

dc_1870_21

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Membrános gázszeperáció

NEMESTÓTHY NÁNDOR

Pannon Egyetem
Veszprém
2022

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Szakirodalmi áttekintés	6
2.1. A membrános gázszeperáció	6
2.2. Biogáz szeperációja.....	9
2.3. Szén-dioxid elválasztása	10
2.3.1. Támasztóréteges folyadékmembránok.....	11
2.3.2. Ionos folyadékok alkalmazása	12
2.3.3. A szénsavanhidráz enzim.....	13
2.4. Biohidrogén	15
2.4.1. A biohidrogén fermentáció	18
2.4.2. Hidrogén szeperációja membránokkal.....	19
2.4.3. A műveleti paraméterek hatása a hidrogén szeperációjára.....	25
2.4.4. A szennyezőanyagok hatása	26
3. Kísérleti anyagok, módszerek.....	28
3.1. Anyagok	28
3.2. Berendezések és metódusok.....	32
3.3. Analitika	39
4. Eredmények.....	41
4.1. Biogáz szeperációja [1-3]	42
4.1.1. Mérések tiszta gázokkal.....	42
4.1.2. Kétkomponensű gázok és biogáz minta szeperációja	43
4.1.3. Anaerob membrán bioreaktor	51
4.2. Szén-dioxid kinyerése [4-8]	54
4.2.1. Támasztóréteges ionos folyadék membránok készítése [4]	54
4.2.2. A támasztóréteges ionos folyadék membránok tesztelése [4]	55
4.2.3. Új ionos folyadékok [5, 6].....	59
4.2.4. Szénsavanhidráz alkalmazása [7, 8].....	61
4.3. Biohidrogén [9-20].....	67
4.3.1. H ₂ /N ₂ elválasztás [9, 10]	67
4.3.2. H ₂ /CO ₂ elválasztása H ₂ szelektív polimer membránokkal [11, 12]	69
4.3.3. H ₂ /CO ₂ elválasztása CO ₂ szelektív polimer membránnal [13, 14]	77
4.3.4. Támasztóréteges ionos folyadékmembránok alkalmazása H ₂ /CO ₂ elválasztására [15]	83
.....	

dc_1870_21

4.3.5. Gázseparációs membrán bioreaktor kialakításának koncepciója [17]	85
4.3.6. Mikroszűrőssel és gázseparációval kialakított integrált rendszer (membrán bioreaktor) biohidrogén termelésére [18]	88
4.3.7. A gáz visszakeverés hatása [19]	90
4.3.8. A GS-MBR integrált alkalmazása [20]	91
5. Összefoglalás	92
6. Tudományos tézisek	95
7. Irodalomjegyzék	99
8. Publikációk	107

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 & Fikar, 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 petrokémiában. A módszer hatékonysága nagyban függ a membránként használható anyagoktól, melyekkel szemben a gázszeperáció még nagyobb kihívásokat támaszt, mint a folyadék fázisú szeparációk esetén (*Baker & Low, 2014*).

A membrános gázszeperáció elméleti alapjait a XIX. században rakták le J. K. Mitchell, T. Graham and S. von Wroblewski. Az első ipari megoldásokat korábban más területeken használt membránokkal: poliszulfon (Prism, Monsanto, USA), polivinil trimetil szilán (PVTMS, Szovjetunió) érték el, ma azonban évente több mint 1000 új polimer jelenik meg tudományos közleményekben és az ipari gyakorlat is százas nagyságrendben használ fel membrán alapanyagokat.

A jelenség első megfigyelői Graham (1829) és Mitchel (1831) voltak, akik észlelték, hogy látszólag tömör, természetes gumi illetve szintetikus polimer anyagokon (szeptum) át gáztranszport valósul meg. Mitchel hidrogén – szén-dioxid gázelegyet választott eredményesen szét (*Kohl & Nielsen, 1997*). A folyamat elméleti leírását szintén Graham végezte el mintegy három évtizeddel később. Megállapította, hogy a kialakuló fluxus nem csak a molekulák gáz fázisban megfigyelhető diffúziós sebességétől függ, hanem több tényező függvénye. Ezt affinitásként adta meg, lefektetve ezzel a későbbi oldódás – diffúzió modell alapját (*Wijmans & Baker, 1995*).

Az 1910-es években a membrános gázszeparáció nagy méretű megvalósítására irányuló kísérletek sajnálatos módon azzal a keserű tapasztalattal zárultak, hogy ami a laboratóriumban sikeresen végrehajtható, az nem biztos, hogy ipari méretben is gazdaságosan kivitelezhető (*Koros & Fleming, 1993a*). A húszas évek végén Zsigmondy Richárd előállította az első használható vastagságú cellulóz acetát membránt (*Smith, 1949*), ami a későbbi gáz szeparációs membránok alapjául szolgált.

Szintén gyorsította a gáz szeparációs membránok fejlesztését a második világháború során az urándúsítás diffúziós technológiája (*Zakrzewska-Koltuniewicz, 2016*).

Az igazi áttörést az aszimmetrikus membránok kifejlesztése jelentette, mely Sidney Loeb és Srinivasa Sourirajan nevéhez fűződik, akik a Zsigmondy által készített ultraszűrő membrán felületén tudtak kialakítani sokkal finomabb struktúrákat szintén cellulóz acetátból kiindulva (*Lonsdale, 1987*).

Az első ipari gázszeparációs modulokat a nyolcvanas évek elején készítették el, majd elterjedtek elsőként a földgáziparban (*Koros & Fleming, 1993b*), később a nitrogén előállításnál, valamint a biogáz tisztítás során (*Zhang et al., 2013*).

Napjainkban egyre több területen növekvő mértékben terjed el a gáz szeparációs technikák között a membrános eljárások alkalmazása. Miközben fejlesztik az alkalmazásokat, keresik a jobb, jobban használható membrán anyagokat modulokat (*Baker, 2002; Wang et al., 2019*).

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 Pannon Egyetem Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatóintézetében.

A kutatómunka során foglalkoztam a biogáz szeparációjával, kinyerésével; CO₂ szelektív elválasztásával támasztóréteges ionos folyadék membránok segítségével; valamint biohidrogén membrános szeparációjával többféle technika alkalmazásával. Az értekezésben a téziseimet is így csoportosítva ismertetem.

A kutatásokat számos hazai és nemzetközi projekt, pályázat segítette, amelyek nélkül igen nehéz lett volna a kísérleti munkát elvégezni, a berendezéseket összeállítani és működtetni. Ide tartoznak:

- OTKA PD 72738 számú, „Membrános gázszeparációs rendszerek fejlesztése, integrálása” című projekt (2008-2011)
- Bolyai János kutatási ösztöndíj (2012-2015 /emléklap/ és 2017-2020)
- Jedlik Ányos Program projektje „Új típusú bioetanol, biogáz előállítási technikák fejlesztése” címmel (2008-2010)
- OTKA Korea-V4 AlgMemB jelű, NN 126995 számú, „Mikroalga alapú környezetbarát rendszerek fejlesztése gáz szeparációval integrált membrán bioreaktorokban” című projekt (2017-20)
- TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0017 számú, „Zöld Energia” – Felsőoktatási ágazati együttműködés a zöld gazdaság fejlesztésére az energetika területén című projekt (2012-14)
- MOL NyRt kutatási megbízások (2007-2017)
- Két-oldalú Cseh-Magyar Tét projekt „Biohidrogén előállítása integrált rendszerben címmel (2007-2008)
- Két-oldalú Portugál-Magyar Tét projekt (2006-2007)
- A CONICYT-tól származó FONDECYT 1090482 projekt, amely ösztöndíjat biztosított egy hosszabb chile-i (Valparaiso) tanulmányútra „Biohydrogen separation” címmel (2012-13)
- BlueCompetition versenyen (2011) elért II. helyezés, amelynek eredményeként kaptunk egy BlueSens mérőműszert

E projektek anyagi támogatásáért itt mondok köszönetet.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. A membrános gázszeparáció

A gázszeparáció pórusos és pórusmentes membránokon egyaránt megvalósítható, melyek mechanizmusa azonban lényegesen eltér egymástól. (Mulder, 1991)

Általában elmondható, hogy pórusos membránok alkalmazása során a gáztranszportot a Poiseuille áramlás, Knudsen diffúzió jelensége határozza meg, melyek során meghatározó a pórusugár (r) és a gázmolekulák átlagos szabad úthosszának (λ) egymáshoz való viszonya. Az első esetben $r/\lambda \gg 1$, ami azt jelenti, hogy a gáz-gáz molekulák találkozási valószínűsége jóval nagyobb, mint a gáz-membrán(fal) találkozásoké, míg a Knudsen áramlás esetében ez éppen fordítva van ($r/\lambda \ll 1$), vagyis ekkor a gáz permeációja független a jelenlévő egyéb gázoktól, s a gáz-fal ütközések száma domináns. Az átlagos szabad úthossz függ a gáz viszkozitásától, nyomásától, a hőmérséklettől, valamint az adott komponens moláris tömegétől. Az említett két mechanizmus mellett kisebb-nagyobb mértékben jelentkezhethet még a molekula kizárás, a kapilláris kondenzáció, valamint a felületi diffúzió jelensége. A molekula kizárás során az adott pórusátmérőnél nagyobb gázok az áramlása akadályozott. Ennek jelentősége méretben erősen eltérő gázpárok, pl. H_2/N_2 és H_2/CO_2 elválasztásánál lehet (Koros & Fleming, 1993a).

Pórusmentes membránok használata során 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, 1991; Noble & Stern, 1995; Bélafiné-Bakó, 2002):

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

ahol D – diffúziós koefficiens, és dc/dx – hajtóerő: a koncentrációgradiens a membrán keresztmetszetén.

Steady-state körülmények között a 2.1 egyenlet kiintegrálható:

$$J_i = \frac{D_i(c_{0,i} - c_{l,i})}{l} \quad (2.2)$$

ahol $c_{0,i}$, $c_{l,i}$ – a két oldalon mérhető koncentráció és l – membrán vastagsága.

A koncentrációkat a Henry-törvényben szereplő parciális nyomások határozzák meg:

$$c_i = S_i \cdot p_i \quad (2.3)$$

ahol S_i – az i -edik komponens oldhatósági koefficiense a membránban.

Az előbbi két egyenletet kombinálva kapjuk meg a gázszeparáció leírására általában használt képletet:

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{0,i} - p_{l,i})}{l} \quad (2.4)$$

A D diffúziós koefficiens és az S oldhatósági koefficiens szorzataként kapjuk meg a permeabilitási koefficiens: $P = D \cdot S$, amelynek segítségével a 2.4 egyenlet egyszerűsíthető:

$$J_i = \frac{P_i (p_{0,i} - p_{l,i})}{l} = \frac{P_i}{l} \Delta p_i \quad (2.5)$$

Ebből a képletből megállapítható, hogy a membránon át történő áramlás (fluxus) egyenesen arányos a (parciális) nyomáskülönbséggel és fordítottan arányos a membrán vastagságával. A szelektivitás ideális esetben megadható a permeabilitási koefficiensek hányadosával:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.6)$$

A valódi szeparációs faktor számos gázelegy esetén nem egyezik meg az ideális szelektivitási faktoral, mert nagy nyomás alkalmazásakor, amikor a gáz és a polimer között kölcsönhatás lép fel, a membrán anyaga módosulhat.

A permeabilitási koefficiens (P) igen jellemző paraméter a gázszeparációnál. Viszonylag könnyen mérhető, ha ismert az alkalmazott membrán vastagsága. A permeabilitási koefficiens sokszor ún. Barrer egységben adják meg ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3$

(STP) $\text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1} = 0,76 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ (STP) m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) Egy adott gáz permeabilitása általában sokkal nagyobb elasztomer polimerekben, mint üveges állapotúakban, a láncok nagyobb mobilitása miatt (Mulder, 1991; Bélafiné-Bakó, 2002).

Egy adott gáz permeabilitása hat nagyságrenden belül mozoghat az alkalmazott polimer membrántípusától függően. Ugyanakkor a különféle gázok és gőzök permeabilitása hasonlóan tág határok között mozoghat egy ugyanazon membrán esetén. Így érzékelhető, hogy a gázszeparációs műveletekhez nagyon sokféle polimer anyag felhasználható a szeparációs céltól függően. A nagy átteresztőképességű anyagok általában elasztomerek, mint pl. a szilikon gumi, vagy természetes gumi. Az elasztomerek szelektivitása azonban számos szeparáció során kicsiny, ilyenkor az üveges állapotú polimereket preferálják, bár ezek permeabilitása jóval kisebb.

Egy membrános gázszeparációs 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 gázszeparációs területen való alkalmazása egyre bővül. A rendelkezésre álló polimerek közül az aromás poliszulfon, polikarbonát, poliaryl-eton, poliarylén-éter és poliimid membránok bizonyultak megfelelőnek a gázszeparációra (Mousavi et al., 2008).

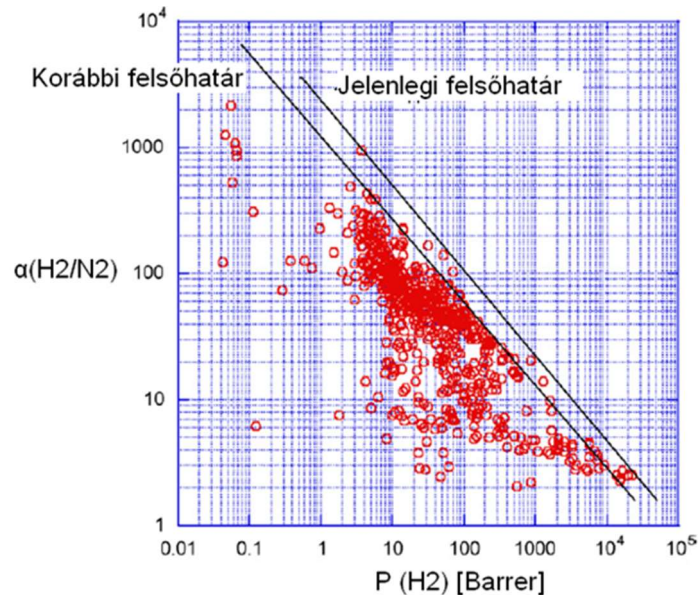
Az ideális gázszeparációs membrán nagy permeabilitással és szelektivitással rendelkezik lehetővé téve a gázelegyek hatékony elválasztását. A polimer membránok legnagyobb hátránya azonban éppen az, hogy a két legfontosabb gázszeparációs tulajdonságuk között fordított arányosság figyelhető meg, azaz nagy szelektivitáshoz alacsonyabb, míg kis szelektivitáshoz magasabb permeabilitás értékek tartoznak, ahogy azt Robeson leírta [Robeson, 1991] a leggyakrabban elválasztandó kétkomponensű gázelegyek; O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/N_2 , H_2/CO_2 , H_2/CH_4 , H_2/CO , He/N_2 , He/H_2 és He/CH_4 esetében. A látszólagos szelektivitás értékeknek a gyorsabban permeálódó gázkomponens permeabilitás értékeinek függvényében logaritmus koordináta rendszerben ábrázolva megállapította, hogy a polimer membránok gázszeparációs teljesítménye egy úgynevezett felsőhatárral rendelkezik, ami az alábbi egyenlettel írható le (Robeson et al., 2009):

$$P_i = k_u \alpha_{i,j}^{n_u} \quad (2.7.)$$

ahol n_u -felsőhatár egyenes meredeksége

k_u -első tényező, ami $\alpha_{i,j}=1$ esetén, $k_u=P_i$

A Robeson-féle diagram nemcsak az egyes membránok teljesítményét hasonlítja össze, (ahogyan a H_2/N_2 gázpárra vonatkozó 2.1. ábrán is látható), hanem jól szemlélteti azt is, hogy a membránok fejlesztésével, gázszerelési tulajdonságaik javulásával hogyan tolódik ki a felsőhatár egyenes a meredekség változása nélkül (Robeson, 2008).



2.1. ábra: Polimer membránok felsőhatár egyenesei H_2/N_2 gázpárra

A membránmodulok, konfigurációjukat tekintve lehetnek lap, spirál, cső illetve kapilláris modulok, melyek közül gázszerelési célra leginkább az utóbbiakat alkalmazzák, melyek előnye a nagy membránkitöltési sűrűség, vagyis a térfogategységre jutó aktív membránfelület nagysága ($\sim 500-1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$).

2.2. Biogáz szeparációja

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 gázszerelési elmúlt évtizedben már a klasszikus elválasztási műveletek (pl. adszorpció, kriogén eljárás) erős versenytársává nőtte ki magát.

Igen sokféle gázszerelési 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 CO₂/CH₄ szelektivitás értéke függ a membrán típusától (*Mousavi et al.*, 2008; *Pourafshari Chenar et al.*, 2008), a hőmérséklettől (*Li et al.*, 2004), a transzmembrán nyomástól (*Stern et al.*, 1998) és a nyomáseséstől (*Li et al.*, 2004). Kimura (*Kimura & Walmet*, 1980) leírta, hogy a kapilláris poliszulfon membrán CO₂/CH₄ szelektivitása jóval magasabb, mint a cellulóz acetát lapmembráné. A CO₂ permeációját mindkét membrántípuson hasonlónak mérte, azonban a CH₄ permeációja az utóbbin jóval nagyobbak mutatkozott. Ugyanakkor *Stern* (1998) kísérleteivel összevetve megállapította, hogy a poli-fenil-oxiddal bevont membrán CO₂/CH₄ szelektivitása jóval alatta marad a poliimidek szelektivitásának.

A szakirodalmi ajánlások alapján a CO₂-CH₄ szeparációjának intenzifikálására alkalmas lehet a többlépcsős gázszeparáció (*Bhide & Stern*, 1993; *Pourafshari Chenar et al.*, 2008) illetve a membrántechnika kiegészítése adszorpciós eljárással, a széndioxid megkötésére (*Li et al.*, 2004; *Gassanova et al.*, 2006; *Mousavi et al.*, 2008).

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.

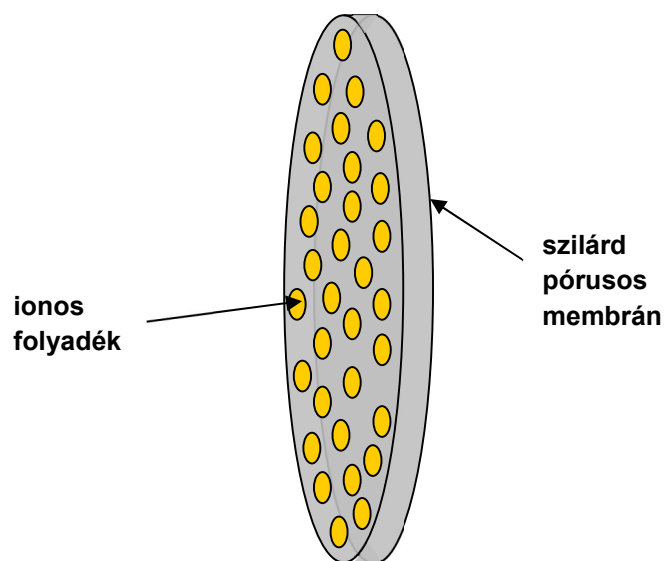
2.3. Szén-dioxid elválasztása

Közismert manapság, hogy a szén-dioxid emisszió csökkentése az egyik legsürgetőbb feladat, amelynek megoldásában a membránok is szerepet játszhatnak (*Khalilpour et al.*, 2015). A membrános gázszeparáció az egyik legígéretesebb ezek közül, azonban a szakirodalom szerint a polimer membránokon túl az ún. támasztóréteges folyadék membránokat is érdemes tanulmányozni (*Dai et al.*, 2016). Ezek közül is azokat érdemes vizsgálni, ahol olyan ionos folyadékokat használtak fel, amelyeknek a CO₂ abszorpciós kapacitása nagy (*Gonzalez-Miquel et al.*, 2013, 2014).

2.3.1. Támasztóréteges folyadékmembránok

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.

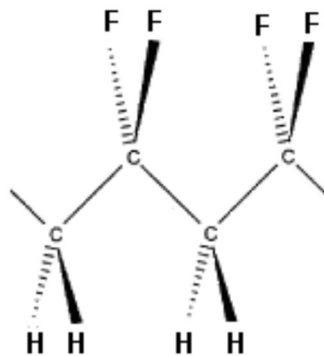
A folyadékmembránok gázok szeparációjára is alkalmasak. E különleges membránok alkalmazási technikájaként a támasztóréteges megoldás tűnik a leghatékonyabbnak gázszeparációs rendszerek esetében. Ezek a membránok alapvetően egy pórusos támasztórétegből és egy annak pórusaiban elhelyezkedő vékony folyadékrétegből (pl. szerves oldószer, ionos folyadék) állnak, így végül egy pórusmentes kialakításhoz jutunk. (Dzygiel & Wieczorek, 2010) (2.2. ábra). A rögzítés tulajdonságait befolyásolja: az alkalmazott membrán felületi tulajdonsága, pórusmérete, porozitása, a hőmérséklet és a nyomás. Ezeket kell figyelembe venni a pórusos membrán kiválasztásánál.



2.2. ábra: A támasztóréteges folyadékmembrán elvi vázlata

A szakirodalom általában lapmodulban elhelyezett polimer membránokat említ: hidrofil politetrafluoroetilén (PTFE) (Hanioka *et al.*, 2008), poliéterszulfon (PES) (Scovazzo *et al.*, 2004), polivinildifluorid (PVDF) (Xu *et al.*, 2008) és hidrofób PVDF (Luis *et al.*, 2009), valamint poliszulfon (PS) (Ilconich *et al.*, 2007). Ezek közül a polivinildifluorid (PVDF) membrán (2.3. ábra) tűnik számunkra alkalmasnak: kémiai- és

hőstabilitása kiváló, illetve még a legkorrozívabb vegyületek, szerves savak, lúgok, oxidálószerkepek és halogének kémiai támadásának, valamint a



2.3. ábra: A PVDF kémiai szerkezete

fizikai és kémiai öregedésnek is képes ellenállni. Porozitása igen nagy, pórusai pedig könnyen tölthetők folyadékkal. Nagy előnye, hogy hidrofób tulajdonsága miatt képes a pórusaiban tartani a szerves-, illetve egyéb hidrofób fázist, például egyes ionos folyadékokat.

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

2.3.2. Ionos folyadékok alkalmazása

Az ionos folyadékok, melyeket „zöld oldószerként” is neveznek, egyre nagyobb népszerűségnek örvendenek a hagyományos, nem konvencionális oldószerrel szemben. Ezek az anyagok olyan 100 °C alatt – általában szobahőmérsékleten – folyékony halmazállapotú sók, melyek egy szerves/szervetlen anionból és egy szerves/szervetlen kationból állnak. Az ionok variálásával a létrehozható molekulaösszetételek száma rendkívüli, s ezért tervezhető oldószerkepek is nevezhetők, melynek nagy előnye, hogy a kationok-anionok megfelelő kiválasztásával fizikai-kémia jellemzőik széles tartományban változtathatók, s így az adott probléma megoldására testreszabott ionos folyadékot lehet alkotni (*Han & Row*, 2010). További előnyük, hogy gőznyomásuk elhanyagolható, vagyis

nem lép fel párolgási veszteség [25], általában nem gyúlékonyak, az új generációs ionos folyadékok már jobbra biodegradálhatók, így alacsony toxicitással jellemezhetők, termikusan stabilak, illetve áruk is egyre csökkenő tendenciát mutat.

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.

Mivel pórusmentes membránokról van szó, a szelektivitást a gázok adott ionos folyadékban mutatott oldhatósági és diffúziós tulajdonságainak különbsége szolgáltatja.

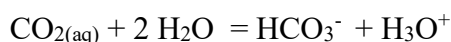
A támasztóréteges ionos folyadékmembránok gázszeparációra történő használatát először 1995-ben említi a szakirodalom ígéretes, lehetséges jövőbeli ipari eljárásként (*Quinn et al.*, 1995). Az ionos folyadékokkal készített támasztóréteges folyadékmembránok stabilitása várhatóan jóval nagyobb, élettartamuk hosszabb, gázszeparációs hatékonyságuk magasabb, mint a hagyományos, szerves oldószerrel, vagy egyéb más folyadékfázissal készült társaiké (*Izák et al.*, 2006).

Az ionos folyadékoknak 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 et al.*, 2004).

2.3.3. 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.

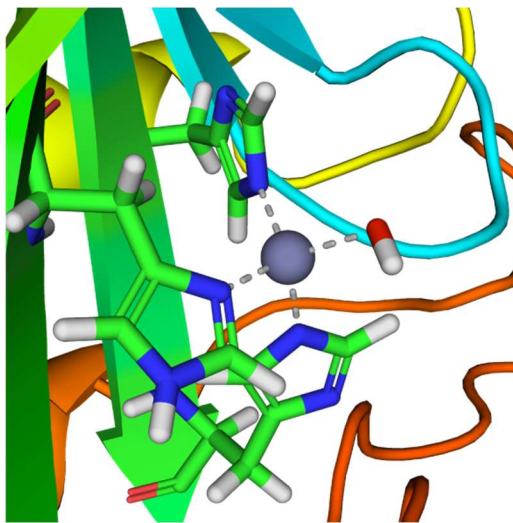
A szénsavanhidráz enzim (E.C. 4.2.1.1.) képes katalizálni a CO₂ reverzibilis hidratációját (*Tripp et al.*, 2001; *Jajesniak et al.*, 2014):



A szénsavanhidráz enzim a liázok csoportjába tartozik, amelyek addíciós és eliminációs reakciókat katalizálnak (*Dixon & Webb, 1964*). A szénsavanhidráz az egyik leggyorsabb enzim, katalitikus átalakítási sebessége $10^4 - 10^6$ reakció másodpercenként (!).

Aktív centruma tartalmaz egy cink iont (*Lindskog, 1997*), melyet három hisztidin oldallánc pozícionál (2.4. ábra). A negyedik koordinációs pozíciót egy víz molekula foglalja el, s a negyedik, vízhez közeli hisztidin elősegíti a Zn-OH centrum kialakulását, amelyhez a CO₂ kötődik, s megkapjuk a cink bikarbonátot. Továbbá az enzim aktív centrumában található egy „zseb”-szerű képződmény a CO₂ számára, ami közelebb hozza a cinkhez kötött hidroxid csoporthoz.

A szakirodalom alapján az is állítható, hogy szénsavanhidráz enzim aktívan működni képes a megfelelő ionos folyadékokban (*Neves et al., 2012; Wong, 2014*). Ezekben a szakcikkekben azonban kizárólag tisztított, kereskedelmi forgalomban kapható szénsavanhidráz enzimekkel dolgoztak, amelyek rendkívül drágák, mivel főként vérből készülnek.



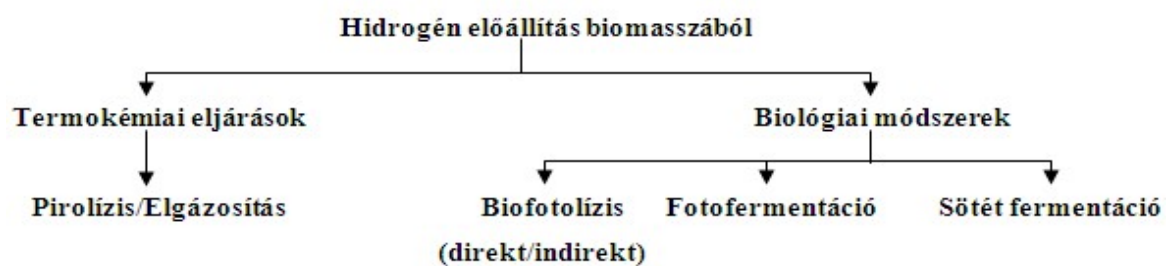
2.4. ábra: A szénsavanhidráz enzim aktív centrumának vázlata

Szénsavanhidráz enzim azonban sokkal olcsóbb, növényi forrásokból is kinyerhető, amint azt Kandel és munkatársai (*Kandel et al., 1978*) leírták, akik közönséges spenót leveleket használtak az enzim előállítására.

2.4. Biohidrogén

A hidrogén tiszta, ideális energiaforrásnak tekinthető mind környezetvédelmi, mind egészségügyi, mind energetikai szempontból (*Bélafiné-Bakó, 2014*). A hidrogén tömegegységre vonatkoztatott energiatartalma nagyobb (120 MJ/kg), mint a metáné, üzemanyag cellákban történő felhasználásakor nincs szennyezőanyag kibocsátás, hiszen oxidációjának terméke kizárólag víz. (Nincs CO₂ gáz kibocsátás sem – üvegházhatás!). Az előnyök mellett természetesen léteznek problémák is, amelyek nagy része a felhasználás, tárolás és előállítás tárgykörét érinti.

Tágabb értelemben biohidrogénnek nevezhető az a hidrogén, amelyet megújuló biomassza alapon állítanak elő. Ennek több módja is van, megkülönböztethetünk termokémiai és biológiai eljárásokat (2.5. ábra) [22].



2.5. ábra: A hidrogén biomasszából történő előállításának lehetőségei

A termokémiai eljárások közül a pirólízis (*Ni et al., 2006*), amelynek során a betáplált anyagokat jellemzően 400-700 °C-on, 1-5 bar nyomáson, jól szabályozott, oxigénmentes körülmények között kémiaiilag alakítjuk át. A folyamat termékei 3 frakcióban (pirólízis gáz, pirólízis olaj, pirólízis koks) jelennek meg, s a hidrogén a gáz fázisban képződik a biomasszából, más gáztermékek mellett.

A biomassza elgázosítása a pirólízissel rokon eljárás, míg azonban a pirólízis elsősorban a folyadék frakció előállítását célozza meg, addig ez az eljárás – a nevéből is adódóan – a gázfrakció kihozatalának maximalizálását célozza meg. Az elgázosítás magas hőmérsékleten, jellemzően 850-1000 °C-on, segédanyagok (levegő, oxigén, víz) jelenlétében játszódik le (*Demirbas, 2009*).

Sokan úgy gondolják, hogy csak a biológiai módszerekkel (vagyis mikrobák segítségével) előállított hidrogén tekinthető biohidrogénnek. E biológiai módszerek több előnnyel is rendelkeznek a hagyományos hidrogén előállítási eljárásokhoz képest: a mikrobiális sejtek olcsó biokatalizátorok, alkalmazásuk nagyságrendekkel kisebb energia befektetés szükségeltet a reaktorok üzemeltetése során, mivel ezek a környezetihez közeli (legtöbbször mezofil) hőmérsékleti és nyomás tartományban játszódnak le. A hidrogén biológiai módszerekkel való előállítására alapvetően 2 fő csoportot, a fotoszintetikus és a sötét fermentációs eljárásokat különböztethetjük meg. Ezek közös jellemzője, hogy hidrogéntermelő (hidrogenáz és nitrogenáz) enzimek által vezérelt, anaerob folyamatok (*Das & Veziroğlu, 2001; Manish & Banerjee, 2008*).

A fotoszintetikus módszerek közül a direkt biofotólízis a zöld algákra (pl. *Clamydomonas reinhardtii, Chlorella fusca, Scendesmus obliquus, Chlorococcum littorale, Platymonas subcordiformis*) és cianobaktériumokra (pl. *Synechocystis, Synechococcus, Gloebacter* nemzetség tagjai) jellemző. Anaerob körülmények között a mikroorganizmusban jelenlévő PSI és PSII fotokémiai rendszerek fényt nyelnek el. A PSII rendszer oxidálja a vizet, melyből protonok, elektronok és O₂ keletkezik. Ezt követően a keletkezett elektronok a PSI rendszer által felvett fényenergia segítségével egy ferredoxin molekulára vándorolnak s redukálják azt (Fd_{red}), majd végül a redukált állapotú ferredoxinról származó elektronok (Fd_{red}→Fd_{ox}) és a vízbontásból származó protonok a hidrogenáz (v. nitrogenáz) enzimhez szállítódnak, mely egyesítve azokat H₂-t állít elő (*Das & Veziroğlu, 2001; Levin et al., 2004; Hallenbeck et al., 2009*).

