

Marek GRUTA

e-mail: marek.gryta@zut.edu.pl

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

## Zatężanie roztworów 1,3-propanodiolu metodą destylacji membranowej

### Wstęp

W procesie wytwarzania biodiesla powstają duże ilości odpadowego glicerolu, co powoduje problemy z jego zagospodarowaniem. Procesy biotechnologiczne umożliwiają konwersję glicerolu do polioli, w tym 1,3-propanodiolu (1,3-PD), ważnego surowca do wytwarzania polimerów [Saxena i in., 2009].

Roztwory pofermentacyjne oprócz propanodiolu zawierają także inne bioprodukty, jak kwasy karboksylowe oraz pozostałości substancji odżywczych. Do rozdziału takich mieszanin można zastosować metody destylacyjne, które są jednak kosztowne ze względu na znaczne rozcieńczenie otrzymanywanych brzeczek. Efektywność procesu destylacji/rektyfikacji można poprawić stosując wstępne zatężanie takich roztworów [Hao i in., 2006].

W prezentowanej pracy do zatężania brzeczek pofermentacyjnych zaproponowano proces destylacji membranowej (MD). Proces ten jest prowadzony poniżej temperatury wrzenia, co umożliwia wykorzystanie odpadowych, niskoenergetycznych źródeł ciepła [Khayet M. i Matsuura, 2011]. W procesie MD makroporowata membrana oddziela gorący roztwór zasilający (nadawa) od zimnego destylatu. Lotne składniki nadawy odparowują na granicy roztwór/membrana i dyfundują przez pory na drugą stronę membrany, gdzie kondensują w strumieniu chłodzonego destylatu. Składniki nielotne (jak sole) gromadzą się w koncentracji (retentat). Lotność 1,3-PD, zwłaszcza w niskich temperaturach, jest niewielka, stąd można się spodziewać prawie całkowitego zatrzymania diolu w otrzymanywym retentacie.

Zastosowanie bioreaktora z membranami zanurzonymi w brzeczce umożliwiło w procesie MD wydzielenie z brzeczki części lotnych metabolitów i w efekcie zwiększyć efektywność procesu fermentacji glicerolu [Gryta i in., 2013]. W takim układzie uzyskuje się także częściowe oczyszczenie powstającego roztworu 1,3-PD.

W procesie MD pory membran mogą być wypełnione tylko fazą gazową. Podczas eksploatacji modułu membranowego następują powolne zmiany właściwości membran, czego efektem jest narastające wnikiwanie roztworów do części porów. Z tego względu w pracy przeprowadzono badania długoterminowe, których celem było poznanie odporności zastosowanych membran na zwilżanie.

### Część doświadczalna

Do prowadzenia badań zastosowano polipropylenowe membrany kapilarnie Accurel PP S6/2 oraz Accurel PP V8/2 HF niemieckiej firmy Membrana GmbH. Średnica membran S6/2 wynosi  $d_z/d_w = 2,6/1,8$  mm, natomiast membran V8/2 HF odpowiednio 8,6/5,5 mm. Rozmiary porów w obu przypadkach są podobne i wynoszą około 0,2 mikrometra. Membrany zamontowano w modułach typu zanurzeniowego (bez obudowy zewnętrznej), które zamontowano wewnątrz kolby (4 L) umieszczonej w termostacie (temperatura nadawy  $313 \pm 0,5$  K). Moduł MK1 wykonano z trzech równolegle połączonych membran S6/2 (długość 0,33 m), natomiast moduł MK2 stanowiła jedna membrana V8/2 HF o długości 0,13 m.

