześniej prażono w ciągu 3,5 h w temp. $400^\circ C$.

Metodyka badań

Badanie reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem prowadzono w termostatowanym szklanym reaktorze o pojemności 100 cm^3 , zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne, termometr oraz chłodniczkę z zabezpieczeniem przed wilgocią. Reaktor napełniano olejem rzepakowym i ogrzewano do temperatury $60^\circ C$. Po upływie 30 minut od chwili osiągnięcia temperatury do reaktora wprowadzano bezwodny metanol wraz z katalizatorem. Czas rozpoczęcia reakcji mierzono od momentu utworzenia się monowarstwy. Stopień przereagowania oleju rzepakowego do estrów metylowych kwasów tłuszczowych

określono na podstawie zawartości gliceryny w mieszaninie reakcyjnej po określonym czasie.

Oznaczanie zawartości gliceryny

Zastosowana metoda oznaczenia gliceryny polegała na utlenianiu sąsiadujących grup hydroksylowych kwasem nadjodanowym. W wyniku reakcji powstaje jedna cząsteczka kwasu mrówkowego oraz dwie cząsteczki aldehydu mrówkowego. Otrzymany kwas mrówkowy miareczkowano w temperaturze pokojowej 0,1 N wodorotlenkiem sodowym.

Oszacowano niepewność związaną z oznaczeniem gliceryny, która wyniosła 0,2% mas.

Badanie reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem na katalizatorach heterogenicznych

Reakcję transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem na katalizatorach heterogenicznych prowadzono w temperaturze 60°C w ciągu 12 godzin. Stosunek molowy metanolu do oleju rzepakowego był stały i wyniósł 10:1. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń określono wpływ następujących parametrów na przebieg reakcji transestryfikacji:

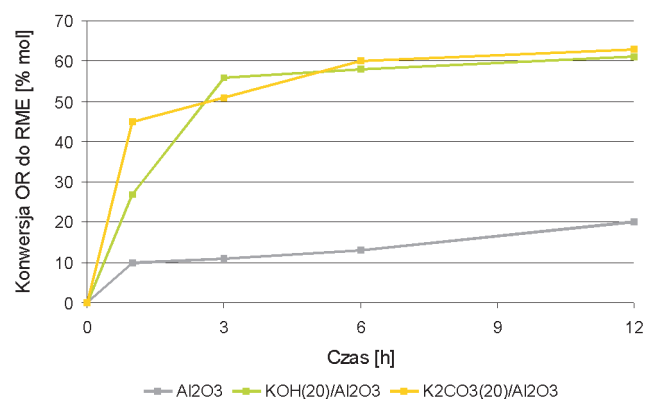
- rodzaj aktywnej fazy katalizatora,
- rodzaj nośnika,
- zawartość katalizatora,
- ilość aktywnej fazy katalizatora.

Na rysunku 2 przedstawiono wpływ rodzaju fazy aktywnej katalizatora naniesionej na ten sam nośnik: KOH(20)/Al₂O₃, K₂CO₃(20)/Al₂O₃ na konwersję oleju rzepakowego do estrów metylowych. Ilość fazy aktywnej w przeliczeniu na olej wynosi 0,5% mas.

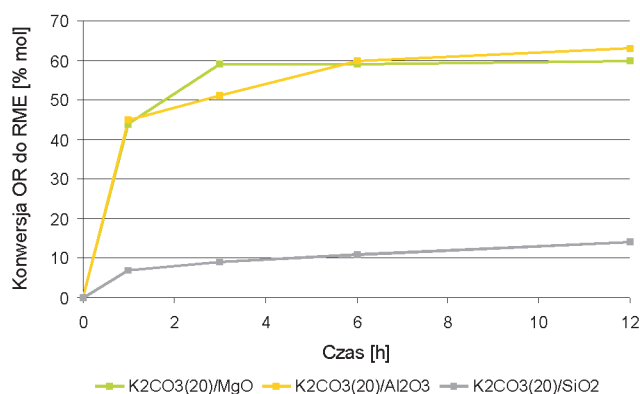
W celu określenia, jaki wpływ na osiąganą konwersję wywiera sam nośnik tlenkowy, zamiast katalizatora heterogenicznego do reaktora wprowadzono tlenek glinu w ilości odpowiadającej zawartości Al₂O₃ w katalizatorze heterogenicznym, w którym faza aktywna stanowi 20% masy katalizatora.

