

Joanna MARSZAŁEK¹ i Paulina RDZANEK¹

PERWAPORACYJNA MEMBRANA Z DODATKIEM CIECZY JONOWEJ DO ZATĘŻANIA BIOBUTANOLU

PV MEMBRANE CONTAINING IONIC LIQUID FOR BIOBUTANOL CONCENTRATION

Abstrakt: W pracy wytworzono membranę perwaporacyjną z dodatkiem cieczy jonowej poprzez odpowiednie zmieszanie z PDMS i polikondensacyjne utwardzenie. Do badań użyto hydrofobowych cieczy jonowych: bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-butylo-3-metyloimidazolu oraz heksafluorofosforan 1-hektylo-3-metyloimidazolu, które wykazują selektywność w stosunku do butanolu. Przeanalizowano wpływ udziału masowego składników oraz rodzaj warstwy podporowej na parametry procesowe membrany. Na wytworzonych membranach wykonano badania perwaporacyjnego zateżenia biobutanolu z modelowego czteroskładnikowego układu aceton-butanol-etanol-woda. Proces prowadzony był w sposób ciągły, w warunkach ustalonych, z ciśnieniem po stronie permeatu wynoszącym 3 kPa, w temperaturze 50°C i z natężeniem przepływu nadawy 40 dm³/h. Skład permeatu i retentatu był analizowany za pomocą chromatografii gazowej. Szeroka preparatyka membran otrzymanych metodą utwardzania polikondensacyjnego mieszaniny cieczy jonowej z PDMS pozwoliła wyłonić najodpowiedniejsze membrany do procesu perwaporacji. Obserwowane strumienie procesowe były relatywnie niskie i wynikały z dodatkowych oporów spowodowanych grubością warstwy PDMS.

Słowa kluczowe: membrana, ciecz jonowa, perwaporacja, biobutanol

Biobutanol jest nowoczesnym biopaliwem należącym do alternatywnych źródeł energii. Z uwagi na szereg właściwości zbliżonych do benzyny może być wykorzystany jako jej dodatek i używany do silników wewnętrznego spalania. Za jego zastosowaniem przemawia stosunkowo niskie ciepło parowania, mniejsze tendencje do oddzielania się od benzyny niż etanol oraz mniejsza zawartość tlenu w przeliczeniu na jednostkę masy. Dlatego typowe mieszanki butanolu z benzyną wahają się w granicach 8-32%.

Biobutanol otrzymuje się na drodze fermentacji biomasy, której produktem jest wodny roztwór acetonu, butanolu i etanolu w stosunku masowym składników 3:6:1. Typowymi surowcami do procesu są produkty żywnościowe, ale mogą być także inne materiały, np. odpady drzewne, co znacznie obniżyłoby koszty produkcji biobutanolu. W wyniku fermentacji ABE można obecnie uzyskać butanol o stężeniu do 3% mas., a oddzielenie go z brzezki fermentacyjnej stanowi duży problem technologiczny.

Do wydzielenia butanolu można zastosować nowoczesną technikę membranową, jaką jest perwaporacja (PV). W przypadku produktu pofermentacyjnego ABE zastosowana do procesu membrana jest hydrofobowa, a składnikiem transportowanym jest frakcja organiczna, głównie butanol. Znane są w literaturze badania separacji i odzysku n-butanolu z roztworów wodnych za pomocą PV na membranach silikonowych zarówno komercyjnych, jak i samodzielnie wytworzonych [1]. Współczesny nurt badań naukowych wskazuje na możliwość zastosowania cieczy jonowych, selektywnych dla butanolu, do formowania membran perwaporacyjnych.

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 86, fax 42 636 56 63, email: marszalek@wipos.p.lodz.pl

^{*}Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole '13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

Ciecze jonowe (ILs) są substancjami ciekłymi składającymi się wyłącznie z jonów. Składają się zazwyczaj z dużego i niesymetrycznego kationu oraz anionu, który w zależności od budowy strukturalnej i składu bezpośrednio wpływa na temperaturę topnienia związku. W przypadku procesu separacji mieszanin ważna jest ich niska lotność oraz szeroki zakres występowania w stanie ciekłym [2, 3], co pozwala na ich łatwą regenerację i recyrkulację do procesu. W procesie separacji biobutanolu ważne jest, aby ciecz jonowa stosowana jako ekstrahent charakteryzowała się niską rozpuszczalnością w roztworach wodnych.

