

dc_1870_21

Membrános gázszeperáció

MTA Doktori értekezés tézisei

Nemestóthy Nándor

**Pannon Egyetem
Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatóintézet
2022**

1. Bevezetés

A modern vegyipari technológiák túlnyomó része szeparációs feladatokra épül. Egy 2008-as DOE jelentés szerint ezek a feladatok felelősek a teljes szektor energiafogyasztásának 55%-áért. A szeparációs technológiák osztályozhatók az elkülönítés elve és módszere szerint. Az elkülönítés elve az elválasztandó fázisok, komponensek eltérő tulajdonságait jelenti ebben az osztályozásban, míg a módszer ezeknek az eltéréseknek a kihasználási módját adja meg (Kleiber 2016).

A szeparációs technikák egyik részterülete a membrános elválasztások. Itt a szeparáció két fázis között valósul meg oly módon, hogy közöttük egy harmadik fázis (a membrán) helyezkedik el, amely egy vagy több komponensre nézve egymástól eltérő, szelektív transzportot tesz lehetővé (Paulen 2016). A membrán szeparáció számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik, jól kombinálható egyéb műveletekkel, enyhe körülmények kellenek a megvalósításához, hátránya hogy az újabb fázis és fázishatárok miatt, koncentráció polarizáció és eltömődés alakulhat ki.

A membránt alkalmazó elválasztás technikák főként a vízkezelésben terjedtek el, de alkalmazzák őket a vegyipar, egészségügy és a környezetvédelem területén is. A szeparáció megvalósítható folyadék gáz is szilárd fázisok kombinálásával, legelterjedtebb a folyadék fázisok közötti komponens szeparáció szilárd fázisú membrán alkalmazásával.

A membrános gáz és gőz szeparáció ipari jelentőségű műveleti területté vált az elmúlt negyven évben főként a vegyiparban és a petrolkémiaiában. A módszer hatékonysága nagyban függ a membránként használható anyagoktól, melyekkel szemben a gázszeperáció még nagyobb kihívásokat támaszt, mint a folyadék fázisú szeparációk esetén (Baker 2014).

A membrános eljárások hatékonyságát alapvetően három szinten tudjuk befolyásolni, természetesen fontos a megfelelő membrán anyag, hiszen az meghatározza az elérhető maximális szelektivitást és permeabilitást. Azonban a modul kialakítás optimalizálásával tudjuk ezeket az értékeket megközelíteni. Kihasználni és huzamosabban működtetni az optimalizált modult csak megfelelő rendszerintegrációval lehetséges. Kutatásaimat is ezen a három szinten végeztem

A kutatómunka során foglalkoztam biogáz szeparációjával; CO₂ szelektív elválasztásával; valamint biohidrogén kinyerésével, dúsításával.

2. Rövid szakirodalmi áttekintés

A membrános gázszeperáció során pórusmentes membránok használata mellett a gázoknak a permszelektív gáton keresztüli áramlása alapvetően ún. oldódásos-diffúziós mechanizmus szerint megy végbe (Mulder 1996). Ennek első lépéseként a gázmolekula a betáplálási oldalon megkötődik s beoldódik a membrán anyagának felületén, majd diffúzióval a membrán permeátum oldalára vándorol, ahol deszorbeálódik. Ilyen membránok esetén az elválasztás alapját a gázok membrán anyagában való oldhatóságának és diffúziós sebességének különbsége szolgáltatja, melynek hajtóereje a membrán két oldala között fennálló koncentrációkülönbség (Mulder 1996, Noble 1995).

Egy membrános gázszeperációs eljárás gazdaságilag akkor lesz hatékony, ha a membránnak magas permeabilitása és szelektivitása is az elválasztani kívánt gázkomponensekre, illetve nagy a mechanikai és hőstabilitása. Az elmúlt évtizedekben a polimer membránok gázszeperációs területen való alkalmazása egyre bővül. A rendelkezésre álló polimerek közül az aromás poliszulfon, polikarbonát, poliaril-ke-ton, poliarilén-éter és poliimid membránok bizonyultak megfelelőnek a gázszeperációra (Mousavi 2008).

2.1. Biogáz szeperációja

A biogáz fő alkotói a széndioxid és a metán, ennek a gázelegynek az alkalmazhatósága azonban meglehetősen korlátozott. A tisztított, metánban dúsított biogáz viszont felhasználható lenne a háztartásokban, gépjármű üzemanyagként vagy elektromos áram generálására. Ehhez a biogázból a széndioxidot és egyéb nyomgázokat el kell távolítani. A membrános gázszeperáció elmúlt évtizedben már a klasszikus elválasztási műveletek (pl. adszorpció, kriogén eljárás) erős versenytársává nőtte ki magát.