Na rysunku 3 przedstawiono wpływ rodzaju nośnika (MgO, Al₂O₃, SiO₂) na konwersję oleju rzepakowego do estrów metylowych. Zależność tę zobrazowano na przykładzie katalizatora K₂CO₃/nośnik, użytego w ilości 0,5% fazy aktywnej w przeliczeniu na olej.

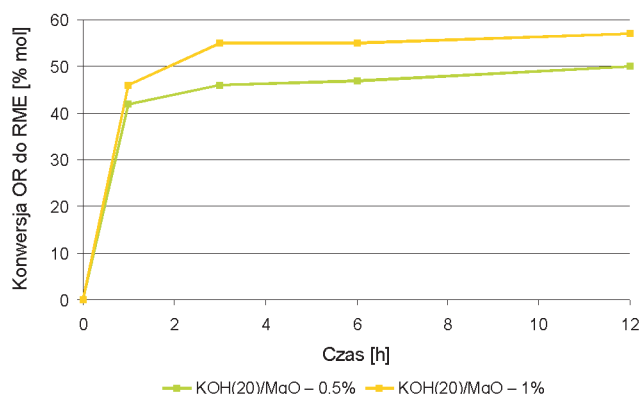
Wpływ zawartości katalizatora na konwersję oleju rzepakowego przedstawiono na przykładzie KOH(20)/MgO



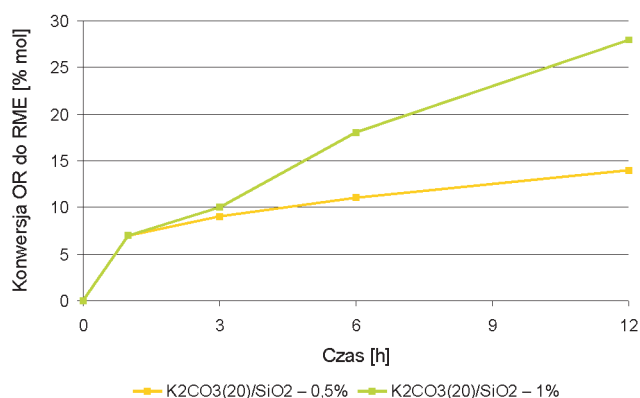
Rys. 2. Przebieg reakcji transestryfikacji prowadzonej w obecności katalizatorów heterogenicznych (faza aktywna(20)/Al₂O₃)



Rys. 3. Przebieg reakcji transestryfikacji prowadzonej w obecności katalizatorów heterogenicznych K₂CO₃(20)/nośnik



Rys. 4. Przebieg reakcji transestryfikacji prowadzonej w obecności różnej zawartości KOH(20)/MgO



Rys. 5. Przebieg reakcji transestryfikacji prowadzonej w obecności różnej zawartości K₂CO₃(20)/SiO₂

(rysunek 4) oraz K₂CO₃(20)/SiO₂ (rysunek 5). Zawartość fazy aktywnej katalizatora w przeliczeniu na olej wynosi 0,5 i 1% mas.

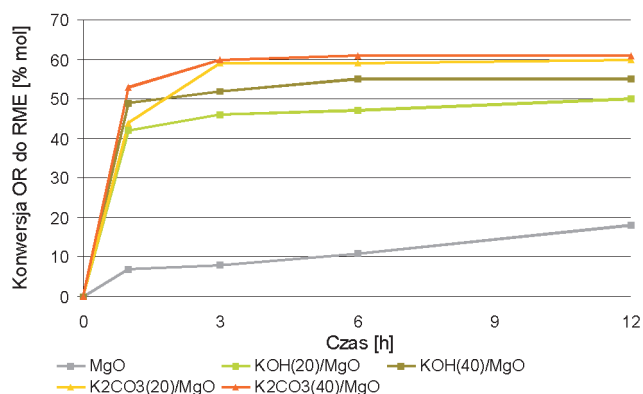
Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono wpływ ilości aktywnej fazy katalizatora naniesionej na ten sam nośnik na konwersję oleju rzepakowego do estrów metylowych. Zawartość fazy aktywnej w przeliczeniu na katalizator wynosi 20 i 40% mas.

Wpływ ilości aktywnej fazy katalizatora na konwersję oleju rzepakowego do estrów metylowych zobrazowano na przykładzie katalizatorów KOH/MgO oraz K₂CO₃/MgO, użytych w ilości 0,5% (rysunek 6) oraz 1% mas. (rysunek 7) w przeliczeniu na olej. Zawartość fazy aktywnej w przeliczeniu na katalizator wynosi 20 i 40% mas.