Materiały

Do formowania membran perwaporacyjnych użyty został handlowy płynny dwuskładnikowy - kauczuk silikonowy POLSIL Solar utwardzany w temperaturze pokojowej do przezroczystej gumy pod wpływem katalizatora Solar, produkowanego przez Zakład Chemiczny Silikony Polskie. Jako ciecze jonowych charakteryzujących się niską rozpuszczalnością w wodzie i wykazujących powinowactwo do butanolu [4] użyto heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazolu [Hmim][PF₆] oraz bis(trifluorometylo-sulfonylo)imid 1-butylo-3-metyloimidazolu [Bmim][Tf₂N] pochodzących z Io•Li•Tec (Ionic Liquid Technologies, Niemcy). Do badań perwaporacji użyto acetonu, etanolu i n-butanolu (POCh).

Płaskie membrany perwaporacyjne otrzymywano poprzez zmieszanie roztworu POLSIL Solar z odpowiednią cieczą jonową, a następnie dodanie katalizatora Solar i odpowietrzenie roztworu. Tak przygotowaną mieszaninę wylewano na warstwę wzmacniającą membrany - nylonową siatkę naciągniętą na płaską szklaną powierzchnię. Układ ulegał polikondensacyjnemu utwardzeniu w temperaturze pokojowej, w czasie 48 h. Grubość otrzymanych membran wynosiła ok. 200 μm.

Metody badań

Na wytworzonych membranach wykonano badania perwaporacyjnego zateżenia biobutanolu na laboratoryjnej aparaturze Sulzer Chemtech. Modelowa nadawa składała się z wodnego roztworu trzech komponentów organicznych: acetonu, butanolu i etanolu przygotowanego w stosunkach masowych 3 : 6 : 1. Badania wykonywano przy stałym składzie nadawy wynoszącym 3% mas. butanolu. Proces prowadzony był w sposób ciągły, w warunkach ustalonych, z ciśnieniem po stronie permeatu 3 kPa, w temperaturze 50°C i z natężeniem przepływu nadawy 40 dm³/h. Skład permeatu i retentatu był analizowany za pomocą chromatografu gazowego.

Na podstawie eksperymentów wyznaczono masę i ułamki molowe poszczególnych składników w permeacie (x_{ip}), które posłużyły do obliczenia całkowitych i cząstkowych strumieni permeatu (J_{tot} , J_i [kg · (m² · h)⁻¹]) oraz współczynników dyfuzji poszczególnych składników przez membranę (D_i [m² · h⁻¹]). Parametry te mówią o selektywności membrany i umożliwiają porównanie procesu perwaporacji prowadzonego na różnych membranach.

Współczynnik dyfuzji obliczany był ze wzoru na strumień cząstkowy permeatu. Siłą napędową w procesie perwaporacji jest różnica aktywności:

$$J_i = \rho_i \frac{D_i}{\delta} \Delta a_i \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{h}} \right] \quad (1)$$

gdzie:

ρ_i - gęstość i -tego składnika w temperaturze prowadzenia procesu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],

δ - grubość membrany [m],

Δa_i - różnica aktywności i -tego składnika w permeacie i nadawie [-] obliczana ze wzoru:

$$\Delta a_i = \gamma_{ip} x_{ip} - \gamma_{in} x_{in} \quad (2)$$

w którym γ_{ip} , γ_{in} - współczynnik aktywności i -tego składnika w nadawie i permeacie [-].

Współczynniki aktywności poszczególnych składników (γ_i) w cieczy dla układu czteroskładnikowego aceton-butanol-etanol-woda pod ciśnieniem atmosferycznym (ciśnienie nadawy) oraz zmniejszonym (ciśnienie w permeacie) zostały wyznaczone z równania NRTL (Non-Random Two-Liquid) zgodnie ze wzorem:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right] \quad (3)$$

gdzie:

$$G_{ij} = \exp(-\sigma_{ij} \tau_{ij});$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij} T;$$

$$\sigma_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15 \text{ K});$$

T - temperatura [K].

Obliczenia współczynników aktywności (γ_i) poszczególnych składników wykonano w specjalnie do tego celu napisanym programie MATLAB [5], mając do dyspozycji pary współczynników dla układów dwuskładnikowych. Wyliczenie pośredniej wartości stałej G występującej w równaniu (3) dla temperatury 323,15 K pokazuje tabela 1.