Igen sokféle gázszeperációs membránt tanulmányoztak már az irodalom szerint erre a célra. A vizsgálatok legnagyobb része azonban egykomponensű, metán és szén-dioxid tiszta gázok permeációját határozta meg. Megállapították, hogy a CO_2/CH_4 szelektivitás értéke függ a membrán típusától (Mousavi 2008; Pourafshari 2008), a hőmérséklettől (Li 2004), a transzmembrán nyomástól (Stern 1998) és a nyomáseséstől (Li 2004). Kimura (1980) leírta, hogy a kapilláris poliszulfon membrán CO_2/CH_4 szelektivitása jóval magasabb, mint a cellulóz acetát lapmembráné. A CO_2 permeációját mindkét membrántípuson hasonlóan mérte, azonban a CH_4 permeációját az utóbbin jóval nagyobbnak mutatkozott. Ugyanakkor Stern (1994) kísérleteivel összevetve megállapította, hogy a poli-fenil-oxiddal bevont membrán CO_2/CH_4 szelektivitása jóval alatta marad a poliimidek szelektivitásának.

A biogáz membrános gázszeparációjára vonatkozó irodalom áttekintése nyomán úgy tűnik, hogy tiszta gázok mellett két és több komponensű gázelegyek permeációját is célszerű volna vizsgálni, és akkor megállapítható lesz, mennyiben térnek el a valódi szelektivitási és permeabilitási értékek a tiszta gázokkal meghatározott ideális értékektől. Ezen információk elengedhetetlenül fontosak az ipari tervezéshez.

2.2.Szén-dioxid elválasztása

Közismert manapság, hogy a szén-dioxid emisszió csökkentése az egyik legsürgetőbb feladat, amelynek megoldásában a membránok is szerepet játszhatnak (Khalilpour 2015). A membrános gázszeparáció az egyik legígéretesebb ezek közül, azonban a szakirodalom szerint elsősorban nem a polimer membránok alkalmazásával lehet sikereket elérni, hanem az ún. támasztóréteges folyadék membránokkal (Dai 2016). Ezek közül is azokat érdemes vizsgálni, ahol olyan ionos folyadékokat használtak fel, amelyeknek a CO₂ abszorpciós kapacitása nagy (Gonzalez-Miquel 2013 és 2014).

2.2.1. Támasztóréteges folyadékmembránok és ionos folyadékok

A legtöbb folyadék – folyadék elválasztásnál, amennyiben szilárd membránt alkalmazunk – két szilárd-folyadék fázisátmenetnek kell véghezmennie, ez kiküszöbölhető folyadék fázisú membrán alkalmazásával (Kolev 2005), s a transzport folyamata javul. A folyadékmembránok gázok szeparációjára is alkalmasak. E különleges membránok alkalmazási technikájaként a támasztóréteges megoldás tűnik a leghatékonyabbnak gázszeparációs rendszerek esetében. Ilyenkor egy pórusos membránban van az alkalmazott szelektív folyadék rögzítve (Dzygiel 2010).

A szakirodalom általában lapmodulban elhelyezett polimer membránokat említ, amelyek közül a polivinildifluorid (PVDF) membrán tűnik számunkra alkalmasnak: kiváló kémiai- és hőstabilitása, nagy porozitása miatt.

A folyadék fázisú membránok tehát előnyösen alkalmazhatóak gázszeparációs membránokban is, mivel gyorsabb diffúzió és magasabb koncentráció érhető el a folyadékokban (Sasikumar, Arthanareeswaran, and Ismail 2018). Azonban a folyadékok párolgása csökkentheti a membránok élettartalmát, ezt küszöbölhetjük ki ionos folyadékok alkalmazásával (Noble 2011).

Az alkalmazott ionos folyadékoknak alapvetően három szerepnek kell megfelelnie jól és szelektíven kell oldania az elválasztandó komponenst, lehetővé kell tennie az anyagtranszportot (diffúzió) és stabil membránt lehessen vele kialakítani. Ezek az elvárások

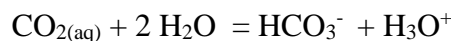
egymásnak ellentmondanak (nagyobb viszkozitás stabilabb membránt eredményez, de lassabb diffúziót tesz lehetővé), ezért kiterjedt kísérleti munkával, lehet csak optimalizálni a membránokat.

Az ionos folyadékok elhanyagolható a gőznyomása, így a felhasználás során nem kell a párolgásból származó oldószerveszteséggel számolni. Nagyobb viszkozitásuk pedig fokozott kapilláris erőt eredményez, ami a pórusokban található folyadékfilm stabilabb rögzítését jelenti. Mivel ezeknek a folyadékoknak a fizikai-kémia tulajdonságai (gázoldhatóság, viszkozitás, stb.) a megfelelő ionok kiválasztásával változtatható, így a felhasználási célra legalkalmasabb ionos folyadékok állíthatók elő (Fortunato 2004).

2.2.2. A szénsavanhidráz enzim

A szén-dioxid szelektív ionos folyadék membránok alkalmazásának egyik fejlesztendő területe a szén-dioxid oldhatóságának növelése, azonban találhatóak olyan apoláros ionos folyadékok, melyekben a szénsav sokkal jobban oldódik, itt a szénsav – szén-dioxid átalakítás gyorsításával hatékonyabb membránok állíthatók elő.