Indirekt biofotólízis alkalmazásával a direkt biofotólízis során fellépő oxigén inhibíció elkerülése a cél, amikor is a biomasza képződés és a hidrogén előállítás időben/térben elkülönül. Ez a folyamat szintén zöld algák és cianobaktériumok segítségével valósítható meg. Az 1. lépésben fotoszintézis történik, amikor is az egyes élőlények vízből és szén-dioxidból, növényi színanyag (pl. klorofill) és napfény segítségével oxigént és szerves anyagot (glükóz) előállítanak elő, melyet különböző formákban pl. keményítő, glikogén tárolnak. Ez a növekedés v. biomasza képződés szakasza. 2. lépésben összegyűjtik, koncentrálnak a keletkezett biomasszát, majd pedig fény- és oxigénmentes körülmények közé helyezik őket. Ebben a sötét, anaerob környezetben az 1. lépcső során felhalmozott glükóz fermentatív átalakulása történik meg, s az ennek során keletkező elektronok és protonok – az anaerob körülmények hatására aktivizálódó – hidrogenáz v. nitrogenáz enzim által hidrogénné alakulnak.

Szintén fényt igénylő módja a biohidrogén termelésnek a fotofermentáció, amely bíbor (nem-kén) baktériumok (pl. *Rhodospirillum rubrum*, *Rhodopseudomonas palustris*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Rhodobacter capsulatus*) alkalmazásával valósítható meg. Ezek a biofotolízissel ellentétben nem hidrogenáz, hanem nitrogeáz enzimek által katalizálják a hidrogéntermelést. A nitrogeáz enzimek elsődleges feladata a molekuláris nitrogén fixálása, ammóniává alakítása. Anaerob körülmények között, N₂ jelenlétében vagy annak hiányában azonban a nitrogeázok hidrogén előállításra képesek rövid szénláncú szerves savak, fermentációs termékek (pl. acetát, butirát, malát, laktát, szukcinát, propionát) és a napenergia felhasználásával (Das & Veziroğlu, 2001; Levin et al., 2004; Hallenbeck et al., 2009).

A fényt nem igénylő, ún. sötét fermentációs folyamatban különféle heterotróf, fakultatív (pl. *Enterobacteriaceae*) ill. obligát (pl. *Clostridiaceae*) anaerob baktériumok játszanak szerepet, melynek során napenergia felhasználása nélkül, a különféle szerves anyagokból (pl. glükóz, keményítő, cellulóz, stb.) oxigénmentes körülmények között H₂, CO₂ és különféle szerves komponensek, melléktermékek keletkeznek (Das & Veziroğlu, 2001; Levin et al., 2004; Hallenbeck et al., 2009).

Az egyes biológiai eljárások összehasonlításához egy táblázatot állítható össze [22], ahol a szükséges biohidrogén-termelő bioreaktor térfogatok szerepelnek adott teljesítményű hidrogén üzemanyag cella működtetéséhez (2.1. táblázat).

2.1. táblázat: A szükséges bioreaktor térfogata adott teljesítményű tüzelőanyag cellához

Rendszer	A szükséges bioreaktor térfogata (m ³) adott teljesítményű PEMFC működtetéséhez			
	1 kW	1.5 kW	2.5 kW	5 kW
Biofotolízis	341	512	856	1710
Fotofermentáció	149	224	374	758
Sötét fermentáció	0.2-2.9	0.3-4.4	0.5-7.3	1-14.6

Az eljárások előnyeinek és hátrányainak összehasonlításából összességében elmondható, hogy jelenleg a sötét fermentációs eljárások kínálják a legvonzóbb alternatívát

a biológiai módszerek között, mivel használatukkal nagyságrendekkel nagyobb volumetrikus produktivitások érhetőek el (*Krupp & Widmann, 2009*).

2.4.1. A biohidrogén fermentáció

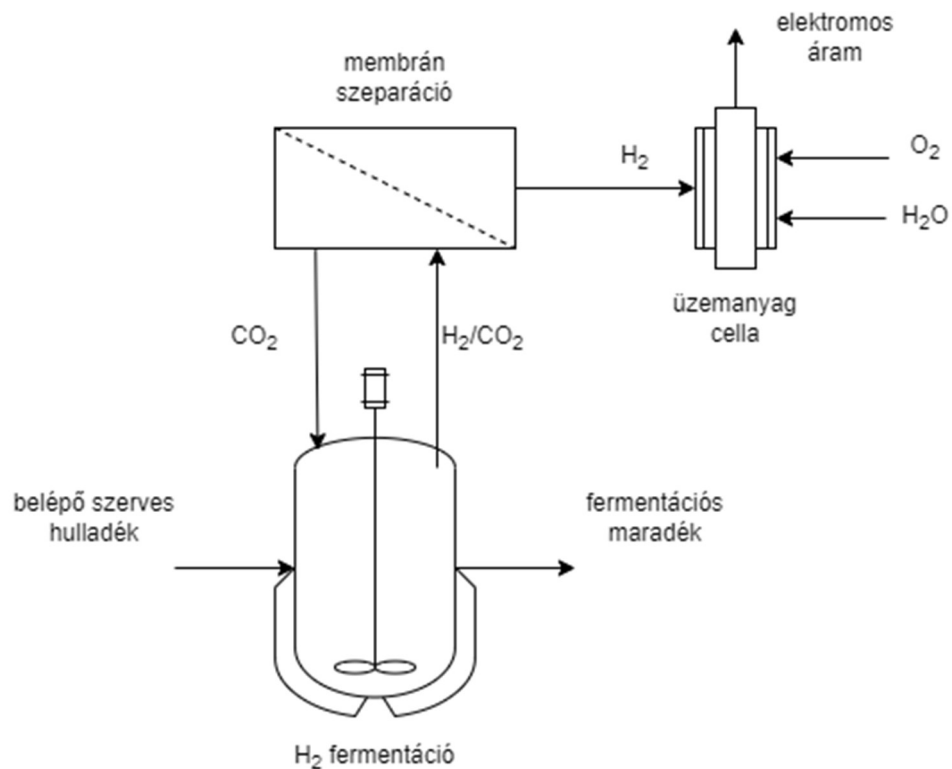
A biohidrogén tehát számos környezetbarát biológiai módon termelhető. Bármelyik úton is állítjuk elő a biohidrogént, a biofolyamatban képződő gáz mindig tartalmaz szennyezőket, amelyektől el kell választani, hiszen a további felhasználáshoz (pl. tüzelőanyag cellákban) megfelelő tisztaságú hidrogénre van szükség.

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

Az *E. coli*val történő fermentációt több oldalról is vizsgáltuk, különös tekintettel a reaktor konfigurációra és tartózkodási időre, a folyamatok monitorozására és szabályozására [22]. A sötét fermentációs biohidrogén termelés hatékonyságának növelésére többféle integrált rendszer lehetőségét bemutattam [23], a javaslatok között szerepelt a membránok illesztésével kialakítható rendszer is. A biohidrogén előállítására szolgáló anaerob membrán bioreaktorokról egy nagyobb lélegzetű review cikket is megjelentettünk [16].

A fermentáció során a képződő gázelegy hidrogént és szén-dioxidot tartalmaz különböző arányban, az üzemeltetési körülményektől függően. A biológiai folyamat előrehaladtával ún. termék inhibíció figyelhető meg [23]: 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 et al., 2006; Lee et al., 2012*). Ezek a módszerek azonban energiaigényesek és a termék felhígítását eredményezik, ami jelentősen megnöveli a gázkezelés (H_2 szeparáció) költségeit. Másik megoldás lehet magasabb keverési fordulatszám alkalmazása, mely amellett, hogy homogén körülményeket biztosít, segíti a hidrogén folyadékfázisból való távozását.

A képződő gáz kinyerése és membrános szeparációja ígéretes lehetőséget kínál a probléma megoldására. A megfelelően megtervezett gázszeparációs membrán modul a fermentor gázteréhez illesztve (2.6. ábra) elérhető, hogy a fermentáció inhibíció fellépése nélkül



2.6. ábra: Integrált rendszer a fermentatív hidrogén előállítására, szeparációjára és felhasználására

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. Egy ilyen rendszer összeállításához mindenképp tőzetesen vizsgálni kell a hidrogén membránokkal történő szeparációját.

2.4.2. Hidrogén szeparációja membránokkal

A hidrogén tisztítására, koncentráálására eddig az iparban hagyományosan az alábbi eljárásokat alkalmazták [24]:

- nyomásváltásos adszorpció (Pressure Swing Adsorption, PSA) (*Sircar & Golden, 2000; Yang et al., 2008*)

- aminos abszorpció (*Favre, 2007*)
- kriogén desztilláció (*Hinchliffe & Porter, 2000*)

A tipikusan gázok szétválasztására kidolgozott PSA az 1980-as évektől kezdődően egyre nagyobb népszerűsége tett szert, s így mára már egy jól ismert, hatékony eljárásnak tekinthető. A „nyomásváltás” kifejezés abból ered, hogy a különböző molekulák nagy nyomáson szelektíven kötődnek meg a nagy fajlagos felülettel rendelkező adszorbensen, ahonnan alacsony nyomáson deszorbeálthatók. A PSA folyamatot sokszor ún. multiágyas rendszerekben valósítják meg, ahol az egyes ágyakban található adszorbens lehet rétegezett felépítésű is, melyben például aktív szén és zeolit rétegek követik egymást. A gázelegyek szétválasztása szerkezeti, egyensúlyi és kinetikai hatásokon alapul. A szerkezeti hatás gyakorlatilag molekulaszűrést jelent, vagyis egy adott méretű pórusba csak a pórusátmérőnél kisebb gázmolekulák képesek behatolni. Az egyensúlyi hatás a molekulák adszorbens felé mutatott eltérő affinitását jelenti, vagyis hogy egyik jobban, másik kevésbé kötődik meg rajta. A kinetikai hatás a molekulaméretbeli különbségekből, vagyis az eltérő diffúziós sebességekből adódik, így az egyik molekula gyorsabban, a másik lassabban mozog a pórusokban. A tisztítandó gázban a hidrogén mellett rendszerint jelen vannak egyéb anyagok, pl. CO, CO₂, N₂, CH₄ is. Ezek a szennyezők pl. zeoliton a hidrogénhez képest relatíve jól adszorbeálódnak, s így az eljárással tiszta hidrogén (>99 %) nyerhető. Az adszorpciós folyamat ~20-40 atm, míg a deszorpciós, vagyis adszorbens regenerációs lépés kb. atmoszférikus nyomáson, emelt hőmérsékleten – akár öblítéssel kombinálva – megy végbe.

Az aminos abszorpció általánosan alkalmazott technológia a hidrogén tisztítására, amikor is a hidrogént és széndioxidot tartalmazó gázáramot valamilyen amin vegyületet (pl. monoetanol amin) tartalmazó folyadékon vezetjük keresztül, melynek hatására a betáplált gázelegy szén-dioxid tartalma kémiaiilag megkötődik, s ennek eredményeként tiszta hidrogén gázt nyerhetünk. Mindazonáltal ez a megoldás számos problémával jellemezhető: Ha a szorbeáló oldat telítődik, akkor annak regenerálása nagy mennyiségű energia befektetését igényli, ezen kívül korróziós problémák léphetnek fel, valamint a szorbens regenerálása során annak degradációja következtében veszteségek lépnek fel, vagyis az oldat amin-tartalmának pótlásáról gondoskodni kell.

A kriogén desztillációt széleskörben alkalmazzák nagytisztaságú hidrogén előállítására. A folyamat során a hidrogén tartalmú gázkeveréket extrém alacsony

hőmérsékleten és magas nyomáson, az alkotó komponensek forráspont különbsége alapján választják el egymástól.

Ezek az eljárások hatékonyak, kiforrottak, sok helyütt alkalmazzák őket, de nem tekinthetők környezet barát módszernek és üzemeltetésük nagyon energiaigényes. Tehát sem gazdaságossági, sem környezetvédelmi szempontból nem vonzó módszerek.

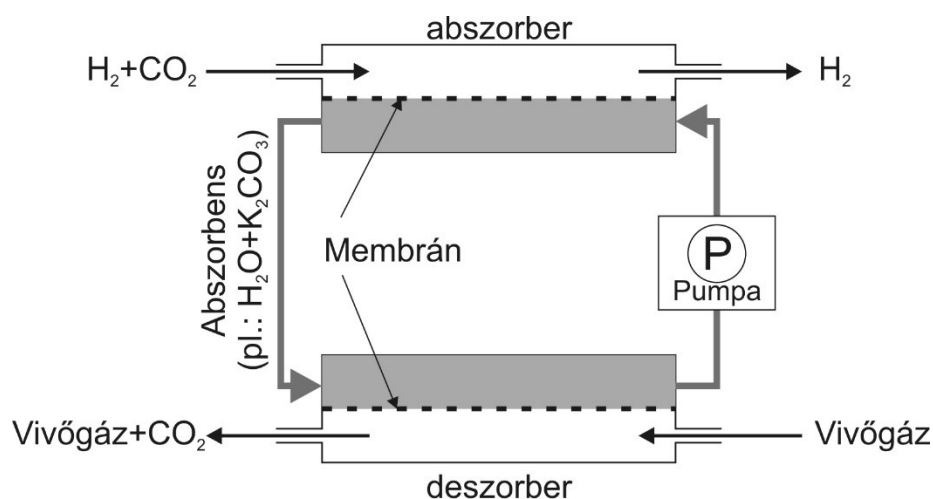
Fenti műveletekkel szemben a membrános eljárások jelenthetnek igazi alternatívát, kedvező tulajdonságaik miatt (környezetbarát eljárás, kicsi energia igény, költséghatékony, egyszerű üzemeltethetőség...stb.) [24]. A membrános műveletek, technológiák egyre elterjedtebbek az iparban, nincs ez másként a gázszeperáció területén sem, amely az egyik legdinamikusabban fejlődő ágazat a membrános technológiákon belül. Ennek oka az, hogy az egyre jobb, előnyösebb tulajdonságú membránanyagok kifejlesztésével javul a gázok elválasztásának hatásfoka (szelektivitás) és növekszik a gázok fluxusa, amelyek a membrános műveletek két legfőbb jellemző paraméterei. Mindemellett számos kedvező tulajdonsággal is rendelkeznek, melyek előnyössé teszik alkalmazásukat:

- egyszerű üzemeltethetőség, az elválasztás könnyen folyamatossá tehető
- energiaigénye általában kicsi, mivel nincs fázisváltás
Ez különösen fontos szempont, ha a hidrogént energiahordozóként hasznosítjuk
- könnyen kombinálható más műveletekkel (csatolható bioreaktorhoz is)
- enyhe körülmények (hőmérséklet, nyomás) szükségesek
- nem termel hulladékot, így nincs szükség használt oldószer és adszorbens regenerálásra,
utókezelésre, vagyis környezetbarát
- működtetése könnyű és megbízható, mivel nincs mozgó alkatrész
- jó automatizálhatóság
- költséghatékony
- a berendezések kompakt kivitele, relatíve könnyű mozgathatóság, szállíthatóság

A membrán szeperációs műveletek közül a membrán kontaktorok, a membrános gázszeperáció és a folyadék membránok azok a műveletek, melyek alkalmasak lehetnek a hidrogén szeperálására.

Membrán kontaktorok

Ezekben az alkalmazásokban a membrános és abszorpciós és membrános műveleteket kombinálják, melyben az elválasztandó komponens(eke)t tartalmazó, adott nyomású gázkeveréket a membrán betáplálási oldalán vezetik be, míg a permeátum oldalon valamilyen, a gázkeverék bizonyos összetevőjéhez erős affinitást mutató abszorbenst keringetnek pumpa segítségével. Ennek hatására a könnyebben permeálódó gáz a permeátum oldali ún. hordozó folyadékban szelektíven kötődik meg, míg a tisztított anyag retentátumként vehető el. A szorbens folyadék regenerálása egy arra alkalmasan kialakított deszorber egységben történik, amelyben az abszorpcióhoz képest némiképp magasabb hőmérsékleti viszonyok uralkodnak, s emellett valamilyen söprő gázt is alkalmazhatnak, mely a membrán felületétől elviszi az eltávolított gázt. A regenerált hordozó folyadékot recirkuláltatják a folytonos üzemvitel biztosítása érdekében. A folyamat hajtóereje – a gázszeparációhoz hasonlóan – itt is a gáz(ok) membrán két oldala között fennálló koncentráció (parciális nyomás) különbség, s a szelektivitás mértéke az egyes gázok eltérő oldhatósági és diffúziós tulajdonságaitól függ (*Simons et al.*, 2009). A membrán kontaktorok jellemző felépítését a 2.7. ábra szemlélteti. Ebben az esetben is különféle membránkonfigurációk alkalmazhatók, a lapmodultól kezdve a kapilláris csöves kialakításig.



2.7. ábra: Membrán kontaktor CO₂/H₂ szeparációra

Az alkalmazott membránok egyaránt lehetnek pórusosak ill. pórusmentesek, s összetételük tekintetében vizsgálták a tetrabróm-poli-karbonát (TBPC), poli(dimetil-

sziloxán) (PDMS), poli(vinil-trimetilszilán) (PVTMS), poli(vinil-szililtrimetilpropin) (PTMSP), teflon v. PTFE, polipropilén (PP), poli(4-metil-1-pentén) (PMP), poli(fenilén-oxid) (PPO) stb. anyagokat. Szorbensként legtöbbször K_2CO_3 , monoetanol-amin (MEA), poli(amido-amin) (PAMAM) vizes oldatai kerültek alkalmazásra. A membrán anyagi minőségének függvényében szén-dioxidra vonatkozóan 50-37000, míg hidrogénre 70-7100 Barrer permeabilitás értékeket sikerült elérni (*Simons et al.*, 2009).

Folyadékmembránok

A gázszeperációs célokat szolgáló (s azon belül a hidrogén elválasztásra is alkalmas) rendszereket a 2.3. fejezetben ismertettem.

Membrános gázszeperáció

A szakirodalom szerint a hidrogén szeperációjára szerves és szervetlen membránokat lehet alkalmazni. A szervetlen membránok csoportjába tartoznak a fém (pl. palládium) (*Pagliari & Way*, 2002), a szilika (*Iwamoto et al.*, 2005), a kerámia (*Balachandran et al.*, 2014), a szén (*Kim et al.*, 2005), a zeolit (*Fotou et al.*, 1995)...stb. membránok, amelyek általában nagy szeperációs szelektivitással rendelkeznek, s fizikai, kémiai ellenállóképességük nagy. Viszont drágák, törékenyek, előállításuk nehézkes. Ezek a membránok alkalmasak nagy nyomáson és magas hőmérsékleten történő szeperációra, pl. palládium membránokat alkalmaztak víz-gáz reakciónál (*Scholes et al.*, 2010).

A biológiai folyamatok azonban sokkal enyhébb körülmények között zajlanak, a drága szervetlen membránok alkalmazása célszerűtlennek tűnik. Itt felhasználhatók lehetnének a kevésbé strapabíró szerves polimer membránok (*Hong et al.*, 2008; *David et al.*, 2011), amelyek előállításának költségvonzata lényegesen kisebb, kezelhetőségük egyszerűbb, s élettartamuk – a körülmények függvényében – jónak mondható [24].

A biohidrogén szeperációját tehát pórusmentes, polimer membránok segítségével érdemes megvalósítani. Itt a legtöbbször a hidrogén szén-dioxidtól való elválasztása a legfontosabb kérdés. Az ilyen célra készített membránok lehetnek H_2 vagy CO_2 szelektívek attól függően, hogy melyik gáz dúsul a permeátum oldalon, így az első esetben a hidrogénben dúsabb permeátumot, míg a másodikban hidrogénben töményebb retentátumot (koncentrátumot) kapunk [24].

A hidrogén szelektív membránok fejlesztése közben a cél az, hogy növeljék a diffúziós szelektivitást ($D_{H_2}/D_{CO_2} \uparrow$), miközben lehetőleg minél inkább csökkentsék az

oldhatósági különbségekből származó szelektivitást ($S_{CO_2}/S_{H_2} \downarrow$). Erre a célra potenciálisan alkalmasak a merev szerkezettel jellemezhető „üvegszerű” (glassy) polimerek, köztük a poliiimid, poliéterimid, poliéterszulfon, poliéterketon, etil-cellulóz stb. anyagok, melyek alkalmazásával mintegy 2-87 Barrer hidrogén permeabilitás, s 2-7,5 közötti elméleti szelektivitás érhető el (*Shao et al.*, 2009).

A fejlesztésében egy másik lehetőség *polimerkeverékek*, mint membránanyagok alkalmazása, melynek során a különféle előnyös tulajdonságokkal rendelkező polimerek kombinálásával még jobb teljesítményű membránok készíthetők. Fontos, hogy olyan keveréket válasszunk, melyekben az alkotó komponensek között megfelelő kölcsönhatások tudnak létrejönni ahhoz, hogy így homogén és reprodukálható membránokat lehessen kialakítani, például cellulóz-acetát/poli(etilén)-glikol, poliszulfon/polikarbonát, poliiimid/polianalin, stb. keverékből.

Az eddigieken túlmenően a *kémiai keresztkötések kialakítása* is egy ígéretes terület a hidrogénszelektív membránok fejlesztésében. Ezek során pl. diamino keresztkötéseket alakítanak ki a polimerláncok, pl. poliiimid között, mellyel jelentős H_2/CO_2 szelektivitás növekedés – akár 50-100-as érték – érhető el, emellett azonban a permeabilitások számottevő csökkenését figyelték meg.

A szén-dioxid szelektív membránok esetében – a hidrogénhez viszonyítva – nagyobb oldhatósággal rendelkező szén-dioxid a permeátumban dúsul fel, míg a retentátumban a betáplált gázáramhoz képest koncentrációja lecsökken. Az ilyen membránanyagok esetében jellemzően az oldhatóság szelektivitás a meghatározó ($S_{CO_2}/S_{H_2} \uparrow$), mely mellett igyekeznek minimalizálni a diffúziós tulajdonságbeli különbségek okozta szelekciós hatást ($D_{H_2}/D_{CO_2} \downarrow$). A hidrogénszelektív membránokkal ellentétben ezek a polimerek nem merev, üvegszerű, hanem rugalmasabb, „gumiszerű” (rubbery) szerkezettel rendelkeznek. Ide sorolhatók többek között poliéter, poli(dimetil-sziloxán), poli(etilén-oxid) tartalmú kopolimerek, poli(propilén-oxid), poli(amid-6-b-etilén-oxid) vagy másnéven Pebax, poli(etilén-oxid)/poli(etilén-glikol) (rövidítve PEG), poli(4-metil-2-pentin) stb. anyagok, melyekkel 15-10700 Barrer CO_2 permeabilitás, s 1,8-31 CO_2/H_2 szelektivitás érhető el. A hidrogénszelektív membránoknál leírt módszerek, úgymint a polimerkeverékek (pl. Pebax/PEG, PEG/poliiimid), valamint a kémiai keresztkötések polimerláncok közötti kialakítása itt is megjelenik, mint fejlesztési lehetőség (*Shao et al.*, 2009). A CO_2 szelektív membránok között érdekességek az ún. vivőanyagos membrán polimerek, amikor is valamilyen mobil vagy helyhez kötött hordozóanyagot adnak a membrán anyagához. Ezek

a típusú membránok kivételes CO₂/H₂ szelektivitással rendelkeznek, azonban a vivőanyag telítődésének kérdése problémát jelent a hosszúidejű használat során [24].

2.4.3. A műveleti paraméterek hatása a hidrogén szeparációjára

A hidrogén elválasztást célzó gázszeperációs membránok jellemzésére eddig főként permeációs teszt méréseket végeztek, nagymértékben kontrollált körülmények között. Ennél azonban többre van szükség, ha illeszteni akarjuk a membrán szeparációs modult a biológiai folyamathoz. Fontos lesz, hogy a műveleti paraméterek hatását is meghatározzuk, melyek nagymértékben befolyásolhatják a hidrogén elválasztás hatékonyságát.

A membrán anyagának megválasztásán túl a műveleti paraméterek, pl. hőmérséklet, nyomásviszonyok, kitermelés (retentát/permeátum áram és a betáp áram nagyságának aránya, amely megmutatja, hogy a betáplált gázáram hányad része nyerhető ki termékként), a membránmodul konfigurációja, a betáplált gázáram összetétele, permeátum oldali ún. söprögáz alkalmazása stb. nagymértékben képes a szeparáció hatékonyságának befolyásolására [24].

A hőmérséklet szerepéről elmondható, hogy H₂-szelektív membránok pl. poliimid esetében a megnövelt szeparációs hőmérséklet általában nagyobb permeabilitás és nagyobb H₂/CO₂ szelektivitással párosul.

Ez a viselkedés annak tulajdonítható, hogy a hőmérsékletemelésnek a diffúzióra pozitív, míg a gázok oldhatóságára negatív hatása van. A diffúzió, mint kinetikai paraméter a hőmérséklet négyzetgyökével egyenesen, míg a molekulatömeg reciprokának négyzetgyökével fordítottan arányos. A hidrogén és szén-dioxid között diffúzió és oldhatóság tekintetében markáns különbség mutatkozik: a hidrogén alacsony molekulatömegének köszönhetően gyors diffúzióval bír, viszont oldhatósága gyenge, míg a szén-dioxid lassú diffúzióval és jó oldhatósággal rendelkezik. A hidrogén szelektív membránok teljesítőképessége jellemzően diffúzió által meghatározott, s a hőmérséklet emelésével a molekulák mozgékonyasága közötti különbségek egyre inkább kiéleződnek, így mindkét gáz permeabilitása nő, azonban a hidrogéné nagyobb mértékben, s így egyre nagyobb elméleti szelektivitások érhetők el [24].

A CO₂ szelektív membránoknál fordított hatás érvényesül, ahol is a szén-dioxid hidrogénnél nagyobb mértékű oldhatóságát használják ki, vagyis az oldhatóság szelektivitás a meghatározó, a diffúziós különbségekből eredő hatást igyekeznek minél

inkább csökkenteni. Ebben az esetben a szeparáció hatékonysága a hőmérséklet oldhatóságra gyakorolt hatása miatt a hőmérséklet csökkentésével javul, vagyis a CO₂ szeparációt érdemes minél alacsonyabb hőmérsékleti viszonyok között elvégezni, akár -20 °C-on is [24].

A pórusmentes membránon keresztül megvalósított gázszeperáció esetében a betáp és permeátum oldal között fennálló nyomáskülönbségnek, vagy még inkább nyomásaránynak meghatározó szerepe van. Általában ez minél nagyobb, az elválasztás hatékonysága annál jobban növelhető. A nyomásarány növelésére laborméreteken permeátum oldali vákuum alkalmazása lehetséges, azonban ipari viszonyok között a vákuum mégsem alkalmazható, hiszen ez túlságosan nagymértékben megnövelné a kezelendő gázáram nagyságát, ezért a permeátum oldalon általában atmoszférikus nyomásviszonyok uralkodnak.

2.4.4. A szennyezőanyagok hatása

Korábban úgy vélték, hogy a membránok stabilitását a mechanikai stressz (nyíróerők) és a polimer természetes öregedése határozza meg. Manapság azonban kiderült, hogy a membrán teljesítményének hosszabb távú megőrzését azok bizonyos szennyezőanyagokkal szembeni érzékenysége korlátozza leginkább [21]. Ezek az agresszív anyagok pl. a klór, kénhidrogén, egyes szénhidrogének a polimer szerkezetét roncsolják, így a fizikai és kémiai tulajdonságai megváltoznak, ezért a membrán permszelektivitása is változik.

De nemcsak kifejezett roncsolás jöhet szóba. A membrános műveletek hatékonyságát, a szeparációt bizonyos esetekben nem kizárólag a fő komponensek, hanem a szennyező, akár nyomnyi mennyiségben előforduló anyagok is képesek befolyásolni. Ilyen anyagok (*Sanaeepur et al.*, 2019) pl. a kén tartalmú vegyületek (kén-hidrogén, kén-dioxid...) az ammónia, ...stb.. Különösen érdekes az ilyen hatások megfigyelése érzékeny membrán anyagok esetében. A szilikon, mint membrán alapanyag számos területen használható (*Niemistö et al.*, 2013), azonban jó oldóképessége miatt a kismértékű szennyeződések is feldúsulhatnak benne és befolyásolhatják a stabilitását és a szeparációs jellemzőit(*Cocchi et al.*, 2015). Ezért nagyon fontos a membrános gázszeperáció

dc_1870_21

alkalmazásánál – a permeációs tesztméréseket követően, de az „éles” kísérletek előtt – a szennyezőanyagok hatását is vizsgálni.

3. Kísérleti anyagok, módszerek

3.1. Anyagok

Membránok

- UBE CO5 (Japán), poliimid kapilláris gázszeparációs membrán saválló acél házba építve (1 m² felületű)
- Duropore PVDF pórusos ultraszűrő membránlap (Millipore, USA) (pórusátmérő 0,22 μm, vastagság: 150 μm).
- Matrimid 521 poliimid anyagú kapilláris gázszeparációs membrán (Twente Egyetem), saválló acél házba ragasztva (9 cm² felület, 15 cm hosszú kapillárisok), (3.1.1. ábra).
- PPO membrán (Twente Egyetem), (poly(2,6-dimetil-1,4-fenilén oxid)) támasztóréteges kapilláris membrán, amelyet Pebax 1657 poliéter-poliamid bevonattal láttak el, saválló acél házba ragasztva (9 cm² felület, 15 cm hosszú kapillárisok)
- UBE NM-B01A (Japán) gázszeparációs membrán, 235 mm hosszú, 55 mm a modul külső átmérője, kompozit poliimid membrán, magas üvegesedési hőmérséklettel



3.1.1. ábra: Matrimid membrán modul

- Permselect PDMS-XA 2500 (MedArray Inc. USA) szilikongumi membrán, kapilláris modulban (3.1.2. ábra). A filmmembrán poli(dimetil-sziloxán)-ból készült, 2500 cm² felületű, 3200 kapillárist tartalmaz, amelyek külső átmérője 300 μm, falvastagsága 55 μm. A modul külső falának anyaga polikarbonát.

dc_1870_21

- Permselect PDMS-XA-10 (MedArray Inc. USA) (előzőhöz hasonló, de csak 10 cm² felületű)
- SAPO 34 sziliko-aluminofoszfát csőmembrán, mikropórusos zeolit membrán (3.1.3. ábra), 22 cm² hasznos membrán felület, a kerámia támasztóréteg hossza 3,5 cm, a modul külső fala üvegből készült.
- Kubota mikroszűrő lapmembrán modul (0,1 m²) (Japán)



3.1.2. ábra: Permselect membrán



3.1.3. ábra: SAPO-34 membrán

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:

A munkánk során felhasznált vegyszerek listáját a 3.1.1. táblázat, az ionos folyadékokat (amelyeket a IOLitech cégtől szereztünk be) a 3.1.2. táblázat tartalmazza.

3.1.1. táblázat: Felhasznált vegyszerek

vegyszer	gyártó/minőség
ammónium-heptamolibdát-tetrahidrát	Reanal/a.r.
ammónium-klorid	Reanal/a.r.
ammónium szulfát	Reanal/a.r.
ezüst-szulfát	Reanal/a.r.
hangyasav (85%)	Spektrum/purum
higany-szulfát	Spektrum/a.r.
kálium-antimonil-tartarát	Reanal/a.r.
kálium-dihidrogén-foszfát	Spektrum/a.r.
kálium-peroxi-diszulfát	Aldrich/a.r.
kénsav (96%)	Reanal/a.r.
Komplexon-III (EDTA dinátriumsó 2-hidrát)	Spektrum/a.r.
nátrium-diklór-izucianurát	Aldrich/a.r.
nátrium-hidroxid	Spektrum/a.r.
nátrium-szalicilát	Reanal/a.r.
nitroprusszid-nátrium	Reanal/a.r.
Tris-HCl puffer	Calbiochem
etanol	Reanal/a.r.
tripton	Reanal/a.r.
élesztőkivonat	Reanal/a.r.

