



PANNON EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI TUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

MEMBRÁNOS GÁZSZEPARÁCIÓ ALKALMAZÁSA BIOHIDROGÉN KINYERÉSÉRE ÉS KONCENTRÁLÁSÁRA

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

KÉSZÍTETTE:

BÚCSÚ DÉNES

OKL. KÖRNYEZETMÉRNÖK

TÉMAVEZETŐ:

BÉLAFINÉ DR. BAKÓ KATALIN

TUDOMÁNYOS FŐMUNKATÁRS



PANNON EGYETEM

MŰSZAKI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZET

2008

MEMBRÁNOS GÁZSZEPARÁCIÓ ALKALMAZÁSA BIOHIDROGÉN KINYERÉSÉRE ÉS KONCENTRÁLÁSÁRA

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

Búcsú Dénes, okleveles környezetmérnök

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok Doktori Iskolája keretében

Témavezető: Bélafiné Dr. Bakó Katalin, tudományos főmunkatárs

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján% - ot ért el.

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDT elnöke

Kivonat

A doktori munka célja egy olyan membrán gázszeparációs berendezés megtervezése és megépítése volt, amellyel fermentorban képződő, biohidrogént tartalmazó gázelegy kinyerhető és hidrogénre nézve koncentrálható. A tüzelőanyag-cellában való felhasználáshoz a hidrogénkoncentrációnak el kell érnie a 70%-ot.

A bioreaktor gázterében a hidrogéntermelés biológiai útvonalától függően két- (hidrogén, nitrogén) illetve háromkomponensű (hidrogén, nitrogén, szén-dioxid) gázelegy van jelen, a fermentáló törzstől és egyéb műveleti paraméterektől függő koncentrációban. A feladat részét képezte a megfelelő paraméterekkel rendelkező membránok kiválasztása, amelyek képesek a különböző mennyiségű és minőségű gázelegyek hatékony elválasztására. A membrán modulok teszteléséhez, és a további mérésekhez olyan laborméretű, egy- illetve kétlépcsős berendezéseket építettünk, amelyek a fermentorok gázterének két és háromkomponensű gázelegyeit energiatakarékos módon képesek kinyerni, szállítani valamint elválasztani. A membránok permeabilitási és szelektivitási paramétereit tiszta modell gázokkal valamint gázelegyekkel mértük ki. Az optimális műveleti kondíciók beállításának elméleti alapját a gyakorlati eredményeket visszaigazoló, az adott modul konfigurációknak megfelelő modell kiválasztása és megoldása teremtette meg.

A kísérleti munka befejező részeként laborméretű integrált hidrogéntermelő-elválasztó rendszert építettünk fel a membrán gázszeparációs berendezések és a fermentor összekapcsolásával. A különböző fermentáló mikroorganizmusok optimális működési feltételeihez igazodó, rugalmas elválasztási eljárással minden esetben a membránok szelektivitásának megfelelő maximális hidrogénkoncentrációt sikerült elérni.

Abstract

The aim of this work was to design and build a membrane gas separation setup which is able to recover and concentrate hydrogen from the gaseous mixture formed in the headspace of the fermenter. Hydrogen concentration should reach 70 % for the effective utilisation in fuel cells.

In the headspace of the bioreactor either two- (hydrogen, nitrogen) or three- (hydrogen, nitrogen, carbon dioxide) component gas mixture is present depending on the biological pathways of the biohydrogen production. The concentrations of the compounds are influenced by the strain and the operation parameters applied. One of the tasks was to select suitable membranes for the separation of the gases. To test the membrane modules (and for other measurements) one- and two-step equipments were built, which can recover, deliver and separate the gaseous mixtures from the fermenter with low energy demand. The permeability and selectivity of the membranes were determined by pure gases and model gas mixtures. To adjust the optimal operational parameters, theoretical background of the separations was studied: a model was selected carefully and applied for the system. The theoretical data was confirmed by measurements.

Finally a laboratory scale mobile integrated system was built by connecting the membrane gas separation setup and the fermenter. It was found that hydrogen was possible to recover and concentrate from the fermenter applying various microbes and membrane systems with suitable selectivity.

Auszug

Ziel der Doktorarbeit war die Planung und der Aufbau einer Membranseparationsanlage, mit der ein, in Fermentor gebildetes Gasgemisch mit Biowasserstoffgehalt auszugewinnen und auf Wasserstoff zu konzentrieren. Zum Verbrauch in Brennstoffzellen sollte die Wasserstoffkonzentration 70% erreichen.

In Gasraum des Bioreaktors, abhängig vom biologischem Weg der Wasserstoffproduktion sind Zwei- (Wasserstoff, Stickstoff) und Dreikomponenten- gasgemische (Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid) vorhanden, deren Konzentration vom fermentierenden Stamm und von den sonstigen Prozessparametern abhängt. Teil der Aufgabe war es, die Membrane mit den geeigneten Parametern auszuwählen, die für die wirksame Trennung von Gasgemischen mit verschiedener Qualität und Quantität geeignet sind. Zum Testen der Membranmodule und zu den weiteren Versuchen wurden ein- und zweistufige Anlagen in Labormaßstab gebaut, die geeignet sind, die Zwei- und Dreikomponentengasgemische des Gasraumes der Fermentoren energiesparend auszugewinnen, zu transportieren sowie zu trennen. Die Permeabilitäts- und Selektivitätsparameter der Membrane wurde sowohl mit reinen Modellgasen als auch mit Gasgemischen gemessen. Die theoretischen Grundlagen der Einstellung der optimalen Prozessparameter wurde durch Auswahl und Lösung des die praktische Ergebnisse widerspiegelnde, dem gegebenen Modulkonfiguration entsprechende Modells geschaffen.