Tabela 1

Wartości stałej τ w temp. 323,15 K wygenerowane w programie MATLAB służące do wyznaczenia współczynników aktywności

Table 1

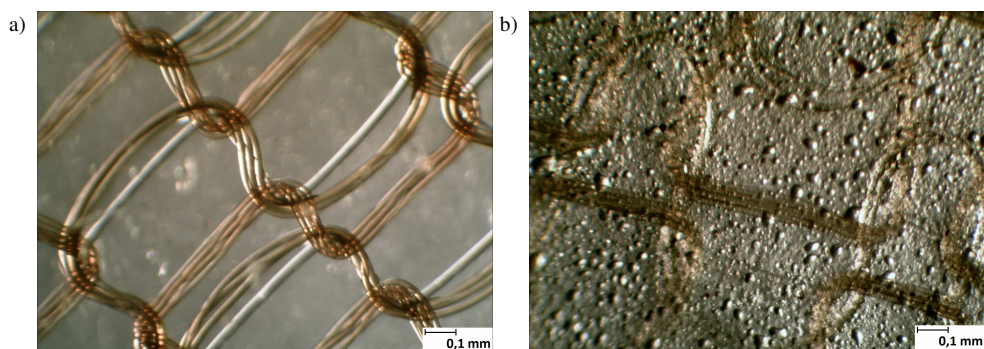
Constant value τ at 323.15 K generated in MATLAB used to determine the activity coefficients

	Aceton	Butanol	Etanol	Woda
Aceton	0	0,635	0,292	0,8
Butanol	0,0038	0	0,398	0,323
Etanol	0,404	0,264	0	0,039
Woda	1,354	2,778	1,644	0

Wyniki badań

Przeprowadzono wstępne badania usieciowania roztworu POLSIL z dodatkiem cieczy jonowej przy różnych ilościach katalizatora. Nie zaobserwowano znaczącego wpływu ilości katalizatora na szybkość procesu utwardzania mieszaniny, dlatego zastosowano 8% mas. katalizatora.

W dalszej kolejności przeprowadzono badania mieszalności roztworu POLSIL z cieczami jonowymi w temperaturze 25°C. W celu zidentyfikowania najwyższej możliwej ilości cieczy jonowej, jaką można wprowadzić do warstwy aktywnej membrany, sporządzono próbki mieszanin, pozostawiano do usieciowania, a następnie analizowano jednorodność ich struktury. Badania wykazały, iż dla heksafluorofosforanu 1-heksylo-3-metyloimidazolu [Hmim][PF₆] graniczną ilością, jaką można wprowadzić do mieszaniny, jest 36,5% mas., natomiast dla bis(trifluorometylosulfonyl)imidu 1-butylo-3-metyloimidazolu [Bmim][Tf₂N] 33% mas. Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe czystej membrany PDMS wykonanej na podporze z siatki nylonowej oraz membrany z graniczną zawartością cieczy jonowej [Hmim][PF₆], na którym widać małą przezroczystość i wyraźne wykroplenia cieczy jonowej w membranie.



Rys. 1. Fotografie mikroskopowe wytworzonych membran: a) czysty PDMS, b) 36,5% mas. [Hmim][PF₆]

Fig. 1. Photomicrographs produced membranes: a) pure PDMS, b) 36.5% mas. [Hmim][PF₆]

Badania perwaporacyjnego rozdzielania układu czteroskładnikowego prowadzono na membranach z siatką nylonową. Dla otrzymanych membran obliczono współczynniki dyfuzji poszczególnych składników, a wybrane wyniki zebrano w tabeli 2.

Tabela 2

Parametry procesu PV: strumień permeatu (J_{tot}) i współczynnik dyfuzji wybranego składnika (D_i) dla wybranych membran z odpowiednim udziałem masowym cieczy jonowej (w)

Table 2

PV parameters: permeate flux (J_{tot}) and the diffusion coefficient of an individual component (D_i) for the selected membrane with an appropriate ionic liquid mass fraction (w)

Lp.	w [% mas.]	$D_{(Acet)}$ [-]	$D_{(BuOH)}$ [-]	$D_{(EtOH)}$ [-]	$D_{(H_2O)}$ [-]	J_{tot} [kg · (m ² · h) ⁻¹]
1	0	$1,37 \cdot 10^{-08}$	$1,73 \cdot 10^{-08}$	$4,15 \cdot 10^{-08}$	$5,15 \cdot 10^{-08}$	0,054
2	25 [Hmim][PF ₆]	$1,72 \cdot 10^{-08}$	$2,32 \cdot 10^{-08}$	$4,39 \cdot 10^{-08}$	$6,39 \cdot 10^{-08}$	0,075
3	36,5[Hmim][PF ₆]	$1,78 \cdot 10^{-08}$	$1,91 \cdot 10^{-08}$	$3,11 \cdot 10^{-08}$	$9,11 \cdot 10^{-08}$	0,080
4	33 [Bmim][Tf ₂ N]	$2,46 \cdot 10^{-08}$	$3,08 \cdot 10^{-08}$	$1,05 \cdot 10^{-07}$	$8,82 \cdot 10^{-08}$	0,107