A szénsavanhidráz enzim (E.C. 4.2.1.1.) képes katalizálni a CO₂ reverzibilis hidratációját (Jajesniak 2014, Tripp 2001):



A szakirodalom alapján az is állítható, hogy a szénsavanhidráz enzim aktívan működni képes a megfelelő ionos folyadékokban (Jajesniak 2014), (Neves 2012). Ezekben a szakcikkekben azonban kizárólag tisztított, kereskedelmi forgalomban kapható szénsavanhidráz enzimekkel dolgoztak, amelyek rendkívül drágák, mivel főként vérből készülnek. Szénsavanhidráz enzim azonban sokkal olcsóbb, növényi forrásokból is kinyerhető, amint azt Kandel és munkatársai (Kandel 1978) leírták, akik közönséges spenót leveleket használtak az enzim előállítására.

2.3. Biohidrogén

A hidrogén – mint az egyik legígéretesebb energia hordozó („tisza energia”) – számos módon előállítható, akár környezetbarát biológiai eljárásokkal is. Ez utóbbiakra két fő lehetőség kínálkozik: fotoszintézis útján, vagy fény nélkül, ún. „sötét” fermentáció segítségével. Bármelyik úton is állítjuk elő a biohidrogént, a biofolyamatban képződő gáz mindig tartalmaz szennyezőket, amelyektől el kell választani, hiszen a további felhasználáshoz (pl. tüzelőanyag cellákban) megfelelő tisztaságú hidrogénre van szükség.

Kutatásaink során mi egy „sötét” fermentációs biohidrogén előállítási metódust vizsgáltunk, *Escherichia coli* baktérium törzssel, anaerob viszonyok között. E törzset a Szegedi Tudományegyetem kutatói tanulmányozták behatóan (Kovács 2005, Szilágyi 2002), de kizárólag biológiai oldalról. Együttműködésünk nyomán indult el a képződő gáz felhasználását célzó vonal.

A fermentáció során a képződő gázelegy hidrogént és szén-dioxidot tartalmaz különféle arányban, az üzemeltetési körülményektől függően. A biológiai folyamat előrehaladtával ún. termék inhibíció figyelhető meg: ahogy a hidrogén parciális nyomása a fermentáló gázterében növekszik, lassul a termék képződés. Így tehát mindenképpen előnyös, ha a képződő hidrogén parciális nyomását valamilyen módon csökkentjük a rendszerben. Erre a szakirodalom szerint inert gázzal történő kiűzést, vagy vákuumot szoktak alkalmazni (Kim 2006, Lee 2012). Ezek a metódusok azonban energiaigényesek és a termék felhígítását eredményezik. A képződő gáz kinyerése és membrános szeparációja ígéretes lehetőséget kínál e probléma megoldására. A megfelelően megtervezett gázszeparációs membrán modul a fermentorhoz illesztve elérhető, hogy a fermentáció inhibíció nélkül működtethető legyen, s a hidrogén szelektív kinyerésével a tüzelőanyag-cellákban közvetlenül fel is használható [13]. Ezzel egy kompakt, környezetbarát, energia-hatékony és viszonylag egyszerű rendszert lehet kialakítani.

A hidrogén szeparációjára eddig az iparban nagyrészt palládium membránokat alkalmaztak (víz-gáz reakció) nagy nyomáson és magas hőmérsékleten (Scholes 2010). A biológiai folyamatok azonban sokkal enyhébb körülmények között zajlanak, a drága palládium membránok alkalmazása célszerűtlennek tűnik. Itt felhasználhatók lehetnének a kevésbé strapabíró polimer vagy zeolit alapú membránok (David 2011, Hong 2008). E membránok jellemzésére permeációs méréseket végeztek, nagymértékben kontrollált körülmények között. Ennél azonban többre van szükség, ha illeszteni akarjuk a membrán szeparációs modult a biológiai folyamathoz.

3. Kísérleti anyagok, módszerek

3.1. Anyagok

Membránok: UBE CO5 (Japán), poliimid kapilláris (1 m² felületű); Durapore PVDF pórusos ultraszűrő membránlap (Millipore, USA); Matrimid 521 poliimid kapilláris (Twente Egyetem), (9 cm²); PPO membrán (Twente Egyetem) (9 cm²); UBE NM-B01A (Japán) (235 mm x 55 mm) poliimid; Permselect PDMS-XA 2500 (MedArray Inc. USA) szilikon-gumi (2500 cm²) és PDMS-XA-10 (10 cm²), Kubota mikroszűrő lapmembrán (0,1 m²) (Japán)

Gázok: Palackban CO₂ – 99,98 %, CH₄ – 99,90%, H₂ – 99,95%, N₂ – 99,95% (MESSER Hungária illetve Linde); kétkomponensű modell gázelegyek (SIAD Kft., 80% CH₄, 20% CO₂);

Vegyszerek: Analitikai tisztaságú vegyszereket a Reanal, Spectrum, Calbiochem ill. Aldrich cégektől szereztünk be. Ionos folyadékokat [bmim][BF₄] [bmim][PF₆] [hmim][PF₆] AMMOENGTM 100, ECOENGTM 1111P, Cyphos 102, 103, 104, 106, 163, 166 és 169, [emim][CF₃SO₃] [SEt3][NTf₂] [hmim][PF₆] [omim][PF₆] pedig az IOLitech cégtől.