Als Beendigung der Versuchsarbeit wurde ein integriertes System in Labormaßstab für die Wasserstoffproduktion und Trennung mit der Kopplung der Gasseparationsanlage und des Fermentors aufgebaut. Mit dem flexiblen Trennverfahren, das zu den optimalen Wirkungsbedingungen der fermentierenden Organismen angepasst wurde, konnte in jedem Falle eine, der Selektivität der Membranen entsprechende Wasserstoffkonzentration erreicht werden.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi összefoglalás.....	3
2.1 A hidrogén előállítása.....	3
2.1.1 A biológiai hidrogéntermelés molekuláris alapjai	4
2.1.2 A biológiai hidrogéntermelési eljárások	6
2.1.3 A biohidrogén termelés jellemzése	13
2.2 Tüzelőanyag-cellák	16
2.3 Membránszeparáció	19
2.3.1 A membránszeparáció jellemzői	20
2.3.2 A membránok szerkezete és a membránmodulok.....	21
2.3.3 Membrános gázszeperáció	24
2.3.4 Membránok fejlesztése, ipari alkalmazások.....	28
2.3.5 Biohidrogén koncentrációja membránszeparációval	30
3. Kísérleti anyagok és módszerek.....	31
3.1 Anyagok	31
3.1.1 Pórusmentes membránmodul	31
3.1.2. Pórusos membránmodul.....	32
3.1.3 A hidrogéntermelés anyagai, eszközei és berendezései	34
3.2 Módszerek	37
3.2.1 Mikrobiológiai eljárások	37
3.2.2 Analízis.....	39
4. Eredmények és értékelés	41
4.1 Membránszeparációs berendezések felépítése	41
4.1.1 Pórusmentes membrán tesztelésére alkalmas készülékek.....	41
4.1.2 Pórusos modul tesztelésére alkalmas készülék	45
4.1.3 Kétlépcsős berendezés.....	49

4.2 A membránszeparáció modellezése	53
4.2.1 Pórusmentes membrán modellezése.....	53
4.2.2 Pórusos membrán modellezése	57
4.3 Integrált rendszer <i>Thiocapsa roseopersicina</i> -val	62
4.4 Kísérletek és integrált rendszer <i>Escherichia coli</i> -val	64
4.4.1 Lombikban végzett kísérletek	64
4.4.2 Fermentorban végzett kísérletek	65
4.4.3 Integrált rendszerű kísérletek	69
4.5 Integrált rendszer <i>Thermococcus litoralis</i> -szal	72
5. Összefoglalás.....	78
Új tudományos eredmények.....	81
Novel scientific results	83
Irodalomjegyzék.....	85
Publikációs lista.....	94

1. Bevezetés

Verne Gyula az 1874-ben megjelent Rejtelmes sziget című regényében egy olyan jövőt vázol fel, amelyben a szén helyett a hidrogén a fő energiahordozó. Számtalan tényező hatására a hidrogén, mint energiahordozó ismét az érdeklődés középpontjába került. Ebben egyfelől a technológiai előnyök és az energiaipar versenyképességének növelése játszik szerepet, másfelől a fosszilis energiával kapcsolatos problémák – az energiabiztonság, a légszennyezés, a globális klímaváltozás – azok a tényezők, amelyek alapjaiban kérdőjelezik meg a jelenlegi energiarendszer fenntarthatóságát (Dunn, 2002).

Történelmi viszonylatban nézve: a 18. és 19. században a szén segítette elő Nagy-Britannia és a modern Németország növekedését; a 20. században az olaj alapozta meg az Egyesült Államok gazdasági és katonai erejét. Lassan elérkezik az újabb váltás ideje: a fosszilis energiák által kiváltott gazdasági és környezeti problémák mellett számolni kell azok látható időn belüli kimerülésével is. De nem ez az egyetlen hajtóerő. Don Huberts, a Shell Hydrogen vezérigazgatójának szavaival: „a kőkorszak nem azért ért véget, mert elfogyott a kő”. Azok az országok, amelyek megtalálják a módját a fosszilis energiák kiváltásának, versenyelőnybe kerülnek a többiekkel szemben (Yergin, 1991).

Napjainkban az előnyei miatt mind többen a hidrogénben látják azt az alternatívát, amely helyettesítheti a fosszilis energiákat, így megszületett a „hidrogéngazdaság” fogalma (<http://en.wikipedia.org>). A hidrogén a primer energiaforrások (mint a nukleáris- vagy napenergia) tárolásának, átalakításának és hasznosításának közegeként szolgálhat energiaigényeink kielégítésére (Das, 2001). Ma már a „hidrogéngazdaság” nem egy fiktív fogalom: több mint 100 cég hidrogénüzemű tüzelőanyag-cellája került kereskedelmi forgalomba, amelyek mobil telefonokban és laptop számítógépekben kiválthatják az akkumulátort, használhatók irodák és otthonok áramellátásában, meghajthatnak bármilyen járművet. Az energia- és autóipar évente 500 millió és 1 milliárd dollár közti összeget költ hidrogénnel kapcsolatos kutatásokra (Dunn, 2002).

A hidrogén legfontosabb előnye, hogy elégetése során csak tiszta vízgőz keletkezik, ami ártalmatlan az emberi egészségre és a környezetre nézve (Suzuki, 1982; Bockris, 1981). A fosszilis energiahordozók felhasználásának növekedésével az üvegházhatású szén-dioxid gáz kibocsátása is növekszik: a jelenlegi évi 6,1 milliárd tonnáról becslések szerint 2020-ra 9,8 milliárdra változik. A szén-dioxid légköri felhalmozódása is jelentős: az ipari forradalom környékén 280 ppm volt a koncentrációja, jelenleg 370 ppm körül van (Dunn, 2002).

A hidrogén sok alapanyagból és eljárással előállítható (lásd: 2.1 fejezet), többek között szennyvíziszapból és különböző szerves hulladék anyagokból, így elősegíti az átállást a megújuló energiaforrásokra, ugyanakkor a hulladék feldolgozásának is ésszerű alternatívája. Emellett az előállításának sokrétűsége miatt a hidrogén homogén eloszlású, ezáltal pozitívan befolyásolja az energia előállításának egyensúlyát. Ez az energiabiztonságot szolgálja, tekintve, hogy a fejlett országok importjának 72%-át az energiahordozók fogják kitenni 2010-ben (Dunn, 2002). A hidrogén fűtőértéke $12,73 \text{ kJ/m}^3$, tömegegységre viszonyított energiasűrűsége viszont a legnagyobb az energiahordozók közt (Levin, 2004).