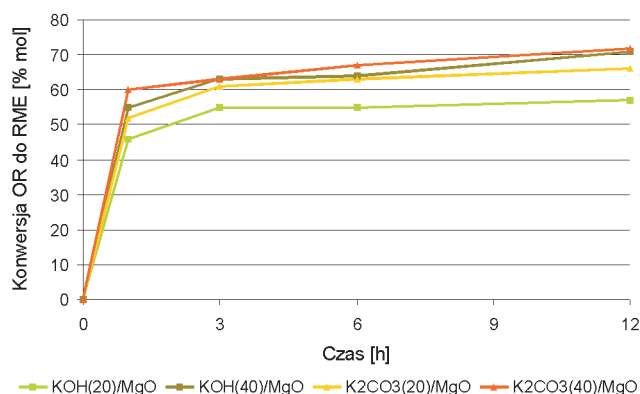
W celu określenia wpływu nośnika tlenkowego na osiąganą konwersję, zamiast katalizatora heterogenicznego do reaktora wprowadzono tlenek magnezu, w ilości odpowiadającej zawartości MgO w katalizatorze heterogenicznym, w którym faza czynna stanowiłaby 20% masy katalizatora i odpowiadała 0,5% mas. oleju rzepakowego.

Niepewność związana z wyznaczeniem wartości konwersji oleju rzepakowego do estrów metylowych dla serii wykonanych pomiarów, przedstawionych na rysunkach 2–7, nie przekroczyła 0,5%.

Niepewność związana z wyznaczeniem wartości konwersji oleju rzepakowego do estrów metylowych dla serii wykonanych pomiarów, przedstawionych na rysunkach 2–7, nie przekroczyła 0,5%.



Rys. 6. Przebieg reakcji transestryfikacji prowadzonej w obecności katalizatorów o różnej zawartości fazy aktywnej na tym samym nośniku. Ilość fazy aktywnej katalizatora w przeliczeniu na olej wynosi 0,5% mas.

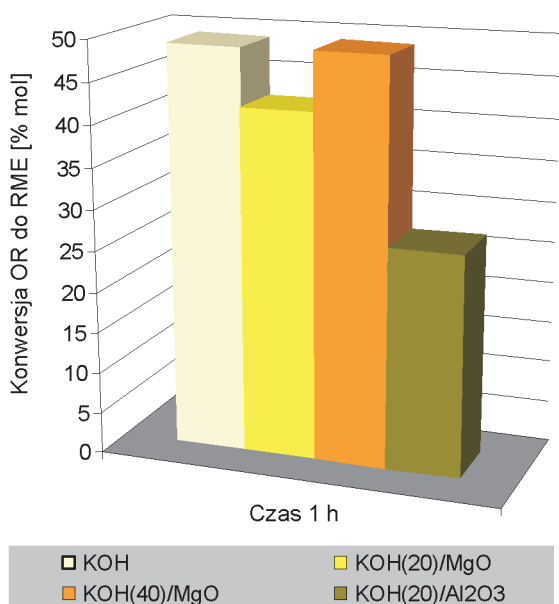


Rys. 7. Przebieg reakcji transestryfikacji prowadzonej w obecności katalizatorów o różnej zawartości fazy aktywnej na tym samym nośniku. Ilość fazy aktywnej katalizatora w przeliczeniu na olej wynosi 1% mas.

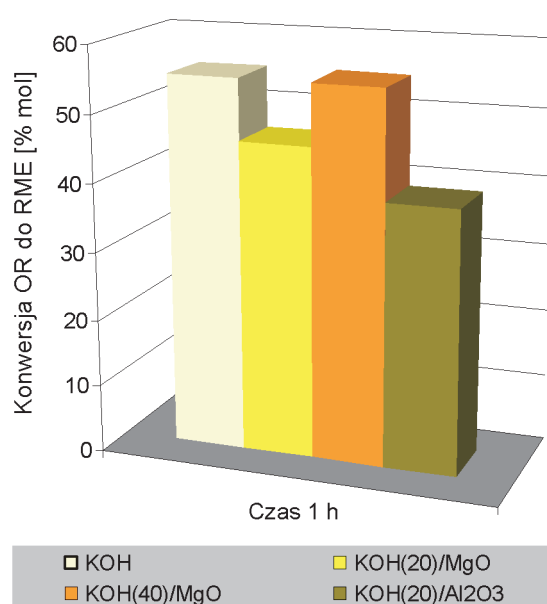
Porównanie efektywności katalizatorów heterogenicznych i homogenicznych