Biokatalizátorok: A biogáz mérésekhez a kiinduló kultúránk a Pálhalmai Agrospecial Kft. biogáz üzemének iszapja volt (26-30 g KOI/l, 22-25 g TSS/l). A szénsavanhidráz enzim, C2624, 3500 WA egység / mg protein) a Sigma-Aldrich terméke. Az *Escherichia coli* XL1-BLUE törzs, a Szegedi Egyetemről származott, fenntartásához ún. LB táptalajt használtunk.

3.2. Berendezések és módszerek

Membrántesztelő gázseparációs berendezések polimer membránokhoz

A gázseparációs vizsgálatok lebonyolításához a GSMS-100 nagynyomású mobil membrántesztelő készüléket terveztünk meg és alakítottunk ki, amely termosztálható, s a primer oldali nyomás változtatható a rendszerben. Méréseink során kísérleteket végzünk a membránok permeabilitásának (áteresztőképesség) és szelektivitásának meghatározására különböző nyomásokon és hőfokokon.

A GS-MS-100 készülék nagylaboratóriumi méretű, így kisebb felületű membránok tesztelésére nem alkalmas. Ezért egy másik, hasonló elven működő, a gázseparációs membránok tulajdonságainak meghatározására való kisebb berendezést is megterveztünk és összeállítottunk.

Berendezés folyadékmembránok teszteléséhez

A folyadékmembránok teszteléséhez egyrészt egy speciális membrán modul, másrészt a tesztberendezést terveztük meg és állítottuk össze. A kísérletekhez használt gázokat gázpalackból engedjük a membránt tartalmazó, két részre bontható, saválló acélból készült henger alakú membránmodulba. A két részt több ponton csavarral rögzítettük egymáshoz, közöttük helyezkedik el a membrán, amit mindkét oldalról fémháló merevít. A modul köré épített tesztelő berendezéhez bemeneti és kimeneti gömbcsapok, túszelepek, Swagelock típusú nyomásmérő eszközök csatlakoznak, amik a nyomás értékeket feszültség jelként jelenítik meg. Az adatok egy interface-en keresztül számítógépen követhetők és rögzíthetők.

A kísérletek során tiszta gázok (N_2 , H_2 , CH_4 és CO_2) permeációját vizsgáltuk ionos folyadékokkal készített támasztóréteges folyadékmembránok esetében.

A szénsavanhidráz enzimet spenótleveleiből nyertem ki klasszikusnak számító fehérje szeparációs módszerrel, amelynek fontosabb lépései: aprítás, alkoholos extrakció (többször), szűrés, kicsapás, centrifugálás, tisztítás, vákuum desztillációs szárítás.

3.3. Analitika

A kísérletek nyomonkövetésére folyadékfázisban klasszikus analitikai módszereket alkalmaztam (KOI, összfehérje...stb.), míg gáz fázisban gázkromatográfiával határoztam meg az összetételeket. A hidrogén, nitrogén és metán gázminták elemzésére egy GOW-MAC 600 gázkromatográfot használtunk X13 zeolit oszloppal, hélium vivógázzal, TCD detektorral. A széndioxid tartalmat egy HP6890 series II GC-n CarboPLOT oszloppal, nitrogén vivógázzal határoztuk meg. A hidrogén tartalom meghatározására egyes mérés sorozatoknál a Blue-Sens gáz analizátor készüléket használtuk.

A szénsav anhidráz enzim jelenlétét gél-elektroforézissel igazoltam, aktivitását a módosított Wilbur-Anderson eljárással határoztam meg (Wilbur 1948).

4. Új tudományos eredmények

Kutatási eredményeimet három nagyobb fejezetre osztottam: elsőként a biogáz szeparációját mutatom be, majd a szén-dioxid elválasztást, végül a biohidrogénhez kapcsolódó membrános gázszeperációt.

I. Biogáz szeparációja [1-3]

A.) A biogáz CO_2 tartalmának eltávolítására irányuló membrános gázszeperációs vizsgálatok során – tiszta gázok felhasználásával – meghatároztam a pórusmentes poliimid anyagú UBE membrán metánra és CO_2 -ra vonatkozó permeációs sebességét, amely $30\text{ }^\circ\text{C}$ -on $25,1\text{ nL/min}$ és $119,0\text{ nL/min}$ volt, ez alapján a CO_2/CH_4 elméleti szelektivitása 4,75-nek adódott [2].