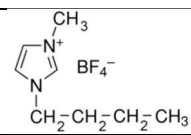
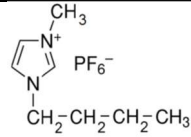
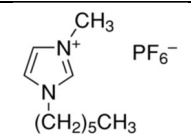
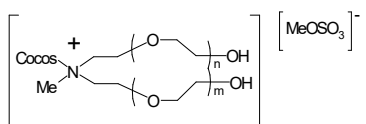
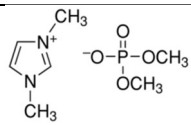
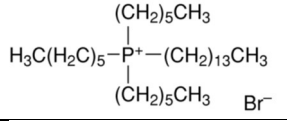
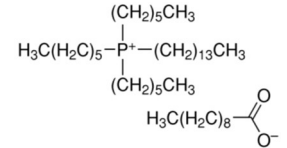
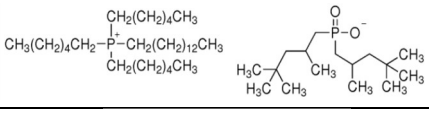
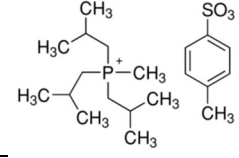
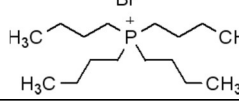
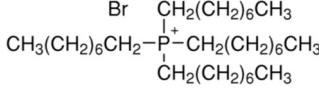
Biokatalizátorok

A biogáz mérésekhez a kiinduló kultúránk a Pálhalmi Agrospecial Kft. biogáz üzemének iszapja volt (26-30 g KOI/l, 22-25 g TSS/l).

Szénsavanhidráz enzim C2624, aktivitása 3500 WA egység / mg protein) a Sigma-Aldrich cégtől szereztük be.

Escherichia coli XL1-BLUE törzs, a Szegedi Egyetemről kaptuk.

3.1.2. táblázat: A felhasznált ionos folyadékok

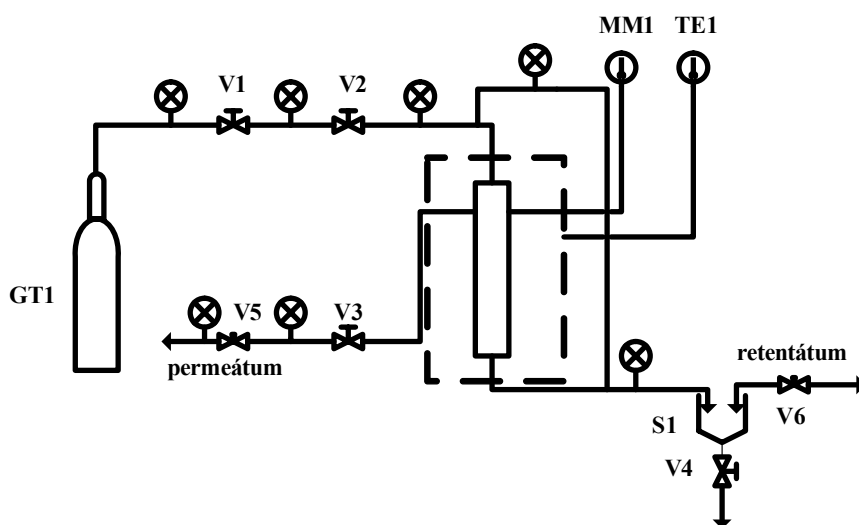
Ionos folyadék	Név	Szerkezeti képlet
[bmim][BF ₄]	1-butil-3-metil imidazolium tetrafluor-borát	
[bmim][PF ₆]	1-butil-3-metil imidazolium hexafluor-foszfát	
[hmim][PF ₆]	1-hexil-3-metil imidazolium hexafluor-foszfát	
AMMOENG TM 100	Kokoalkil-penta-etoxi-metil-ammónium-metil-szulfát	
ECOENG TM 1111P	1,3-dimetil-imidazolium dimetil-foszfát	
Cyphos 102	Trihexil-tetradecil foszfónium bromid	
Cyphos 103	Trihexil-tetradecil foszfónium dekanóát	
Cyphos 104	Trihexil-tetradecil-foszfónium-bisz (2,4,4-trimetilpentil) foszfinát	
Cyphos 106	Triizobutil-metil-foszfónium tozilát	
Cyphos 163	Tetrabutil-foszfónium bromid	
Cyphos 166	Tetraoktil-foszfónium bromid	

Cyphos 169	Etil-tributil foszfónium dietilfoszfát	$\begin{array}{c} \text{n-Bu} \\ \\ \text{n-Bu}-\text{P}^+-\text{Et} \\ \\ \text{n-Bu} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Et}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{Et} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
[emim][CF ₃ SO ₃]	1-etil-3-metil-imidazolium trifluormetán-szulfonát	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{F}_3\text{C}-\text{S}-\text{O}^- \\ \\ \text{O} \end{array}$
[SEt ₃][NTf ₂]	Trietil-szulfónium bisz (trifluormetil-szulfonil) imid	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}^+-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{F}_3\text{C}-\text{S}-\text{N}^--\text{S}-\text{CF}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

3.2. Berendezések és metódusok

Membrátesztelő gázszeparációs berendezések polimer membránokhoz

A gázszeparációs vizsgálatok lebonyolításához a GSMS-100 nagynyomású mobil membrátesztelő készüléket terveztünk meg és alakítottunk ki, amelynek elvi sémája a 3.2.1. ábrán, fényképe a 3.2.2. ábrán látható.



3.2.1. ábra: A membrátesztelő készülék sematikus ábrája

(MM1 membrán modul, GT1 gáztartály, S1 szeparátor, TE1 termosztát, V1 gáznyomás szabályozó, V2, V3, V4, V5, V6 szelepek)

A berendezés termosztálható, emellett a primer oldali nyomás változtatható a rendszerben. Méréseink során kísérleteket végzünk a membránok permeabilitásának (áteresztőkéesség) és szelektivitásának meghatározására különböző nyomásokon és hőfokokon. A permeabilitás vizsgálatánál a membránmodul egyik végét lezárva „zsák”

szűrőként alkalmaztuk, így a bevezetett gáz csak a membránon át távozhat a modulból. Ezzel az üzemeltetési elrendezéssel a membrán ellenállása és a permeációs sebesség is igen pontosan meghatározható. A gázelegyek szeparációjához a nem permeáló gázt folyamatosan el kell vezetni, így egy keresztirányú áramlást kialakítva működtettük a berendezést.

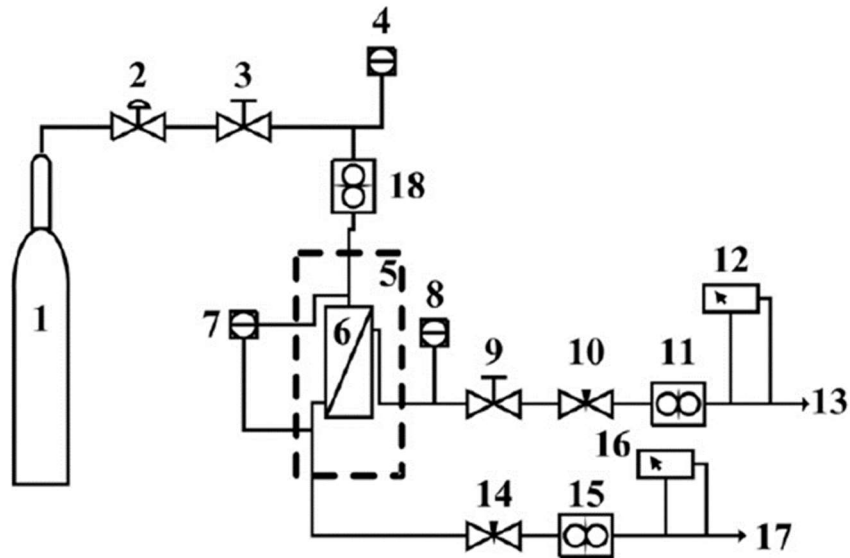


3.2.2. A GS-MS-100 berendezés fényképe

A nagynyomású tesztkészülék mérési adatgyűjtő rendszerét egy NI-LabView alapú, adatgyűjtési feladatokat ellátó szoftver vezérli, amely alkalmas a mérések során keletkező információk megadására, összegyűjtésére és mérési adatállományokban történő eltárolására.

A GS-MS-100 készülék nagylaboratóriumi méretű, így kisebb felületű membránok tesztelésére nem alkalmas. Ezért egy másik, hasonló elven működő, a gázszeparációs

membránok tulajdonságainak meghatározására való kisebb berendezést is megterveztünk és összeállítottunk (3.2.3. ábra).

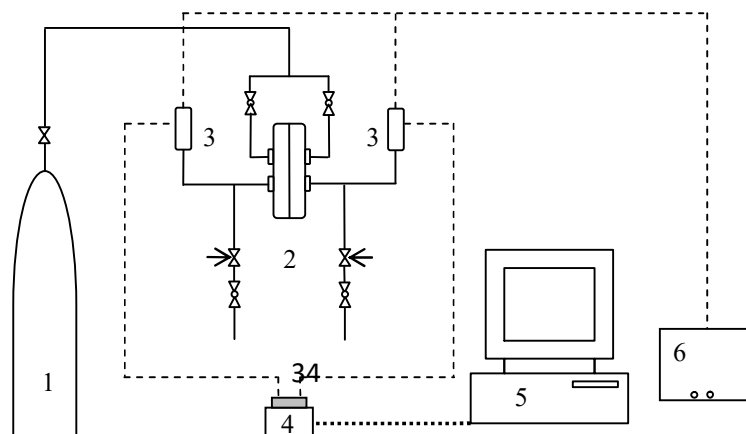


3.2.3. ábra: A membrán tesztelő berendezés felépítése

(1 gázpalack, 2 nyomás csökkentő, 3,8,9,10,14 szelepek, 4 betáp nyomásjelző, 5 termosztát, 6 membrán modul, 7 differenciális nyomás jelző, 11,15,18 digitális gázáramlás mérő, 12,16 hidrogén szenzorok, 13 permátum, 17 retentátum)

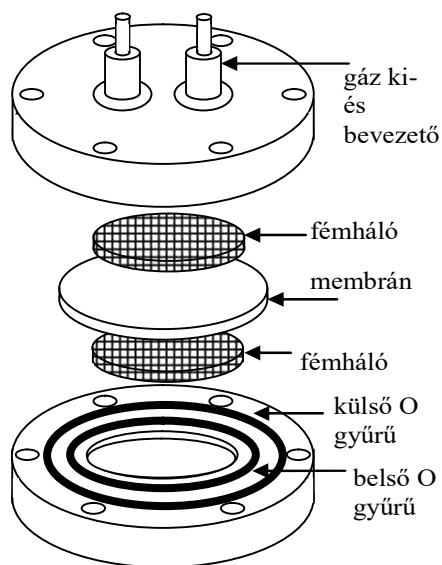
Berendezés folyadékmembránok teszteléséhez

A folyadékmembránok teszteléséhez használt berendezés felépítését a 3.2.4. ábra szemlélteti, a membránt tartalmazó modul vázlatát a 3.2.5. ábra mutatja, míg a készülék fényképe a 3.2.6. ábrán látható.



3.2.4. ábra: A folyadékmembránok vizsgálatához használt berendezés elvi vázlata

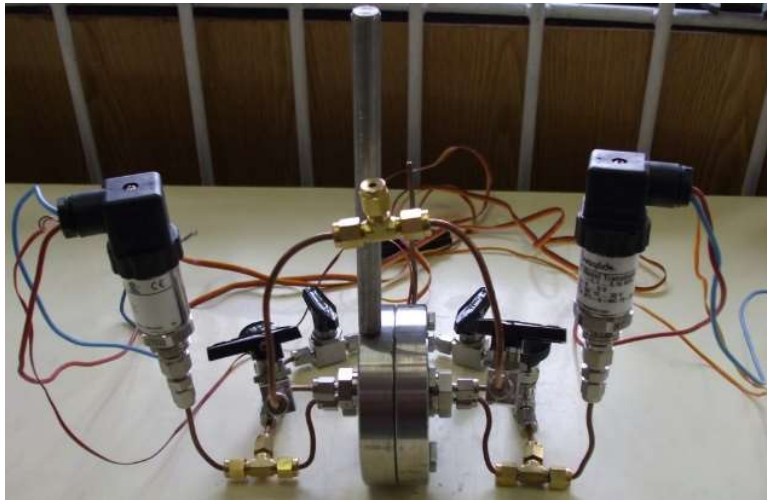
(1 gázpalack, 2-3- szelepek, 4 adatgyűjtő kártya 5 adatgyűjtő számítógép, 6 tápegység)



3.2.5. ábra: A membránmodul felépítése

A kísérletekhez használt gázokat gázpalackból engedték a 3.2.5. ábrán bemutatott 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 modulhoz tartoznak

bemeneti és kimeneti gömbcsapok, túszelepek, Swagelock típusú nyomásmérő eszközök csatlakoznak, amik a nyomás értékeket feszültség jelként jelenítik meg.



3.2.6. A folyadékmembránok teszteléséhez használt berendezés fényképe

Az adatok egy interface-en keresztül számítógépen követhetők és rögzíthetők. A program lehetővé teszi a mért feszültség értékek nyomás értéként történő megjelenítését a megfelelő összefüggések megadása után, mivel a nyomásváltozás és a feszültség változása között egyenes arányosság van.

A kísérletek során tiszta gázok (N_2 , H_2 , CH_4 és CO_2) permeációját vizsgáltuk ionos folyadékokkal készített támasztóréteges folyadékmembránok esetében. A gázokat gázpalackból engedtem a membránmodulba. Kezdetben mindegyik gömbcsap és túszelep nyitott állásban volt, így a gáznak lehetősége volt „átmosni” a modult, kiszorítva a benne található egyéb gázokat. Ezután elzártam a kimeneti csapokat és a gázáram szabályozásával beállítottam a modulban uralkodó kiindulási gáznyomást, majd elzártam a bemeneti csapokat. Ezt követően az egyik kimeneti csap kinyitásával kiengedtem a modul egyik felében lévő gázt (V_0), így megfelelő nyomáskülönbség alakult ki a membrán két oldala között és megindult a modul másik felében lévő gáz (V_1) permeációja a membránon át. A gáz mennyiségének változásával megváltozott a modul két oldalát jellemző nyomás is, ezeket a nyomás értékeket 2 másodpercenként a számítógépes program regisztrálta.

Szénsavanhidráz enzim kinyerése spenótlevélből

A kísérletek során a helyi piacról származó friss spenótlevelekből (*Spinacia oleracea*) nyertük ki. A spenótleveleket etanollal elkeverve daráltuk 5 percig, a pépet leszűrtük, s a szűrőlepenyt etanollal kevertettük. Ezt a szilárd folyadék extrakciós lépést ötször ismételtük meg, annak érdekében, hogy az alkoholban oldódó anyagok, mint a pigmentek, olajok stb. elkülönüljenek az denaturált formában jelen lévő fehérjétől (szénsav-anhidráz). A pépes szűrőlepenyt, s vele együtt a szénsav-anhidráz enzimet az alkoholos kicsapást követően 1 ml/(g spenót) arányban desztillált vízzel homogenizáltuk és 12 órán keresztül 4 °C-on tároltuk.

Az oldatban lévő célenzimet 20 perces 12000 rpm fordulatszámú centrifugálással választottuk el a törmeléktől, s a felülúszót 40 °C-on rotációs vákuumbepárló segítségével (Heidolph VV2000) kíméletesen szárítottuk. A desztillációs maradékban a zavaró fehérjék eltávolítására ammónium-szulfátos enzimmtisztítási módszert alkalmaztunk. A bepárlási maradékot 60 ml Tris-HCl pufferben (0,02 M, pH=7,6) oldottuk vissza és 0 °C-on, ammónium-szulfáttal előbb 30 %-ig, majd az üledék eltávolítását követően a felülúszót 50 %-osan telítettük. Így, a legnagyobb szénsav-anhidráz enzim aktivitással rendelkező fehérje csoport is denaturálódott és az üledékbe koncentráldott.

A kisózott fehérje frakciót, centrifugálást (12000 rpm, 10 perc) követően, 40 ml Tris-HCl pufferben oldottuk (0,02M pH= 7,6) vissza. A maradék sótartalmát és egyéb szennyező komponenseit dialízissel távolítottuk el, ahol húzó ágens Tris-HCl puffer (10 L), míg a féligáteresztő hártya DEAE-cellulóz dializáló membrán volt. A dializálás végén, az egyensúlyi állapot elérését követően gravimetriásan meghatároztuk a dializátum szárazanyagtartalmát (3,8 mg/ml), majd egy ismételt vákuum desztillációs szárítást követően 4 °C-on tároltuk további felhasználásig.

Szénsavanhidráz aktivitás mérése

A szénsav-anhidráz enzimmészítmény aktivitásának meghatározásához a módosított Wilbur-Anderson eljárást alkalmaztuk (*Wilbur & Anderson, 1948*), és a kereskedelmi forgalomban kapható enzimmészítménnyel validáltuk.

A szilárd enzimmészítmény pontosan meghatározott tömegét előbb 600 µl Tris-HCl pufferben (0,02 M, pH=8,3) elegyítettük, majd további 14,4 ml Tris-HCl pufferrel (0,02 M, pH=8,3) egészítettük ki. Ezt 4 °C-on termosztáltuk, majd ebbe, intenzív kevertetés, mellett 6 ml, szén-dioxiddal telített desztillált vizet (mint szubsztrát) juttattunk, és a pH változást

az idő függvényében a 8,2-7,2 tartományban rögzítettük. Kontrol (vak) mérésenként enzimet nem tartalmazó oldatot használtunk.

Az aktivitás meghatározható az egy egységnyi pH változáshoz szükséges időből, a következő egyenlet szerint:

$$U = \frac{t_0 - t_m}{t_m}$$

ahol t_0 és t_m az egységnyi pH változáshoz szükséges másodpercek száma vak(t_0) és az enzimmészítmény (t_m) esetében. A tömegegységre vonatkoztatott enzim aktivitás meghatározásához az egyenletben szereplő aktivitást (U) elosztjuk a bemért száraz enzimmészítmény tömegével (mg).

Szénsavanhidrázt tartalmazó támasztóréteges ionos folyadékmembrán készítése

Egy 5,6 cm átmérőjű hidrofób (Durapor®) PVDF mikro szűrő membránt Petri-csészében, vákuum desszikatorba helyeztünk 1 órán keresztül, hogy a nyomnyi víz szennyezéseket eltávolítsuk. Eközben a korábban elkészített szilárd enzimmészítményből 10 mg-ot oldottunk fel 50 µl desztillált vízben majd ezt követően 1950 µL [bmim][Tf₂N] ionos folyadékkal (Sigma-Aldrich, USA) elegyítettük. A homogenizálás elősegítése érdekében néhány lépésben, felváltva végeztünk ultrahangos kezelést és vortex keverést. Ezt követően egy fecskendővel, a desszikator tetején elhelyezett szeptumon keresztül, az enzimotozatot a PVDF membránra juttattuk. Az enzimet tartalmazó vizes, ionos folyadékos oldat a pórusokba való penetrálódását a vákuum megszüntetésével, azaz a belső nyomás légköri állapotúra való helyezésével segítettük elő.

Biohidrogén fermentációja

Az *Escherichia coli* XL1-BLUE baktérium törzssel megvalósított biohidrogén fermentációhoz a mikroba szaporítását agaros Luria-Bertani (LB) táptalajon végeztük, amelynek összetétele: 10 g tripton, 5 g élesztőkivonat, 10 g NaCl (és 30 g agar a szilárd táptalaj esetén) 1 literre vonatkoztatva.

A fermentációs kísérletekhez összeállított táptalaj összetételét a 3.2.1. táblázat mutatja.

3.2.1. táblázat: A táptalaj összetétele a biohidrogén fermentációnál

Vegyszer	koncentráció
Na-formát	30 mM
élesztőkivonat	5 g/L
NaCl	3,33 g/L
tripton	10 g/l

A kezdeti sejt koncentráció 0,05 g sejt sz.a./L volt, s a keverés 220 rpm.

A kísérletek során az esetleges befertőzések ellen antibiotikumot adagoltunk a tápoldathoz, ami esetünkben tetraciklin volt, 10 µg/ ml tápoldat koncentrációban.

A fermentáció nyomonkövetése (a sejt koncentráció alakulása) optikai sűrűség méréseivel történt (OD₆₂₀) (abszorbancia mérés 620 nm-en).

3.3. Analitika

A KOI méréseket kálium-dikromátos módszerrel végeztük (MSZ 260/16:1982).

Az ammónium-nitrogén tartalom meghatározására a közvetlen spektrofotometriás módszert alkalmaztuk (MSZ 260/9:1988).

Az összes foszfor koncentráció meghatározására pedig a közvetlen fotometriás módszert (MSZ 260/20:1980) használtuk.

Gázkromatográfia. A hidrogén, nitrogén és metán gázminták elemzésére egy GOW-MAC 600 gázkromatográfot használtunk X13 zeolit oszloppal, hélium vivőgázzal, TCD detektorral. A széndioxid tartalmat egy HP6890 series II GC-n CarboPLOT oszloppal, nitrogén vivőgázzal határoztuk meg.

A hidrogén tartalom meghatározására egyes mérés sorozatoknál a BlueSens gáz analizátor készüléket használtuk (3.3.1. ábra).



3.3.1. ábra: BlueSens hidrogén analízátor

Gélelektroforézis. A szénsav anhidráz jelenlétét a spenótból kinyert fehérjekeverékben gél-elektroforézissel (SDS- PAGE) is igazoltuk Nano-PAC – 300 (Cleaver Scientific Ltd) készülékkel, ahol a koncentráció-gél 4 %-os, míg a futtató-gél 12,5 %-os akril amid gél volt. A mintákat nátrium dodecyl szulfáttal (SDS: sodium dodecyl sulphate) és 2 merkaptó-etanollal kezeltük futtatás előtt, majd a fehérjéket Coomassie BlueR-250-nel hívtuk elő és a GelAnalyzer 2010a szoftverrel értékeltük ki.

4. Eredmények

Kutatási eredményeimet három nagyobb fejezetre tagoltam: elsőként a biogáz szeparációját mutatom be, majd a szén-dioxid elválasztást, végül a biohidrogénhez kapcsolódó membrános gázszeparációs kísérleteket. Az értekezésben hivatkozott, a tudományos eredményeket közlő publikációk listája a dolgozat végén található.

A gázszeparációs mérések kivitelezése alapvetően a tiszta gázokkal történő kísérletekkel kezdődik, ezekkel célszerű olyan tesztek végezni, amelyekkel az adott gázra vonatkozó áteresztőképességet lehet meghatározni. Ilyen berendezés hazánkban a kutatásaink kezdetekor nem volt elérhető, így ezt a kutatási területet tényleg a nulláról kezdtük el laboratóriumunkban fejleszteni, s hosszú évek munkája nyomán (és sok külföldi tapasztalatot gyűjtve) sikerült megtervezni és összeállítani egy megbízhatóan működő, nagynyomású membrántesztelő gázszeparációs készüléket. Majd ezt követően olyan további berendezéseket, amelyek már többkomponensű gázelegyek tesztelésére is alkalmasak voltak, illetve speciális membránok (pl. folyadékmembránok) vizsgálatára is lehetett használni őket.

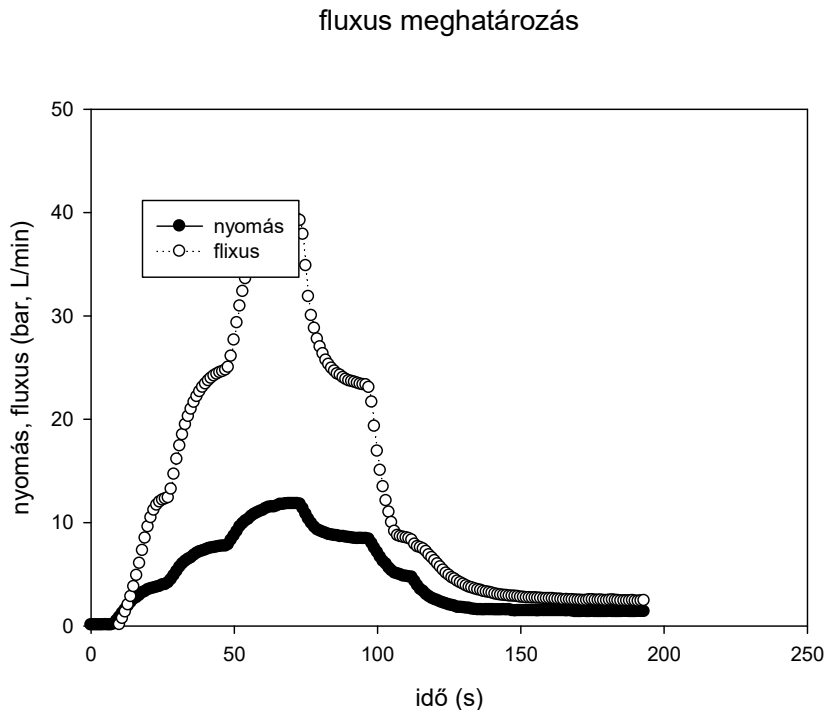
Különbféle forrásból származó, különféle méretű, anyagú, szerkezetű és konfigurációjú membránokat teszteltünk. Volt, ahol minden jellemzőjét ismertük a membránnak, és volt olyan eset is, ahol a gyártó még a pontos felületet sem árulta el. Ennek megfelelően a tesztelés során nyert áteresztőképességi adatokat többféle módon tudtuk csak megadni. Ahol mind a felület, mind a membrán vastagsága ismert, ott ki tudtuk számolni a permeabilitást (Barrer-ben). Ahol a vastagság nem volt ismert, ott csak GPU (gas permeation unit) mértékegységben lehetett megadni az áteresztőképességet, illetve ahol egyiket sem ismertük, ott térfogatáramként szerepeltettük a mérési eredményeket.

4.1. Biogáz szeparációja [1-3]

Az anaerob fermentorokban képződő biogáz 45-75 %-ban CH_4 -t, 20-55 %-ban CO_2 -ot és 0,005-8 % egyéb gázokat (vízgőz, NH_3 , H_2S , N_2 , stb.) tartalmaz, melyből az energetikailag hasznos metán kinyerése a cél. Ehhez gázszeparációs méréseket terveztünk, amelyekhez UBE CO5 (Japán) membrán modul használtunk. Ez pórusmentes, poliimid anyagú kapilláris membránköteget tartalmaz, amelyek CO_2 szelektívek. Először tiszta gázokat teszteltünk a GSMS-100 készülékben [2], majd kétkomponensű (metán-szén-dioxid) gázelegyet, végül biogáz minták szeparációját vizsgáltuk [1], végül egy anaerob membrán bioreaktort terveztünk meg és állítottunk össze.

4.1.1. Mérések tiszta gázokkal

A tiszta gázokkal történő tesztelési sorozatból egy konkrét mérési lefutást mutat be a 4.1.1. ábra, ahol a primer nyomás értékét a legkisebbtől a legnagyobb felé haladva fokozatosan növeltük, majd onnan visszafelé csökkentve ellenőriztük az esetleges hiszterézist, mindezt ún. retentát elvétel nélküli beállításnál. A diagramon a metánra vonatkoztatva a mérési idő függvényében az áramlási sebesség és transzmembrán nyomás (TMP) látható.



4.1.1. ábra: A CH_4 áramlási sebessége és a TMP változása az idő függvényében, 30°C

Az állandósult értékekhez tartozó mérési pontokat átlagolva a dP vs. áramlási sebesség egyenesek meredekségéből az adott gázra vonatkoztatott membrán permeabilitása meghatározható. A szén-dioxidra és a metánra kapott permeabilitási értékek aránya adja meg a szelektivitási értéket. Több hőmérsékleten is elvégeztük a méréseket, az eredményeket a 4.1.1. táblázat mutatja. A táblázat adataiból látható, hogy a szelektivitás a hőfok növelésével csökkent.

4.1.1. táblázat: Mérési eredmények: áramlási sebességek és szelektivitási értékek

hőmérséklet °C	áramlási		áramlási		szelektivitás (CO ₂ /CH ₄)	szórás (+/-)
	sebesség CO ₂ nL/min	szórás (+/-)	sebesség CH ₄ nL/min	szórás (+/-)		
30	119,012	0,54	25,076	0,45	4,75	0,24
40	118,080	0,65	28,336	0,23	4,17	0,15
50	125,037	0,87	32,541	0,32	3,84	0,28

4.1.2. Kétkomponensű gázok és biogáz minta szeparációja

Ezt követően kétkomponensű, metánt és szén-dioxidot tartalmazó modell gázeleggyel terveztünk méréseket [1]. E kísérletek nyomonkövetéséhez már szükséges volt a gázelegyek összetételét meghatározni, ami gázkromatográffal történt. A metán kinyerés hatásfokát (Y) %-ban az alábbi képlettel számítottuk:

$$Y = 100 \frac{V_R C_{metán}^R}{V_F C_{metán}^F} \quad (4.1.1)$$

ahol V_R és V_F a retentátum és a betáplált (feed) elegy térfogatárama (standard körülmények között mérve, STP), a C^R és a C^F a metán koncentrációja ezekben a frakciókban.

A kísérletekben használt normalizált gáz térfogatárama a keverék adott j komponensére (J_j) megadható:

$$J_j = \frac{V_P C_j^P}{\Delta p_{j,mean}} \quad (4.1.2)$$

ahol, V_P a permeátum térfogatárama (STP), C_j az adott j komponens mért koncentrációja a permeátumban (V %) és $\Delta p_{j,mean}$ az átlag nyomás gradiens a membrán kapillárisok hosszában (Asadi 2016), vagy más szavakkal, a j komponensre ható parciális hajtóerő:

$$\Delta p_{j,mean} = \Delta p_{j,mean}^{lumen} - \Delta p_{j,mean}^{shell} \quad (4.1.3)$$

ahol a „lumen” kifejezés a kapilláris belsejére (ahova a gázelegyet betápláltuk), a „shell” kifejezés pedig a köpenyoldali térre (ahol a permeátumot gyűjtöttük) vonatkozó átlagos parciális nyomást jelenti.

Az adott gázpárra érvényes szelektivitás az alábbi módon definiálható:

$$\alpha = \frac{J_i}{J_j} \quad (4.1.4)$$

ahol J_i a mért, normalizált gáz térfogatáram a gyorsabban permeálódó komponensre, míg J_j a lassabban permeálódó komponensre (vagyis $J_i > J_j$). Esetünkben a szén-dioxid a gyorsabban permeálódó komponens.