Destylat ( $291 \pm 2$  K) tłoczono pompą perystaltyczną (0,007 kg/s) do wnętrza membran kapilarnych, po czym powracał do chłodzonego wodą wodociągową zbiornika destylatu. Na początku serii pomiarowej obieg destylatu napełniano wodą destylowaną (2 L). Instalacja MD pracowała w sposób ciągły. Raz dziennie wyznaczano przyrost objętości destylatu i z poniższych równań obliczano średni dobowy strumień permeatu ( $J$  – objętościowy oraz  $J_{PD}$  – diolu).

$$J = \frac{\Delta V}{F \Delta t} 24 \left[ \frac{\text{L}}{\text{m}^2 24 \text{h}} \right] \quad (1)$$

gdzie:

 $\Delta V$  – przyrost objętości destylatu, [L] w okresie czasu  $\Delta t$  [h], $F$  – powierzchnia modułu membranowego, [ $\text{m}^2$ ]

$$J_{PD} = \frac{V_D^2 c_D^2 - V_D^1 c_D^1}{F \Delta t} 24 \left[ \frac{\text{g}}{\text{m}^2 24 \text{h}} \right] \quad (2)$$

gdzie:

 $V_D$  – objętość destylatu, [L] $c_D$  – stężenie 1,3-PD w destylacie [g/L], wyznaczane odpowiednio w czasie  $t_1$  oraz  $t_2$ 

Stężenie 1,3-PD w nadawie i destylacie określano na podstawie analizy zawartości ogólnego węgla organicznego (aparatury TOC – Analyser Multi N/C, Analytic Jena, Niemcy). Stężenie diolu w permeacie  $c_{PD}$  [g/L] wynikało ze stosunku  $J_{PD}/J$ .

Do przygotowanych roztworów wzorcowych oprócz 1,3-PD dodano także NaCl (10 g/L), co stosując pomiary przewodnictwa destylatu umożliwia szybkie wykrycie ewentualnych przecieków nadawy, które występują w przypadku zwilżania membran. Do pomiarów elektrycznego przewodnictwa właściwego zastosowano miernik wielofunkcyjny 6P Ultrameter (Myron L Company, USA).

Dodatkowo przeprowadzono badania zatężania rzeczywistego roztworu pofermentacyjnego (Tab. 1). W tym przypadku wykorzystano moduł z membranami S6/2, a temperatura nadawy wynosiła 343 K. Do badań składu zastosowano chromatograf cieczowy HPLC UltiMate 3000 (Dionex, USA) z detektorem refraktometrycznym RI-101 (Shodex) i kolumną HyperREZ XP H (Thermo Scientific, USA). Do analizy składu jonowego wykorzystano chromatograf jonowy IC 850 Professional (Methrom, Szwajcaria).

Tab. 1. Skład brzeczki (nadawa) otrzymanej z procesu fermentacji glicerolu oraz roztworów uzyskanych podczas procesu MD

Składnik	Nadawa [g/L]	Koncentrat [g/L]	Destylat [g/L]
kwask mrówkowy	0,0067	0,083	0,0013
kwask cytrynowy	0,015	0,29	0
kwask mlekowy	2,382	22,4	0,011
kwask octowy	0,019	0,23	0,01
kwask bursztynowy	0,006	0,029	0
glicerol	0,63	7,5	0
1,3-PD	6,3	59,2	0,87
MgSO <sub>4</sub>	0,02	0,21	0
K <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,03	0,33	0
octan sodu	0,51	6,5	0

### Dyskusja wyników

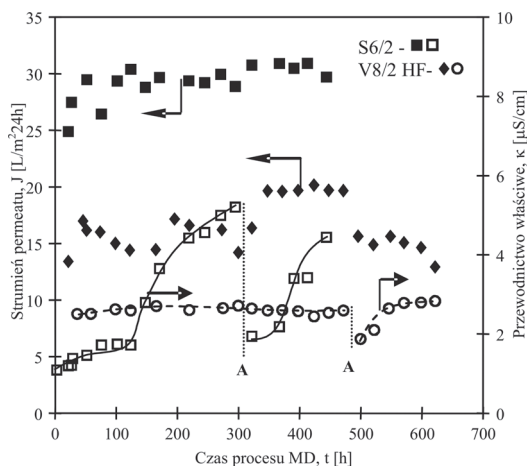
Uzyskany w prowadzonych badaniach jednostkowy objętościowy strumień permeatu dla membran S6/2 wynosił 29-31 L/(m<sup>2</sup> 24 h) oraz 15-16 L/(m<sup>2</sup> 24 h) dla grubszych membran V8/2 HF (Rys. 1). Siła napędowa transportu masy w procesie MD jest proporcjonalna do różnicy prężności pary i odwrotnie proporcjonalna do grubości membran (drogi dyfuzji pary). Wraz ze wzrostem grubości ścianki wzrasta opór termiczny membran, co ogranicza straty ciepła w procesie MD przez przewodzenie i wpływa na zwiększenie różnicy prężności pary przez membranę [Khayet i Matsuura, 2011]. Z powyższych względów, dla trzykrotnie grubszej membrany V8/2 HF otrzymano tylko dwukrotnie mniejszy strumień permeatu.