B.) A CO_2 szelektív membrán modul 80 % metán és 20 % széndioxid tartalmú modell gázeleggyel történt tesztelése során 90 % koncentráció feletti CH_4 tartalmú gázt, biometánt állítottam elő a retentátumban 92 %-os (metánra vonatkoztatott) kihozatal mellett [1].

C.) A kétkomponensű eleggyel a 93,8 % maximális metán tartalmat sikerült elérnem a retentátumban 77,4 %-os metán kinyerés (R/F) mellett, míg a biogáz mintánál a legjobb eredmény 80,7 % metán tartalom volt 76 %-os kinyerésnél [1].

D.) A gázszeparációs rendszer időbeli stabilitását vizsgáló hosszabb távú (9 óras) tartamkísérletekkel bebizonyítottam, hogy – mivel a permeátum illetve a retentátum összetétele alig változott – megfelelő CO₂/CH₄ elválasztást lehet biztosítani tartósan a membránnal [1].

II. CO₂ elválasztása [4-8]

A.) Meghatároztam a gázszeparációs tulajdonságokkal rendelkező támasztóréteges ionos folyadékos membránok megbízható, reprodukálható elkészítéséhez optimális körülményeket, amelyek PVDF pórusos mikroszűrő membránnal az alábbiak: az ionos folyadék szárításához 24 óra, a membrán szárításához 1 óra, az ionos folyadék immobilizálásához 72 óra kellett, a membránszárítás után pedig nem szükséges a vákuum megszüntetése [4].

B.) A különféle, gázszeparációs célból még nem vizsgált ionos folyadékokkal elkészített támasztóréteges folyadékmembránok permeabilitását tiszta gázok segítségével határoztam meg [4]:

Ionos folyadék	Permeabilitás (Barrer)			
	N ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂
[bmim][BF ₄]	5,04	32,2	20,3	93,9
AMMOENG™ 100	1,79	11,9	5,76	93,9
ECOENG™ 1111P	11,6	19,9	15,6	127
Cyphos 102	15,3	92,6	76,5	637
Cyphos 103	11,3	86,6	65,1	487
Cyphos 104	20,3	124	113	642
[emim][CF ₃ SO ₃]	14,3	37,2	21,1	486
[SEt ₃][NTf ₂]	28,4	112	81,2	747

C.) Megállapítottam, hogy a permeabilitási értékek alapján a membránok CO₂-ra szelektívek, a N₂-hez képest akár ötvenszer, a CH₄-hoz képest mintegy húszszor, a H₂-

hez képest pedig nagyjából tízszer gyorsabban képesek átengedni a CO₂-ot [4].

- D.) Egy új, alkil-alkoxi típusú ionos folyadék családot hoztunk létre, amelyeket támasztóréteges folyadékmembránként alkalmaztunk, s tiszta gázokkal történt tesztelés alapján megállapítottam, hogy a négy ionos folyadéknál a szén-dioxid permeabilitása a hidrogénéhez képest 5-8-szoros, míg a nitrogénéhez viszonyítva akár harmincszor nagyobb [5, 6]. Az új ionos folyadékok stabilitási vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a permeabilitások és a szelektivitások nyolc megismételt mérés után sem változtak számottevően. Tehát ezek a membránok stabilabb és szelektívebb elválasztást tesznek lehetővé [5].
- E.) Bebizonyítottam, hogy a [bmim][NTf₂] ionos folyadékkal készített támasztóréteges folyadékmembránba spenótból kinyert szénsavanhidráz enzimet juttatva az enzim növelte a CO₂ transzfert a membránon keresztül, s magasabb szeparációs faktort eredményezett CO₂-ra nézve (CO₂/N₂: 30,28; CO₂/CH₄: 19,91) az enzim nélküli rendszerekhez képest CO₂/N₂ 23,84; CO₂/CH₄: 15,0). A membrán-ionos folyadék-enzim hármas rendszer tehát sikeresen és hatékonyan alkalmazható a szén-dioxid kinyerésére [7,8]. A folyadékmembrán további stabilizálását pedig pektin segítségével valósítottam meg [8].

III. Biohidrogén [9-20]

- A.) Megállapítottam, hogy a Matrimid 521 poliimid anyagú és a Pebax 1657 poliéter-poliamid bevonattal ellátott PPO (poly(2,6-dimetil-1,4-fenilén oxid)) anyagú kapilláris gázszeperációs membránok kiemelkedően magas elméleti szelektivitási értékkel rendelkeznek a H₂/N₂ szeparációra vonatkozóan (21,2 és 9,8 értékkel) [9, 10].
- B.) A H₂/CO₂ elválasztást tiszta gázokkal vizsgálva meghatároztam az UBE NM-B01A membránra vonatkozó permeációs sebességeket, amelyek H₂-re 38,5 és 115,4 között, míg CO₂-re 20 és 41,2 közötti értékek voltak. Ezek aránya alapján az elméleti (ideális) szelektivitásokat is kiszámítottam, amelyek 1,93 és 2,8 közé estek a 21 és 65 °C közötti hőmérséklet tartományban [11].
- C.) Megállapítottam, hogy a kétkomponensű modell gázeleggyel történő méréseknél (55-45 % H₂ - CO₂ összetétel) 37 °C-on a legmagasabb valódi szelektivitási értéket (1,56)

a 0,72 Q_R/Q_F kitermelésnél lehetett elérni az UBE NM-B01A membránnál [11, 12].