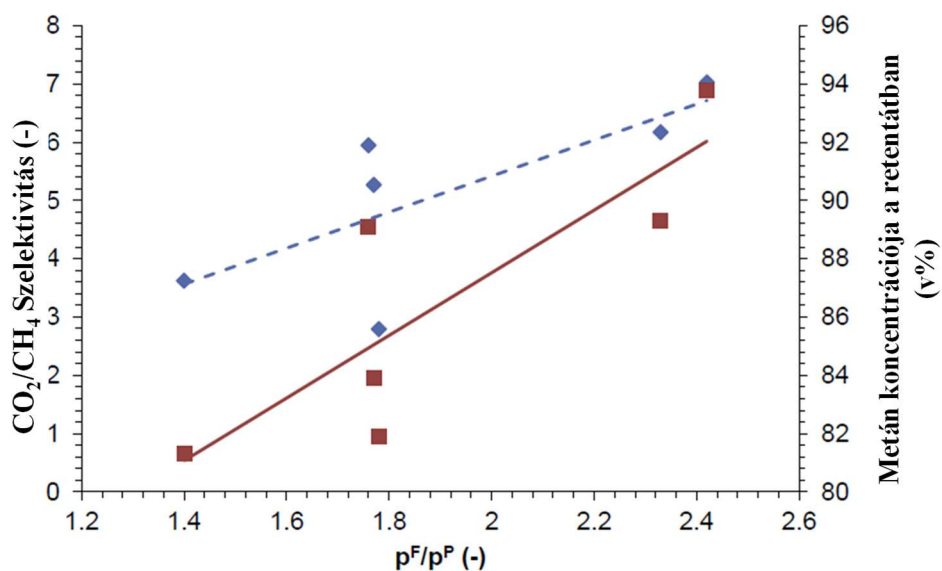
80 % metán és 20 % széndioxid tartalmú modell gázeleggyel végeztünk méréseket 30 °C-on egyrészt szintén retentát elvétel nélkül (permeáció ellenőrzése), másrészt különböző kitermeléseknél (R/F) és nyomásarányoknál (P^F/P^P). A P^F/P^P érték a primer oldal (feed) és a permeátum oldal között mért nyomások arányát adja meg. A mérési körülményeket és a kapott eredményeket a 4.1.2. táblázat foglalja össze.

4.1.2. táblázat: Mérési körülmények és eredmények a kétkomponensű gázeleggyel végzett kísérleteknél

p^F (bar)	p^F/p^P (-)	R/F (-)	Gáz koncentráció (%)			
			Permeátum		Retentátum	
			CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂
7,0	1,78	0,89	64,9	35,1	81,9	18,1
11,8	2,33	0,65	62,6	37,4	89,3	10,7
12,3	2,42	0,66	53,2	46,8	93,8	6,2
13,5	1,76	0,73	55,7	44,3	89,1	10,9
13,6	1,77	0,73	69,5	30,5	83,9	16,1
14,5	1,4	0,81	74,6	25,4	81,3	18,7

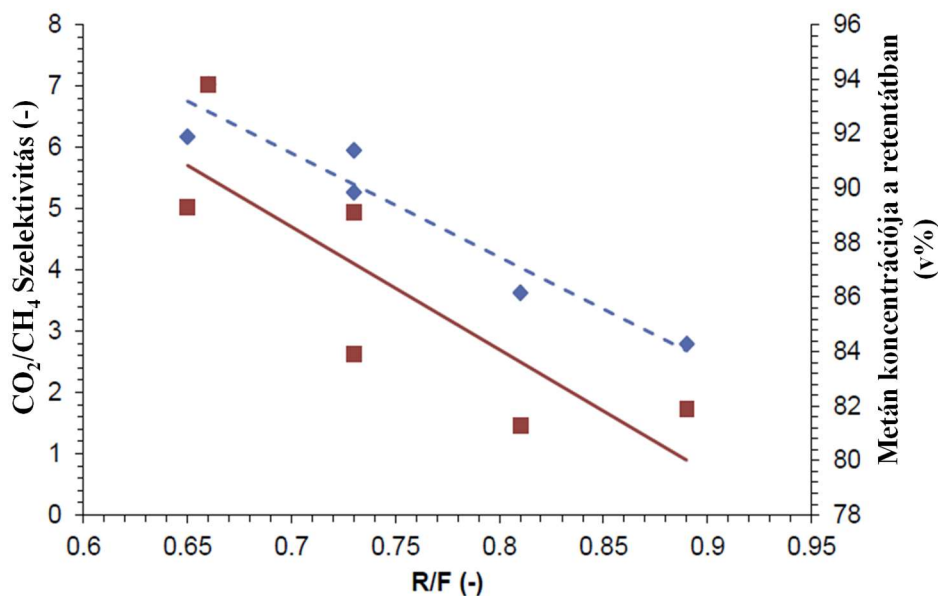
J (dm ³ min ⁻¹ bar ⁻¹)		CO_2/CH_4 permszelektivitás (-)	$Y_{\text{metán}}$ (%)
STP)			
CH ₄	CO ₂		
5,53	15,43	2,79	90,8
2,81	17,31	6,17	72,7
4,85	34,08	7,03	77,4
9,0	53,54	5,95	81,0
1,96	10,35	5,27	76,4
2,11	7,64	3,63	81,9

Az adatok alapján elmondható, hogy a metán koncentráció a retentátumban előnyösen befolyásolható a P^F és P^P nyomások közötti különbség növelésével, amely a hajtóerőt fokozza. A nyomásarány függvényében ábrázolva a retentátum metán tartalmát (4.1.2. ábra) megállapítható, hogy a P^F/P^P növelésével a CH_4 koncentrációja növekszik, 2,5-ös érték felett már előállítható a 10 %-nál kevesebb CO_2 -ot tartalmazó termék. A szelektivitási értékek hasonlóképpen javulnak, sőt a diagramról az is leolvasható, hogy mindkét változás lineárisnak tűnik.



4.1.2. ábra: A P^F/P^P nyomásarány hatása a metán koncentrációra a retentátumban (\blacklozenge) és a CO_2/CH_4 szelektivitásra (\blacksquare) modell gázelegy esetén

A kitermelés (R/F arány) hatása a 4.1.3. ábrán látható a modell gázelegyre. Úgy tűnik, ez a paraméter is erős hatást gyakorol az elválasztás hatékonyságára. A diagram alapján elmondható, hogy az alacsonyabb kitermelés előnyös a szeparációnál, jóval nagyobb metán tartalmat lehet így elérni a retentátumban, s a szelektivitást is itt találtuk nagyobbaknak.



4.1.3. ábra: A kitermelés hatása a metán koncentrációra a retentátumban (◆) és a CO₂/CH₄ szelektivitásra (■) modell gázelegy esetén

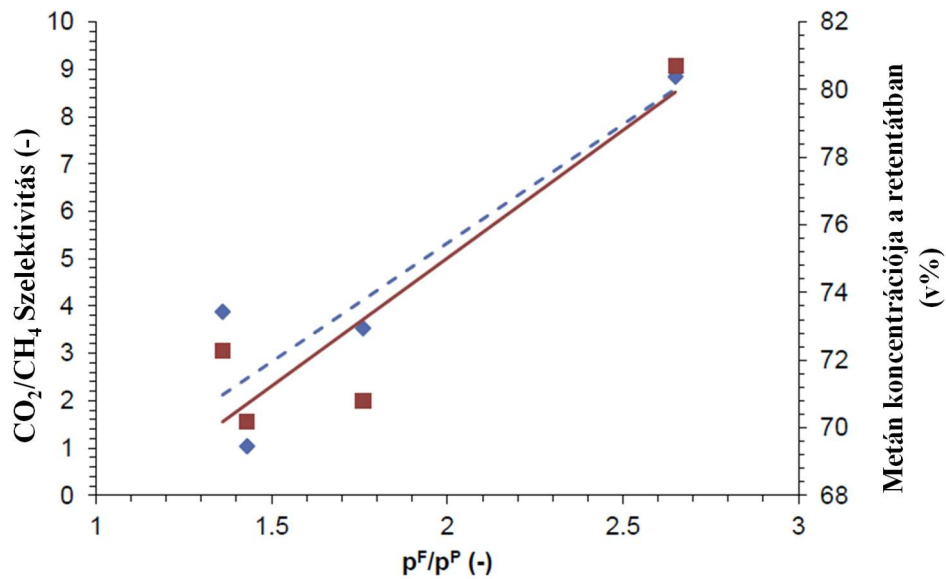
A kétkomponensű modell gázelegy vizsgálatát követően biogáz minták szeparációját végeztük el, amelyet egy helyi biogáz üzemből kaptunk (összetétele 70 % CH₄, 19,8 % CO₂ és 9,2 % N₂ volt). A 4.1.3. táblázatban a mérési körülmények és kapott adatok vannak feltüntetve. A 4.1.4. és 4.1.5. ábrán a biogáz mintával elvégzett teszt eredményei láthatók: egyrészt a P^F/P^P nyomásarány másrészt a kitermelés függvényében tüntettem fel a retentátum metán tartalmát illetve a szelektivitási értékeket.

4.1.3. táblázat: Mérési körülmények és eredmények a biogáz mintával végzett kísérleteknél

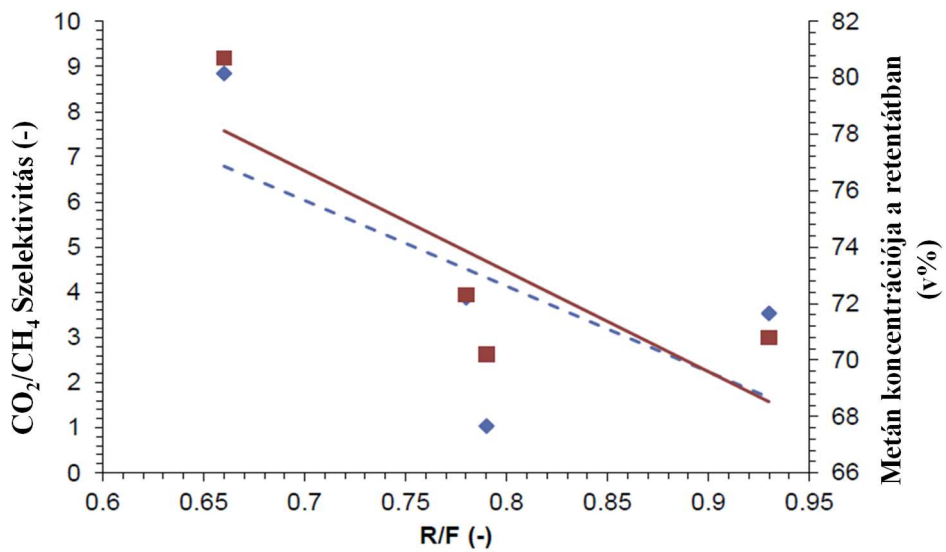
p^F (bar)	p^F/p^P (-)	R/F (-)	Gáz koncentráció (%)					
			Permeátum			Retentátum		
			CH ₄	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂
8,5	1,36	0,78	69,4	28,5	2,2	72,3	17,2	10,1
7,7	1,43	0,79	69,2	19,9	10,0	70,2	19,7	9,5
4,3	2,65	0,66	49,3	42,8	6,9	80,7	7,5	11,4
6,4	1,76	0,93	58,5	31,7	8,8	70,8	18,3	10,2

J (dm ³ min ⁻¹ bar ⁻¹)		CO ₂ /CH ₄	Y _{metán}
at STP)		permszelektivitás	(%)
CH ₄	CO ₂	(-)	
8,74	33,92	3,88	80,9
7,66	7,84	1,04	79,1
5,26	46,58	8,85	76,0
2,52	8,89	3,53	94,3

A biogáz mintákkal kapott mérései adatok – a kétkomponensű modell eleggyel összehasonlítva – némiképp gyengébb eredményt mutatnak, itt 80,7 % metán tartalmat sikerült elérni a retentátumban a legjobb nyomásaránynál.



4.1.4. ábra: A P^F/P^P nyomásarány hatása a metán koncentrációra a retentátumban (\blacklozenge) és a CO_2/CH_4 szelektivitásra (\blacksquare) biogáz minta esetén



4.1.5. ábra: A kitermelés hatása a metán koncentrációra a retentátumban (\blacklozenge) és a CO_2/CH_4 szelektivitásra (\blacksquare) biogáz minta esetén

A kétkomponensű gázeleggyel és a biogáz mintával történt mérési eredmények összehasonlítása alapján az a konklúzió vonható le, hogy a betáplált gáz összetételétől függetlenül hasonló profilú membrán viselkedés volt tapasztalható, nagyobb nyomásarányt

(P^F/P^P) vagyis hajtóerőt és kisebb kitermelést (R/F) biztosítva emelni lehet a retentátum metán tartalmát és így megfelelő szeparáció érhető el. Az összehasonlítással az is kimutatható, hogy míg a kétkomponensű eleggyel a legmagasabb elért metán tartalom 93,8 % volt a retentátumban 77,4 %-os metán kinyerés mellett, addig a biogáz mintánál a legjobb eredmény 80,7 % metán tartalom volt 76 %-os kinyerésnél. Ennek oka főként az összetételbeli különbség (nitrogén jelenléte), s az a tény, hogy a nitrogén-metán szeparációt ezzel a membránnal nem lehetett megoldani.

A CO_2/CH_4 szelektivitásokat szemlélve a szakirodalmi adatok (*Basu et al.*, 2010; *Scholz et al.*, 2013) az 1,4-42,8 közötti tartományban mozognak a kereskedelmi forgalomban levő membránoknál, így az általunk mért szelektivitási értékekről megállapítható, hogy belesznek ebbe a tartományba, elfogadható mértékűnek tekinthetők.

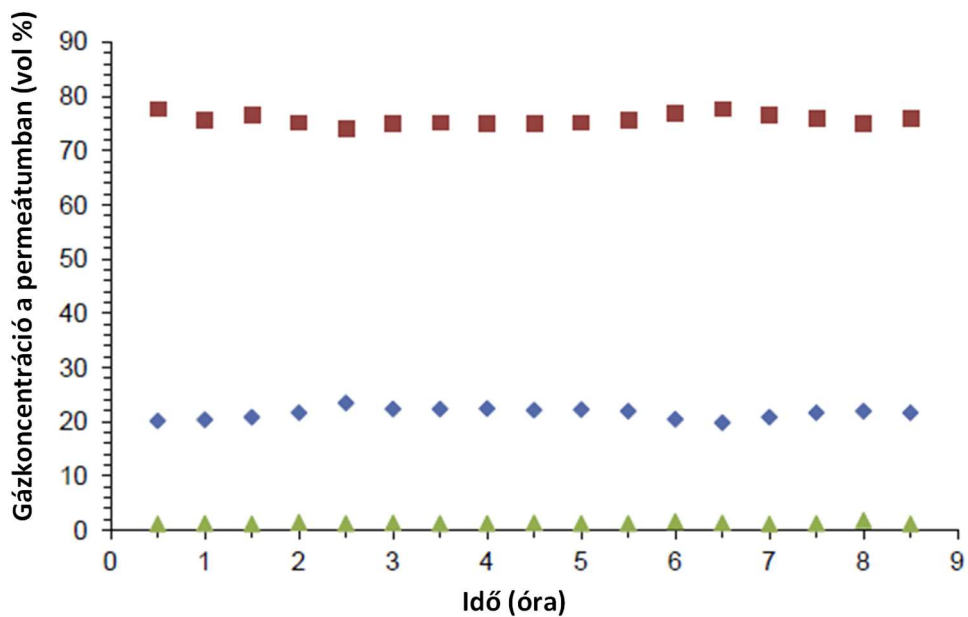
A gázszeparációs rendszer időbeli stabilitását is vizsgáltuk hosszabb távú tartamkísérletekkel. A mérések körülményeit és eredményeit a 4.1.4. táblázat mutatja.

4.1.4. táblázat: A tartamkísérletek körülményei és eredményei

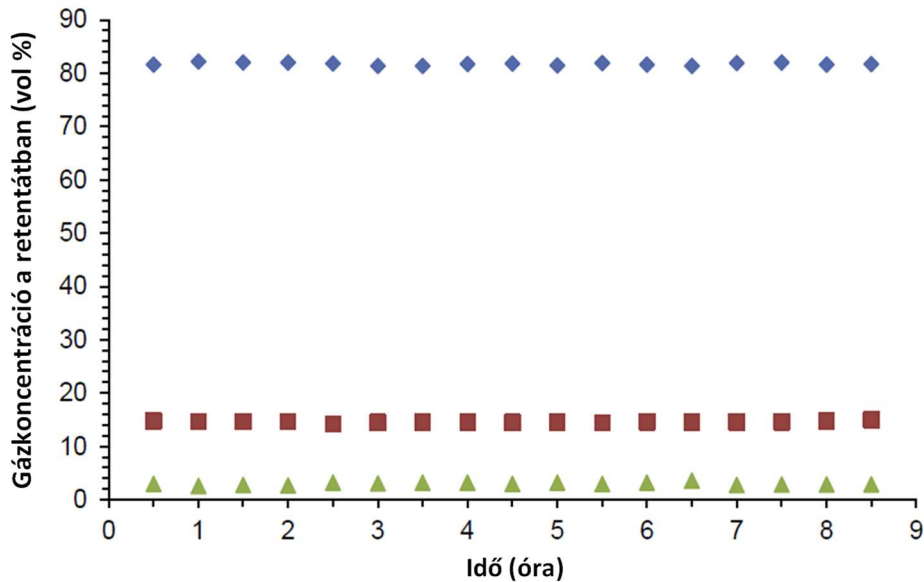
p^F (bar)	p^F/p^P (-)	R/F (-)	Gáz koncentráció (vol%)					
			Permeátum			Retentátum		
			CH_4	CO_2	N_2	CH_4	CO_2	N_2
10,8	5,48	0,58	21,6	75,8	1,4	81,7	14,6	2,9

J ($\text{dm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) at STP		CO_2/CH_4 permszelektivitás	$Y_{\text{metán}}$ (%)
CH_4	CO_2	(-)	
1,07	12,55	11,77	82,9

A mérési eredményeket a 4.1.6. és 4.1.7. ábra szemléleti.



4.1.6. ábra: A permeátum összetétele a tartamkísérlet folyamán (CO₂ ■, CH₄ ◆, N₂ ▲)



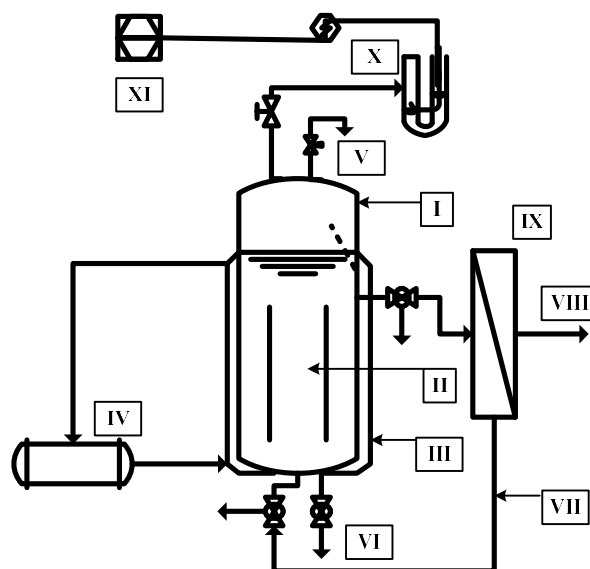
4.1.7. ábra: A retentátum összetétele a tartamkísérlet folyamán (CO₂ ■, CH₄ ◆, N₂ ▲)

Az ábrák egyértelműen mutatják, hogy meglehetősen kicsiny változásokat lehetett észlelni a permeátum illetve a retentátum összetételében a hosszú kísérlet alatt. A membrán

megfelelő CO₂/CH₄ elválasztást biztosított végig, s a metán kinyerés hatásfoka is kielégítő volt. Azt is meg kell azonban jegyezni, hogy a nitrogén elválasztás ezzel a rendszerrel nem oldható meg. Viszont a rendszer időbeli stabilitását bizonyította ez a tartamkísérlet, ami azt is jelenti, hogy a membrános gázszeparációs rendszerek valódi alternatívát jelentenek a biogáz üzemek számára.

4.1.3. Anaerob membrán bioreaktor

A biogáz előállításánál nemcsak a képződő gáz szeparációját lehet membránok segítségével megvalósítani, hanem membrán (ultraszűrő) alkalmazható a folyékony fázis elválasztásánál is, jobb hozamot eredményezve. Egy ilyen anaerob membrán bioreaktor rendszert megterveztünk és összeállítottunk (4.1.8. ábra)



4.1.8. ábra: Az anaerob membrán bioreaktor felépítése, I – gáztér, II – folyadéktér, III – köpeny, IV – termosztát, V – gázmintavételi csonk, VI – leeresztő csonk, VII – retentátum ág, VIII – permeátum ág, IX – membrán egység, X – gáztérfogat mérése, XI – adatrögzítés (PC)

Kísérleteket végeztünk egyrészt a membrán bioreaktorban (4.1.9. ábra), másrészt egy hasonló kontroll bioreaktorban is.



4.1.9. ábra: Az anaerob membrán bioreaktor fényképe

A méréseket a Pálhalmi Agrospecial Kft. biogáz üzeméből származó (26-30 g KOI/l, 22-25 g TSS/l) beoltó iszappal végeztük. A reaktorok félfolyamatos üzemmódban működtek.

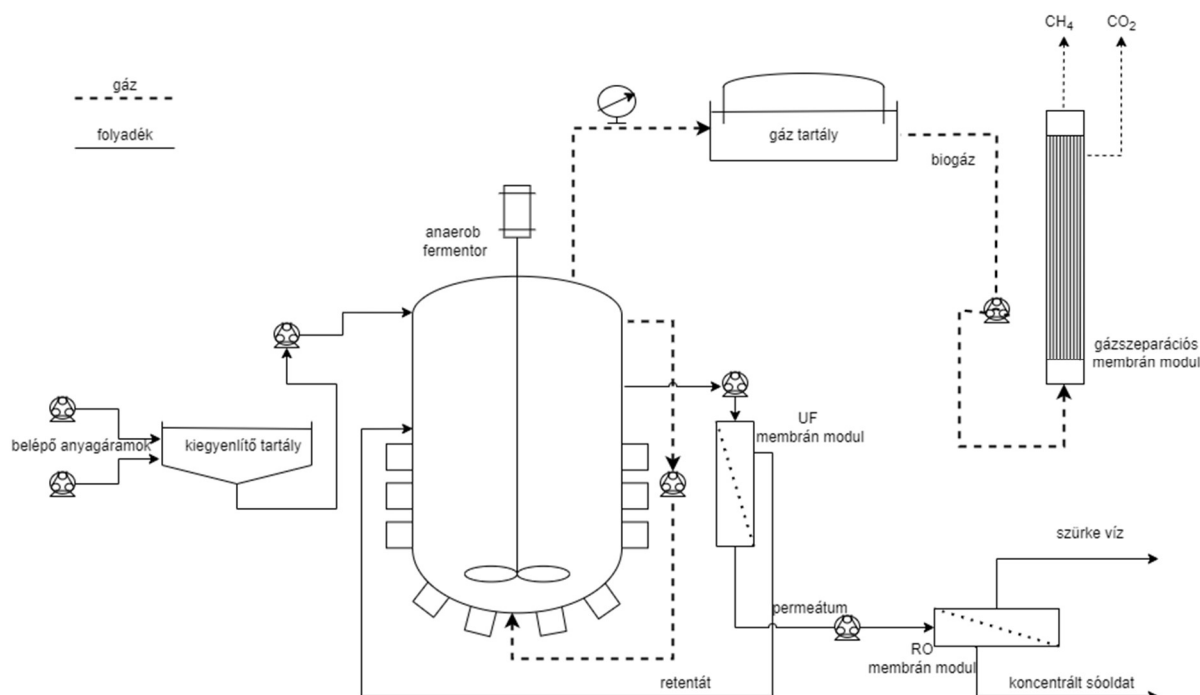
Összességében megállapítható volt, hogy a membránnak az anaerob fermentorhoz történő integrálásával az iszapkoncentráció két hét alatt 2,5 %-ról 5,1 %-ra növekedett. Ezzel egyidőben a biogázhozam 10-11 %-kal, a metánhozam pedig 20-21 %-kal nagyobb volt, mint a kontroll anaerob reaktorban (4.1.5. táblázat). E mellett a membrán bioreaktor nagyobb terheléssel volt üzemeltethető.

4.1.5. táblázat: Az anaerob fermentorok működési paramétereit

reaktor		HRT nap	OLR kg KOI/m ³ nap	fajlagos biogázhozam m ³ /kg	fajlagos metánhozam m ³ /kg	KOI eltávolítási hatásfok %
kontroll		15	4	0,37-0,75	0,21-0,41	78-82
AnMBR	kezdeti	6	4	0,29	0,18	96
	végső	6	9	0,84	0,50	84

Az integrált rendszerrel végzett méréseink bebizonyították, hogy a membránok segítségével valóban jobb hatékonyság érhető el, mind a fajlagos biogázhozamot, mind a metán tartalmat tekintve, sőt nagyobb KOI terhelés is alkalmazható volt – a kontroll mérésekhez képest.

Amennyiben egy ilyen anaerob membrán bioreaktort még gázszeparációs modullal is ellátnánk, várhatóan további hatékonyság növelést lehetne elérni a biogáz előállítási folyamatának egészét tekintve. A 4.1.10. ábrán egy ilyen rendszer vázlatja látható, ahol az ultraszűrő modul permeátumának kezelésére még egy RO modul is be lett tervezve.



4.1.10. ábra: Integrált rendszerű anaerob membrán bioreaktor rendszer biogáz hatékony előállítására

A biogáz nagyüzemi méretű, hatékony előállításához fontos lenne, hogy hasonló, jól átgondolt és labor méretben tüzetesen megvizsgált rendszereket alkalmazzunk a hosszú távon megbízható működtetés eléréséhez.

4.2. Szén-dioxid kinyerése [4-8]

Az ionos folyadékokat más projektek keretében már a 2000-es évek elején vizsgálni kezdtük, főként enzimes reakciókban. Egyre több olyan tanulmány jelent meg akkoriban, amelyekben igen magas CO₂ abszorpciós kapacitású ionos folyadékokról számoltak be. Ezeket a gázszeparációnál is fel lehet használni, a támasztóréteges folyadékmembránok kialakításánál.

4.2.1. Támasztóréteges ionos folyadék membránok készítése [4]

A támasztóréteges folyadékmembránok segítségével történő gázszeparáció megvalósítása labor méretben is igen sok kihívással járt. Első lépésként ki kellett választanunk egy megfelelően stabil, nagy porozitású membránt. A számos lehetséges (és elérhető), kereskedelmi forgalomban kapható pórusos membrán közül végül a Durapore PVDF anyagú, nagy porozitású (98%) mikroszűrő membránra esett a választásunk.

Ezt követően megvizsgáltuk a lehetséges membránkészítési módszereknek a támasztóréteges ionos folyadékmembránok szeparációs hatékonyságára gyakorolt hatását és az eredmények alapján kiválasztottuk a legjobb gázszeparációs tulajdonságú membránt eredményező membránkészítési eljárást. Laborkísérleteink alapján megállapítottuk, hogy a legjobb gázszeparációs tulajdonságokkal rendelkező támasztóréteges ionos folyadékos membrán elkészítéséhez 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. A membránkészítési módszer reprodukálhatóságát is természetesen megvizsgáltuk, s úgy találtuk, hogy a kidolgozott folyamat megbízható, 2 %-os szóráson belüli.

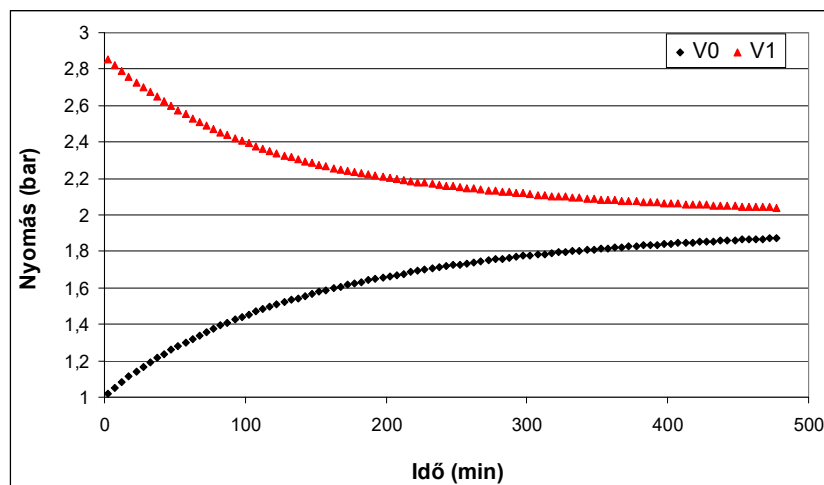
A vizsgált ionos folyadékok közül a Cyphos 106, 163, 166 és 169 nem volt alkalmas a membránkészítésre, mivel roncsolta a pórusos membrán anyagát.



4.2.1. ábra: A támasztóréteges ionos folyadékmembrán képe

4.2.2. A támasztóréteges ionos folyadék membránok tesztelése [4]

Az elkészített membránokat tiszta gázok (CO_2 , N_2 , H_2 és CH_4) felhasználásával vizsgáltuk a tesztberendezésben 2 bar kiindulási transzmembrán nyomás mellett 30°C -on. A 8 órás permeációs mérések során regisztrált nyomás adatokat az idő függvényében ábrázoltuk. Egy példát mutat erre a 4.2.2. ábra (Cyphos 103 ionos folyadékkal készített membrán H_2 permeációjára vonatkozó mérés).

4.2.2. ábra: H_2 permeációja Cyphos 103-al készített membránon át

Jól látszik, hogy az idő múlásával a modul egyik oldalán csökken, míg a másikon nő a nyomás, ahogy a gáz átjut a membránon, miközben a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség kiegyenlítődik.

A kapott nyomás értékek alapján az ismert kiindulási térfogat és nyomás ismeretében minden időpontra kiszámítottam az érvényes térfogatókat, illetve a kumulatív térfogatváltozást. A normál állapotra (0°C (273 K) és 1 atm) átszámolt térfogatváltozásokból megkaptam a gáz térfogatáramát, abból pedig a membránok felületének ($A = 14,51\text{ cm}^2$) és átlagos vastagságának ($d = 150\text{ }\mu\text{m}$) ismeretében kiszámítottam a membránok egyes gázokra vonatkozó permeabilitását, amelyeket a 4.2.1. táblázatban foglaltam össze.

4.2.1. táblázat: A különféle ionos folyadékokkal készített membránok permeabilitása

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

A táblázat alapján látható, hogy mindegyik membrán permeabilitása a N₂-re vonatkozóan a legkisebb, nem haladja meg a 30 Barrert, ezt követi a CH₄, 6-81 Barrer értékkel, majd a H₂ következik (12-124 Barrer) és végül a CO₂, 94-762 Barrer értékkel, ami a többi adathoz képest egy-két nagyságrenddel nagyobb.

A permeabilitás értékek alapján kiszámítottuk az elméleti szelektivitásokat (4.2.2. táblázat). A táblázat adatai alapján elmondható, hogy mindegyik támasztóréteges ionos folyadék membrán hasonló szelektivitási trenddel rendelkezik, az értékek azonban az egyes esetekben kisebb-nagyobb eltéréseket mutatnak. A membránok tehát különböző mértékben szelektívek ugyanazon gázokra.

Észrevehető, hogy a legnagyobb CO₂/N₂ szelektivitással a [bmim][PF₆] IF-kal, majd az AMMOENG™ 100-al, majd pedig a [bmim][BF₄]-el készített membrán rendelkezik. A legnagyobb CO₂/H₂ szelektivitása az [emim][CF₃SO₃] IF-kal készített membránnak van, ezt követi a [bmim][PF₆] és a [bmim][BF₄]. A CO₂/CH₄ szelektivitás esetében sem különbözik az előzőektől a sorrend, legnagyobb értékkel az [emim][CF₃SO₃]-al készített membrán rendelkezik, ezután az AMMOENG™ 100 és a [bmim][PF₆] következik.

