

Paulina RDZANEK¹, Joanna MARSZAŁEK¹ i Władysław KAMIŃSKI¹

PERWAPORACYJNE ZATEŻANIE UKŁADU BUTANOL-ETANOL-ACETON-WODA NA MEMBRANACH KOMERCYJNYCH

THE BUTANOL-ETHANOL-ACETONE-WATER RECOVERY BY PERVAPORATION USING COMMERCIAL MEMBRANES

Abstrakt: Perwaporacja (PV) jest procesem membranowym, w którym rozdział składników następuje na selektywnej warstwie membrany, która może być polimerowa, ceramiczna bądź kompozytowa. Zastosowanie perwaporacji, w miejsce konwencjonalnych metod odwadniania rozpuszczalników tworzących z wodą mieszaniny azeotropowe, przynosi, oprócz niewymiernych korzyści w ochronie środowiska, także konkretne korzyści ekonomiczne. Badania przeprowadzone w pracy skupiają się na separacji butanolu z wodnego roztworu ABE (aceton-butanol-etanol). Dotychczas jako dodatek do paliw stosowano etanol, obecnie w badaniach więcej uwagi poświęca się n-butanolowi ze względu na jego właściwości zbliżone do benzyny. W pracy przetestowano różne typy komercyjnych membran perwaporacyjnych (o różnym składzie warstwy aktywnej). Badania prowadzono na membranie PERVAP 4060 oraz na membranach firmy PERVATECH. Proces perwaporacji wykonano na laboratoryjnej aparaturze o powierzchni membrany 50,24 cm². Proces prowadzony był przy natężeniu przepływu nadawy 40 dm³/h, dla temperatury roztworu zasilającego 29, 37 i 50°C i ciśnieniu po stronie permeatu 10 mbar. Stężenia butanolu w nadawie wynosiły 1,5, 3 i 5% wag. Przeanalizowano wpływ rodzaju warstwy aktywnej membrany na zmianę strumienia butanolu oraz współczynnika wzbogacenia składnika w permeacie. Skład permeatu i retentatu analizowany był za pomocą chromatografii gazowej.

Słowa kluczowe: perwaporacja, membrana, biobutanol

Głównym wyzwaniem dla branży chemicznej jest zmiana w sposobie produkcji chemikaliów i paliw. Świadomość ekologiczna powoduje ciągły rozwój technologii przyjaznych środowisku. Pomimo istnienia wielu technik [1] rozdziału lotnych związków organicznych z brzeczki fermentacyjnej, najlepsza wydaje się być perwaporacja [2] ze względu na wysoką selektywność i mniejsze nakłady energetyczne niż konwencjonalne techniki separacji [3, 4].

Perwaporacja jest techniką membranową, w której zachodzi przemiana fazowa składnika dyfundującego przez membranę ze stanu ciekłego w gazowy. Transport składników przez membranę opisuje model rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny [5], gdzie transport masy odbywa się w trzech etapach: selektywna sorpcja na powierzchni membrany, dyfuzja przez membranę oraz desorpcja permeatu.

Perwaporacja znalazła zastosowanie w wydzielaniu butanolu [6, 7], otrzymywanego dzięki beztlenowej fermentacji ABE [8]. W jej wyniku węglowodany przekształcane są w aceton, butanol i etanol (ABE) w stosunku masowym 3 : 6 : 1. Wykorzystanie perwaporacji do separacji biobutanolu zależy w dużym stopniu od właściwości zastosowanej membrany [9]. Wybór odpowiedniego elementu tworzącego warstwę aktywną jest kluczowym elementem, który może poprawić jej selektywność w stosunku do n-butanolu [10].

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 36 76, fax 42 636 56 63, email: paulina.rdzanek@dokt.p.lodz.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Wyniki eksperymentów prezentowane w pracy mają na celu sprawdzenie wpływu składu warstwy aktywnej membrany i parametrów procesu perwaporacji na zateżnienie biobutanolu.