- D.) Bebizonyítottam a fontosabb kísérleti körülmények (a gáz összetétele, hőmérséklet, és a retentátum és a betáp térfogatáram aránya (Q_R/Q_F)) hatását vizsgáló 3 szintű teljes faktoriális kísérleti terv mérései alapján, hogy a legmagasabb H_2/CO_2 szelektivitást (1,62) 2,2 bar nyomásnál, 55 °C hőmérsékleten és 0,6-os kinyerésnél (Q_R/Q_F) lehet elérni 65-35 % $H_2 - CO_2$ elegyet alkalmazva [12].
- E.) Megállapítottam a Permsselect PDMS CO_2 szelektív membrán két komponensű modell eleggyel történt tesztelése alapján, hogy a CO_2 -ra meghatározott átlagos permeabilitási koefficiens 3285 ± 160 Barrer, míg H_2 -re 569 ± 65 Barrer volt, s így a CO_2/H_2 szelektivitás maximuma 6,1-nek adódott 296 K hőfokon [13].
- F.) Megállapítottam, hogy a kénhidrogén jelenléte növelte mind a CO_2 , mind a H_2 permeabilitását: 100 ppm H_2S hatására a CO_2 -ét 58 %-kal, míg a hidrogénét 48 %-kal. Így a szelektivitás is növekedett 7 %-kal.
- G.) Igazoltam, hogy a PVDF támasztórétegen rögzített, az imidazólium kation különböző lánchosszúságú alkil szubsztituensei PF_6 illetve BF_4 anionnal alkotott ionos folyadékokkal készített folyadék membránok mindegyike alkalmas a biohidrogén szeparációjára, mindegyik CO_2 szelektív és a legjobb CO_2/H_2 elméleti szelektivitási értéket (11) a [bmim][BF_4] ionos folyadékkal értem el [15].
- H.) Megállapítottam, hogy a dupla membrános bioreaktor működtetésénél a változó hidraulikus retenciós idő (HRT) jelentősen befolyásolta a beépített mikroszűrő modul visszatartási képességét, valamint a hidrogén produktivitást és hozamot. Rövidebb HRT-nél fokozatosan csökkent a hidrogén hozam, de növekedett a térfogati hidrogén termelési sebesség. A legmagasabb hidrogén hozam 1,13 mol H_2 /mol glükóz volt, míg a hidrogén termelési sebesség legnagyobb értéke 0,24 mol H_2 /L.nap volt. A bioreaktor gázteréhez illesztett PDMS gázszeparációs modul teljesítményéről elmondható, hogy a legnagyobb tisztaságú kinyert hidrogén 63,7 % volt, ami 30 %-os koncentrálást jelent (mivel a fermentációs gázelegyen 51,3 % volt a hidrogéntartalom) [18].
- I.) Bebizonyítottam, hogy a folyamatos üzemű biohidrogén fermentációhoz egy gázszeparációs membrán modult (CO_2 szelektív PDMS membrán) kapcsolva, s a keletkező gázból elválasztott, CO_2 -ban gazdagabb gázfrakciót visszavezetve a bioreaktorba, állandósult állapotban a hidrogén produktivitása növekedett (8,9-9,2 L H_2 /L.nap) a kontrollhoz képest (6,96-7,25 L H_2 /L.nap) [19].