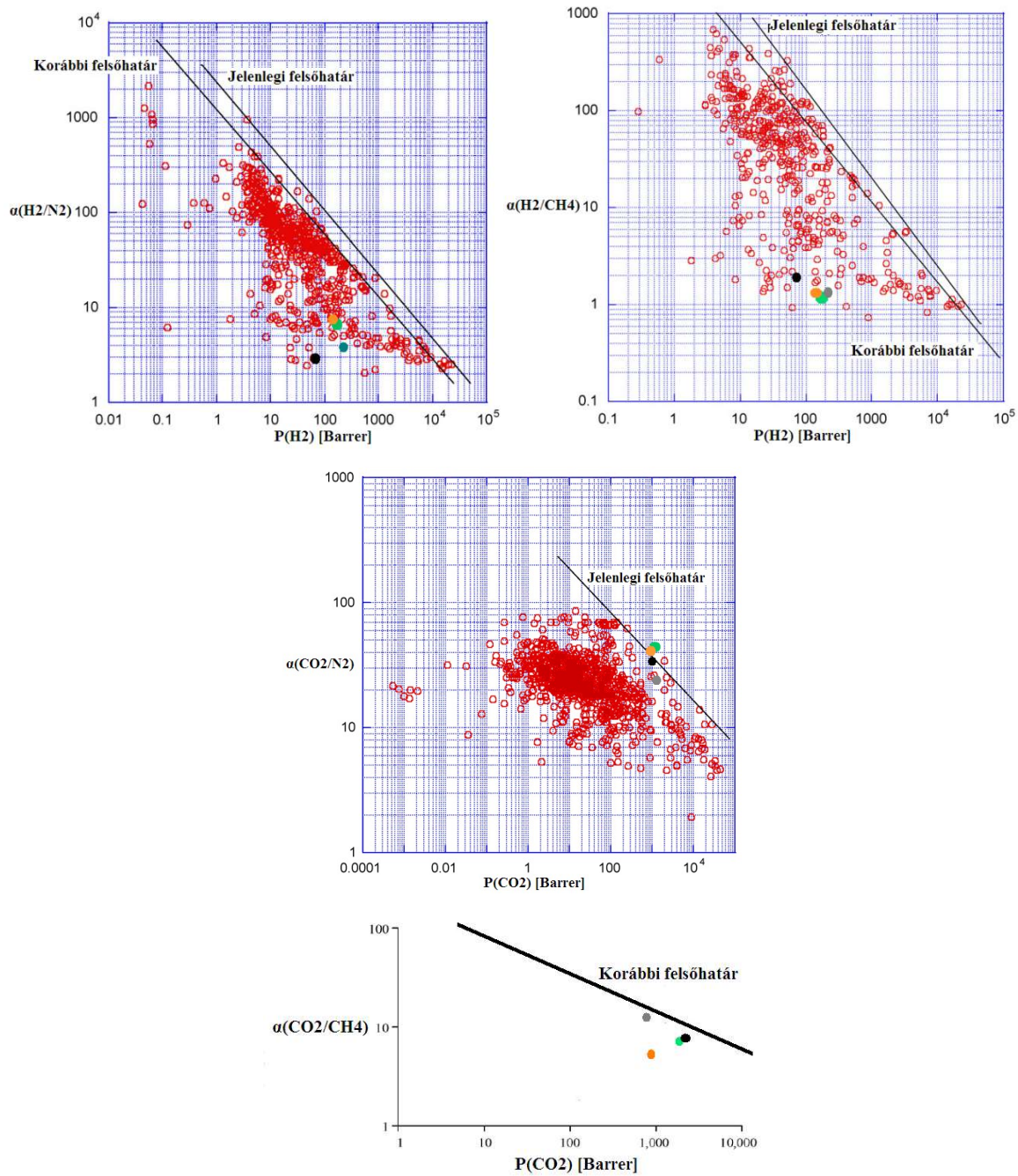
Összességében megállapítható, hogy a membránok CO₂-ra szelektívek a másik három vizsgált gázzal szemben, a N₂-hez képest akár ötvenszer, a CH₄-hoz képest mintegy húszszor, a H₂-hez képest pedig nagyjából tízszer gyorsabban képesek átengedni a CO₂-ot.

4.2.2. táblázat: Elméleti szelektivitás értékek

Ionos folyadék	Szelektivitás					
	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
[bmim][BF ₄]	18,6	2,92	4,63	6,39	1,59	4,03
AMMOENG™ 100	52,5	7,89	16,30	6,65	2,07	3,22
ECOENG™ 1111P	10,9	6,38	8,14	1,72	1,28	1,34
Cyphos 102	41,6	6,88	8,33	6,05	1,21	5,00
Cyphos 103	43,1	5,62	7,48	7,66	1,33	5,76
Cyphos 104	31,6	5,18	5,68	6,11	1,10	5,57
[emim][CF ₃ SO ₃]	34,0	13,06	23,03	2,60	1,76	1,48
[SEt ₃][NTf ₂]	26,3	6,67	9,20	3,94	1,38	2,86

A permeabilitás és látszólagos szelektivitás értékeket felhasználva a Cyphos 102 (zöld), Cyphos 103 (narancssárga), [emim][CF₃SO₃] (fekete) és [SEt₃][NTf₂] (szürke) ionos folyadékokal készült membránokat a Robeson által megadott logaritmusos koordináta-rendszerben ábrázolva a 4.2.3. ábrán látható diagramokat kaptuk.

Jól látszik, hogy míg H₂/N₂ és H₂/CH₄ gázpárok esetében a vizsgált folyadékmembránok a korábbi felsőhatár alatt maradnak, addig CO₂/CH₄ gázpárnál megközelítik a korábbi (1991-ben publikált) felsőhatárt, a CO₂/N₂ gázpárnál pedig az [emim][CF₃SO₃] ionos folyadékkal készített membrán a jelenlegi felsőhatáron, a Cyphos 102 és Cyphos 103 IF-kal készített membránok a határvonal felett helyezkednek el. A diagram szerint ez utóbbi két támasztóréteges ionos folyadékmembrán tehát jobb gázszeperációs tulajdonságokkal rendelkezik, mint a jelenleg használt polimer membránok.



4.2.3. ábra: Robeson-diagramok (felsőhatár)

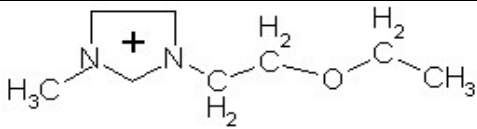
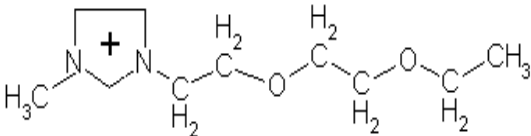
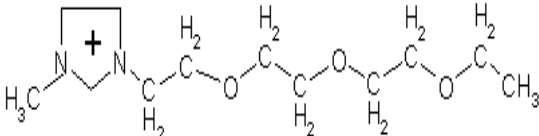
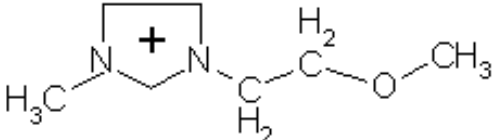
Érdekes továbbá megemlíteni, hogy CH_4/N_2 és CO_2/H_2 látszólagos szelektivitást ábrázoló diagramok a szakirodalomban nem léteznek, vagy ma már nem aktuális adatokat tartalmaznak, mivel az iparban jelenleg használt polimer membránok többsége nem rendelkezik ilyen szelektivitással. Ennek igen nagy jelentősége lehet egy majdani ipri alkalmazás során, hiszen jobb teljesítményt, egyszerűbb technológiai megvalósítást jelenthet, hogy ezek a támasztóréteges folyadékmembránok szelektívek CH_4 -ra N_2 -el

szemben és CO₂-ra H₂-el és CH₄-al szemben.

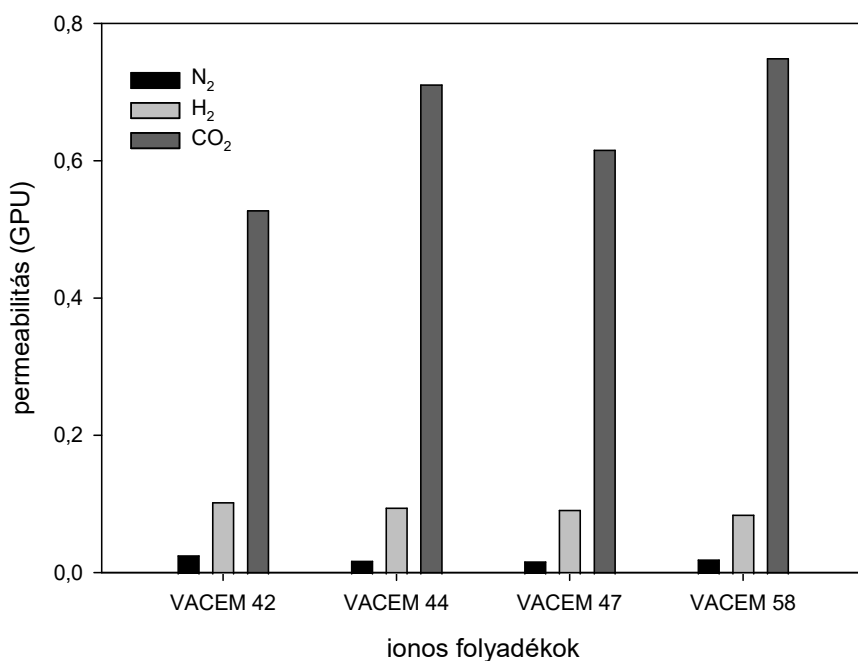
4.2.3. Új ionos folyadékok [5, 6]

Bár a támasztóréteges folyadékmembránok CO₂/H₂ szelektivitása egészen magasnak tűnt pl. a [emim][CF₃SO₃] ionos folyadékánál, de az ionos folyadék szerkezetének célzott kialakításával – úgy gondoltuk – még ezeknél is jobb eredményeket lehetne elérni. Szerves kémikusok segítségével olyan új ionos folyadék családot hoztunk létre, amelyeknek a szén-dioxid affinitása miatt magasabb szelektivitást és stabilabb működést vártunk. A 4.2.3. táblázatban ezen új, ún. alkil-alkoxi típusú ionos folyadékok nevét és szerkezetét foglaltuk össze. Ezeknek a sárga, sárgás-fehér, illetve zöld színű, nagy sűrűségű, viszkózus ionos folyadékoknak az anionja PF₆⁻, míg a kationja a központi imidazol váz oldalláncaként eltérő hosszúságú alkil illetve alkoxi elágazásokat tartalmaz a nitrogénhez kapcsolódva, s ennek köszönhetően a szén-dioxid jobban oldódik bennük, mint a hagyományos ionos folyadékokban, mint például az 1-butil-3-metil-imidazolium-hexafluorofoszfátban, vagy az 1-butil-3-metil-imidazolium-tetrafluoroborátban.

4.2.3. táblázat: Alkil-alkoxi típusú ionos folyadékok elnevezése és szerkezeti képlete

Rövid név	Szerkezet	Kation	Anion
[1eemim] VACEM42	1-(2-etoxi-etil)-3-metil-imidazolium-hexafluorofoszfát		PF ₆ ⁻
[2eemim] VACEM44	1-{2-[2-(etoxi)-etoxi]-etil}-3-metil-imidazolium-hexafluorofoszfát		PF ₆ ⁻
[3eemim] VACEM47	1-[2-{2-[2-(2-etoxi)-etoxi]-etoxi}-etil]-3-metil-imidazolium-hexafluorofoszfát		PF ₆ ⁻
[memim] VACEM58	1-(2-metoxi-etil)-3-metil-imidazolium-hexafluorofoszfát		PF ₆ ⁻

Ezeket az ionos folyadékokat is PVDF pórusos membránban rögzítettük a korábban leírt módszer szerint, majd tiszta gázokkal teszteltük őket (CO₂, N₂ és H₂ gázokra), 1,2 bar kiindulási transzmembrán nyomás mellett, 25 °C-on. A kapott permeabilitásokat a 4.2.4. ábra szemlélteti.



4.2.4. ábra: Az új ionos folyadékok permeabilitása

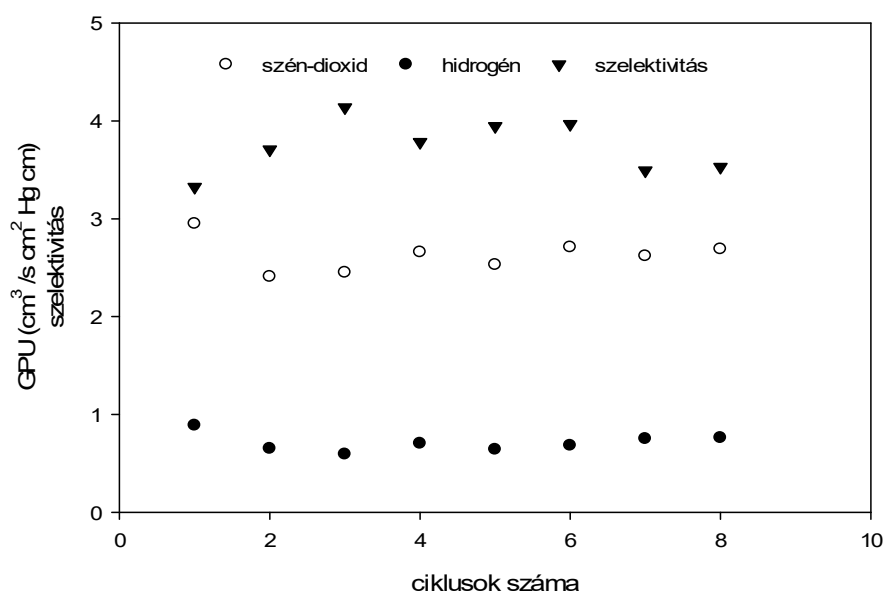
A permeabilitásokat Barrerre átszámítva a 4.2.4. táblázatban foglaltam össze.

Rövid név	Permeabilitás (Barrer)		
	N ₂	H ₂	CO ₂
[1eemim] VACEM42	2,7	10,4	52,8
[2eemim] VACEM44	1,9	9,6	71,1
[3eemim] VACEM47	1,8	9,3	61,6

[memim] VACEM58	2,1	8,6	74,9
-----------------	-----	-----	------

Látható, hogy mindegyik VACEM típusú ionos folyadéknál a szén-dioxid permeabilitása a hidrogénéhez képest 5-8-szoros, míg a nitrogénéhez viszonyítva akár harmincszor nagyobb.

A továbbiakban az új ionos folyadékok stabilitását is vizsgáltuk, megismételve a permeabilitás méréseket nyolcszor (4.2.5. ábra).



4.2.5. ábra: A VACEM ionos folyadékkal készített támasztóréteges folyadékmembrán stabilitásának vizsgálata

Az eredmények azt mutatták, hogy az új típusú VACEM ionos folyadékokkal készített támasztóréteges folyadék membránok igen stabilan megőrizték permeabilitásukat, megbízhatóan működtethetők hosszabb távon is.

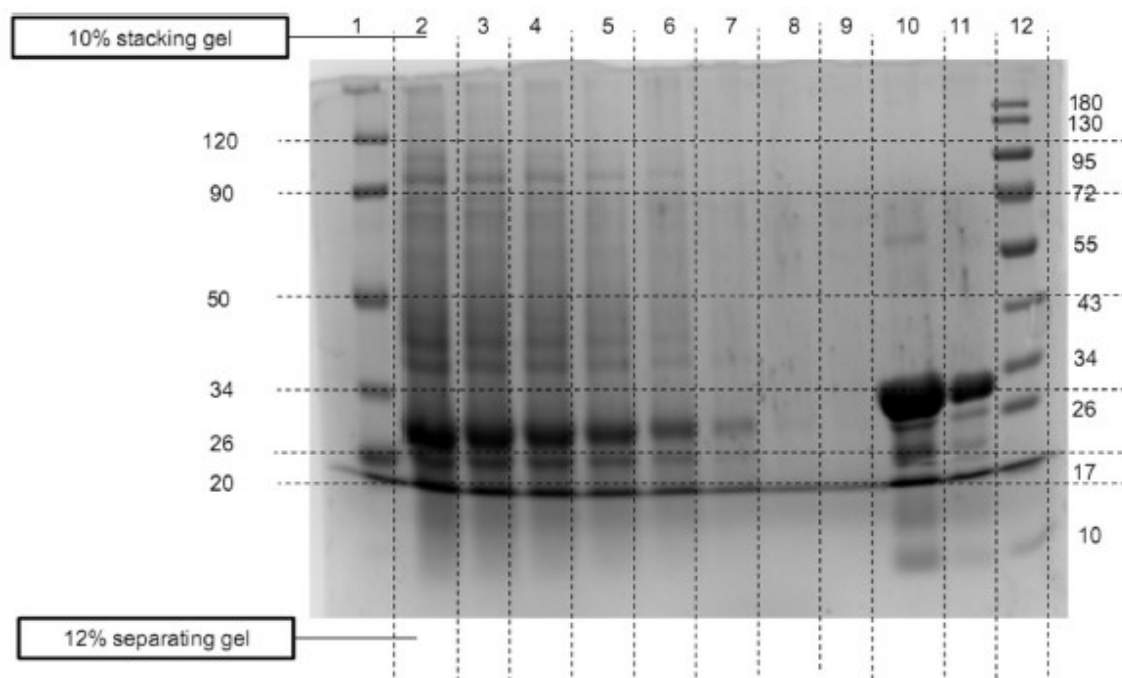
4.2.4. Szénsavanhidráz alkalmazása [7, 8]

A CO₂ szelektív támasztóréteges ionos folyadékmembránok még hatékonyabb működése várható, ha a CO₂ beoldási lépést gyorsítani tudjuk. Ezt egy biokatalizátor, a

szénsavanhidráz enzim segítségével lehet megvalósítani, amit az ionos folyadékban célszerű lokalizálni.

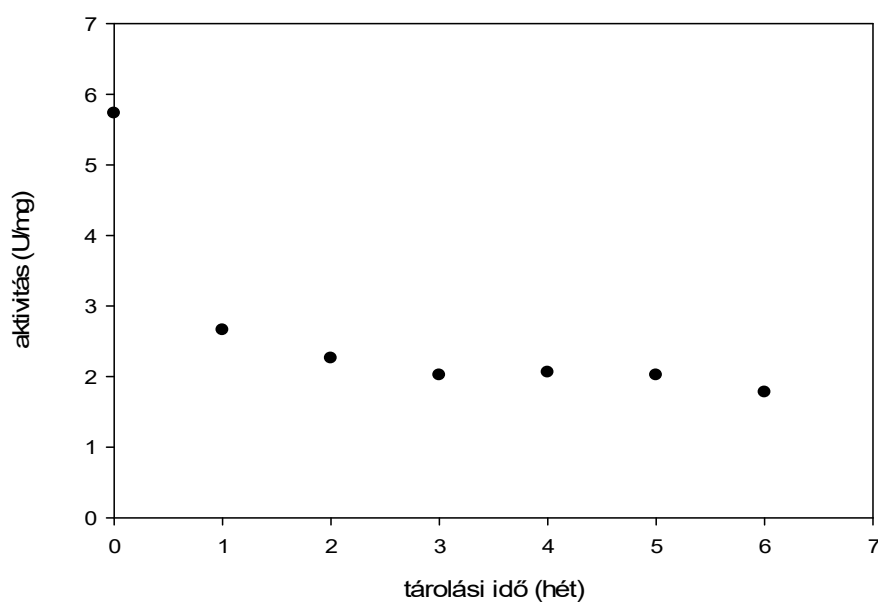
A kereskedelmi forgalomban kapható szénsavanhidráz enzim meglehetősen drága, ennek alkalmazása helyett kerestünk alternatívát, s kezdtünk el foglalkozni növényi alapú enzim forrásokkal. A spenót levélben (*Spinacia oleracea*) viszonylag sok szénsavanhidráz található, így ebből kíséreltük meg kinyerni az enzimet. Kidolgoztunk egy eljárást az enzim kivonására, s a kinyert anyagot fehérje frakcionálásnak vetettük alá, hogy tisztább készítményt kapjunk. Ezt követően aktivitás és gél elektroforézis mérésekkel igazoltuk, hogy sikerült elkülöníteni a magas szénsav anhidráz tartalmú fehérjefrakciókat, melyek aktivitásukat több héten át megőrizték. (Ezzel igazolva, hogy a stabilitásra káros fehérjefrakciókat sikeresen eltávolítottuk.) A készítmény aktivitásmérését egy megfelelően módosított Wilbur-Anderson eljárás szerint tudtuk meghatározni, ami 5,8 U/mg-nak adódott a kiszárított készítményre vonatkoztatva. Ez az aktivitás jóval kevesebb, mint a kereskedelmi forgalomból beszerezhető enzimé (2500 U/mg), de a célnak megfelelőnek tűnt.

SDS-PAGE (gélelektroforézis) módszerrel ellenőriztük a készítmény szénsavanhidráz tartalmát (a minta felvitel 10 µl volt), ahol szintén használtuk kontrollként a kereskedelmi készítményt (4.2.6. ábra). Látható, hogy mind a vásárolt, mind a spenótból kinyert készítmény határozott sávot adott 26 kD-nál, ami megerősítette, hogy készítményünk enzim tartalma megfelelő.



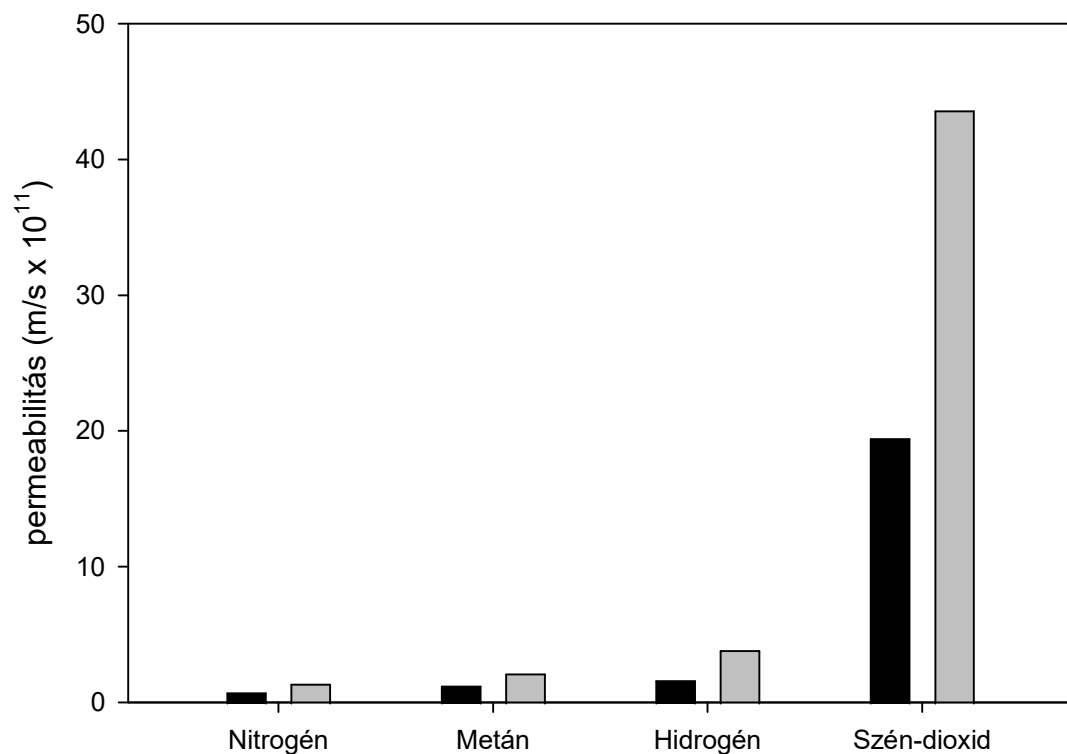
4.2.6. ábra: SDS-PAGE analízis (1, 12 oszlop: fehérje moltömeg markerek 20-120 kDa ill. 10-180 kDa; 2-9 oszlop: szénsavanhidráz készítmény spenótból, hígítatlan, 0,8x, 0,6x, 0,4x, 0,2x, 0,1x, 0,02 és 0,01 x hígítás; 10,11 oszlop: kereskedelmi enzim minta, 4 mg/ml és 0,8 mg/ml)

A készítmény stabilitását, eltarthatóságát is ellenőriztük, több héten keresztül rendszeresen mértük aktivitását (4.2.7. ábra). Látszik, hogy – bár a mérések elején volt egy aktivitás veszteség – a második héttől már nem csökkent tovább jelentősen az aktivitás, tehát nincs akadálya, hogy a készítmény felhasználásával gázszeparációs méréseket végezzünk.



4.2.7. ábra: A spenőből kinyert enzimkészítmény stabilitása

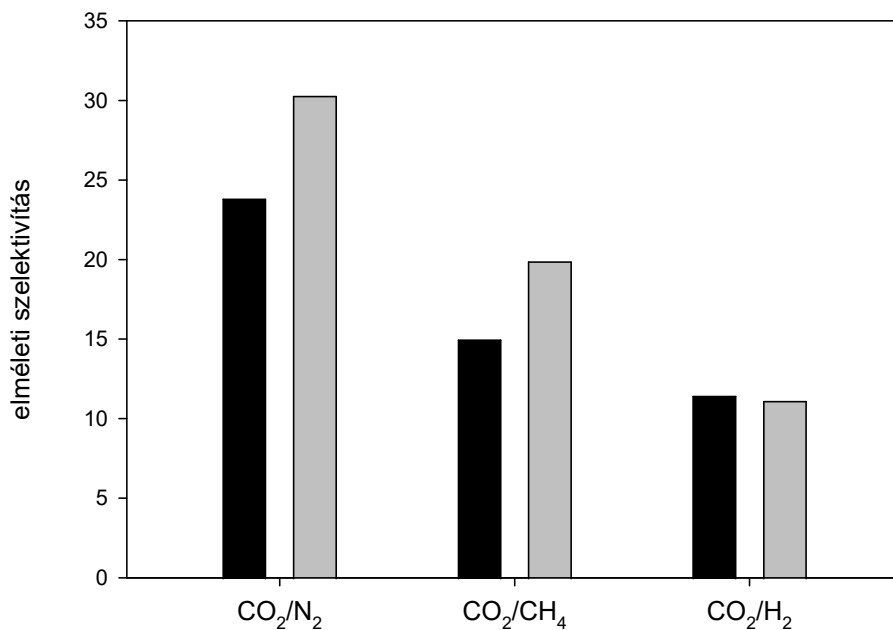
Támasztóréteges ionos folyadék membránokat készítettünk [bmim][NTf₂] felhasználásával szénsavanhidrázzal és nélküle, s gázpermeációs kísérleteket végeztünk minden esetben 40 °C-on, tiszta gázokkal (CO₂, H₂, CH₄, N₂). Az eredményeket a 4.2.8. ábra szemlélteti.



4.2.8. ábra: A gázok permeabilitása – fekete: enzim nélkül, szürke: enzimmel

A diagramról látható, hogy nemcsak a CO_2 , de a többi gáz esetén is nőtt a permeabilitás, bár eltérő mértékben. Ennek oka lehet, hogy az enzim készítményünk nem volt teljesen tiszta, mikroszennyezők voltak benne (pl. szervesetlen komponensek), s ezek okozhattak mikrorepedéseket a membrán szerkezetben, aminek eredményeként a gáz molekulák könnyebben átjuthattak a membránon.

A permeabilitások alapján szelektivitási értékeket is számoltunk a gázpárokra (4.2.9. ábra).



4.2.2. Az elméleti szelektivitási értékek enzim nélkül (fekete) és enzimmal (szürke)

Látszik, hogy a szénsavanhidrázt tartalmazó támasztóréteges ionos folyadék membránokra jobb szelektivitási értékek adódtak, mint az enzim nélküliekre. Tehát a spenótból kinyert szénsavanhidráz enzimet bejuttatva a membránba igazoltam, hogy 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 lehetett megvalósítani [8].

4.3. Biohidrogén [9-20]

A biológiai úton előállított hidrogén kinyerésénél első kísérleteink során a laborméretű, szakaszos üzemmódú fermentációt vettük alapul, ahol az anaerob körülmények biztosításához inert gázt, legtöbbször nitrogént használnak induláskor. Így a képződő biohidrogént ettől a nitrogéntől kell elválasztani, tehát első méréseink főként ezt célozták.

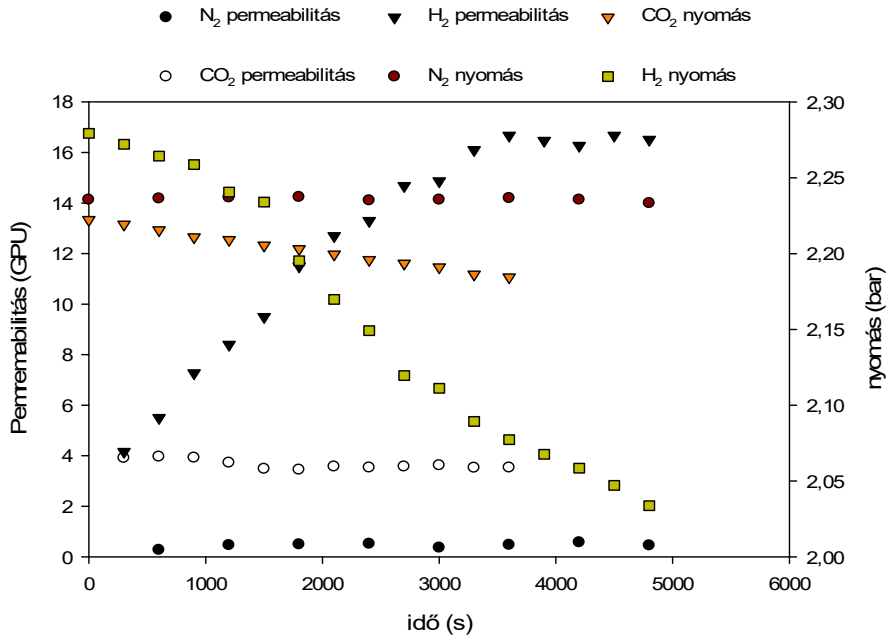
A továbbiakban felismertük, hogy a gázszeparációs rendszer tervezett integrálásával folyamatos rendszerben célszerű gondolkodnunk, ekkor azonban az kiinduláskor alkalmazott inert gáz már nem játszik fontos szerepet, helyette a hidrogén mellett képződő szén-dioxidtól kell elválasztani a fő termékünket. A későbbiek során tehát a H_2/CO_2 szeparáció került az előtérbe. Ehhez két teljesen különböző típusú membránt használtunk: az egyiknél a hidrogén permeált át gyorsabban, a másikon pedig a szén-dioxid.

A membránok tesztelését az egyszerűbb, tiszta gázos méréseket követően két (vagy több) komponensű gázeleggyel végeztük, jórészt folyamatos rendszerben, s ahol a betáp, a retentátum és a permeátum térfogatárama (illetve nyomása) kevésbé informatív, mint ezek aránya. Ezért sok esetben egy térfogatáram-arányt használtunk, amit kitermelésnek hívhatunk. Ez a retentátum és a betáp térfogatáram aránya Q_R/Q_F , ami azt mutatja meg, mekkora a retentátum része a teljes betáp áramnak. Ha ez az érték nulla, azt jelenti, hogy nincs retentátum, a teljes betáp térfogatáramot a permeátumban kaptuk meg. Ebben az esetben a szelektivitási érték 1-hez közeli, hiszen a permeátum és a betáp összetétele azonos. Viszont ha a kitermelés értéke 1 körüli, azt jelenti, hogy a betáp legnagyobb része a retentátumban maradt, ami megint csak azt jelzi, hogy nem történt szeparáció. Amennyiben a Q_R/Q_F értéke 0 és 1 közötti, jelentős mértékben befolyásolja a membrán teljesítményét, s így az elérhető valódi szelektivitást.