Materiały

Do przeprowadzenia procesu zateżniania butanolu użyto trzech różnych membran: PERVAP 4060, której warstwę aktywną stanowi PDMS (polydimethylsiloxan), oraz membran firmy PERVATECH, których warstwę aktywną stanowiły polimery PEBA (polyether block amide) i PDMS (dalej oznaczane PTCH-PDMS i PTCH-PEBA).

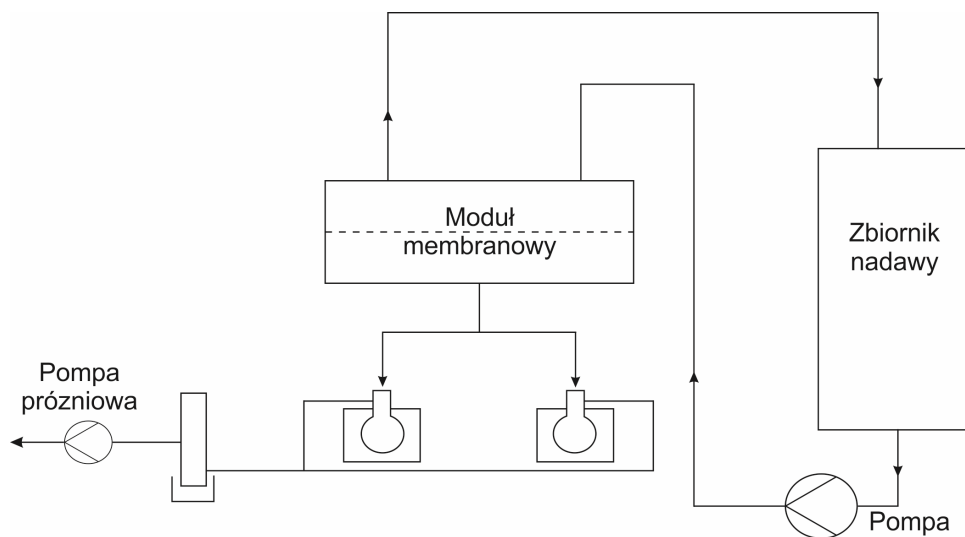
Do przygotowania mieszaniny ABE użyto acetonu (99,5%), n-butanolu (99,5%) i etanolu (99,7%) firmy Chempur. Analizę permeatu i retentatu przeprowadzono za pomocą chromatografii gazowej (TraceGC ThermoFinnigan) przy użyciu wzorca wewnętrznego (metanol).

Metodyka

Nadawa składała się z wodnego roztworu trzech komponentów organicznych acetonu, butanolu i etanolu (ABE) o masowym udziale składników 3 : 6 : 1. Nadawa została przygotowana w taki sposób, aby odpowiadać składowi brzezki pofermentacyjnej.

Proces perwaporacji (PV) prowadzono na laboratoryjnej aparaturze (rys. 1). Stężenie butanolu w nadawie przyjmowano 1,5, 3 i 5% wag. Badania przeprowadzono dla różnych membran w celu porównania wpływu budowy warstwy aktywnej na zateżnienie biobutanolu.

Wszystkie membrany zostały przetestowane dla tych samych parametrów, tj. natężenia przepływu nadawy 40 dm³/h, ciśnienia po stronie permeatu 10 mbar i temperatur 29, 37 i 50°C.



Rys. 1. Schemat aparatury do procesu perwaporacji

Fig. 1. Scheme of the pervaporation laboratory plant

Na podstawie eksperymentów wyznaczono masę i ułamki molowe poszczególnych składników w permeacie (w_{iP}). Skład permeatu określano, wykorzystując chromatografię gazową. Dane te pozwoliły obliczyć strumień całkowity (J) oraz strumienie cząstkowe składników (J_i), zgodnie z wzorami:

$$J = \frac{m_P}{A \cdot t} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (1)$$

gdzie: J - strumień całkowity [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$], m_P - masa próbki [kg], A - powierzchnia membrany [m^2], t - czas procesu [h],

$$J_i = J \cdot w_{iP} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (2)$$

gdzie: J_i - strumień cząstkowy i -tego składnika [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$], w_i - ułamek masowy i -tego składnika w permeacie (P) lub nadawie (F) [-].