Wydatność procesów membranowych często w znacznym stopniu zależy od stężenia nadawy. W przypadku procesu MD wpływ ten jest

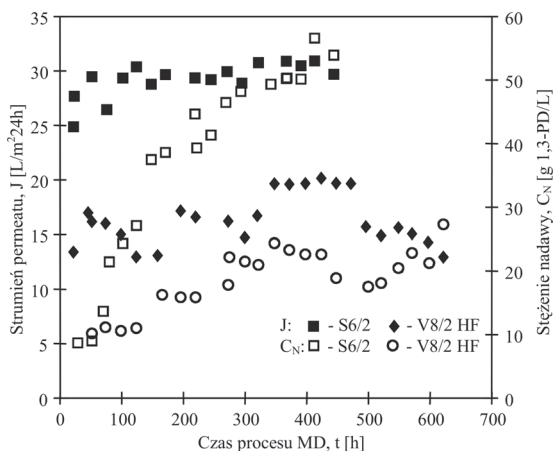
zdecydowanie mniejszy, co także potwierdzają wyniki przedstawione na rys. 1. Choć stężenie diolu w nadawie wzrosło z 7,5 do 57 g 1,3-PD/L, to strumień permeatu dla membran S6/2 był praktycznie na stałym poziomie 30 L/(m<sup>2</sup> 24 h). Nieznacznie większe zmiany wydajności obserwowano dla membran V8/2 HF, co głównie wynikało z występowania większych wahań temperatury destylatu.

Podstawowym problemem utrudniającym wdrożenie procesu MD jest postępujące zwilżanie membran podczas długotrwałej eksploatacji modułów membranowych. W prezentowanych badaniach przewodnictwo właściwe wody przepływającej w obiegu destylatu było na niskim poziomie (Rys. 1). Wskazywało to, że rozdzielane roztwory nie spowodowały zwilżania membran i w obu przypadkach uzyskano zbliżone do 100% zatrzymanie soli, co jest charakterystyczne dla procesu MD. Po około 120 h eksploatacji modułu M1 przewodnictwo destylatu wzrosło z 3 do 5÷6 μS/cm, co świadczyło że niektóre pory w membranie S6/2 uległy zwilżeniu.

Jednym z powodów zwilżania membran jest zmniejszanie napięcia powierzchniowego nadawy związane ze wzrostu stężenia zateżanego roztworu 1,3-PD. Porównanie wyników przedstawionych na rys. 1 i 2 wskazuje jednak, że w badanych zakresie stężeń obecnie 1,3-PD nie miała istotnego wpływu na intensywność zwilżania porów membran. W innej pracy wykazano, że także długotrwały kontakt z wodą destylowaną powoduje częściowe zwilżenie membran Accurel PP, ale głównie porów w pobliżu powierzchni membran [Gryta, 2012].

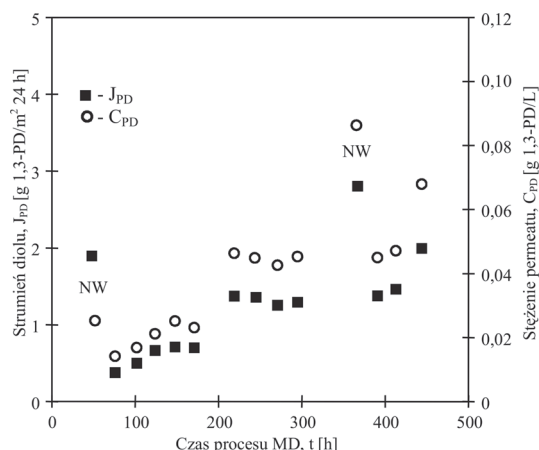


Rys. 1. Wpływ czasu eksploatacji modułów membranowych na wartość uzyskiwanego strumienia permeatu oraz przewodnictwa właściwego destylatu. Punkt A – wymiana wody w obiegu destylatu