6. Irodalomjegyzék

- Baker, R.W., Low, B.T. 2014. Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. *Macromolecules*. 47, 20, 6999–7013
- Dai, Z., Noble, R.D., Gin, D.L., Zhang, X., Deng, L. 2016. Combination of ionic liquids with membrane technology: a new approach for CO₂ separation. *J. Membr. Sci.* 497, 1-20
- David, O.C., Gorri, D. Urtiaga, A., Ortiz, I. 2011. Mixed gas CO₂/H₂ separation study for the hydrogen recovery from H₂/CO/N₂/CO₂ post combustion mixtures using a Matrimid membrane. *J. Membr. Sci.* 378, 359-68
- Dzygiel, P, P.P. Wiczorek. 2010. Supported Liquid Membranes and Their Modifications: Definition, Classification, Theory, Stability, Application and Perspectives. In *Liquid Membranes*. (Ed. by Kislik, V.S.), Elsevier, Amsterdam
- Fortunato, R., Afonso, C.A.M., Reis, M.A.M., Crespo, J.G. 2004. Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms, *J. Membr. Sci.* 242, 197-209
- Gonzalez-Miquel, M., Bedia, J., Abrusci, C., Palomar, J., Rodriguez, F. 2013. Anion effects on the kinetics and thermodynamics of CO₂ absorption in ionic liquids. *J. Phys. Chem B* 117, 3398-3406
- Gonzalez-Miquel, M., Bedia, J., Palomar, J., Rodriguez, F. 2014. Solubility and diffusivity of CO₂ in [hxmim][NTf₂] and [dcmim][NTf₂] at T = (298.15, 308.15, 323.15) K and pressures up to 20 bar. *J. Chem. Eng. Data* 59, 212-217
- Hong, M., Li, S., Falconer, J.L., Noble, R.D. 2008. Hydrogen purification using a SAPO-34 membrane, *J. Membr. Sci.* 307, 277-83
- Jajesniak, P., Omar Ali, HEM., Wong, T.S., 2014. Carbon Dioxide Capture and Utilization Using Biological Systems: Opportunities and Challenges. *J. Bioproc. & Biotechn.* 4, 155
- Kandel, M., Gornall, A.G., Cybulsky, D.L., Kandel, S.I. 1978. Carbonic anhydrase from spinach leaves. Isolation and some chemical properties. *J. Biol. Chem.* 253, 679-685
- Khalilpour, R., Mumford, K., Zhai, H, Abbas, A., Stevenes, G., Rubin, E.S. 2015. Membrane based carbon capture from flue gas: a review. *J. Clean. Prod.* 103, 286-300
- Kim, D., Han, S., Kim, S., Shin, H. 2006. Effect of gas sparging on continuous fermentative hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 2158-69
- Kimura, S .G., G.E. Walmet, 1980 Fuel gas purification with permselective membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 15 (4) 53-58
- Kleiber, M. 2016. Alternative separation processes. In *Process Engineering*. De Gruyter, Berlin
- Kolev, S.D. 2005. Membrane Techniques | Liquid Membranes. In *Encyclopedia of Analytical Science*.
- Kovács K. 2005. Tiszta, megújuló energia: a hidrogén alapú gazdaság kihívása az emberiség és a biotechnológia számára, *Magyar Tudomány*, 2005/3, 258-265
- Lee, K.S., Tseng, T.S., Liu, YW, Hsiao, Y.D. 2012. Enhancing the performance of dark

- fermentative hydrogen production using a reduced pressure fermentation strategy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 15556-62
- Li S., Falconer J.L., Noble R.D., 2004. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation, *J. Membr. Sci.*, 241 (2004) 121-135
- Mousavi S.A., Sadeghi M., Motamed-Hashemi M.M.Y., Chenar M.P., Roosta-Azad R., Sadeghi M., 2008. Study of gas separation properties of ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer membranes prepared via phase inversion method, *Sep. and Purif. Techn.*, 62, 642-647
- Mulder M. 1996. Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Neves, L.A., Afonso, C., Coelho, I.M., Crespo, J.G. 2012. Integrated CO₂ capture and enzymatic bioconversion in supported ionic liquid membranes, *Sep. Purif. Technol.* 97, 34-41
- Noble R.D., Stern S.A. 1995. Membrane Separations Technology, Principles and Applications, Elsevier, Amsterdam
- Noble, R. D., D.L. Gin. 2011. Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes. *J. Membr. Sci.* 369(1-2), 1-4
- Paulen, R., Fikar, M.. 2016. Membrane Processes. In *Advances in Industrial Control*. (Ed. by Grimble, M. J., Ferrara, A.), Springer, London
- Pourafshari Chenar M., Soltanieh M., Matsuura T., Tabe-Mohammadi A., Sadeghi M. 2008 Application of Carbo-type polyimide (PI) and polyphenylene oxide (PPO) hollow fiber membranes in two-stage membrane systems for CO₂/CH₄ separation, *J. Membr. Sci.*, 324 85-94
- Quinn, R., Appleby, J.B., Pez, G.P. 1995. New facilitated transport membranes for the separation of carbon dioxide from hydrogen and methane, *J. Membr. Sci.* 104 139-146.
- Sasikumar, B., G. Arthanareeswaran, and A.F. Ismail. 2018. Recent Progress in Ionic Liquid Membranes for Gas Separation. *J. Mol. Liquids* 266, 330-41
- Scholes, C.A., Smith, K.H., Kentish, S.E., Stevens, G.W. 2010. CO₂ capture from pre-combustion processes, strategies for membrane gas separation. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 4, 739-55
- Scholz, M., Melin, T., Wessling, M. 2013. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 17, 199-212
- Stern S.A., Polymers for gas separation processes. 1994. The next decade, *J. Membr. Sci.*, 94, 1-64.
- Szilágyi A., Kovács, K.L., Rákhely, G., Závodszy, P. 2002. Homology modelling reveals the structural background of the striking difference in thermal stability between two related [NiFe] hydrogenases. *J. Mol. Model.* 8, 58-64
- Wilbur, K.M., Anderson, N.G. 1948. Electrometric and colorimetric determination of carbonic anhydrase. *J. Biol. Chem.* 176, 147-154