4.3.1. H_2/N_2 elválasztás [9, 10]

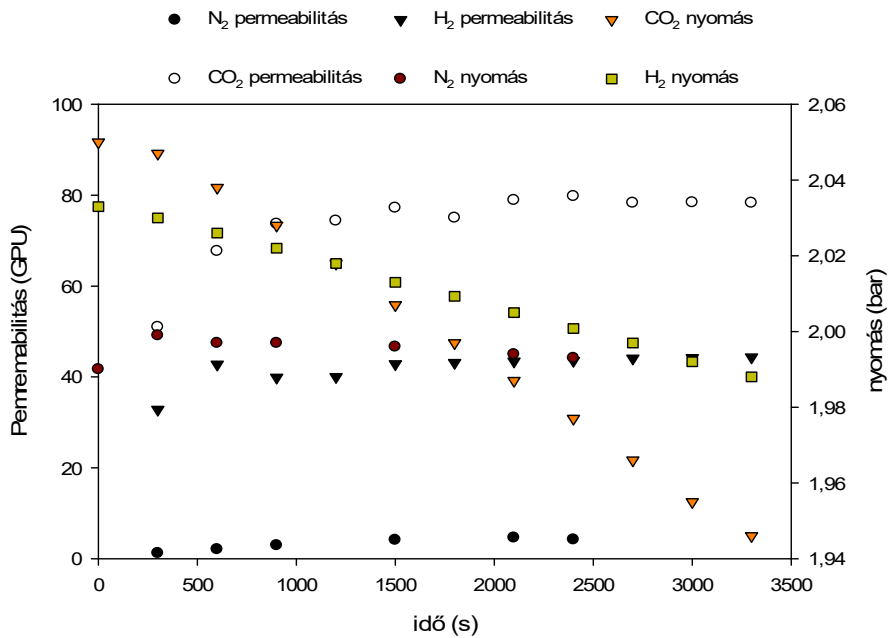
Tiszta gázokkal (H_2 , N_2 és CO_2) teszteltem a Twentei Egyetemről kapott kisméretű modulokat 40 °C-on, ahol 2-2,5 bar kiindulási transzmembrán nyomást alkalmazva a betáplált gáz időbeli nyomásesését követtük, s ebből számítottuk a permeációs sebességeket. A kapott mérési eredményeket a 4.3.1 és 4.3.2. ábra mutatja.

Mindkét membrán modul esetén a hidrogén volt a gyorsabban permeálódó gáz, itt mértük a nagyobb permeációs sebességeket.



4.3.1. ábra: A Matrimid membrán modul tesztelése

Látható, hogy a gyorsabban permeálódó hidrogén gáz esetén a betáp nyomás folyamatosan csökken.



4.3.2. ábra: A PPO modul tesztelésének eredményei

A permeációs sebességek ismeretében határoztuk meg a szelektivitásokat, amelyeket a két modul esetén 4.3.1. táblázatban foglaltuk össze.

4.3.1. táblázat: A két modulra vonatkozó elméleti szelektivitások

Gázpár	Szelektivitás (40 °C)	
	Martimid	PPO
H ₂ /N ₂	21,2	9,8
H ₂ /CO ₂	4,5	0,5
CO ₂ /N ₂	4,7	18,1

Látható, hogy a H₂/N₂ szelektivitás mindkét membránál meglehetősen magas, így alkalmasnak tűnnek az anaerob úton termelt biohidrogén szeparációjára.

4.3.2. H₂/CO₂ elválasztása H₂ szelektív polimer membránokkal [11, 12]

Az *Escherichia coli* XL1-BLUE törzssel megvalósított biohidrogén fermentáció vizsgálata során egyre inkább előtérbe került a folyamatos működtetés, mint kihívás. Ehhez a képződő gázelegy kinyerése mellett a H₂/CO₂ elválasztást kellett megoldanunk, ahol egy UBE NM-B01A kompozit, poliimid anyagú gázszeperációs membránt (Japán) teszteltünk először egykomponensű, majd kétkomponensű gázelegyekkel.

Az egykomponensű tiszta gázok vizsgálatát 5 bar betáp nyomáson és széles hőmérsékleti határok között (21 és 65 °C között) végeztük el a membrán tesztelő berendezésünkön, hidrogén és szén-dioxid gázokra. A mérési eredményeket a 4.3.2. táblázat foglalja össze.

4.3.2. táblázat: Tiszta gázokkal végzett mérések eredményei

Hőfok °C	Permeációs sebesség (STP l min ⁻¹)		Elméleti szelektivitás
	H ₂	CO ₂	
21	38,5	20,0	1,93
30	53,0	24,5	2,17
37	65,5	27,7	2,36
45	78,9	31,8	2,48
55	96,0	36,4	2,64
65	115,4	41,2	2,8

Látható, hogy a hidrogén permeációs sebessége (38,5 és 115,4 STP l /min között) nagyobb, mint a szén-dioxidé (20 és 41,2 STP l /min között). A permeációs sebességek aránya alapján számított elméleti (ideális) szelektivitások 1,93 és 2,8 között találhatók, s a hőmérséklet emelésével növekednek, valószínűleg azért, mert a nagyobb hőmérséklet különböző módon befolyásolja a H₂ és a CO₂ oldódási és diffúziós tulajdonságait a membránon belül.

A tiszta gázokkal történt mérések eredménye alapján magasabb hőmérsékleten lenne célszerű a további vizsgálatokat végezni az elérhető jobb szelektivitás miatt, de a biológiai rendszerek többsége – a biohidrogén fermentáció is – a mezofil hőfok tartományban működtethető, jelen esetben 37 °C-on, így a kétkomponensű gázokkal a vizsgálatokat is ezen a hőmérsékleten végeztük. A kiinduló gázelegy összetétele: H₂/CO₂ 55-45 % volt, amint az a folyamatos működtetés során várható (előzetes fermentációk adatai alapján). A mérési adatokat a 4.3.3. táblázatban összegeztük, ahol a retentátum és a betáp (feed) térfogatáramok arányának hatását vizsgáltuk. A betáp áram nyomása 1,1 és 1,8 bar között változott, s a hidrogén koncentrációt Blue-Sens gázanalizátorral határoztuk meg (valós idejű mérés).

4.3.3. táblázat: Kétkomponensű gázelegy permeációs tesztelésének eredményei

P _{betáp} (bar)	Q (STP l min ⁻¹)			Q _R /Q _F	H ₂ (%)		CO ₂ (%)		valódi szelektivitás (α)
	betáp	perm	ret		perm	ret	perm	ret	
1,10	4,0	3,7	0,3	0,07	62,0	6,11	37,98	93,89	1,34
1,79	10,6	9,3	1,3	0,12	62,45	31,44	37,55	68,56	1,36
1,8	16,8	10,5	6,3	0,37	64,75	47,68	35,35	52,32	1,5
1,52	18	9	9	0,5	65,1	50,42	34,9	49,58	1,53
1,47	21,7	7,7	14,0	0,64	65,5	52,39	34,5	47,61	1,56
1,46	25,5	7,1	18,4	0,72	65,65	53,16	34,35	46,84	1,56
1,44	29,6	5,5	24,1	0,82	64,8	54,0	35,20	46,00	1,51

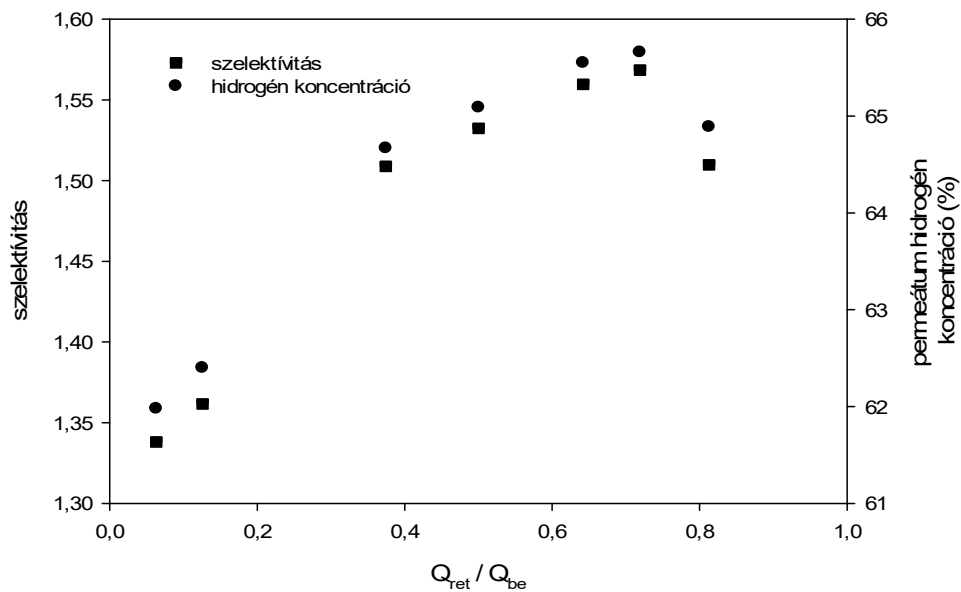
Kétkomponensű gázelegy mérésével már a valódi szelektivitási értékek is

meghatározhatók, amelyek definíciószerűen az alábbi képlettel számolhatók:

$$\alpha_{i,j} = (x_i/x_j) / (y_i/y_j) \quad (4.3.1.)$$

ahol x_i és x_j az i és a j komponens térfogati frakciója a permeátumban, míg y_i és y_j a betáp elegyben.

A kitermelés, vagyis a retentátum és a betáp térfogatáram aránya Q_R/Q_F azt mutatja meg, mekkora a retentát része a teljes betáp áramnak. Értéke 0 és 1 közé eshet, s jelentős mértékben befolyásolja a membrán teljesítményét, s így az elérhető valódi szelektivitást. Az általunk végzett kísérletek eredményeit a 4.3.3. ábra szemlélteti.



4.3.3. ábra: A kitermelés hatása a H_2/CO_2 szeparációra

Az eredmények azt mutatják, hogy a nagyobb kitermelés növelte a szeparáció tisztítási hatékonyságát. A legmagasabb valódi szelektivitási értéket (1,56) a 0,72 Q_R/Q_F kitermelésnél lehetett elérni, s ezt követően egy csökkenés következett be. Úgy tűnik, hogy a membránnak van egy széles „dinamikus” tartománya a H_2/CO_2 szeparációra, amit 0,4 és 0,8 között célszerű beállítani, ahol a szelektivitás 1,5 felett lesz. Ez a valódi szelektivitás

jóval alatta marad a tiszta gázokkal meghatározott szelektivitási értékeknek, valószínűleg azért, mert a hidrogén és a szén-dioxid erősen befolyásolják egymás permeációs tulajdonságait (oldhatóság, diffuzivitás). Hasonló jelenséget figyeltek meg más gázszeparációs eljárásoknál ((*Dhingra & Marand, 1998; David et al., 2011*)).

A kapott alacsony szelektivitási érték ellenére a membrán szeparációs eljárás sikeresnek mondható, hiszen a kezdeti hidrogén tartalmat a permeátumban 18 %-kal (65 %-ra) lehetett emelni, míg a szén-dioxid koncentrációt 22%-kal csökkenteni (35 %-ra). Ezekon kívül a membrán kiváló permeációs tulajdonságokat is mutat, ami szintén fontos paraméter a további alkalmazásoknál.

Eddigi méréseink alapján úgy gondoltuk, hogy a kísérleti körülményeknek nagy szerepe van a H₂/CO₂ szeparációra. Ezek közül a legfontosabbak: a gáz összetétele, hőmérséklet, a retentátum és a betáp térfogatáram aránya (Q_R/Q_F). E paraméterek hatásának vizsgálatához egy 3 szintű teljes faktoriális kísérleti tervet készítettünk [12], s az itt rögzített körülmények között (30-65 % H₂ tartalmú gázelegy, 37-55 °C hőmérséklet tartomány, 0,2-0,6 közötti retentátum és a betáp térfogatáram arány, Q_R/Q_F) végeztük el a méréseket.

A kísérleti eredményeket kiértékelve a statisztika szerint mindhárom faktornak szignifikáns hatása van a valódi szelektivitási értékre. Az eredményül kapott színes, 3 dimenziós ábrákat faktor-páronként mutatom be.

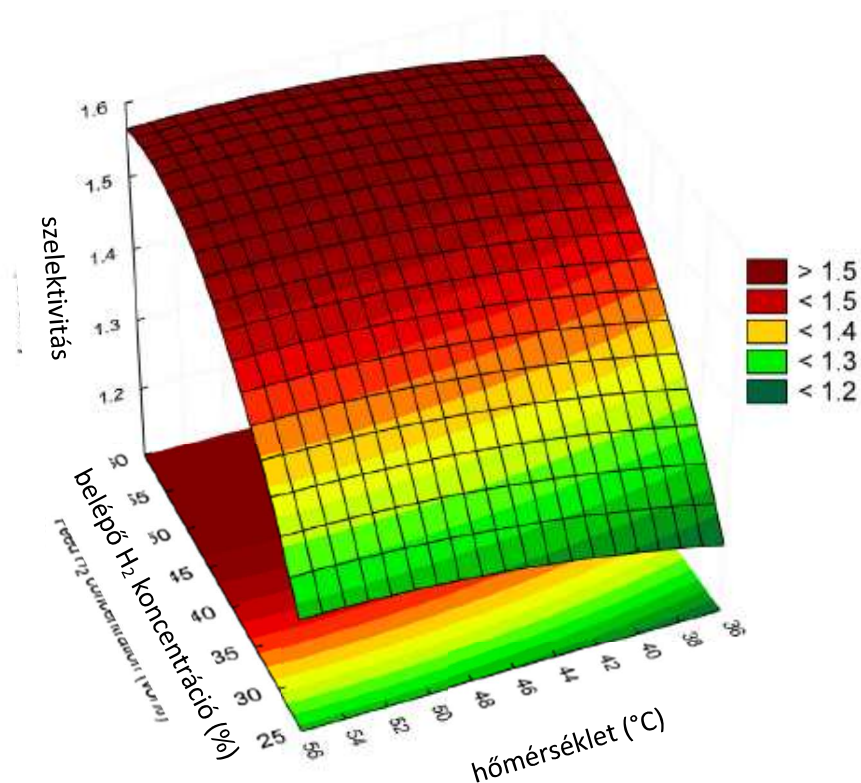
A 4.3.4 ábrán a hőmérséklet és a H₂ koncentráció hatása, a 4.3.5. ábrán a kitermelés (retentátum és a betáp térfogatáram arány, Q_R/Q_F) és a H₂ tartalom, a 4.3.6. ábrán pedig a kitermelés és hőmérséklet hatása látható.

Amint az a 4.3.4. ábráról leolvasható, hogy az elérhető szelektivitás növekszik a hőfok emelésével. Ez valószínűleg azzal van összefüggésben, hogy a magasabb hőmérséklet általában eltérően befolyásolja a szeparáció két alapvető jellemzőjét: az oldhatóság csökken, a diffúzió nő magasabb hőmérsékleten. Ráadásul a H₂ és a CO₂ teljesen eltérően viselkedik az ilyen „üveges” (H₂ szelektív) membránokkal szemben, amint a poliimid. A szén-dioxid viszonylag jó oldódik a polimerben a hidrogénhez képest, ami viszont mozgékonyabb és gyorsabb diffúzióra képes. A gázok diffúziós koefficiense többnyire csökken növekvő molekula mérettel, hiszen a nagyobb méretű komponensek könnyebben képesek kölcsönhatásba lépni a polimer mátrix szegmenseivel. A H₂ szelektív membránok (pl. a poliimid) fejlesztésének egyik fő iránya, hogy a diffúziós szelektivitást javítsa ($\uparrow D_{H_2}/D_{CO_2}$) és párhuzamosan korlátozza az oldhatósági szelektivitást ($\downarrow S_{CO_2}/S_{H_2}$)

(Shao *et al.*, 2009).

Így tehát a diffúziós szelektivitás hangsúlyosabb a poliimid membránál, és jobban hozzájárul a szeparációs hatékonysághoz. Következésképp a CO₂ permeációjának az emelkedő hőfok miatt növekménye kisebb volt, mint a hidrogéné, ezáltal a valódi szeparációs faktor javulását észleltük a magasabb hőmérsékleteken.

A szeparáció hőfokának emelésének azonban gátat szab a membrán hő-érzékenysége, valamint, hogy a fermentáció hőfokát sem lehet nagymértékben emelni.

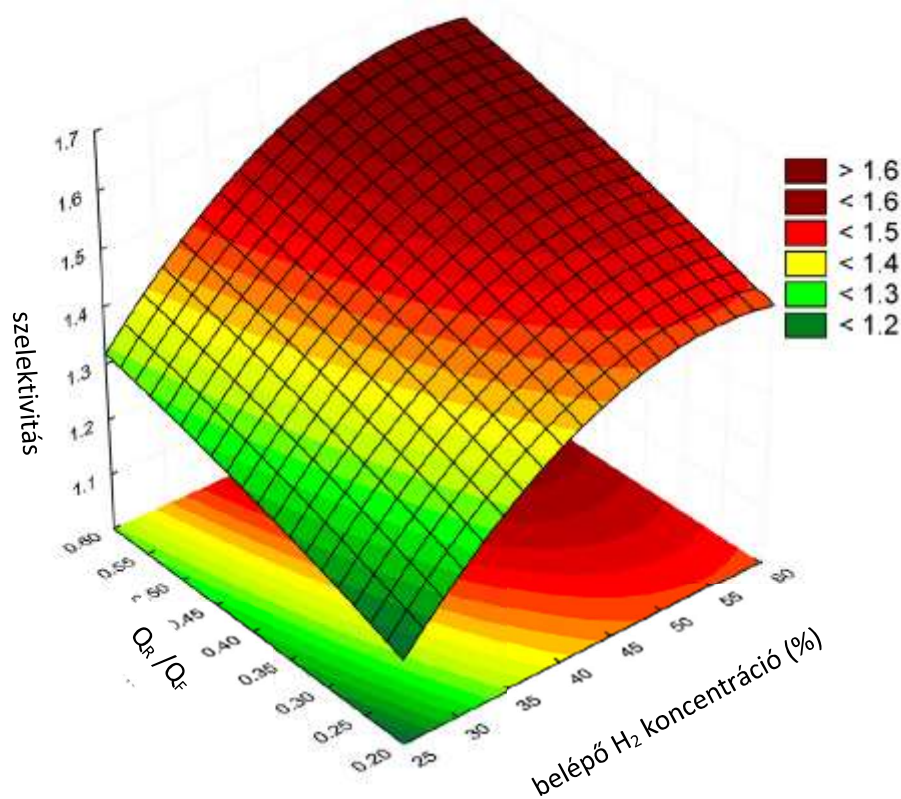


4.3.4. ábra: A hőmérséklet és a H₂ koncentráció hatása a valódi szelektivitásra
(kitermelés $Q_R/Q_F : 0,4$)

A kezdeti (betáp) gázkeverék H₂ tartalmának hatását vizsgálva elmondható, hogy a permeátumban nagyobb H₂ koncentráció érhető el, ha a betáp áram kiinduló H₂ koncentrációja magasabb. A mérések azt mutatták, hogy a betáp áramban levő növekvő CO₂ koncentráció nehézségeket okoz a szeparáció során. Ez valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a CO₂ hatással van a hidrogén membránon keresztüli permeációjára. Ahogy a CO₂ koncentráció csökkent, és kevesebb maradék „szennyezőanyag” volt jelen, a szeparáció hatékonysága javulni kezdett.

Ez a megfigyelés arra is ösztönöz bennünket, hogy a bioreaktor működését optimalizálni kell, hogy a hidrogén tartalom a képződő gázelegyben megfelelően magas legyen. Vagyis a biohidrogén fermentáció körülményeit úgy kell beállítani, hogy a CO₂ képződést a lehető legjobban korlátozzuk.

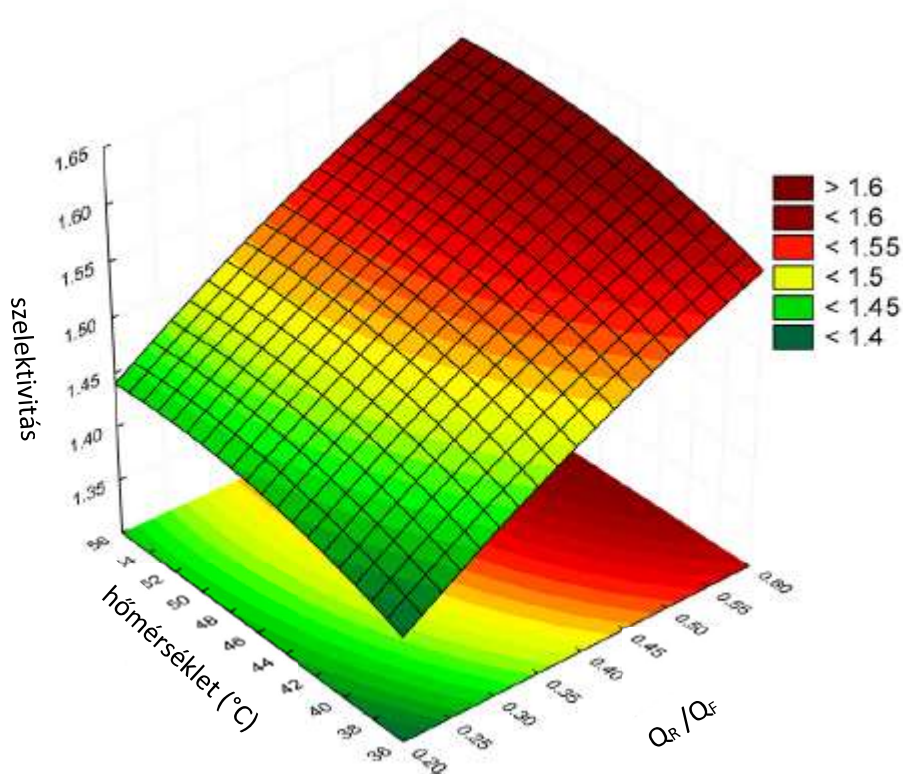
Az ábráról az is leolvasható, hogy az előzőekben megállapított hőmérsékleti hatásokhoz képest a H₂ koncentráció jóval nagyobb mértékben befolyásolja a szeparációt, annak értéke meredeken lezuhant a 40 %-nál alacsonyabb H₂ tartalmaknál.



4.3.5. ábra: A kitermelés (Q_R/Q_F) és a H₂ koncentráció hatása a valódi szelektivitásra (hőmérséklet: 46 °C)

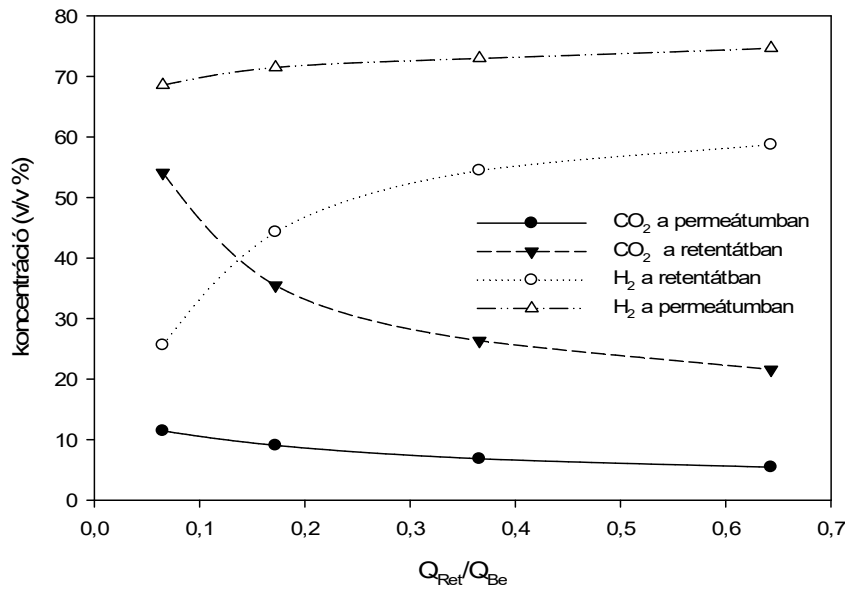
A kitermelést tekintve, a membránok általánosságban képesek a retentátumban dúsítani a lassabban permeálódó komponenst a gázelegyből, de csak akkor, ha alacsony kitermelési értékeket alkalmazunk. A 4.3.7. ábrán a hidrogén és a szén-dioxid koncentrációját ábráztuk a retentátumban és a permeátumban a kitermelés függvényében. Látható, hogy a hidrogén koncentrációja a retentátumban erősen csökkent kisebb

kitermeléseknél, következésképp a CO₂ ott koncentráldott. Rendkívül kicsi kitermelési értéknél – amikor a gáz legnagyobb részét átkényszerítjük a permeátumba – akár 99%-nál is tisztább CO₂-t kaphatunk a retentátum frakcióban. Ez azt is jelenti, hogy a lassabban permeálódó komponens (itt a CO₂) dúsulási foka sokkal inkább függ a retentátumként elvett gázáram mennyiségétől, s a membrán szelektivitása kevesebb hatást gyakorol rá.



4.3.6. ábra: A kitermelés (Q_R/Q_F) és a hőmérséklet hatása a valódi szelektivitásra (H₂ tartalom 45 %)

Másrészről az is megfigyelhető a 4.3.6. ábrán, hogy a gyorsabban permeálódó komponens, a hidrogén tisztasági fokát a membrán szelektivitása szabja meg, hiszen a hidrogén koncentráció alig növekedett a permeátumban, ahogy a kitermelési érték emelkedett. Tehát a kevésbé szelektív membrán csupán kismértékben képes dúsítani a permeátum áramot. Következésképpen, ha a hidrogént viszonylag nagy tisztaságban szeretnénk megkapni a permeátumban, vagy magasabb szelektivitású membránt kell alkalmazni, vagy kaszkád rendszert összeállítani (több lépéses H₂ tisztítás).



4.3.7. ábra: A permeátum és a retentátum áramok összetételének változása a kitermelés függvényében

A kitermelést (Q_{Ret}/Q_{Be}) változtatva a permeátum mennyisége is változik. A nagyobb kitermelési értékhez kevesebb permeátum tartozik. A teljes térfogatáramot és a felületi gáz sebességeket szintén figyelembe kell venni, mivel a gázszeparációt is fenyegetheti a fellépő koncentráció polarizációs jelenség (He, 1999; Mourgues, 2005; Wang, 2002). Úgy tűnik, hogy magasabb kitermelési érték mellett (kevesebb permeátum elvételnél) jobb membrán szeparációs teljesítmény érhető el.

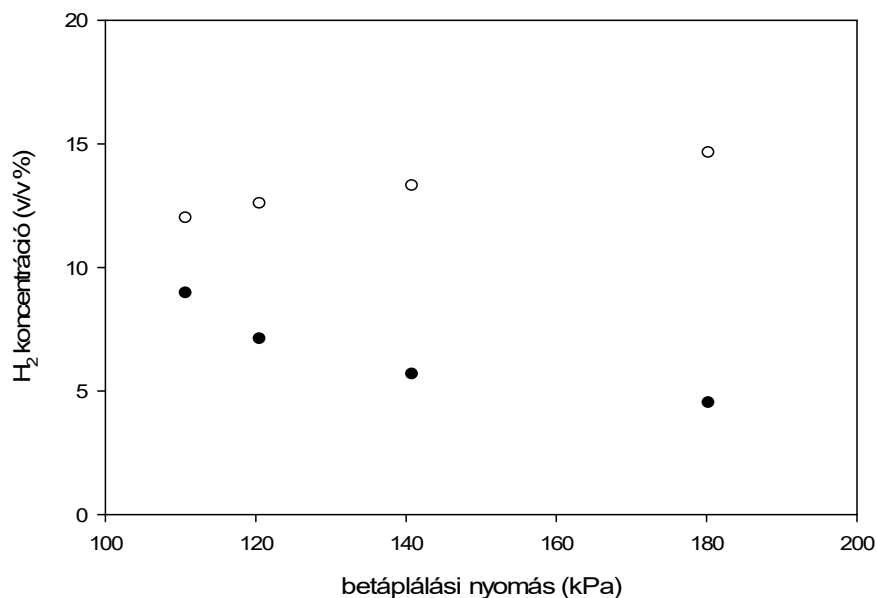
Röviden összefoglalva a kiinduló gáz összetételének (H_2 tartalma), a hőmérsékletnek és a kitermelésnek (retentátum és a betáp térfogatáram aránya (Q_{Ret}/Q_{Be})) a szeparáció szelektivitására gyakorolt hatását vizsgáló méréseink eredményeit [12], elmondható, hogy

- e faktorok jelentősen befolyásolják az elérhető szelektivitást
- az elméleti és valódi szeparációs faktor meglehetősen nagy különbséget mutatnak
- a legmagasabb H_2/CO_2 szelektivitást (1,62) 2,2 bar nyomásnál, 55 °C hőmérsékleten és 0,6-os kinyerésnél (Q_{Ret}/Q_{Be}) értük el oly módon, hogy 65-35 % $H_2 - CO_2$ elegyet használtunk a méréseknél

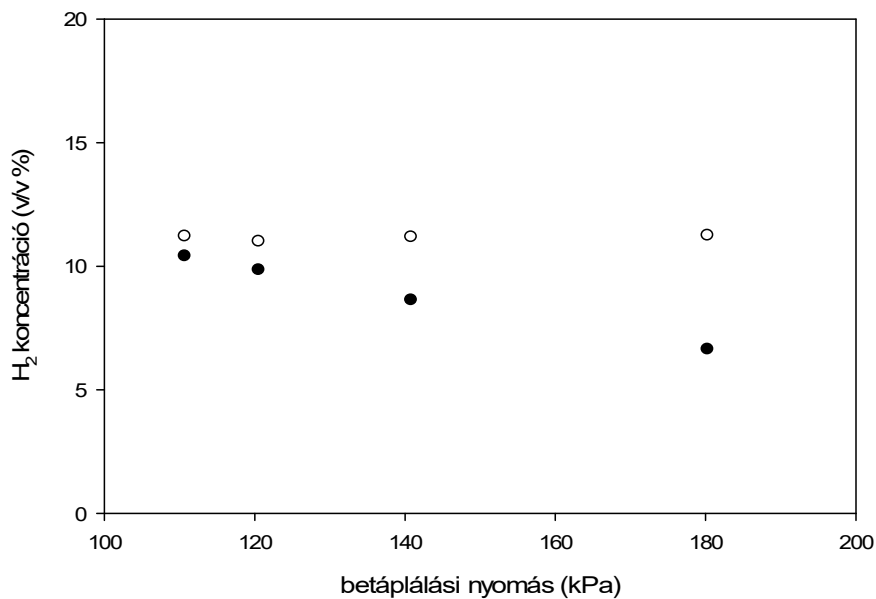
4.3.3. H₂/CO₂ elválasztása CO₂ szelektív polimer membránnal [13, 14]

A további kísérleteinknél a poliimid membránhoz képest teljesen más viselkedésű membrán modulokat teszteltünk. Az egyik egy Permselect PDMS-XA 2500 szilikongumi anyagú, poli(dimetil-sziloxán) kapilláris membrán (2500 cm² felületű), a másik pedig egy SAPO 34 nevű sziliko-aluminofoszfát csőmembrán (mikropórusos zeolit) (22 cm² hasznos membrán felület) volt. Berendezésünkben 10-90 % H₂ –CO₂ gázeleggyel végeztünk folyamatos üzemmódú méréseket 10-80 kPa transzmembrán nyomás tartományban 296 K hőmérsékleten, s a gázösszetételeket gázkromatográfiával határoztuk meg. A retentátumban és a permeátumban mérhető hidrogén koncentrációkat mutatja a 4.3.8. és 4.3.9. ábra a PDMS illetve a zeolit membrán esetén [13].

A PDMS membránál a hidrogén koncentráció emelkedett a retentátumban, ahogy növeltük a nyomást, míg a permeátumban éppen ellenkezőleg. Vagyis ez egy CO₂ szelektív membrán, a hidrogén a retentátumban dúsult, s a végső koncentrációja elérte a 14,7 %-t 180 kPa belépő nyomásnál.