A hidrogént az üzemanyagként való felhasználás mellett más területeken is hasznosítják (Veziroglu, 1995; Ramachandran, 1998; Czuppon, 1996):

- a) Hidrogénezési eljárások alapanyaga: kisebb molekulatömegű, telített vegyületek gyártásánál, szénhidrogének krakkolásánál, kén- és nitrogén szennyezések eltávolításánál.
- b) Ammóniagyártás alapanyaga.
- c) O_2 -mentesítés: a hidrogénnel kémiai úton távolítják el az oxigénnyomokat, az oxidáció és korrózió megelőzése céljából.
- d) Rakéták hajtóanyaga.
- e) Hűtőanyag elektromos áram generátorokban, kihasználva egyedülálló fizikai tulajdonságait.

Ahhoz, hogy a „hidrogéngazdaság” kiteljesedjen, még számtalan feladat vár megoldásra az energiaellátás minden lépésénél: a biológiai termelés ipari méretűvé növelését, a termelés költségeinek csökkentését (Chornet, 2002; Cherry, 2004), a hidrogén koncentrációját, hosszú távú tárolását, szállítását és elosztását is meg kell oldani (Farrell, 2003). A következőkben ezek közül két terület, a biológiai hidrogén előállítás, azaz a biohidrogén termelés, és a keletkezett gázok membrános szeparációjának alapelveit, és az eddig elért tudományos eredményeket mutatom be. Továbbá röviden bemutatom a tüzelőanyag-cellák fajtáit és működési elvüket. A tüzelőanyag-cellákban valósítható meg leghatékonyabban a hidrogén energiacélú felhasználása.

2. Irodalmi összefoglalás

2.1 A hidrogén előállítása

Jelenleg hidrogént főleg fosszilis energiahordozókból, biomasszából és vízből gyártanak.

A hidrogéntermelés eljárásai fosszilis energiahordozókból:

- a) Földgáz gőzreformálása;
- b) Földgáz termikus krakkolása;
- c) Petróleumnál nehezebb szénhidrogén frakciók parciális oxidációja;
- d) Kőszén elgázosítása.

A hidrogéntermelés eljárásai biomasszából (Dunn, 2002; Hemmes, 2003; Iwasaki, 2002):

- e) Pirolízis vagy elgázosítás (ami H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , N_2 gáztermék elegyet eredményez).
- f) Biológiai termelés.

A hidrogéntermelés eljárásai vízből:

- g) Elektrolízis;
- h) Fotolízis;
- i) Termokémiai eljárások;
- j) Közvetlen termális bontás vagy termolízis;
- k) Biológiai termelés.

A hidrogén közel 90%-át a földgáz vagy könnyű olajfrakciók magas hőmérsékleten, gőzzel való reakciójával (gőzreformálás) termelik. A szénelgázosítás és a víz elektrolízise a másik két ipari eljárás (Weissermel, 1993; Rosen, 1998; Lodhi, 1987; Sastri, 1989; Cox, 1979; Casper, 1978).

Mind a termokémiai, mind pedig az elektrokémiai eljárások nagy fajlagos energia igényűek és nem mindig környezetbarátok. Ezzel ellentétben a biológiai hidrogéntermelő eljárások legtöbbször környezeti hőmérsékleten és nyomáson zajlanak, így kevésbé energia intenzívek. Ezek az eljárások utat nyitnak a kimeríthetetlen megújuló energiaforrások hasznosításának (Casper, 1978; Benemann, 1997; Greenbaum, 1990; Sasikala, 1993; Miyamoto, 1989; Tanisho, 1983). Ráadásul különböző hulladék anyagokat használnak fel, ami elősegíti az újrafelhasználást.

2.1.1 A biológiai hidrogéntermelés molekuláris alapjai

Minden biológiai hidrogéntermelő eljárás alapvetően függ a hidrogéntermelő enzim jelenlététől. Elméletileg lehetséges, hogy ezen enzimek mennyisége illetve nem kielégítő aktivitása az egész eljárás korlátozó tényezőivé váljanak. Habár a különböző enzimek katalitikus aktivitása lényegesen eltérő, arra nincs bizonyíték egyik jelenlegi kutatásban sem, hogy az enzimek mennyisége lenne a korlátozó tényező. Sok mikrobiológiai rendszernél a katalitikus aktivitásban rejlő potenciál messze felülmúlja a valójában termelt hidrogén mennyiségét, ami feltételezi, hogy más anyagcsere faktorok a limitálók. A hidrogéntermelő enzimek a legegyszerűbb kémiai reakciót katalizálják:



A hidrogénfejlesztésre képes enzimek összehasonlítása azt mutatja, hogy mindegyikük aktív centruma komplex metallo-klasztereket tartalmaz, és az aktív enzim egységek komplex műveletek során szintetizálódnak kiegészítő enzimek bevonásával és proteinképződés mellett. Jelenleg három enzimről tudunk, amelyik a (2-1) egyenlet szerinti átalakulást katalizálja: a nitrogenáz, a [Fe] hidrogenáz és a [NiFe] hidrogenáz (Hallenbeck, 2002).

A nitrogenáz kétkomponensű fehérjerendszer, amely MgATP (2ATP/e^-) és redukált ferredoxinból vagy flavodoxinból származó, alacsony potenciálú elektronok felhasználásával számtalan szubsztrátot képes redukálni. Más szubsztrátok hiányában a nitrogenáz folytatja működését; protonokat redukál hidrogénné. A nitrogenázok átalakítási sebessége kicsi, jelentős a bioszintézis energia- és ATP-igénye, ezért ez az útvonal nem tesz lehetővé hatékony hidrogéntermelést (Hallenbeck, 2002).