Współczynnik wzbogacenia (β_B), mówiący o selektywności membrany dla butanolu, został obliczony na podstawie wzoru:

$$\beta_B = \frac{w_{BP}}{w_{BF}} \quad (3)$$

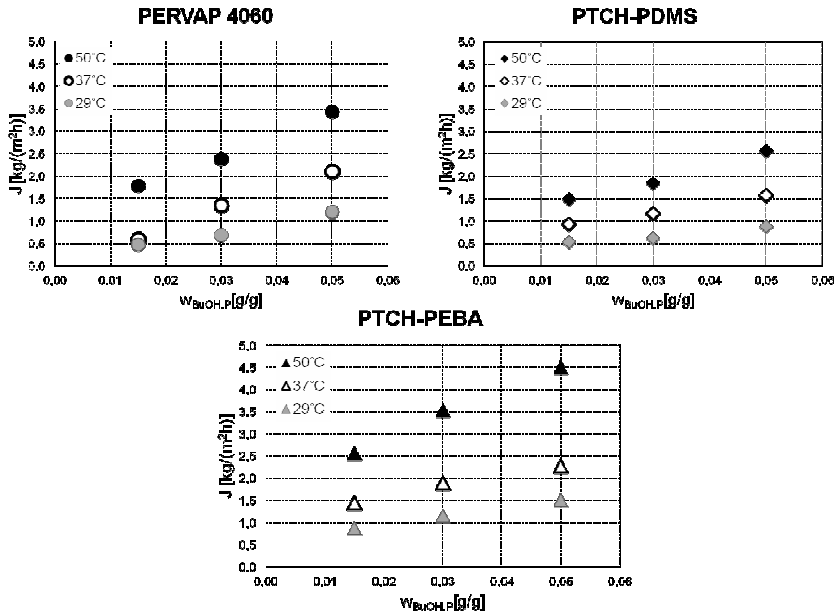
Analiza wyników

W literaturze prezentowano wyniki eksperymentów dla membran PTCH-PDMS, PERVAP 4060 dla układów dwuskładnikowych [9]. W pracy dodatkowo rozpatrzono membranę PTCH-PEBA, jednocześnie dla wszystkich membran analizowano układ czteroskładnikowy i szerszy zakres parametrów procesowych.

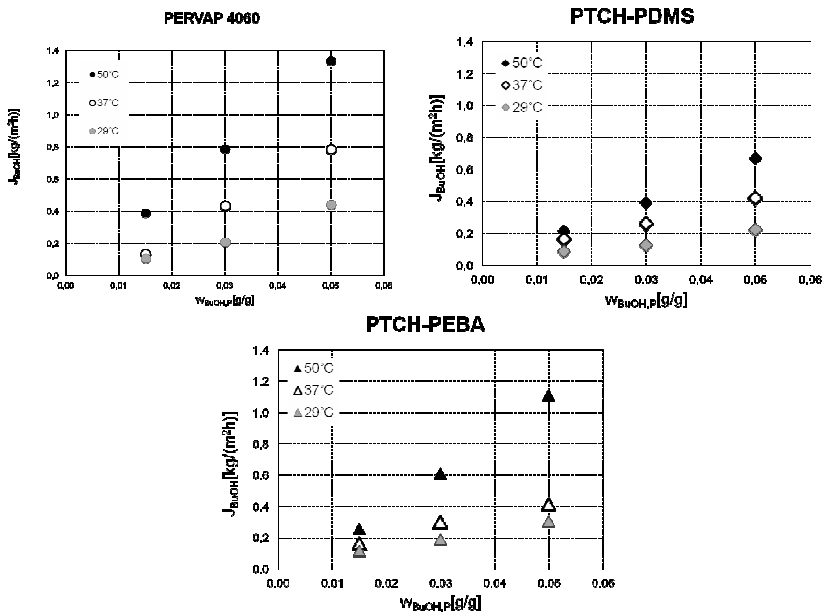
Na rysunku 2 przedstawiono strumienie całkowite w zależności od udziału masowego fazy organicznej (butanolu) w nadawie dla membran PERVAP 4060, PTCH-PDMS i PTCH-PEBA. Całkowity strumień permeatu rośnie wraz ze wzrostem temperatury, ale także i udziału butanolu w nadawie. Największe strumienie całkowite permeatu osiągnięto dla membrany PTCH-PEBA. Porównując membrany PERVAP 4060, PTCH-PDMS, można zauważyć, że dla 29°C strumienie nie różnią się między sobą. Jednakże dla pozostałych dwóch temperatur (37 i 50°C) występują znaczące różnice w wielkości strumienia - nawet 1,5-krotny wzrost.