W tabeli 2 można zaobserwować podobne rzędy współczynników dyfuzji wszystkich składników. W każdym przypadku są one wyższe dla membran z cieczą jonową w porównaniu do czystej membrany z PDMS. Strumienie permeatu były bardzo niskie

i wahały się od 0,054 do 0,1 kg · (m² · h)⁻¹. Dla porównania, perwaporacyjne zateżenie na komercyjnej membranie PERVAP 4060 dla tego samego składu nadawy dawało strumień ok. 1,2 kg · (m² · h)⁻¹ [5]. Wobec powyższego należy przypuszczać, że grubość warstwy aktywnej membrany była nieodpowiednia. Wyższe strumienie dla membran z cieczą jonową w porównaniu do czystej membrany PDMS mogą wynikać z wymywania cieczy z porów membrany w trakcie procesu, co zostało zaobserwowane w niektórych pracach [6, 7]. Dlatego celowe byłoby stworzenie dodatkowej warstwy zamykającej ciecz jonową w membranie lub zmiana sposobu ich preparatyki.

Podsumowanie i wnioski

Najważniejszym elementem PV jest membrana. To ona decyduje o możliwościach rozdzielczych fazy wodnej od organicznej podczas prowadzenia procesu perwaporacji. Na podstawie badań stwierdzono, że opór membrany wynika z grubości warstwy aktywnej, a dokładniej obecnego w niej PDMS. Dlatego należy podjąć próby wytworzenia warstw o mniejszej grubości.

Obliczony na podstawie badań współczynnik dyfuzji poszczególnych składników wskazuje wyższe wartości dla membran z cieczą jonową w porównaniu do czystej membrany z PDMS. Zaobserwowano wyższe jego wartości dla butanolu w przypadku membrany z [Bmim][Tf₂N].

Badania właściwości transportowo-separacyjnych wytworzonych membran potwierdzają celowość zastosowania ich do zateżenia butanolu po procesie fermentacji ABE. Wyniki wskazują jednak na szereg problemów, które należy rozwiązać, aby proces był bardziej efektywny pod względem transportowym i ekonomicznym.

Podziękowania

Artykuł został sfinansowany w ramach Projektu realizowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/B/ST8/03379.

Literatura

- [1] Garcia V, Pongracz E, Muurinen E, Keiski RL. Recovery of n-butanol from salt containing solutions by pervaporation. *Desalination*. 2009;241:201-211. DOI: 10.2478/v10176-012-0012-3.
- [2] Fredlake CP, Crosthwaite JM, Hert DG, Aki SNVK, Brennecke JF. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *J Chem Eng Data*. 2004;49:954-964. DOI: 10.1021/je034261a.
- [3] Brennecke JF, Maginn EJ. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. *AIChE J*. 2001;47:2384-2389. DOI: 10.1002/aic.690471102.
- [5] Marszałek J, Kamiński W. Efficiency of acetone-butanol-ethanol-water system separation by pervaporation. *Chem Proc Eng*. 2012;33(1):131-140. DOI: 10.2478/v10176-012-0012-3.
- [6] Izak P, Ruth W, Fei Z, Dyson PJ, Kragl U. Selective removal of acetone and butan-1-ol from water with supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane by pervaporation. *Chem Eng J*. 2008;139(2):318-321. DOI: 10.1016/j.cej.2007.08.001.
- [7] Heitmann S, Krings J, Kreis P, Lennert A, Pitner WR, Górak A, et al. Recovery of n-butanol using ionic liquid-based pervaporation membranes. *Separation and Purification Technol*. 2012;97:108-114. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.12.033.

PV MEMBRANE CONTAINING IONIC LIQUID FOR BIOBUTANOL CONCENTRATION

Faculty of Process and Environmental Engineering, Technical University of Lodz

Abstract: In this paper, the active layer of membrane containing ionic liquid was attempted. We achieve this by appropriately blending them with PDMS and hardening by polycondensation. Hydrophobic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, which have selectivity for the butanol was used for the test. The influence of mass components and the kind of support layer on the membrane process parameters was analyzed. Then the prepared membranes were tested at PV process in order to separate and concentrate biobutanol from the model quaternary solution: acetone-butanol-ethanol-water. The process was carried out continuously in a steady state conditions. The permeate side pressure was 3 kPa, feed temperature 50°C and the feed flow rate 40 dm³/h. The composition of the permeate and retentate were analyzed using gas chromatography. Preparation of membranes obtained by polycondensation hardening of mixture of ionic liquid and PDMS allowed to emerge the most appropriate membranes for the PV process. The observed permeate flux was at the relatively low level due to additional resistance cause by PDMS layer.

Keywords: membrane, ionic liquid, pervaporation, biobutanol