7. Publikációk

1. Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Szentgyörgyi, E., Kumar, G., Nguyen, D.D., Chang, S.W., Kim, S.H., Bélafi-Bakó, K.: Evaluation of a membrane permeation system for biogas upgrading using model and real gaseous mixtures: The effect of operating conditions on separation behaviour, methane recovery and process stability, *J. Cleaner Prod.* **185** (2018) 44-51 (IF=6,982)
2. Szentgyörgyi, E., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K. Application of membranes in biogas production, *Desalination and Water Treatment* **14** (2010) 112-115 (IF=0,752)
3. Szentgyörgyi, E., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K.: Anaerobic moving bed biofilm fermenter for biogas production, *Env. Prot. Eng.* **36** (2010) 117-125 (IF=0,427)
4. Cserjési, P., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K.: Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids, *J. Membr. Sci.* **349** (2010) 6-11 (IF=3,247)
5. Bélafiné Bakó K., Vass A., Cserjési P., Nemestóthy N.: Eljárás gázok szeparációjára alkilalkoxi típusú ionos folyadékokból előállított támasztóréteges folyadék membránok segítségével, Találmányi bejelentés, P 08 00093, 2008
6. Cserjési, P., Nemestóthy, N., Vass, A., Csanádi, Z., Bélafi-Bakó, K.: Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids, *Desalination* **245** (2009) 743-747 (IF=2,034)
7. Bednár A, Nemestóthy N, Bakonyi P, Fülöp L, Zhen G, Lu X, et al. Enzymatically-boosted ionic liquid gas separation membranes using carbonic anhydrase of biomass origin. *Chemical Engineering Journal* **303** (2016) 621-626 (IF=6,720)
8. Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Németh, Zs., Bélafi-Bakó, K.: Evaluation of pectin-reinforced supported liquid membranes containing carbonic anhydrase: The role of ionic liquid on enzyme stability and CO₂ separation performance. *Journal of CO₂ Utilization* **24** (2018) 59-63 (IF=5,503)
9. Bélafi-Bakó, K., Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Pientka, Z.: Biohydrogen production in integrated system, *Desalination and Water Treatment* **14** (2010) 116-118 (IF=0,836)
10. Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Tóth, G., Bélafi-Bakó, K.: Feasibility study of gas separation membranes for biohydrogen separation, *Proc. Eng.* **44** (2012) 976-979
11. Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Ramirez, R., Ruiz-Filippi, G., Bélafi-Bakó, K.: *E. coli* (XL1-BLUE) for continuous fermentation of bioH₂ and its separation by polyimide membrane, *Int. J. Hydrogen En.* **37** (2012) 5623-30 (IF=4,054)

12. Bakonyi, P., Kumar, G., Nemestóthy, N., Lin C.Y., Bélafi-Bakó, K.: Biohydrogen purification using a commercial polyimide membrane module: Studying the effects of some process variables. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (2013) 15092-99 (IF=2,930)
13. Ramírez-Morales, J.E., Tapia-Venegas, E., Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Bélafi-Bakó, K., Ruiz-Filippi, G.: Evaluation of two gas membrane modules for fermentative hydrogen separation. *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 14042-14052 (IF=2,930)
14. Bakonyi P, Bogdán F, Kocsi V, Nemestóthy N, Bélafi-Bakó K, Buitrón G. Investigating the effect of hydrogen sulfide impurities on the separation of fermentatively produced hydrogen by PDMS membrane. *Separation and Purification Technology* **157** (2016) 222-228 (IF=3,299)
15. Neves, L., Cserjési, P., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., Coelho, I.: Separation of biohydrogen by supported ionic liquid membranes, *Desalination* **240** (2009) 311-315 (IF=2,034)
16. Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Simon, V., Bélafi-Bakó, K. Fermentative hydrogen production in anaerobic membrane bioreactors: a review. *Bioresour. Technol.* **156** (2014) 357-363 (IF=5,216)
17. Bakonyi, P, Nemestóthy, N, Bélafi-Bakó, K.: Biohydrogen purification by membranes: An overview on the operational conditions affecting the performance of non-porous, polymeric and ionic liquid based gas separation membranes. *Int J Hydrogen Energy* **38** (2013) 9673-9687 (IF=2,930)
18. Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Lankó, J., Rivera, R., Buitrón, G., Bélafi-Bakó, K.: Simultaneous biohydrogen production and purification in a double-membrane bioreactor system. *Int. J. Hydrogen Energy* **40** (2015) 1690-1697 (IF=3,205)
19. Bakonyi, P., Buitron, G., Valdez-Vazquez, I., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K.: A novel gas separation integrated membrane bioreactor to evaluate the impact of self-generated biogas recycling on continuous hydrogen fermentation, *Applied Energy* **190** (2017) 813-823 (IF=8,772)
20. Bakonyi, P, Kumar, G., Bélafi-Bakó, K., Kim, S.H., Koter, S., Kujawski, W., Nemestóthy, N., Peter, J., Pientka, Z.: A review of the innovative gas separation membrane bioreactor with mechanisms for integrated production and purification of biohydrogen, *Biores. Technol.* **270** (2018) 643-655 (IF=7,145)