Rys. 2. Zmiany wartości strumienia permeatu oraz stężenia nadawy podczas zateżania roztworów 1,3-propanodiolu metodą MD

Częściowe odparowanie zateżanych składników może powodować istotne straty. Przedstawione na rys. 3 wyniki wskazują jednak, że dla temperatury nadawy równej 313 K (górny zakres bioreaktorów) tylko niewielkie ilości diolu dyfundowały przez membranę. Siłą napędową dyfuzji 1,3-PD w MD, podobnie jak dla wody, jest różnica prężności



Rys. 3. Zmiany wielkości strumienia 1,3-PD oraz jego stężenia w permeacie podczas eksploatacji modułu MK1 (membrany S6/2). Punkty NW – wymiana wody w obiegu destylatu

pary. Wartość ta jest największa, gdy po stronie destylatu przepływa czysta woda. Z tego względu największe wartości strumienia  $J_{PD}$  uzyskano, gdy obieg destylatu wypełniono świeżą wodą destylowaną (punkty NW, Rys. 3). Zgodnie z przewidywaniami, strumień 1,3-PD wzrastał także wraz ze wzrostem stężenia diolu w nadawie. Ponieważ strumień objętościowy był prawie stały, stąd wraz ze wzrostem strumienia  $J_{PD}$  wzrastało też stężenie 1,3-PD w uzyskiwanym strumieniu permeatu. Zastosowanie grubszej membrany V8/2 HF zwiększa opory dyfuzji, stąd uzyskane dla tej membrany wartości  $J_{PD}$  i  $C_{PD}$  były ponad dwukrotnie mniejsze od przedstawionych na rys. 3. Stopień zatrzymania diolu w retencji dla obydwu membran mieścił się w zakresie 99,6÷99,85%.

Zateżając brzeczki po zakończonym procesie fermentacji (Tab. 1) można podwyższyć temperaturę procesu MD, co pozwala kilkakrotnie zwiększyć strumień permeatu. Stosując temperaturę nadawy 343 K uzyskano wydajność 140 L/(m<sup>2</sup> 24 h). W ciągłym procesie MD ponad 10 razy zmniejszono objętość nadawy i otrzymano końcowe stężenie 1,3-PD w koncentracie wynoszące 59,8 g/L. Ze względu na wyższą temperaturę procesu uzyskano ponad czterokrotnie większy strumień permeatu, ale wzrosło w nim także stężenie diolu do 0,8 g/L (w porównaniu do wartości z rys. 2 i 3).

## Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły, że proces MD można z powodzeniem zastosować do zateżania roztworów 1,3 propanodiolu. W procesie uzyskano ponad 99,6% stopień zatrzymania diolu.

W prowadzonych przez ponad 600 h badaniach MD zastosowane membrany polipropylenowe wykazały dobrą odporność na zwilżanie, która jest większa dla grubszych membran.

## LITERATURA

- Gryta M., 2012. Wettability of polypropylene capillary membranes during the membrane distillation process, *Chem. Pap.*, **66**, nr 2, 92-98. DOI: 10.2478/s11696-011-0096-0
- Gryta M., Markowska-Szczupak A., Bastrzyk J., Tomczak W., 2013. The study of membrane distillation used for separation of fermenting glycerol solutions. *J. Membr. Sci.*, **43**, 1-8. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.12.032
- Hao J., Xu F., Liu H., Liu D., 2006. Downstream processing of 1,3-propanediol fermentation broth. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 102-108. DOI: 10.1002/jctb.1369
- Khayet M., Matsuura T., 2011. *Membrane Distillation, Principles and Applications*. Elsevier, Kidlington- Oxford
- Saxena R.K., Anand P., Saran S., Isar J., 2009. Microbial production of 1,3-propanediol: Recent developments and emerging opportunities. *Biotechnol. Adv.*, **27**, 895-913. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2009.07.003

**Badania zrealizowano w ramach projektu „Biotechnologiczna konwersja glicerolu do polioli i kwasów dikarboksylovych” współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013.**