Na rysunku 3 przedstawiono strumień butanolu w permeacie w zależności od udziału butanolu w nadawie. Najmniejszy strumień butanolu obserwuje się dla membrany PTCH-PDMS i jednocześnie dla membrany PTCH-PEBA dla 29 i 37°C. Natomiast największy strumień butanolu osiągnięto dla 37 i 50°C dla membrany PERVAP 4060, w tym przypadku obserwowano również największe różnice dla poszczególnych temperatur.

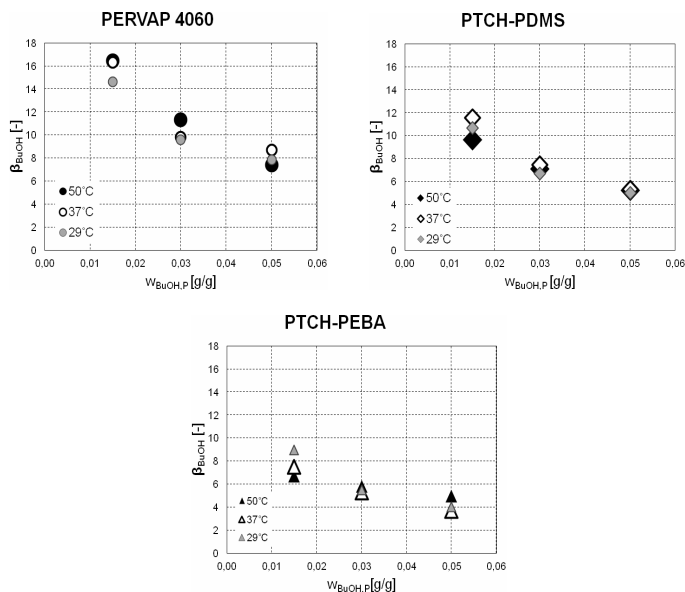
Wyznaczenie współczynnika wzbogacenia pozwoliło stwierdzić, o ile wzrosło stężenie butanolu w permeacie w porównaniu z nadawą, co zostało przedstawione na rysunku 4. Zaobserwowano, że membrana PERVAP 4060 osiągnęła najwyższe, nawet 16-krotne, zateżenie butanolu. Najmniejszą wartość β otrzymano dla membrany PTCH-PEBA.



Rys. 2. Zależność strumienia całkowitego permeatu od udziału masowego butanolu w nadawie
 Fig. 2. Total permeate flux in relation to the component concentration in feed



Rys. 3. Zależność strumienia butanolu w permeacie od udziału masowego butanolu w nadawie
 Fig. 3. Butanol flux in relation to the component concentration in feed



Rys. 4. Zależność współczynnika wzbogacenia od udziału masowego butanolu w nadawie

Fig. 4. Enrichment factor in relation to the component concentration in feed

Podsumowanie i wnioski

Wykorzystanie perwaporacji do separacji biobutanolu zależy w dużym stopniu od budowy warstwy aktywnej membrany. Poprzez zastosowanie w badaniach membran z różnymi warstwami aktywnymi (PDMS i PEBA) uzyskano odmienny efekt zateżenia fazy organicznej przy zmianie takich parametrów procesowych, jak temperatura i skład nadawy.