Sok mikroorganizmusban megtalálható a [NiFe] hidrogenáz, amelynek a hagyományos anyagcsere funkciója vegyületek redukálása H_2 segítségével. Ez az enzim fordított irányban működve is jobb katalizátor a nitrogenáznál az átalakítási sebességet tekintve (Rousset, 1998). Az átalakítási sebesség (turnover number) az enzimológiában az enzim egy katalitikus centrumán a szubsztrátból egységnyi idő alatt terméké alakult molekulák maximális száma.

A [NiFe] hidrogenáz heterodimer felépítésű, aktív központját építik fel a vas és nikkel atomok (2-1. ábra).

2.1.2 A biológiai hidrogéntermelési eljárások

A biohidrogén-termelési eljárásokat a következők szerint lehet csoportosítani:

- víz biofotolízise algával és cianobaktériummal;
- szerves vegyületek fotobontása fotoszintetizáló baktériumokkal;
- fermentációs hidrogéntermelés szerves vegyületekből;
- hibrid rendszerek fotoszintetizáló és fermentáló baktériumokkal.

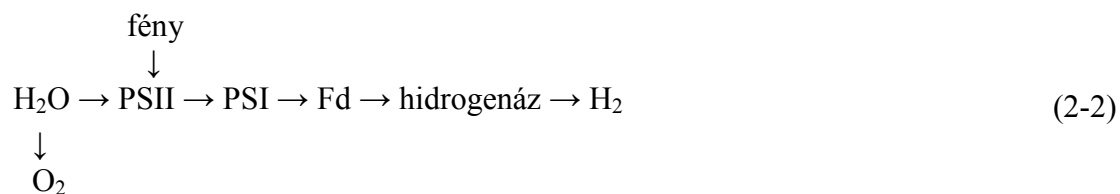
A továbbiakban ezeknek az eljárásoknak a jellemzőit, alcsoportjait mutatom be részletesebben.

Víz biofotolízise algával és cianobaktériummal

Ez az eljárás megegyezik a növényi és alga fotoszintézissel, de a kapott energiát nem széntartalmú biomassza, hanem hidrogén képzésére használja. A fotoszintézis során két különböző, egymást követő fotoszintézis rendszer fényt adszorbeál: ez a vízhasító és O₂ molekulát fejlesztő PSII rendszer, illetve a CO₂ redukálásához (vagy H₂ létrehozásához) szükséges redukáló szert képező PSI rendszer. A magasabb rendű növényekkel ellentétben mind az eukarióta (zöld alga) és prokarióta (cianobaktérium vagy kék-zöld alga) mikroalgák rendelkeznek hidrogenáz enzimmal (utóbbiak nitrogénázzal is), amelyek hidrogéntermelésre képesek megfelelő körülmények között (Benemann, 1980, 1997; Lee, 1997; Kumazawa, 1981; Healey, 1970).

Megkülönböztetünk közvetlen biofotolízist, nitrogénáz-függő hidrogéntermelést és közvetett biofotolízist.

A **közvetlen biofotolízis** során a zöld algákban az elektronok a Ferredoxin (Fd) segítségével a vízhasítás helyétől a PSII és PSI fotorendszeren keresztül közvetlenül áramlanak a hidrogénfejlesztő enzimhez:



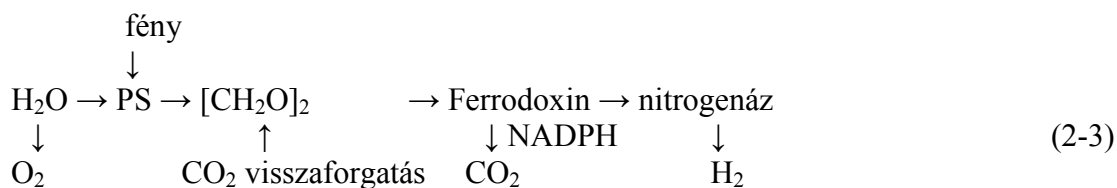
Ez alapvetően figyelemreméltó útvonal, mivel a napenergia segítségével egy könnyen elérhető szubsztrátból, a vízből nyerünk hidrogént.

A keletkező oxigén viszont már nagyon kis mennyiségben (0,1% felett) gátolja a hidrogenáz enzim működését (Benemann, 1973; Spruit, 1958; Levin, 2004). Az utóbbi 35

évben igyekeztek olyan eljárásokat kidolgozni, amelyekkel elkerülhető ez a probléma. Alkalmaztak irreverzibilis (pl. glükóz) és reverzibilis (pl. hemoglobin) O₂ abszorbereket (Rosenkranz, 1984), endogén légzésű mikroalgákat (Melis, 2000), valamint oxigén toleráns hidrogenázokat állítottak elő fehérjemérnökséggel (McTavish, 1995) és klasszikus mutagenézissel (Ghirardi, 1997; Seibert, 2001). A gyakorlatban azonban egyik eljárás sem alkalmazható, mert nagyban csökkentik a hidrogéntermelés hatékonyságát, ezzel gazdaságtalanná téve az ipari alkalmazást.

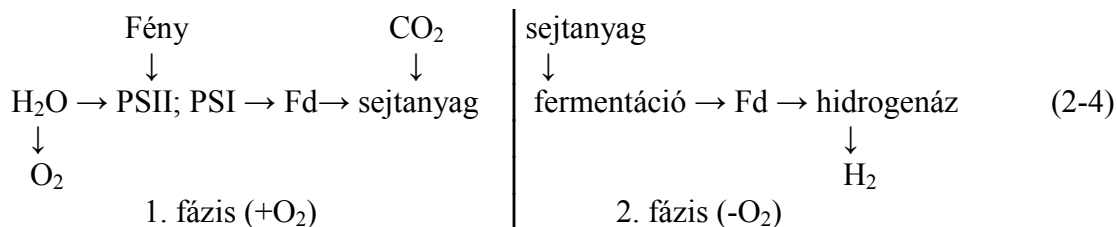
Nitrogenáz-függő hidrogéntermelés: a nitrogénfixáló cianobaktériumok atmoszférikus nitrogént képesek megkötni az ATP-függő nitrogenáz enzimjük működésével. A nitrogenáz nitrogén hiányában képes hidrogént fejleszteni protonok redukálásával.