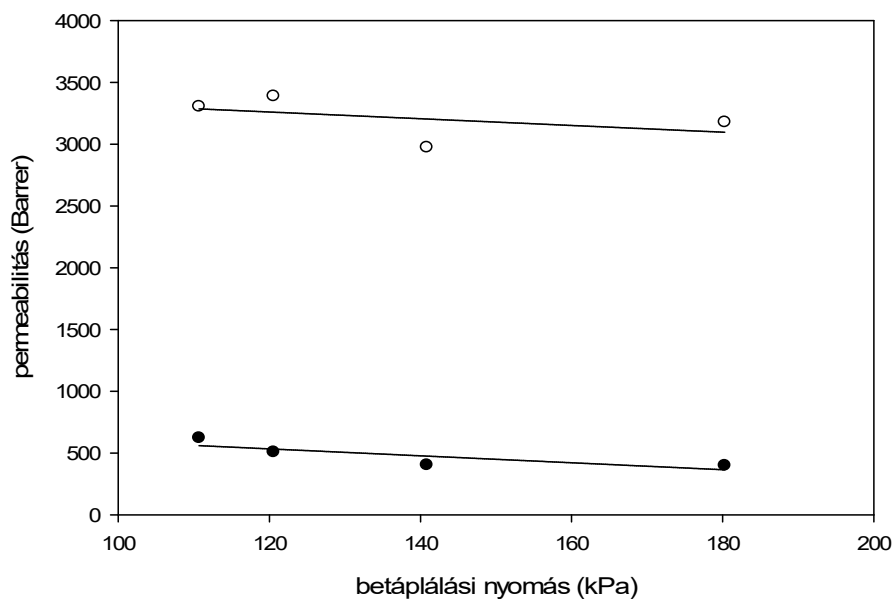
4.3.8. ábra: A hidrogén koncentráció a retentátumban (○) és a permeátumban (●) PDMS membrán esetén



4.3.9. ábra: A hidrogén koncentráció a retentátumban (○) és a permeátumban (●) zeolit membrán esetén

A zeolit membránál a retentátumban csökkent a hidrogén koncentrációja a betáp nyomás növelésével, s azt vártuk, hogy a permeátumban közben növekedni fog, de csalódnunk kellett. E fura viselkedés miatt a továbbiakban csak a PDMS membránt tanulmányoztuk.

A betáp nyomásnak a CO₂ és a H₂ permeabilitására gyakorolt hatását a 4.3.10. szemléleti.



4.3.10. ábra: A betáp nyomásnak a CO₂ (○) és a H₂ (●) permeabilitására gyakorolt hatása PDMS membrán esetén

Az ábra alapján kijelenthető, hogy CO₂ és a H₂ permeabilitásának nyomásfüggése nem szignifikáns, csupán egy látszólagos, csekély mértékű lineáris esökkenés tapasztalható. Sadrzadeh és munkatársai hasonló viselkedést tapasztaltak [Sadrzadeh 2009], és e viselkedést három faktor kölcsönhatásával magyarázták: plaszticizáció, hidrosztatikus nyomás és a penetrálódó komponens oldhatósága. Mivel viszonylag alacsony nyomáson mértünk, a plaszticizáció elhanyagolható. A kismértékű permeabilitás csökkenés oka lehet az, hogy a polimer a növekvő nyomással kompaktabb szerkezetet vett fel, ami a molekulák diffuzivitását befolyásolhatta. A transzpont a gáz szeparációnál az oldódásos-diffúziós mechanizmus szerint játszódik le. Bár esetünkben, a CO₂ - H₂ elválasztásnál a hidrogén diffuzivitása nagyobb, mint a szén-dioxidé jóval kisebb kinetikai átmérője miatt, mégis a CO₂ permeációja gyorsabb. Tehát itt főként az oldhatóságnak van szerepe. A PDMS membrán szorpciós kapacitása CO₂-ra nagyobb a hidrogénnél (a CO₂ a gumyszerű polimerekben igen jól oldódik), könnyebben is kondenzálódik, ez okozhatja a CO₂ magasabb permeabilitását.

A CO₂-ra meghatározott átlagos permeabilitási koefficiens 3285 ± 160 Barrer, míg H₂-re 569 ± 65 Barrer volt.

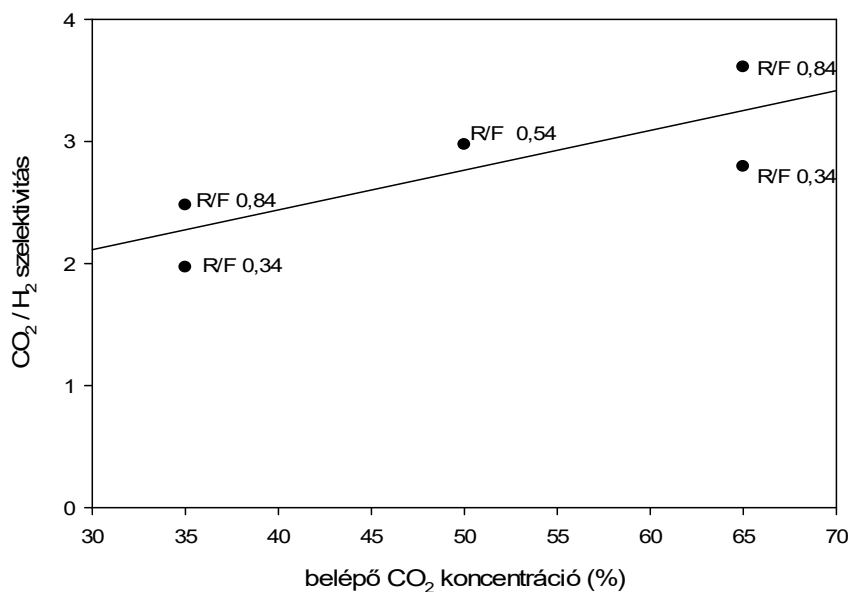
További kísérleteinkben a szelektivitásokat és a kitermelés hatását vizsgáltuk. A kitermelés definíciója szerint itt a betáplált gáz ama frakciója, ami a membránon átmegy, vagyis a permeátum és a betáp gáz térfogatáramának aránya.

A CO₂ szelektív PDMS membránnál a mért értékek alapján CO₂/H₂ szelektivitás maximuma 6,1 volt 120 kPa betáp nyomásnál.

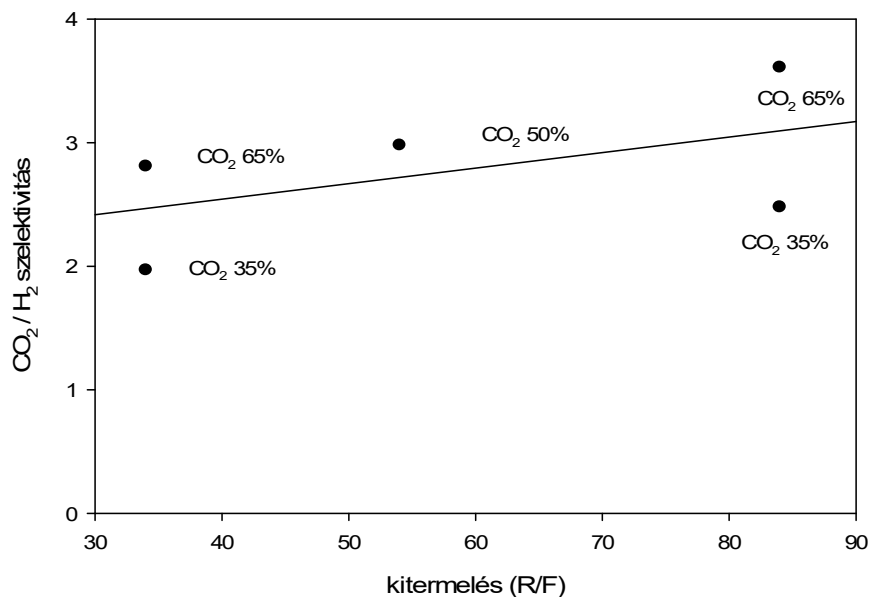
A kitermelés valójában a gázszeparációs rendszer működésének egyik legfontosabb paramétere, ami az elválasztás teljesítményét jellemzi. Alacsony kitermelési értéknél tiszta permeátumot nyerünk, de ez csak kis része lesz a termékáramnak, míg magas kitermelési értéknél nagyobb permeátum áramot kapunk kevésbé tiszta állapotban.

A szelektivitásokat és a kitermelési értékeket tanulmányozva úgy találtuk, hogy a PDMS membrán esetén 120 és 140 kPa betáp nyomásnál kaptuk a legjobb szelektivitásokat 1,6 körül, aholis a kitermelési érték 0,5 volt, míg alacsonyabb szelektivitást mértünk 0,6 kitermelési érték körül.

A PDMS membrán esetén folytattuk a tesztelést különböző összetételű gázelegyekkel (35-65 % H₂ tartalom), s vizsgáltuk a kitermelés és a szelektivitás alakulását [14]. Az eredményeket a 4.3.11. és 4.3.12. ábra mutatja.



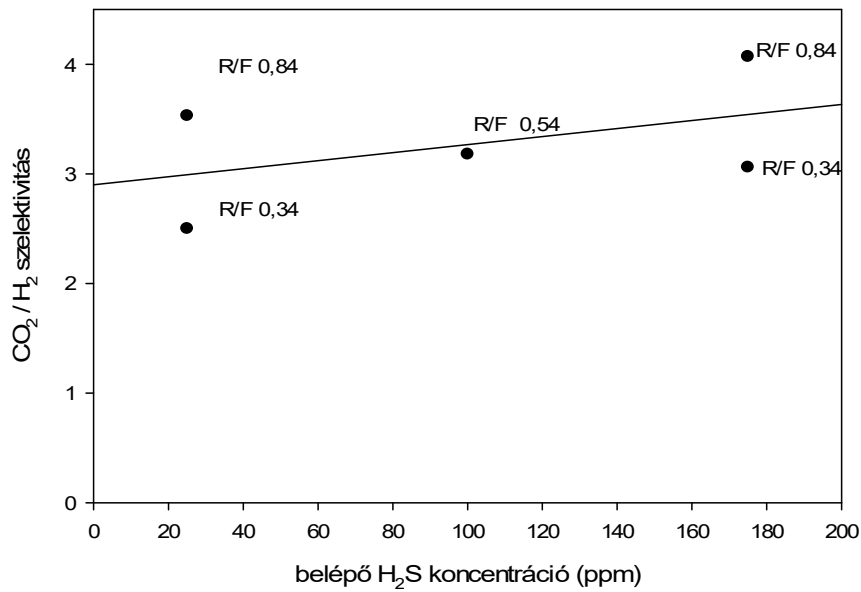
4.3.11. ábra: A CO₂ tartalom hatása a CO₂/H₂ szelektivitásra



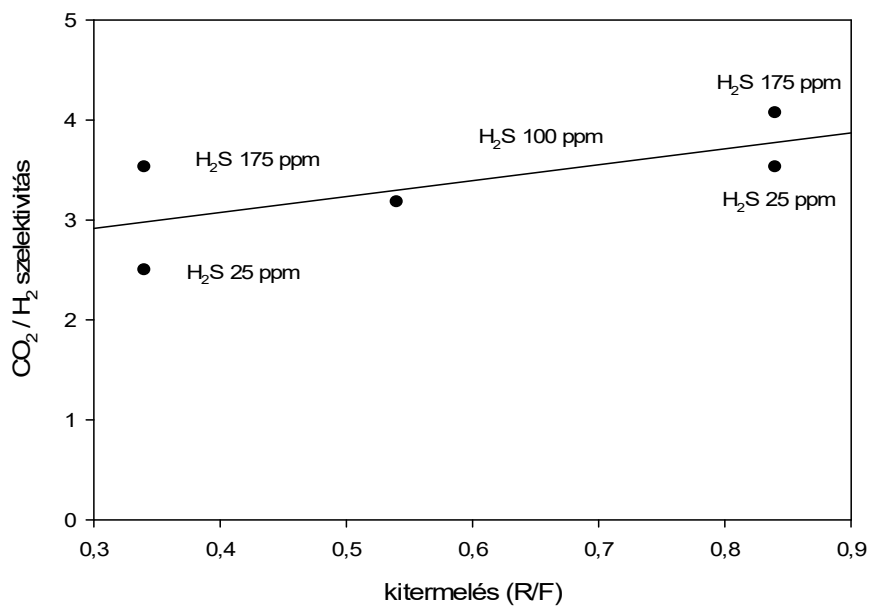
4.3.12. ábra: A kitermelés hatása a CO₂/H₂ szelektivitásra

Az ábrák alapján elmondható, hogy a betáp magasabb CO₂ tartalma és a nagyobb kitermelési érték pozitív hatást gyakorolt az elválasztásra, s így magasabb CO₂/H₂ szelektivitást kaptunk.

Terveink szerint a PDMS membránt a biohidrogén fermentációhoz kívántuk csatolni, s egy integrált rendszert kialakítani a folyamatos biokonverzióhoz. A fermentációnál H₂S is keletkezhet, így fontos volt ennek hatását kimérni a membránra és a gázseparációra [16]. Ezért hasonló mérés sorozatot végeztünk, ahol az 1:1 arányú CO₂ - H₂ gázelegyhez különböző koncentrációban kénhidrogént juttattunk, s így határoztuk meg a szelektivitás és a kitermelés összefüggéseit (4.3.13. és 4.3.14. ábra) [14].



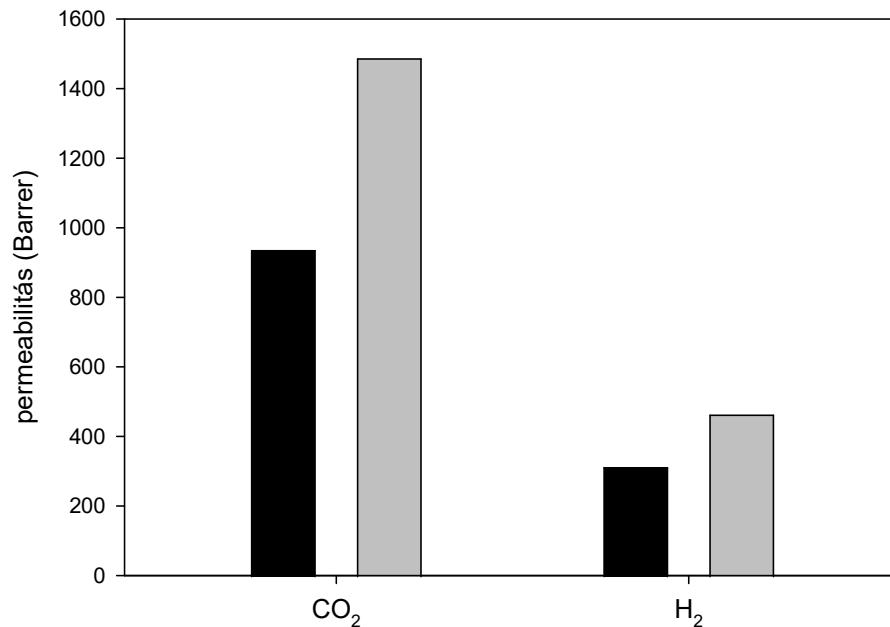
4.3.13. ábra: A betáp H₂S koncentrációjának hatása a CO₂/H₂ szelektivitásra



4.3.14. ábra: A kitermelés hatása a CO₂/H₂ szelektivitásra terner elegy esetén

A mérési eredményekből kiderült, hogy a kénhidrogén jelenléte növelte mind a CO₂, mind a H₂ permeabilitását, bár különböző mértékben: 100 ppm H₂S hatására a CO₂-

ét 58 %-kal, míg a hidrogénét 48 %-kal. Így a szelektivitás is növekedett 7 %-kal (4.3.15. ábra). Az is észrevehető, hogy a permeabilitási változások koncentráció függők: a fokozatosan emelkedő H₂S tartalom egyre magasabb szelektivitásokat eredményezett.



4.3.15. ábra: A PDMS membrán permeabilitása H₂S jelenlétében és nélküle azonos körülmények között (fekete oszlop H₂S nélkül, szürke oszlop 100 ppm H₂S)

A jelenség magyarázata lehet a H₂S által indukált plaszticizáció (duzzadás a membrán anyagában), amit főként relatíve jól kondenzálódó és oldódó (mint pl. a H₂S) komponensek okozhatnak. Ennek eredményeként magasabb permeabilitást nyerhetünk.

4.3.4. Támasztóréteges ionos folyadékmembránok alkalmazása H₂/CO₂ elválasztására [15]

A polimer membránok mellett támasztóréteges ionos folyadékmembránok is alkalmasak lehetnek a biohidrogén szeparációjára. A 4.2. fejezetben már részleteztem a membránok készítésének módját és néhány fajta membrán vizsgálatánál nyert eredményeket, amelyek – amellet, hogy a CO₂ szeparációra alkalmasak – a biohidrogén elválasztására is alkalmazhatók.

Az ott leírt módszert alkalmazva PVDF hidrofób mikroszűrő membrán pórusaiban rögzítettük a kiválasztott ionos folyadékokat: imidazólium kation különböző lánchosszúságú alkil szubsztituenseit PF₆ illetve BF₄ anionnal. Vizsgálatainkat a H₂ és a

CO₂ mellett kiterjesztettük N₂-re is.

Egykomponensű, tiszta gázokkal (N₂, H₂ és CO₂) végeztünk méréseket, s először az azonos aniont (PF₆) tartalmazó ionos folyadékoknál az alkil lánc hosszának hatását tanulmányoztuk. A mérések alapján kapott áteresztőképességi értékeket a 4.3.4. táblázat foglalja össze.

Látható, hogy a gázok permeabilitási sorrendje CO₂ > H₂ > N₂ mindegyik ionos folyadékban. Mindhárom gáz esetén a permeabilitás növekedett az ionos folyadék alkil lánc hosszával, sőt, az [omim][PF₆]-nál mért érték a duplája a [bmim][PF₆]-nál kapott adatnak. Tehát az alkil lánc hossza jelentősen és közvetlenül befolyásolja a permeabilitásokat.

4.3.4. táblázat: Permeabilitási értékek a három ionos folyadék esetén

Ionos folyadék	permeabilitás (Barrer)		
	N ₂	H ₂	CO ₂
[bmim][PF ₆]	1,77	6,34	40,00
[hmim][PF ₆]	2,34	8,45	65,63
[omim][PF ₆]	3,89	15,94	86,48

Kiszámítottuk az elméleti szelektivitási értékeket (4.3.5. táblázat), amelyekről elmondható, hogy a támasztóréteges folyadékmembránunk CO₂ szelektív és a CO₂/N₂ szelektivitási értéke a legmagasabb, bár még a CO₂/H₂ szelektivitás is elfogadható mértékű. Az is látható a számadatokból, hogy a szelektivitásra nincs nagy hatással az alkil lánc hossza

4.3.5. táblázat: Szelektivitási értékek a három ionos folyadék esetén

Ionos folyadék	szelektivitás		
	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂	H ₂ /N ₂
[bmim][PF ₆]	23	6	4
[hmim][PF ₆]	28	8	4
[omim][PF ₆]	22	5	4

A továbbiakban az anion hatását vizsgáltuk, ugyanazzal a [bmim] kationnal. A kapott mérési eredményeket a 4.3.6. táblázat összegzi.

4.3.6. táblázat: Permeabilitási értékek a két ionos folyadék esetén

Ionos folyadék	permeabilitás (Barrer)		
	N ₂	H ₂	CO ₂
[bmim][PF ₆]	1,77	6,34	40,00
[bmim][BF ₄]	2,59	8,06	89,86

A kapott mérési adatok alapján elmondható, hogy mindhárom gáz esetén magasabb permeabilitási értékeket értünk el a [BF₄] anion esetén, de nem ugyanolyan mértékben nőttek az értékek.

A három gáz-párra számított elméleti szelektivitásokat a 4.3.7. táblázat tartalmazza. Úgy tűnik, hogy – míg a vizsgált kationok alig befolyásolták a szelektivitást, addig – az anionok jelentős hatást gyakoroltak ezekre az értékekre

4.3.7. táblázat: Elméleti szelektivitási értékek két ionos folyadékra

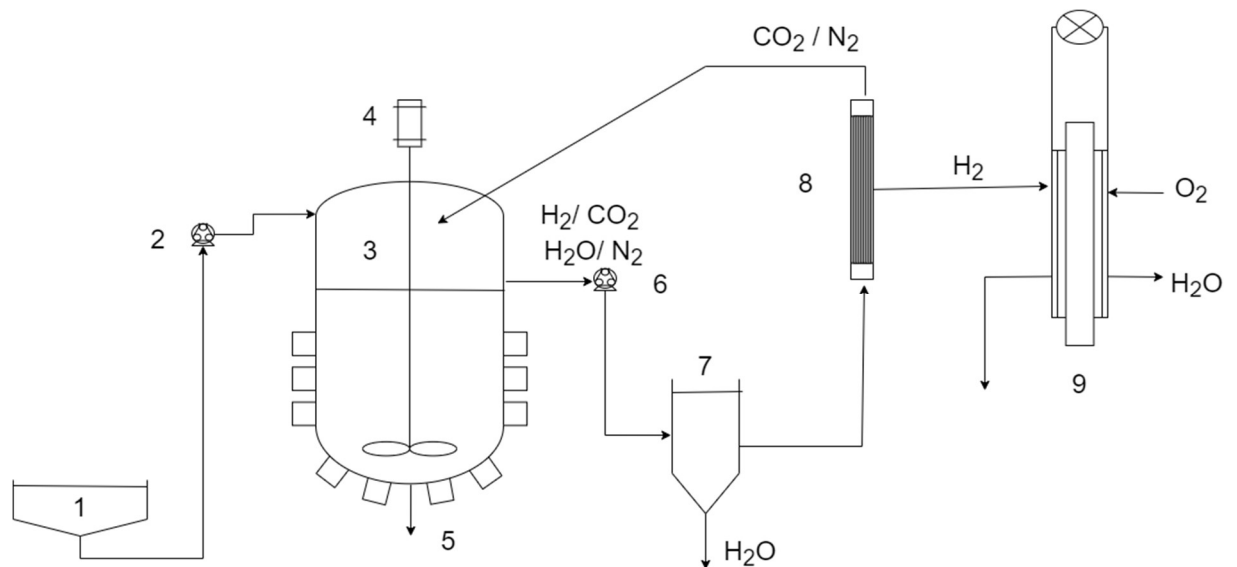
Ionos folyadék	szelektivitás		
	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂	H ₂ /N ₂
[bmim][PF ₆]	23	6	4
[bmim][BF ₄]	35	11	3

Összefoglalásként elmondható, hogy a vizsgált támasztóréteges ionos folyadék membránok mindegyike alkalmasnak tekinthető a biohidrogén kinyerésére, mindegyik CO₂ szelektív és a legjobb CO₂/H₂ elméleti szelektivitási értéket (11) a [bmim][BF₄] ionos folyadékkal értük el.

4.3.5. Gázszeparációs membrán bioreaktor kialakításának koncepciója [17]

A biohidrogén előállítása olyan bioreaktorban, ahol a képződő gáz in-situ elvétele és tisztítása is folyamatosan megoldható, számos előnnyel kecsegtet a hagyományos batch fermentációhoz képest. A gázszeparációval összekapcsolt bioreaktor koncepcióját a 4.3.16.

ábra vázolja fel.



4.3.16. ábra: A gázseparációs membrán bioreaktor rendszer koncepciója

(1 fermentlé betáp, 2 fermentlé betáp szivattyú, 3 bioreaktor, 4 keverő, 5 fermentlé leeresztés, 6 gáz kompresszor, 7 kondenzátor, 8 gázseparációs membrán modul, 9 tüzelőanyag cella)

Ez a koncepció két előnnyel is jár. Egyrészt a fermentor gázteréből a gázseparációs membránba juttatott gázelegy egy részét visszavezetjük a fermentorba. Célzerűen a hidrogénben szegényebb áramot, aminek energetikai értéke csekély. Így a képződő biohidrogént ez az áram hígítani fogja, emiatt kisebb hidrogén parciális nyomás lesz a gáztérben, aminek következtében a mikrobiális közösség hidrogén termelő aktivitása várhatóan nőni fog. Az intenzívebb hidrogén termelés mellett a hidrogén tisztítása is megoldható ily módon egyetlen lépésben, s az felhasználható a tüzelőanyagcellákban.

A gázseparációs membrán bioreaktor felépítésénél tulajdonképpen mindkét szelektivitású membrán alkalmazható, a szelektivitástól függ azonban, hogy a permeátum vagy a retentátum áramot vezetjük vissza a bioreaktorba.

Ezen egyértelmű előnyök dacára meglehetősen kevés publikáció foglalkozott eddig ezzel a koncepcióval. Ezért egy összefoglaló tanulmányt készítettünk az eddig leírt rendszerekről, tapasztalatokról. A cikk részletesen elemzi a pórusmentes polimer membránok illetve a támasztóréteges ionos folyadék membránok viselkedését e koncepció tükrében, tiszta gázokra, modell gázelegyekre vonatkozóan és körbejárja a működési körülmények (nyomás, hőmérséklet, kitermelés) hatását.

Egy biofolyamat (termék képződés, termelés, másnéven upstream) és egy membrán szeparáció (downstream) kombinálásával felépített rendszer körültekintő tervezést igényel. Fontos kiegyensúlyozni például a biohidrogén termelést és felhasználást, gazdaságossági és gyakorlati szempontból egyaránt. Ennek megoldására mutat egy példát a zárt-pórusú polisztirol habok alkalmazása (*Pientka et al., 2007*), amelyek nyomás alatti puffer-tartályként tudják átmenetileg tárolni az elválasztott hidrogént. Ez az ötlet hasznos lehet, amikor a biohidrogén felhasználási igény a tüzelőanyag cellákban nincs teljesen szinkronban a termeléssel.

A gázszeparációs membrán bioreaktor (GS-MBR) kialakításának koncepciójával egyelőre – ahogy említettük korábban – még kevesen foglalkoztak. A tervezésnél, felépítésnél, működtetésnél véleményem szerint figyelembe kellene még venni az alábbi megfontolásokat:

- (i) Nyomás-szabályozás. Közismert, hogy a membrános gázszeparációnál transzmembrán nyomás különbséget kell létrehozni a megfelelő teljesítmény eléréséhez. Ezt meg lehet oldani a bioreaktoron belül, vagy kívül. Amennyiben a bioreaktoron belül oldjuk meg, a növekvő nyomás hatással lesz a mikrobák hidrogén termelő aktivitására. Másrészt viszont, ha a fermentoron kívül szivattyúkkal és kompresszorral biztosítjuk a megfelelő nyomást, az egész berendezés meglehetősen bonyolult lesz. Ráadásul, a H₂-ben szegény gáz áramnak a bioreaktorba történő recirkulációját is meg kell oldani a reaktorban fennálló nyomáson, ami igen precíz és jól beállított rendszer szabályozást jelent.
- (ii) Biofilm képződés a membránon. A gázszeparációhoz használt membránok általában biokompatibilisek. Ezért ha a fermentorból távozó gázok sejteket visznek magukkal, azok letelepedhetnek a membrán felületén és biofilm alakulhat ki az idő előrehaladtával. A bioaktív réteg jelentősen csökkentheti a membrán hatékonyságát, sőt roncsolhatja is a membrán szerkezetét. Ezeken felül a felületi biofilm nem-kívánatos mikrobák megtelepedését is elősegítheti, ami megint hátrányos az üzemeltetés szempontjából.
- (iii) Víztartalom. A tisztítandó gázban általában vízgőz van jelen, ami előnytelen a szeparációnál, mivel a membránon belül cluster alakulhat ki, ami akadályozza a gáz transzportot. Ráadásul a membrán felületre történő kondenzáció elősegítheti a biofilm képződését és megnövelheti a biofouling veszélyét.

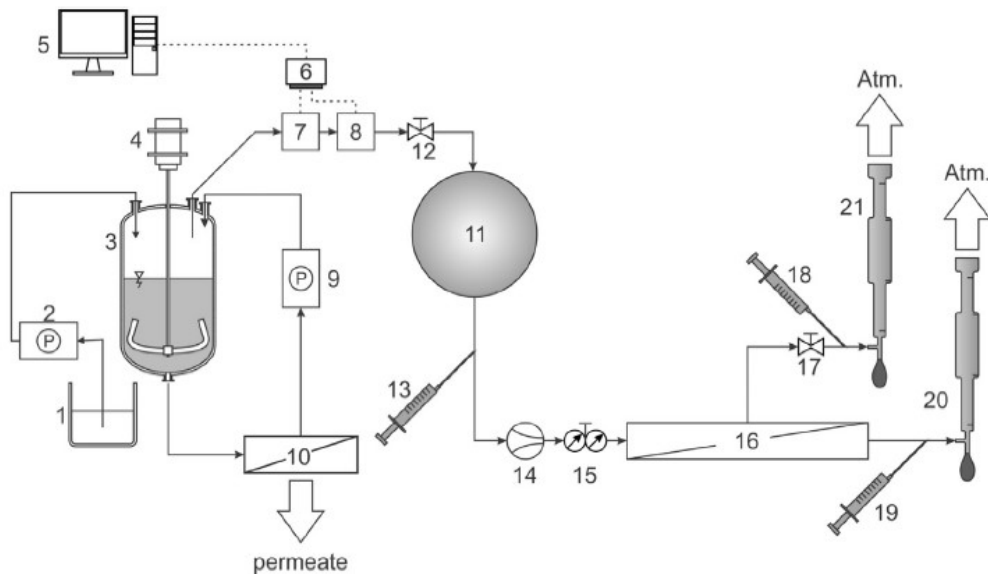
- (iv) Fermentáció szabályozás. Nagyon fontos, hogy folyamat szabályozáshoz használt vegyszereket gondosan válasszuk ki. Pl. ammóniát rutinszerűen szoktak alkalmazni a pH beállításához és fenntartásához a fermentációknál. Esetünkben azonban, az NH_3 koncentráció jelentősen megnövekedhet a gázfázisban, ami – a kénhidrogénhez hasonlóan – roncsolja a membránt, akár tönkre is teheti (pl. kilyukasztja), így működési hiba lép fel. E jelenség fellépése természetesen a membrán anyag ellenállásától is függ.

Összefoglalásként elmondható, hogy membránok alkalmazása nagyon ígéretesnek látszik a biohidrogén tisztításnál. Kevés tapasztalat áll azonban rendelkezésre a membránok valódi hidrogén fermentációs körülmények közötti viselkedéséről. Több tesztelés, mérés szükséges komplex H_2 -tartalmú rendszerekkel, hogy kiderüljön, milyen típusú rendszerek és működési körülmények a legalkalmasabbak a biohidrogén hatékony dúsítására mind technológiai, mind gazdaságossági szempontból egy integrált rendszerben, ahol a biohidrogén képződése, kinyerése és tisztítása szimultán megy végbe.

4.3.6. Mikroszűréssel és gázszeparációval kialakított integrált rendszer (membrán bioreaktor) biohidrogén termelésére [18]

A membrán modul(ok) bioreaktor(ok)hoz történő illesztésével membrán bioreaktorok alakíthatók ki. Mielőtt ezirányú laborkísérleteinket elkezdtük, egy átfogó tanulmányt állítottunk össze az anaerob membrán bioreaktorok alkalmazásáról a biohidrogén termelésnél [16], illetve az előző fejezetben bemutatott gázszeparációs membrán bioreaktor koncepcióját jártuk körül. Ezt követően kezdtük el megtervezni az általunk leghatékonyabbnak ítélt rendszert, majd összeállítani és működtetni a membrán bioreaktort.

Laboratóriumunkban egy dupla-membrános bioreaktort építettünk ki (4.3.17. ábra), ahol a folyamatos hidrogén fermentációhoz először egy Kubota mikroszűrő membránt illesztettünk, majd egy Permselect PDMS gázszeparációs membrán modult [18].