Strumień butanolu w permeacji jest większy dla wyższych temperatur i większego jego udziału w nadawie przy jednoczesnym wzroście całkowitego strumienia. Natomiast współczynnik wzbogacenia maleje wraz ze wzrostem udziału butanolu w nadawie dla badanych membran. Wartość β jest najwyższa dla PERVAP 4060, dla 50°C i 1,5% mas. butanolu w nadawie i wynosi 16,5, natomiast najniższe $\beta = 3,6$ osiągnięto dla PTCH-PEBA, dla 37°C i 5% mas.

Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że istnieje silna zależność pomiędzy selektywnością i składem warstwy aktywnej. Jednocześnie widać, że membrana PERVAP 4060 ma mniejszy strumień całkowity, ale większy strumień butanolu i współczynnik β w porównaniu z PTCH-PDMS, pomimo że ich obie membrany w warstwie aktywnej posiadają ten sam polimer.

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] Huanga HJ, Ramaswamy S, Tschirner UW, Ramarao BV. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Sep Purif Technol.* 2008;62:1-21. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.12.011.
- [2] Leland MV. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *J Chem Technol Biot.* 2005;80:603-629. DOI: 10.1002/jctb.1265.
- [3] Groot WJ, Lans RGJM, Luyben KChAM. Technologies for butanol recovery integrated with fermentations. *Process Biochem.* 1992;27:61-75. DOI: 10.1016/0032-9592(92)80012-R.
- [4] Xue C, Jing-Bo Z, Li-Jie C, Feng-Wu B, Shang-Tian Y, Jian-Xin S. Integrated butanol recovery for an advanced biofuel: current state and prospects. *Appl Microbiol Biot.* 2014;98:3463-3474. DOI: 10.1007/s00253-014-5561-6.
- [5] Wijmans JG, Baker RW. The solution-diffusion model: a review. *J Membrane Sci.* 1995;107:1-21. DOI:10.1016/0376-7388(95)00102-1.
- [6] Li S, Srivastava R, Parnas RS. Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane. *J Membrane Sci.* 2010;363:287-294. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.07.042.
- [7] Liu S, Liu G, Zhao X, Jin W. Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed matrix membranes for recovery of biobutanol via pervaporation. *J Membrane Sci.* 2013;446:181-188. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.06.025.
- [8] Green EM. Fermentative production of butanol - the industrial perspective. *Curr Opin Biotech.* 2011;22:337-343. DOI: 10.1016/j.copbio.2011.02.004.
- [9] Rozicka A, Niemistö J, Keiski RL, Kujawski W. Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures. *J Membrane Sci.* 2014;453:108-118. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.065.
- [10] Qureshi N, Blaschek HP. Butanol recovery from model solution/fermentation broth by pervaporation: evaluation of membrane performance. *Biomass Bioenerg.* 1999;17:175-184. DOI: 10.1016/S0961-9534(99)00030-6.

THE BUTANOL-ETHANOL-ACETONE-WATER RECOVERY BY PERVAPORATION USING COMMERCIAL MEMBRANES

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology, Łódź

Abstract: Pervaporation (PV) is a membrane-based process employing dense polymer, ceramic or innovative components materials as active separation layer. The use of pervaporation compared to the conventional methods for dehydration solvents forming an azeotrope with water brings, besides unquantifiable benefits in environmental also economic benefits. In this paper PV process is used to separate and concentrate biobutanol from the ABE (acetone-butanol-ethanol) water solution. So far as an additive for fuel ethanol was used, currently in research more attention is given to n-butanol, because of its properties close to gasoline. Different types of commercial membranes are tested in pervaporation experimental setup. Research was carried out on the PERVAP 4060 and PERVATECH membranes. The research was conducted on a laboratory apparatus, where the membrane diameter was 50.24 cm². The pervaporation was carried out with the feed flow rate 40 dm³/h, the permeate side pressure 10 mbar and the feed temperature 29, 37 and 50°C. The concentrations of butanol in feed was 1.5, 3 and 5 wt.%. The influence of the active layer composition on the butanol flux and the enrichment coefficient was analyzed. The composition of permeate and retentate was analyzed by gas chromatography.

Keywords: pervaporation, membrane, biobutanol