A közvetlen biofotolízisnél tapasztalt O₂-gátlás a heterocisztás cianobaktériumoknál – amelyek két különböző sejtípusból épülnek fel, és az O₂- és H₂-termelés térben elkülönül – nem lép fel (Benemann, 1974, 1980; Weissman, 1978; Hallenbeck, 1978; Miyamoto, 1979 a-b):



A hidrogéntermelés ezen útvonala során felmerülő sok gátló tényező miatt (a cianobaktériumok nitrogenáz-rendszerének belső korlátai, nagy ATP igény, alacsony átalakítási sebesség) a gyakorlatban ez az útvonal sem járható (Lee, 1997; Benemann, 2001).

Közvetett biofotolízis során az oxigén- és hidrogéntermelés időben (és néha térben is) elkülönül, így nem lép fel O₂-inhibíció (Hallenbeck, 2002):



Itt a fotoszintetizáló rendszerből az elektronok nem közvetlenül jutnak a hidrogenáz enzimhez, hanem egy CO₂-megkötési lépésen keresztül.

Szerves vegyületek fotobontása fotoszintetizáló baktériumokkal

A fotoszintetizáló baktériumokat sokan a legígéretesebb biológiai hidrogéntermelő útvonalnak tekintik (Park, 1991; Fascetti, 1995, 1998; Miyake, 1987; Vincezini, 1982) mivel:

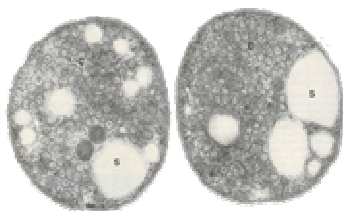
- magas az elméleti átalakítási hozamuk;
- nem termelnek oxigént;
- a fény széles spektrumát képesek hasznosítani (Chen, 2006 a-b);
- hulladék szubsztrátot képesek hasznosítani, akár szennyvíztisztításnál is alkalmazhatók (Bolton, 1996; Gosse, 2006).

Egyes fotoszintetizáló baktériumok hidrogenáz, mások nitrogenáz enzim segítségével termelnek hidrogént. A nitrogenáz metabolizmus energiaigényesebb, ennek egyszerűsített útvonala (Das, 2001):



Szubsztrátok lehetnek különböző szerves vegyületek, ekkor szén-dioxid is keletkezik, vagy redukált kénvegyületek, ekkor oxidált kénvegyületek keletkeznek a hidrogén mellett. Szén-monoxid szintén hasznosítható a hidrogéntermelésben a fotoszintetizáló mikroorganizmusok csatolt reakciója által (Uffen, 1976).

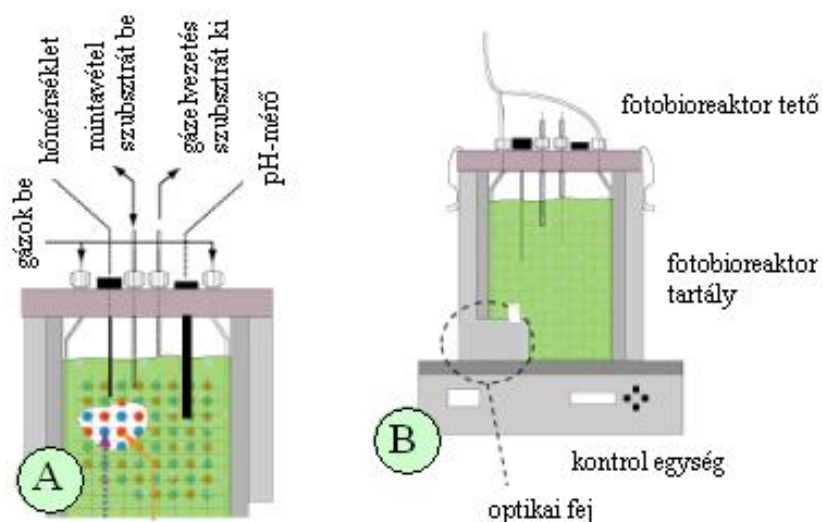
A fotofermentáló útvonalon hidrogéntermelésre képes törzs a *Thiocapsa roseopersicina*, amely egy Gram-negatív, anaerob, fotoszintetizáló bíbor kénbaktérium (2-3. ábra). Mikroszkópban nem mozgékony kokkuszként figyelhető meg. A fotoszintézishez anaerob körülmények között elektrondonorként redukált kénvegyületeket (szulfid, tiosulfát, elemi kén) használ, de szerves források (glükóz, acetát) is elláthatják ezt a feladatot. A baktérium rendelkezik nitrogenáz enzimrendszerrel, így nitrogén megkötésére is képes, miközben hidrogént termel.



2-3. ábra. A *Thiocapsa roseopersicina* sejtenyészet Petri-csészén és tápoldatban

A törzs legalább két membránkött, két alegységes, nikkelt és vasat tartalmazó hidrogenáz enzimmal rendelkezik, melyek közül az egyik enzimnek biotechnológiai szempontból rendkívül előnyös tulajdonságai vannak. Ez az enzim különlegesen stabil, sokkal aktívabb 80 °C-on, mint szobahőmérsékleten, annak ellenére, hogy a sejt optimális növekedési hőmérséklete 28 °C körül van (Bodó, 2003). Oxigén hatására sem veszíti el aktivitását, proteolitikus enzimekkel szemben is igen stabil, sőt a membránról való leválasztás után is hosszú ideig aktív marad.

Az algák és cianobaktériumok, valamint a fotofermentáló baktériumok nagylaboratóriumi kultiválása fotobioreaktorokban történik. A fotobioreaktorok egyrészt megfelelő körülményeket biztosítanak a hidrogéntermelésnek, másrészt folyamatosan ellenőrizhetők és szabályozhatók. Szabályozható paraméter a fényerő, színek összetétel, a hőmérséklet, a gázáramlás sebessége. A 2-4. ábrán a Photon Systems Instruments cég fotobioreaktorának felépítése látható.