Na rysunkach 8–11 porównano stopień przereagowania oleju rzepakowego do estrów metylowych uzyskany po 1

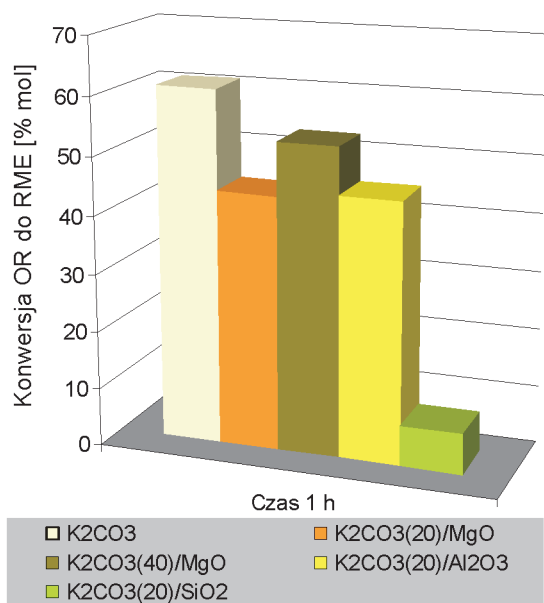
godzinie prowadzenia reakcji transestryfikacji w obecności katalizatorów heterogenicznych i homogenicznych.



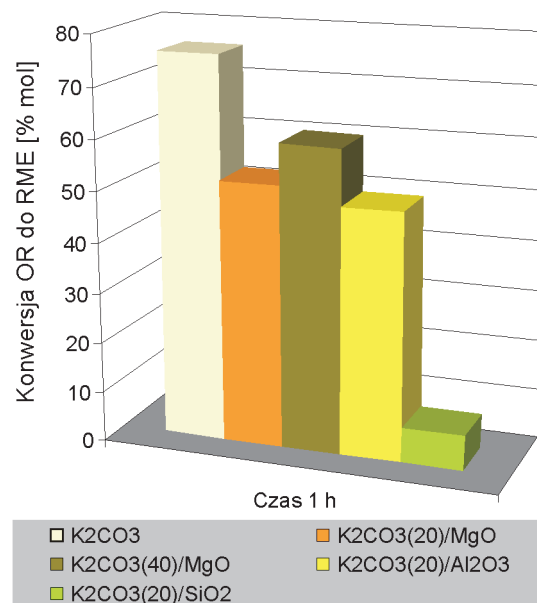
Rys. 8. Porównanie efektywności katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych, zawartość KOH w przeliczeniu na olej wynosi 0,5% mas.



Rys. 9. Porównanie efektywności katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych, zawartość KOH w przeliczeniu na olej wynosi 1% mas.



Rys. 10. Porównanie efektywności katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych, zawartość K_2CO_3 w przeliczeniu na olej wynosi 0,5% mas.



Rys. 11. Porównanie efektywności katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych, zawartość K_2CO_3 w przeliczeniu na olej wynosi 1% mas.

Reakcję transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem w obecności katalizatorów homogenicznych prowadzono w następujących warunkach: temperatura 60°C,

stosunek molowy MeOH/OR = 10:1, ilość katalizatora = 0,5 lub 1% mas. w odniesieniu do oleju, czas reakcji – 60 minut.

Dyskusja wyników

Badania reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem w obecności katalizatorów heterogenicznych KOH/nośnik oraz K_2CO_3 /nośnik pozwoliły stwierdzić, że wyższą efektywnością charakteryzował się katalizator, w którym fazę aktywną stanowił K_2CO_3 . Wraz z wydłużeniem czasu prowadzenia reakcji w obecności katalizatorów heterogenicznych rośnie stopień konwersji oleju rzepakowego do estrów metylowych, jednak dla wszystkich zastosowanych katalizatorów po upływie sześciu godzin wzrost stopnia przereagowania jest już nieznaczny.

Rodzaj zastosowanego nośnika katalizatora ma znaczący wpływ na jego efektywność katalityczną i przebieg reakcji metanolizy. W przeprowadzonych badaniach najwyższą efektywnością charakteryzowały się katalizatory, w których nośnik stanowił Al_2O_3 , natomiast najniższą – SiO_2 . Efektywność katalityczna badanych tlenków układała się w szeregu: $Al_2O_3 > MgO > SiO_2$.