4.3.17. ábra: A dupla-membrános bioreaktor felépítése

(1 szubsztrát tartály, 2 szivattyú, 3 bioreaktor, 4 keverő, 5 PC, 6 adatrögzítő, 7, BlueSens H₂ szenzor, 8 gázmérő, 9 retentátum cirkulációs szivattyú, 10 mikroszűrő membrán, 11 gáztartály, 12 szelep, 13 gáz mintavevő, 14 kompresszor, 15 nyomásszabályozó, 16 PDMS membrán, 17 túszelep, 18-19 gázmintavevők, 20-21 buborékos permeátum és retentátum mérő)

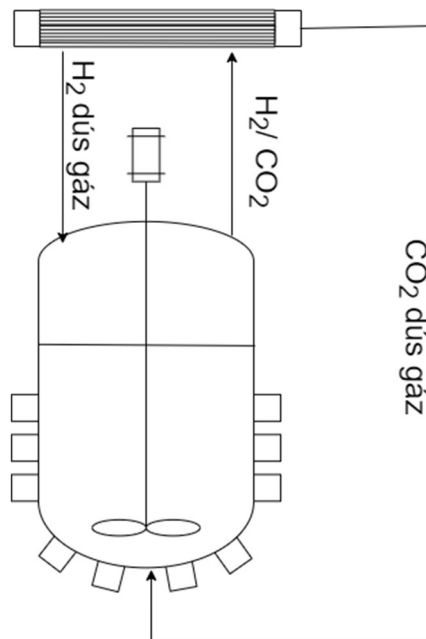
A beépített mikroszűrő membrán sejtviisszatartási viselkedését vizsgáltuk különböző hidraulikus retenciós időknél (HRT) és megállapítottuk, hogy a változó HRT jelentősen befolyásolta a mikroszűrő modul viisszatartási képességét, valamint a hidrogén produktivitást és hozamot. Rövidebb HRT-nél fokozatosan csökkent a hidrogén hozam, de növekedett a térfogati hidrogén termelési sebesség. A legmagasabb hidrogén hozam 1,13 mol H₂/mol glükóz volt, míg a hidrogén termelési sebesség legnagyobb értéke 0,24 mol H₂/L.nap volt.

A PDMS gázszeparációs modul (10 cm²) az anaerob membrán bioreaktor gázteréhez volt illesztve, s hidrogén szeparációs teljesítményét vizsgáltuk a nyers gázelegyből. A legnagyobb tisztaságú kinyert hidrogén 63,7 % volt, ami 30 %-os koncentrációt jelent (mivel a fermentációs gázelegyből 51,3 % volt a hidrogéntartalom), tehát ezzel a membrán modullal sikeresen lehet kinyerni és koncentrálni a képződő biohidrogént.

Mérési eredményeink alapján kijelenthető, hogy a dupla membrános bioreaktor vonzó megoldás lehet magas produktívitású biohidrogén előállítására és in-situ kinyerésére, s koncentrálására.

4.3.7. A gáz visszakeverés hatása [19]

A folyamatos üzemű biohidrogén fermentációhoz egy gázszeparációs membrán modult kapcsoltunk (CO₂ szelektív PDMS membrán), s azt vizsgáltuk, hogy mennyiben befolyásolja a biofolyamatot, ha visszavezetjük a keletkező és a gáztérből kinyert, elválasztott gázáramokat a bioreaktorba (4.3.18. ábra). Feltételezhető volt, hogy a bioreaktor működése javítható, ha a reaktor aljától vezetünk be gázbuborékokat, mivel így jobb, egyenletesebb keverés, homogénebb eloszlás biztosítható.



4.3.18. ábra: A gáz visszakeveréses koncepció vázlata

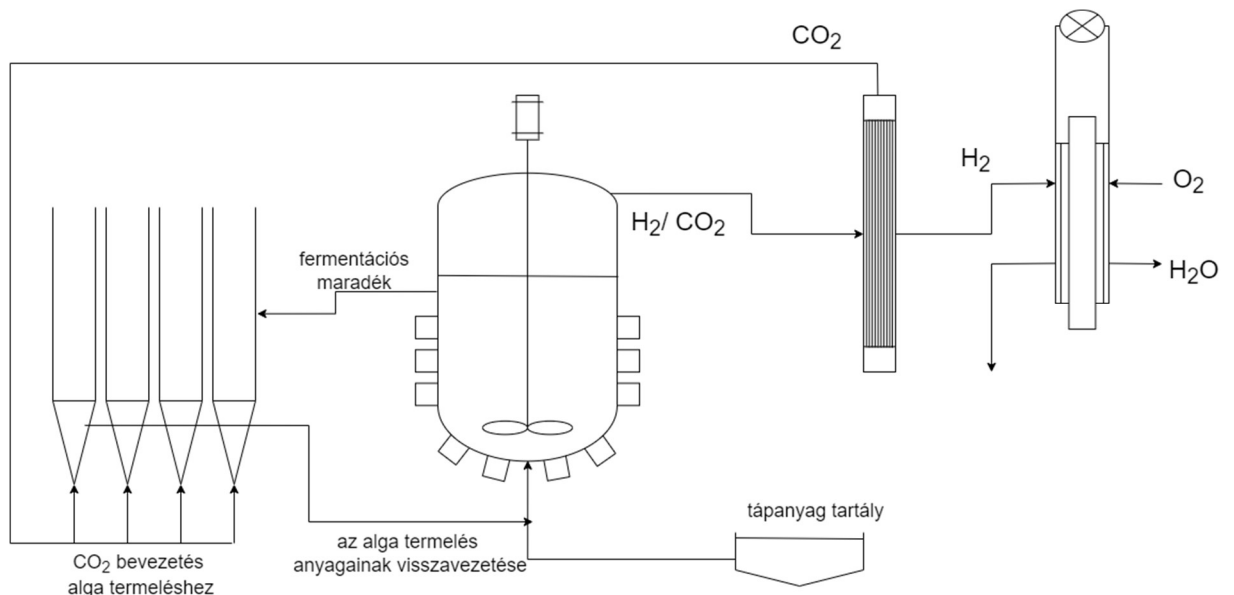
A gázszeparációs membrán bioreaktorban (GS-MBR) végzett gáz visszakeveréses kísérleteink során úgy találtuk, hogy a H₂-ben gazdagabb gázfrakció visszavezetése jelentősen csökkentette az elérhető produktivitást (2,70-3,03 L H₂/L.nap), s ez jól összecseng azzal a korábbi megfigyeléssel, hogy a biohidrogén fermentáció során a képződő hidrogén termékkihívási hatást gyakorol a biofolyamatra, s pont ezért előnyös volt az in-situ kinyerése (korábbi munkáinkban).

Másrésről viszont a mérési eredmények azt mutatták, hogy a CO₂-ban gazdagabb frakció visszavezetésével az állandósult állapotban a hidrogén produktivitása jelentősen növekedett (8,9-9,2 L H₂/L.nap) a kontrollhoz képest (6,96-7,25 L H₂/L.nap).

4.3.8. A GS-MBR integrált alkalmazása [20]

A GS-MBR működtetése során az anaerob bioreaktorban keletkező, biohidrogént tartalmazó gázelegy a gáztérből a gázszerációs membrán modul segítségével közvetlenül kinyerhető, s szeparálható. Az egyik termék a biohidrogén lesz, amely pl. üzemanyagcellákban felhasználható. A másik gázáram a CO₂-ban gazdagabb frakció tulajdonképpen melléktermék, de ha felhasználást keresünk erre is, akkor a teljes folyamat gazdaságosabbá tehető.

A CO₂-ban dús gázfrakció szubsztrátként használható fel pl. fotobioreaktorokban mikroalgák tenyésztésére, amelyek ígéretes alapanyagként szolgálhatnak a sötét fermentációs H₂ termelésre (4.3.19. ábra).



4.3.19. ábra: Az integrált biohidrogén előállítás vázlata

Így olyan integrált rendszer nyerünk, amely alkalmas szimultán biohidrogén termelésre és szeparációra (továbbá elektromosság generálására), míg az eltávolított CO₂-ot alga tenyésztésre lehet felhasználni, amely biomassza alapanyaga lesz a fermentációnak.

5. Összefoglalás

A membrános gázszeparációs mérésekhez, kísérletekhez kutatásaink kezdetekor nem volt elérhető teszt berendezés, így ezt a kutatási területet valóban a nulláról kezdtük el laboratóriumunkban fejleszteni, annak minden nehézségével. Hosszú évek munkájának a legfontosabb eredménye az volt, hogy megbízható, viszonylag egyszerűen működtethető gázszeparációs membrán tesztelő berendezéseket tudtunk összeállítani, mind polimer, mind támasztóréteges folyadékmembránokat vizsgálatához. Ezekhez először csak tiszta gázokat használtunk. Később továbbfejlesztve őket már gázelegyekkel is lehetett méréseket végezni.

A kutatómunka során három nagyobb tématerületen, sokszor egymással párhuzamosan, több PhD hallgató bevonásával végeztük kísérleteinket, az egyre megbízhatóbb és pontosabb mérőeszközeink, berendezéseink segítségével. E három terület:

- a biogáz szeparációja,
- a szén-dioxid elválasztása,
- a biohidrogén kinyerése és tisztítása.

A gázszeparációs méréseket legtöbbször olyan permeációs mérésekkel kezdtük, amelyekkel a membrán permeabilitását jellemeztük tiszta gázokkal. Az egyes gázokra jellemző permeabilitások aránya adja meg a membrán elméleti szelektivitását. A teszteket általában két (vagy több) komponensű modell gázelegyekkel folytattuk, ahol valódi szelektivitásokat lehetett meghatározni. Itt már bevezettük a kitermelés fogalmát, amely a retentátum és a betáplált gáz térfogatáramának aránya (Q_R/Q_F). Ezt a valós gázmintákkal történt méréseknél is alkalmaztuk.

A gázszeparációk megvalósítása során mind polimer membránokat, mind támasztóréteges folyadékmembránokat alkalmaztunk, illetve ezekkel állítottunk össze és működtettünk integrált rendszereket, membrán bioreaktorokat.

A biogáz szeparációjánál egy pórusmentes poliimid anyagú UBE membránt teszteltünk először CO₂ és CH₄ tiszta gázokkal, majd kétkomponensű elegyekkel, végül biogáz mintákkal. A membrán a szén-dioxidot engedte át gyorsabban, így a metán a retentátumban dúsult, ott tudtuk a biometánt kinyerni. Tartamkísérleteink bizonyították, hogy a membrán alkalmas tartós üzemű CO₂/CH₄ elválasztásra.

A szén-dioxid elválasztásánál támasztóréteges folyadékmembránokat teszteltünk olyan ionos folyadékokkal, amelyeket gázszeparációs célból még nem vizsgált senki. Kidolgoztunk egy megbízható, reprodukálható előállítási metódust PVDF pórusos mikroszűrő membránt alkalmazva támasztóréteggként, majd szintén egy komponensű, tiszta gázokkal teszteltük e membránokat. A kísérleti eredmények alapján mindegyik membrán CO₂ szelektívnek bizonyult. Ezt követően egy új, alkil-alkoxi ionos folyadékcsaládot hoztunk létre, amelyek vizsgálata igazolta, hogy stabilan működtethető, jó szelektivitású membránokat sikerült előállítanunk.

A szén-dioxid membránon keresztüli transzportjának elősegítésére szénsavanhidráz enzimet alkalmaztunk, amelyet spenótból nyertünk ki. Sikerült igazolnunk, hogy valóban jobb szeparációs faktorokat lehet elérni CO₂-ra nézve ezzel a különleges: enzim – ionos folyadék – membrán hármas rendszerrel.

A biohidrogén kinyerését és tisztítását célzó kísérleteinknél teszteltünk polimer membránokat és támasztóréteges folyadékmembránokat is. Első méréseinknél olyan membránokat vizsgáltunk, amelyek a H₂/N₂ szeparációra voltak alkalmasak (Matrimid 521 poliimid és Pebax 1657 PPO), később pedig olyanokat, amelyeknél a hidrogén – szén-dioxid elválasztása volt a cél. Ez utóbbiak közül az UBE NM-B01A (poliimid) polimer membrán hidrogén szelektívnek bizonyult, így a hidrogén a permeátumban dúsult fel. A Permselect PDMS (szilikon gumi) membrán esetén éppen fordítva, a CO₂ permeációs sebessége volt a nagyobb, így a hidrogén a retentátumban volt kinyerhető tisztított formában.

A polimer membránok mellett az imidazólium kation különböző lánchosszúságú alkil szubsztituensei PF₆ illetve BF₄ anionnal alkotott ionos folyadékokkal készített támasztóréteges folyadék membránokat is teszteltünk. Ezek mindegyikét megfelelőnek találtuk a biohidrogén szeparációjára, s mindegyik CO₂ szelektív volt.

A CO₂ szelektív PDMS polimer membránt éreztük alkalmasnak arra, hogy hozzacsatoljuk a biohidrogén fermentációhoz, amelyet *Escherichia coli* baktérium segítségével anaerob körülmények között valósítottunk meg. A dupla membrános különleges elrendezésű membrán bioreaktornál a beépített mikroszűrő visszatartási képessége és a fermentor gázteréhez kapcsolt gázszeparációs modul együttes alkalmazásával jobb hidrogén produktivitást, s dúsított biohidrogén áramot nyertünk. Amennyiben egy folyamatos üzemű biohidrogén fermentációhoz integrált gázszeparációs

membrán modul segítségével a keletkező gázt elválasztottuk, s a CO₂-ban gazdagabb gázfrakciót visszavezettük a bioreaktorba, állandósult állapotban a hidrogén produktivitása jelentősen növekedett a kontrollhoz képes.

Összegzésként elmondható, hogy a membrános gázszeparáció területén kutatómunkánk során hazai berkekben először sikerült megbízható, széles körben alkalmazható membrán tesztelő berendezéseket terveznünk, összeállítanunk és működtetnünk. Ezek felhasználásával polimer és támasztóréteges ionos folyadékos membránokat teszteltünk, jellemeztünk, s alkalmaztunk biogáz szeparációjánál, széndioxid elválasztásánál, valamint biohidrogén kinyerésénél és dúsításánál. A kutatási eredmények alapján kijelenthető, hogy ezek a gázszeparációs membrános technikák alkalmasnak látszanak, ígéretesnek tűnnek a közeljövőben ipari alkalmazásokhoz az energetikai, vegyipari, biotechnológiai területeken.

6. Tudományos tézisek

I. Biogáz szeparációja [1-3]

- A.) A biogáz CO₂ tartalmának eltávolítására irányuló membrános gázszerparációs vizsgálatok során – tiszta gázok felhasználásával – meghatároztam a pórusmentes poliimid anyagú UBE membrán metánra és CO₂-ra vonatkozó permeációs sebességét, amely 30 °C-on 25,1 nL/min és 119,0 nL/min volt, ez alapján a CO₂/CH₄ elméleti szelektivitása 4,75-nek adódott [2].
- B.) A CO₂ szelektív membrán modul 80 % metán és 20 % széndioxid tartalmú modell gázeleggyel történt tesztelése során 90 % koncentráció feletti CH₄ 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 gázszerparációs 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 gázszerparációs 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, gázszerparációs 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 permeabilitás 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 folyadékánál 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 spenőtből 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 kinyerése és dúsítása [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 gázszeparációs membránok kiemelkedően magas elméleti szelektivitási értékkel rendelkeznek a H_2/N_2 szeparációra vonatkozóan (21,2 és 9,8 értékkel) [9, 10].

- B.) A H_2/CO_2 elválasztást tiszta gázokkal vizsgálva meghatároztam az UBE NM-B01A membránra vonatkozó permeációs sebességeket, amelyek H_2 -re 38,5 és 115,4 között, míg CO_2 -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 % H_2 - CO_2 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 membránál [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 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 [14].
- 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 szeperációjára, 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 H₂/mol glükóz volt, míg a hidrogén termelési sebesség legnagyobb értéke 0,24 mol H₂/L.nap volt. A bioreaktor gázteréhez illesztett PDMS gázszeparációs modul teljesítményéről elmondható, hogy a legnagyobb tisztaságú kinyert hidrogén 63,7 % volt, ami 30 %-os koncentrációt jelent (mivel a fermentációs gázelegyben 51,3 % volt a hidrogéntartalom) [18].

I.) Bebizonyítottam, hogy a folyamatos üzemű biohidrogén fermentációhoz egy gázszeparációs membrán modult (CO₂ szelektív PDMS membrán) kapcsolva, s a keletkező gázból elválasztott, CO₂-ban gazdagabb gázfrakciót visszavezetve a bioreaktorba, állandósult állapotban a hidrogén produktivitása növekedett (8,9-9,2 L H₂/L.nap) a kontrollhoz képest (6,96-7,25 L H₂/L.nap) [19].

7. Irodalomjegyzék

- Asadi, S., Hamed Mosavian, M.T., Ahmadpour, A. 2016. „Effect of the membrane operating parameters on the separation of oxygen and hydrogen disulphide. *Indian J. Chem. Technol.* 23, 77-80
- Baker, R.W., Future directions of membrane gas separation technology. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 1393–1411. 2002:
- Baker, R.W., & Low, B.T., Gas separation membrane materials: A perspective. *Macromolecules*, 47, 6999–7013. 2014:
- Balachandran, U., Lee, T.H., Park, C.Y., Emerson, J.E., Picciolo, J.J., & Dorris, S.E., Dense cermet membranes for hydrogen separation. *Separation and Purification Technology*, 121. 2014:
- Basu, S., Cano-Odena, A., & Vankelecom, I.F.J., Asymmetric membrane based on Matrimid® and polysulphone blends for enhanced permeance and stability in binary gas (CO₂/CH₄) mixture separations. *Separation and Purification Technology*, 75, 15–21. 2010:
- Bélafiné-Bakó, K., *Membrános műveletek*, 1. ed. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 125 p. 2002:
- Bélafiné-Bakó, K., *Biohidrogén*, 1st ed. Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 132 p. 2014:
- Bhide, B.D., & Stern, S.A., Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions. *Journal of Membrane Science*, 81, 209–237. 1993:
- Cocchi, G., De Angelis, M.G., & Doghieri, F., Solubility and diffusivity of liquids for food and pharmaceutical applications in crosslinked polydimethylsiloxane (PDMS) films: II. Experimental data on mixtures. *Journal of Membrane Science*, 492, 612–619. 2015:
- Dai, Z., Noble, R.D., Gin, D.L., Zhang, X., & Deng, L., Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 497, 1–20. 2016:

- Das, D., & Veziroğlu, T.N., Hydrogen production by biological processes: A survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26. 2001:
- David, O.C., Gorri, D., Urtiaga, A., & Ortiz, I., Mixed gas separation study for the hydrogen recovery from H₂/CO/N₂/CO₂ post combustion mixtures using a Matrimid membrane. *Journal of Membrane Science*, 378. 2011:
- Demirbas, a, *Biohydrogen: For Future Engine Fuel Demands (Green Energy and Technology)*, Biohydrogen. 2009:
- Dhingra, S.S., & Marand, E., Mixed gas transport study through polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 141, 45–63. 1998:
- Dixon, M., & Webb, E.C., *Enzymes*, 2nd ed. Academic Press, New York, 971 p. 1964:
- Dzygiel, P., & Wiczorek, P.P., Supported liquid membranes and their modifications: Definition, classification, theory, stability, application and perspectives, In: *Liquid Membranes*. 2010:
- Favre, E., Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption? *Journal of Membrane Science*, 294. 2007:
- Fortunato, R., Afonso, C.A.M., Reis, M.A.M., & Crespo, J.G., Supported liquid membranes using ionic liquids: Study of stability and transport mechanisms. *Journal of Membrane Science*, 242, 197–209. 2004:
- Fotou, G.P., Lin, Y.S., & Pratsinis, S.E., Hydrothermal stability of pure and modified microporous silica membranes. *Journal of Materials Science*, 30. 1995:
- Gassanova, L.G., Netrusov, A.I., Teplyakov, V. V., & Modigell, M., Fuel gases from organic wastes using membrane bioreactors. *Desalination*, 198, 56–66. 2006:
- Gonzalez-Miquel, M., Bedia, J., Abrusci, C., Palomar, J., & Rodriguez, F., Anion effects on kinetics and thermodynamics of CO₂ absorption in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 117, 3398–3406. 2013:
- Gonzalez-Miquel, M., Bedia, J., Palomar, J., & Rodriguez, F., Solubility and diffusivity of CO₂ in [hxmim][NTf₂], [omim][NTf₂], and [dcmim][NTf₂] at T = (298.15, 308.15, and 323.15) K and Pressures up to 20 bar. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59, 212–217. 2014:

- Hallenbeck, P.C., Ghosh, D., Skonieczny, M.T., & Yargeau, V., Microbiological and engineering aspects of biohydrogen production. *Indian Journal of Microbiology*, 49. 2009:
- Han, D., & Row, K.H., Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology. *Molecules*, 15, 2405–2426. 2010:
- Hanioka, S., Maruyama, T., Sotani, T., Teramoto, M., Matsuyama, H., Nakashima, K., Hanaki, M., Kubota, F., & Goto, M., CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane. *Journal of Membrane Science*, 314, 1–4. 2008:
- Hinchliffe, A.B., & Porter, K.E., A comparison of membrane separation and distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, 78. 2000:
- Hong, M., Li, S., Falconer, J.L., & Noble, R.D., Hydrogen purification using a SAPO-34 membrane. *Journal of Membrane Science*, 307. 2008:
- Ilconich, J., Myers, C., Pennline, H., & Luebke, D., Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125 °C. *Journal of Membrane Science*, 298, 41–47. 2007:
- Iwamoto, Y., Sato, K., Kato, T., Inada, T., & Kubo, Y., A hydrogen-permselective amorphous silica membrane derived from polysilazane. *Journal of the European Ceramic Society*, 25. 2005:
- Izák, P., Köckerling, M., & Kragl, U., Solute transport from aqueous mixture through supported ionic liquid membrane by pervaporation. *Desalination*, 199, 96–98. 2006:
- Jajesniak, P., Hossain, E.M.O.A., & Wong, T.S., Carbon Dioxide Capture and Utilization using Biological Systems: Opportunities and Challenges. *Journal of Bioprocessing & Biotechniques*, 04. 2014:
- Kandel, M., Gornall, A.G., Cybulsky, D.L., & Kandel, S.I., Carbonic anhydrase from spinach leaves. Isolation and some chemical properties. *Journal of Biological Chemistry*, 253, 679–685. 1978:
- Khalilpour, R., Mumford, K., Zhai, H., Abbas, A., Stevens, G., & Rubin, E.S., Membrane-

- based carbon capture from flue gas: A review. *Journal of Cleaner Production*, 103, 286–300. 2015:
- Kim, D.H., Han, S.K., Kim, S.H., & Shin, H.S.*, Effect of gas sparging on continuous fermentative hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31. 2006:
- Kim, Y.K., Park, H.B., & Lee, Y.M.*, Gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimide/polyvinylpyrrolidone blends: Effect of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone. *Journal of Membrane Science*, 251. 2005:
- Kimura, S.G., & Walmet, G.E.*, Fuel Gas Purification with Permselective Membranes. *Separation Science and Technology*, 15, 1115–1133. 1980:
- Kleiber, M.*, 7. Alternative separation processes, In: *Process Engineering*. 203–222. 2016:
- Kohl, A.L., & Nielsen, R.B.*, Liquid Phase Oxidation Processes for Hydrogen Sulfide Removal. *Gas Purification*, 731–865. 1997:
- Kolev, S.D.*, MEMBRANE TECHNIQUES | Liquid Membranes, In: *Encyclopedia of Analytical Science*. 2005:
- Koros, W.J., & Fleming, G.K.*, Membrane-based gas separation. *Journal of Membrane Science*, 83, 1–80. 1993a:
- Koros, W.J., & Fleming, G.K.*, Membrane-based gas separation. *Journal of Membrane Science*,. 1993b:
- Kovács, K.*, Tiszta, megújuló energia: a hidrogén alapú gazdaság kihívása az emberiség és a biotechnológia számára. *Magyar Tudomány*, 166, 258–277. 2005:
- Krupp, M., & Widmann, R.*, Biohydrogen production by dark fermentation: Experiences of continuous operation in large lab scale. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34. 2009:
- Lee, K.S., Tseng, T.S., Liu, Y.W., & Hsiao, Y.D.*, Enhancing the performance of dark fermentative hydrogen production using a reduced pressure fermentation strategy, In: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012:
- Levin, D.B., Pitt, L., & Love, M.*, Biohydrogen production: Prospects and limitations to

- practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29. 2004:
- Li, S., Falconer, J.L., & Noble, R.D., SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 241, 121–135. 2004:
- Lindskog, S., Structure and mechanism of Carbonic Anhydrase. *Pharmacology and Therapeutics*, 74, 1–20. 1997:
- Lonsdale, H.K., The evolution of ultrathin synthetic membranes. *Journal of Membrane Science*, 33, 121–136. 1987:
- Luis, P., Neves, L.A., Afonso, C.A.M., Coelho, I.M., Crespo, J.G., Garea, A., & Irbien, A., Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs). *Desalination*, 245, 485–493. 2009:
- Manish, S., & Banerjee, R., Comparison of biohydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33. 2008:
- Mousavi, S.A., Sadeghi, Morteza, Motamed-Hashemi, M.M.Y., Pourafshari Chenar, M., Roosta-Azad, R., & Sadeghi, Mohammad, Study of gas separation properties of ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer membranes prepared via phase inversion method. *Separation and Purification Technology*, 62, 642–647. 2008:
- Mulder, M., *Basic principles of membrane technology*. Springer Netherlands, Dordrecht. 1991:
- Neves, L.A., Afonso, C., Coelho, I.M., & Crespo, J.G., Integrated CO₂ capture and enzymatic bioconversion in supported ionic liquid membranes, In: *Separation and Purification Technology*. Elsevier, 34–41. 2012:
- Ni, M., Leung, D.Y.C., Leung, M.K.H., & Sumathy, K., An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology*, 87, 461–472. 2006:
- Niemistö, J., Kujawski, W., & Keiski, R.L., Pervaporation performance of composite poly(dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions. *Journal of Membrane Science*, 434, 55–64. 2013:
- Noble, R.D., & Stern, S.A., *Membrane Separations Technology Principles and Applications Volume 2*, 1st ed. Elsevier B.V., Amsterdam, 718 p. 1995:

- Noble, R.D., & Gin, D.L., Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 369, 1–4. 2011:
- Pagliari, S.N., & Way, J.D., Innovations in palladium membrane research. *Separation and Purification Methods*, 31. 2002:
- Paulen, R., & Fikar, M., Membrane processes, In: *Advances in Industrial Control*. 1–25. 2016:
- Pientka, Z., Pokorný, P., & Belafi-Bako, K., Closed-cell polymeric foam for hydrogen separation and storage. *Journal of Membrane Science*, 304, 82–87. 2007:
- Pourafshari Chenar, M., Soltanieh, M., Matsuura, T., Tabe-Mohammadi, A., & Sadeghi, M., Application of Cardo-type polyimide (PI) and polyphenylene oxide (PPO) hollow fiber membranes in two-stage membrane systems for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 324, 85–94. 2008:
- Quinn, R., Appleby, J.B., & Pez, G.P., New facilitated transport membranes for the separation of carbon dioxide from hydrogen and methane. *Journal of Membrane Science*, 104, 139–146. 1995:
- Robeson, L.M., The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320, 390–400. 2008:
- Robeson, L.M., Freeman, B.D., Paul, D.R., & Rowe, B.W., An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis. *Journal of Membrane Science*, 341, 178–185. 2009:
- Sanaeepur, H., Ebadi Amooghin, A., Bandehali, S., Moghadassi, A., Matsuura, T., & Van der Bruggen, B., Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering. *Progress in Polymer Science*, 91, 80–125. 2019:
- Sasikumar, B., Arthanareeswaran, G., & Ismail, A.F., Recent progress in ionic liquid membranes for gas separation. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 330–341. 2018:
- Scholes, C.A., Smith, K.H., Kentish, S.E., & Stevens, G.W., CO₂ capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4. 2010:
- Scholz, M., Melin, T., & Wessling, M., Transforming biogas into biomethane using

membrane technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 17, 199–212.

2013:

Scovazzo, P., Kieft, J., Finan, D.A., Koval, C., DuBois, D., & Noble, R., Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆]- anion supported ionic liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 238, 57–63. 2004:

Shao, L., Low, B.T., Chung, T.S., & Greenberg, A.R., Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future. *Journal of Membrane Science*, 327. 2009:

Simons, K., Nijmeijer, K., & Wessling, M., Gas-liquid membrane contactors for CO₂ removal. *Journal of Membrane Science*, 340. 2009:

Sircar, S., & Golden, T.C., Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. *Separation Science and Technology*, 35. 2000:

Smith, H.M., Richard Zsigmondy: 1865–1929, In: Torchbearers of Chemistry. 262. 1949:

Stern, S.A., Krishnakumar, B., Charati, S.G., Amato, W.S., Friedman, A.A., & Fuess, D.J., Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant. *Journal of Membrane Science*, 151, 63–74. 1998:

Szilágyi, A., Kovács, K.L., Rákhely, G., & Závodszky, P., Homology modeling reveals the structural background of the striking difference in thermal stability between two related [NiFe]hydrogenases. *Journal of Molecular Modeling*, 8. 2002:

Tripp, B.C., Smith, K., & Ferry, J.G., Carbonic Anhydrase: New Insights for an Ancient Enzyme. *Journal of Biological Chemistry*, 276. 2001:

Wang, D.K., Bauer, R.A., Yan, K., Mergos, I.A., Yang, Z., Zhou, Y., & Verweij, H., Gas Separation: High Selectivity Gas Separation by Interfacial Diffusion Membranes (Adv. Mater. Interfaces 1/2019). *Advanced Materials Interfaces*, 6, 1970008. 2019:

Wijmans, J.G., & Baker, R.W., The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107, 1–21. 1995:

Wilbur, K.M., & Anderson, N.G., Electrometric and colorimetric determination of carbonic anhydrase. *The Journal of biological chemistry*, 176, 147–154. 1948:

- Wong, T.S., Carbon Dioxide Capture and Utilization using Biological Systems: Opportunities and Challenges. *Journal of Bioprocessing & Biotechniques*,. 2014:
- Xu, A., Yang, A., Young, S., deMontigny, D., & Tontiwachwuthikul, P., Effect of internal coagulant on effectiveness of polyvinylidene fluoride membrane for carbon dioxide separation and absorption. *Journal of Membrane Science*, 311, 153–158. 2008:
- Yang, S. Il, Choi, D.Y., Jang, S.C., Kim, S.H., & Choi, D.K., Hydrogen separation by multi-bed pressure swing adsorption of synthesis gas. *Adsorption*, 14. 2008:
- Zakrzewska-Kołodziej, G., Isotope Separation, Membrane for BT - Encyclopedia of Membranes, In: (eds. Drioli, E., & Giorno, L.). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1073–1075. 2016:
- Zhang, Y., Sunarso, J., Liu, S., & Wang, R., Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, 84–107. 2013:

8. 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 alkil-alkoxi 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)

21. Nemestóthy, N.: Separation of gases by membranes: the effects of pollutants on the stability of membranes, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* 45 (2017) 5-8
22. Bakonyi P., Nemestóthy N., Bélafiné Bakó K.: A hidrogén-előállítás biológiai módszereinek bemutatása, összehasonlítása, *Biohidrogén*, (Szerk. Bélafiné Bakó K.) Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2014, pp. 43-60
23. Nemestóthy N.: Lehetőségek a sötét fermentációs hidrogén-termelés hatékonyságának növelésére; *Biohidrogén*, (szerk. Bélafiné Bakó K.), Pannon Egyetemi Nyomda, Veszprém 2014, pp. 61-69
24. Bakonyi P., Nemestóthy N.: A biohidrogén szeparációja, *Biohidrogén*, (Szerk. Bélafiné Bakó K.) Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2014, pp. 71-80
25. Cserjési, P., K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy, Gubicza, L.: Recent trends on application of ionic liquids in organic synthesis. *Hun J Ind Chem* 2008;36:27-34