2-4. ábra. A fotobioreaktor sémája. A – szenzorok és LED-ek elhelyezése; B – a fotobioreaktor felépítése

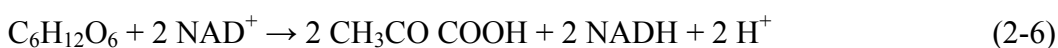
A kultúra növekedése sűrűségméréssel követhető nyomon, amellyel 735 nm-en mérhető a fényszóródás (OD 735). A klorofill mennyisége külön is mérhető a 680 és 735 nm hullámhosszú fénysugarak elnyelődésének különbségével.

Fermentációs hidrogéntermelés szerves vegyületekből

A fermentációs útvonalon nagyobb volumenű hidrogéntermelés könnyebben megvalósítható, mert a fermentáló baktériumoknak nagy a termelési rátájuk, fénytől függetlenül is termelnek és gyorsan növekednek (Tanisho, 1983, 1987, 1995; Brosseau, 1982; Kumar, 1999, 2000). A fermentáció előnyös abból a szempontból is, hogy a különböző szénforrások (keményítő, cellobióz, szacharóz, xilóz) alkalmazhatók, amelyek származhatnak szennyvíziszapból, állattartó telepekről vagy az élelmiszeripar hulladékaiból (Claassen, 1999; Ren, 2006; Kotay, 2007; Chen WH, 2006; Shin, 2007). A fermentáló mikroorganizmusok lehetnek mezofilek (25-40 °C), termofilek (40-65 °C), extrém termofilek (65-80 °C) és hipertermofilek (>80 °C) (Levin, 2004). A fermentációs hidrogéntermelést két tényező hatékony kapcsolásával lehet maximalizálni:

- elérhető, gazdag elektronforrás biokémiai elektronátadó rendszerrel és
- aktív hidrogenáz alkalmazásával (Woodward, 1996, 2000; Paschos, 2002; Maier, 1996).

Egyes heterotróf organizmusok anaerob környezetben az energiatermelő oxidációs reakció után nyert többletelektronokat molekuláris hidrogén képzésére fordítják a hidrogenáz enzimjük segítségével (Keasling, 1998). A hidrogéntermelő metabolizmus a glikolízissel, a glükóz anaerob bomlásával kezdődik. A képződött NADH újra oxidálódik (NADH útvonal (Tanisho, 1998)):

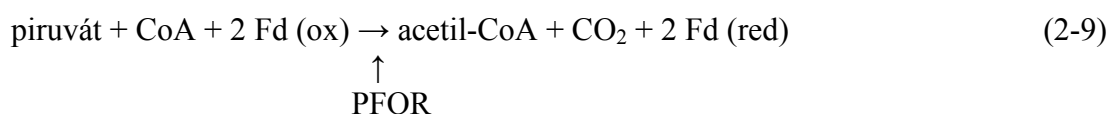


További hidrogén képződhet a keletkezett piroszőlősav, vagy anionja, a piruvát bontásán keresztül, amit két enzimrendszer is katalizál:

1. piruvát-formát liáz (PFL)



2. piruvát-ferrodoxin (flavodoxin) oxidoreduktáz (PFOR)



A keletkezett formiát hidrogénre és szén-dioxidra bomlik, a ferredoxint pedig a szigorúan anaerob baktériumok fordítják hidrogéntermelésre. A keletkezett acetil-CoA az acetát, etanol és ATP képződésben játszik szerepet.

CO₂ jelenlétében szukcinát és formiát képződik, amelyek szintén NADH-t igénylő folyamatok, ilyen értelemben kompetitívek a hidrogéntermelésre nézve, ezért a CO₂ eltávolításával e reakciók lejátszódását gátolni kell.

A hidrogénszintetizáló anyagcsere folyamatok nagyon érzékenyek a hidrogénkoncentrációra, termékgátlás könnyen felléphet, és a reakciók a redukált szubsztrátok képződésének irányába tolódhatnak. A folyamatos H₂ szintézis feltétele 60 °C-on 50 kPa alatti (Tanisho, 1998), 70 °C-on 20 kPa alatti (Woodward, 2000), 98°C-on pedig 2 kPa alatti (Woodward, 1996) parciális nyomás. Különböző módszerekkel tartható alacsony szinten a termékgáz-koncentráció a fermentor gázterében: inert gázok (nitrogén, argon) befűvésével, vagy vákuummal. A legjobb hatást nitrogénnel érték el (Mizuno, 2000; Tanisho, 1998; Kataoka, 1997).



2-5. ábra. *Thermococcus litoralis* telepek Petri-csészén és tápoldatban felnőtt kultúra

Sötét fermentációs útvonalon képes a *Thermococcus litoralis* lúdtoll fermentléből hidrogént fejleszteni (2-5. ábra). A húsipar nagy mennyiségű keratintartalmú szerves hulladékot (szárnyas toll) halmoz fel, amelyek lebomlása lassú, és az Európai Unióban veszélyes hulladékoknak minősülnek. Ennek megsemmisítése a hidrogéntermeléssel összekapcsolható, és két lépcsőben megvalósítható. Először a keratináztermelő baktérium, *Bacillus licheniformis* KK1 mikrobiológiai úton bontja a keratintartalmú szerves hulladékot. A baktériumnak köszönhetően a keratin fehérje enzimatis úton könnyen hozzáférhető, oldható oligopeptidekké és aminosavakká bomlik. A második lépcsőben a *Thermococcus litoralis* hasznosítja e gazdag fermentlevet, miközben hidrogént termel. A hipertermofil baktérium heterotróf, különböző szénhidrátokon (maltózon, keményítőn, cellobiózon) és peptideken (kazeinen, triptonon, peptonon, élesztőkivonaton) növeszthető, optimálisan 85 °C-on. A lebontó folyamatok oxidációs lépései során a sejtekben jelentős mennyiségű redukált