Wraz ze zwiększeniem stężenia katalizatorów heterogenicznych, wyrażającego się zawartością fazy aktywnej w masie reakcyjnej, obserwuje się wzrost stopnia przereagowania oleju rzepakowego do estrów.

Zwiększenie zawartości aktywnej fazy w składzie katalizatora z 20 do 40% wpływa na wzrost stopnia przereagowania oleju rzepakowego do estrów.

Najwyższą konwersję oleju rzepakowego do estrów metylowych (powyżej 70% mol) stwierdzono po dwunastu godzinach prowadzenia procesu dla katalizatora $K_2CO_3(40)/Al_2O_3$, w którym zawartość fazy aktywnej stanowiła 1% mas.

Badania reakcji transestryfikacji triglicerydów OR metanolem wykazały niższą efektywność katalizatorów heterogenicznych w porównaniu z katalizatorami homogenicznymi. Jednak stopień przereagowania oleju rzepakowego do estrów po 60 minutach prowadzenia reakcji metanolizy jest porównywalny w przypadku użycia katalizatorów KOH(40)/MgO oraz KOH. Z kolei stopień przereagowania oleju rzepakowego w przypadku użycia katalizatora $K_2CO_3(40)/Al_2O_3$ jest większy od konwersji uzyskanej w obecności KOH.

Potwierdza to słuszność prowadzenia badań nad zastąpieniem katalizatorów homogenicznych mniej uciążliwymi oraz łagodnymi dla środowiska katalizatorami heterogenicznymi.

Literatura

- [1] Bond B.: *Kataliza heterogeniczna – podstawy i zastosowanie*. PWN. Warszawa 1979, s. 23–24.
- [2] Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J.: *New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants*. „Catalysis Today” 2005, nr 106, s. 190–192.
- [3] Dennis Y. C.: *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. „Applied Energy” 2010, nr 87, s. 1083–1095.
- [4] Glišić S., Lukic I., Skala D.: *Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industry scale*. „Bioresource Technology” 2009, nr 100, s. 6347–6354.
- [5] Helwani Z., Othman M., Aziz N., Kim J.: *Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review*, Applied Catalysis A: General 363, s. 1–10, 2009.
- [6] Liang X., Gao S., Wu H., Yang J.: *Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil*. „Fuel Processing Technology” 2009, nr 90, s. 701–704.
- [7] Matyschok H.: *Odnawialne, oparte na olejach roślinnych, alternatywne paliwo dla silników wysokoprężnych. Część 1*. „Chemik” 2001, nr 3(54).
- [8] Noiroj K., Intarapong P., Luengnaruemitchai A.: *A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil*. „Renewable Energy” 2009, nr 34, s. 1145–1150.
- [9] Oguzhan I.: *Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil*. „Fuel Processing Technology” 2011, nr 92, s. 452–455.
- [10] Petersen G. R., Scarrah W. P.: *Rapessed oil transesterification by heterogeneous catalysis*. J. Am. Oil Chem. Soc. 61, 1593, 1984.
- [11] Podkówka W. (red.): *Biopaliwo: Gliceryna, Pasza z rzepaku*. Praca zbiorowa. Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej. Bydgoszcz 2004.
- [12] Rogulska M., Gumeniuk A.: *Biopaliwa – dylematy surowcowe*. „Przemysł Chemiczny” 2006, nr 85/12.
- [13] Semwal S., Arora A., Badoni R., Tul Di: *Biodiesel production using heterogeneous catalysts*. „Bioresource Technology” 2011, nr 102, s. 2151–2161.
- [14] Sharma Y. C., Singh B., Korstad J.: *Latest development on application of review, heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review*. „Fuel” 2011, nr 90, s. 1309–1324.
- [15] Wasilewicz-Niedbalska W., Kijeński J., Lipkowski A., Różycki K.: *Postępy w rozwoju badań nad otrzymaniem biodiesla*. „Przemysł Chemiczny” 2006, nr 85/12.
- [16] Zhenzhong W., Xinhai Y., Shan-Tung T., Jinyue Y., Dahlquist E.: *Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts*. „Applied Energy” 2010, nr 87, s. 743–748.
- [17] Żmudzińska-Żurek B., Burnus Z.: *Badania reakcji transestryfikacji metanolem na żywicach jonowymiennych*. Biuletyn ITN nr 4. T. 14, s. 260–264, 2002.



Dr Barbara ŻMUDZIŃSKA-ŻUREK – ukończyła Wydział Matematyczno-Fizyczno-Chemiczny Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pracuje w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej.



Mgr inż. Joanna GRZYWACZ-WĄTROBA – absolwentka Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.