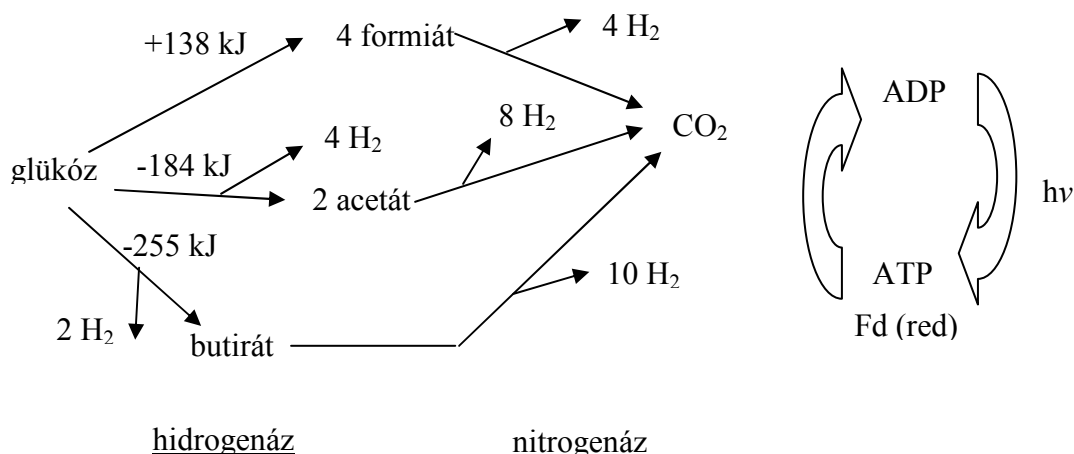
kofaktor keletkezik, melyeket a sejtek a redox egyensúly fenntartása érdekében igyekeznek visszaoxidálni. Ezt részben úgy oldják meg, hogy a felesleges elektronok felhasználásával, hidrogenáz enzimeik révén protonokat redukálnak; e folyamat során keletkezik a hidrogén gáz. A törzs [NiFe] hidrogenáz enzimje négy alegységből épül fel (Neuner, 1990).

Egy másik, sötét fermentációval hidrogéntermelésre képes törzs az *Escherichia coli*, amely az *Enterobakter* rendbe tartozó Gram-negatív prokarióta baktérium. A természetben előfordul hőforrások közelében is, de legnagyobb számban az emberi (és állati) bélrendszerben él, a bélflóra részét képezi. Fakultatív anaerob baktérium, amelynek optimális növekedési hőmérséklete 37 °C. Mivel könnyen izolálható és tiszta a szerkezete, ezért a molekuláris biológiai kísérletekben ez a legelterjedtebb baktériumfaj. Tenyésztési körülményektől függően négy, különféle funkciót ellátó [NiFe] hidrogenázt képes szintetizálni. Fermentatív energianyerésre kényszerítő környezetben szaporodik a legrosszabbul; ekkor viszont laktóz bontásával hidrogént termel [NiFe] hidrogenáz enzimrendszere segítségével (Kovács, 2002, 2005; Leach, 2005; wikipedia).

Hibrid rendszerek fotoszintetizáló és fermentáló baktériumokkal

A hibrid rendszerek fotoszintetizáló és nem fotoszintetizáló mikroorganizmusokat is tartalmaznak, ami által a hidrogéntermelés növelhető.

A *Clostridium butyricum* például különböző szénhidrátok lebontásával termel hidrogént. A keletkező szerves savak a fotoszintetizáló baktériumok nyersanyagai lehetnek a hidrogéntermeléshez (Singh, 1994; Thangaraj, 1994; Sasikala, 1991; Fang, 2006).

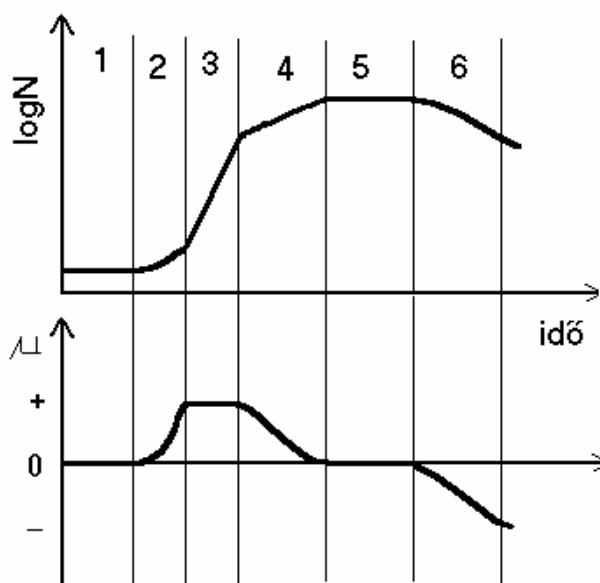


2-6. ábra. A glükóz bontásának biokémiai útvonala anaerob és fotoszintetizáló baktériumokkal hibrid rendszerben (Miyake, 1990)

A 2-6. ábra energetikai szempontból mutatja a glükóz bontását. Az anaerob baktériumok a bontással energiához és elektronokhoz jutnak. A szerves savak további bontásához energiabefektetésre van szükség. A glükóz teljes bontását hidrogénre és szén-dioxidra a fotoszintetizáló baktériumok viszik végbe a fény energiájának felhasználásával. A hibrid rendszerrel nem csak a fényigény csökken, de a hidrogénhozam is nő (Tao, 2007; Hawkes, 2007).

2.1.3 A biohidrogén termelés jellemzése

A mikroorganizmusok elszaporodását az egyedek számának növekedésével jellemezhetjük. Optimális esetben a 2-7. ábrán látható módon változik az egyedszám.



2-7. ábra. Baktériumtenyészet növekedési görbéje (N – sejtszám; μ – növekedési ráta)

A felső grafikon az egységnyi térfogatban végbement egyedszám-változás idealizált esetét ábrázolja, amely a következő egyenlettel írható le:

$$\ln N = \ln N_0 + \frac{\ln 2t}{g} \quad (2-10)$$

ahol N_0 az egyedszám a $t = 0$ időpontban

g a generációs idő, amelynek az értéke a következőképpen határozható meg:

$$g = \frac{t \text{ (eltelt idő)}}{n \text{ (generációk száma)}} \quad (2-11)$$

Az alsó grafikonon a növekedési ráta látható, amely a (2-10) egyenletben szereplő $\ln 2/g$ kifejezés. A növekedési folyamat során a generációs idő változásával a növekedési ráta is változik, és ez alapján a következő szakaszokat különíthetjük el:

1. lappangó fázis, a növekedési sebesség gyakorlatilag zérus;
2. gyorsuló növekedési fázis, a növekedési sebesség monoton nő;
3. exponenciális növekedési fázis, a növekedési ráta állandó;
4. lassuló növekedési fázis, a növekedési sebesség csökken;
5. stacioner fázis, az egyedszám nem változik, a növekedési sebesség nulla;
6. pusztulás fázisa, a növekedési sebesség negatív, ami azt jelenti, hogy több sejt pusztul el, mint amennyi szaporodik.

Az egyes szakaszok hossza változó, függ a kultúra előéletétől, magától a mikroorganizmustól és a kísérleti (környezeti) feltételektől (Karaffa, 2007).

A **hidrogéntermelési rátával** hasonlíthatjuk össze az egyes törzsek produktivitását. Ezt a szakirodalomban több mértékegységgel is jellemzik, de itt is tapasztalható erőfeszítés az egységesítésre, és manapság a leginkább elfogadott forma a mmol/(l*h). Ez megadja az egységnyi táptalaj térfogatban (liter) a fermentáció egységnyi ideje alatt (óra) termelt hidrogénmennyiséget (mmol). Ez átlagos értéket ad, mivel a termelés intenzitása az idő függvényében változik (lásd 2-7. ábra). A számolásához használatos formula:

$$P = \frac{V_g \cdot p \cdot c \cdot 1000}{RT \cdot V_f \cdot t} \quad (2-12)$$

ahol P a hidrogéntermelési ráta [mmol/l*h]

V_g a gáztérfogat [dm³]

p a nyomás [kPa]

c a térfogat-százalékos hidrogénkoncentráció

R a gázállandó [J/mol*K]

T a hőmérséklet [K]

V_f a táptalaj térfogata [dm³]

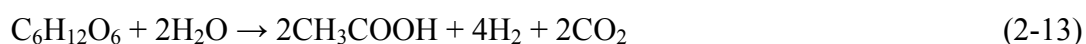
t a termelési idő [óra].

2-1. táblázat. Hidrogéntermelő törzsek termelési rátája. DF: direkt biofotolízis; IF: indirekt biofotolízis; PF: foto-fermentáció; SF: sötét fermentáció

Útvonal	Törzs	Táptalaj	H ₂ szintézis (mmol/l*h)	Forrás
DF	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	S-tart. aminosav	0,07	Levin, 2004
IF	<i>Anabaena variabilis</i>	ásványi sók	0,36	
PF	<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	szerves savak	0,16	
SF	<i>Clostridium</i>	xilóz	21	
SF	vegyes <i>Clostridium</i> fajok	hexóz	64,5	
SF		szacharóz	121	
SF		cukorgyári sz.víz	8,2	
SF	<i>C. saccharolyticus</i>	szacharóz	8,4	Chittibabu, 2006
SF	<i>Escherichia coli BL21</i>	glükóz	66	
SF	<i>Escherichia coli BL21</i>	cukorgyári sz.víz	97,4	
SF	<i>Enterobacter cloacae</i>	glükóz	75,6	

A 2-1. táblázat néhány hidrogéntermelő törzs produktivitását hasonlítja össze. Ebből látható, hogy a különböző útvonalon termelő törzsek termelési rátája akár több nagyságrenddel is különbözhet egymástól. A különböző fotoszintézissel termelő mikroorganizmusok produktivitása messze elmarad a fermentáló mikroorganizmusokétól (Levin, 2004).

A hidrogéntermelés másik jellemzője a **hozam**, amely azt fejezi ki, hogy egységnyi mennyiségű szubsztrátból mennyi hidrogén keletkezett. Ha ecetsav a végtermék, akkor 1 mol glükózból elméletileg 4 mol H₂ nyerhető:



Jelenleg a gyakorlatban ez az érték 0,37 és 3,3 mol között mozog (Mertens, 2004).

2.2 Tüzelőanyag-cellák

A hidrogénenergia rendszer kulcsa az üzemanyag gazdaságos felhasználása belsőégésű motorokban, hagyományos turbinákban vagy tüzelőanyag-cellákban (Padro, 1999). A tüzelőanyag-cellában a hidrogénben tárolt kémiai energia közvetlenül alakul át elektromos árammá, így magasabb hatásfokú a turbina-generátor rendszernél, ahol a kémiai energia termikus és kinetikus energián keresztül alakul árammá. Ezen kívül a tüzelőanyag-cellák megbízhatóak, rugalmasak és méretük miatt a legkönnyebben kapcsolhatók a hidrogéntermeléshez, ezért a jövőben valószínűleg a hidrogén tüzelőanyag-cellákban való felhasználása terjed el (Boetius, 2006).

Az első tudós, aki elektrolízissel vizet hasított hidrogénre és oxigénre Sir William Grove volt 1839-ben. Ő azt is bebizonyította, hogy az elektrolízist megfordítva a két gáz tüzelőanyag-cellákban elektrokémiaiilag egyesíthető, vizet és áramot nyerve. A tüzelőanyag-cellák elterjedése azonban csak az 1960-as években kezdődött.

A tüzelőanyag-cellák redox rendszerek. 5 típusuk üzemeltethető hidrogénnel, amelyek a felhasznált elektrolit és/vagy a munkahőmérséklet alapján csoportosíthatók:

Alacsony hőmérsékletű tüzelőanyag-cellák:

- alkáli (AFC) és
- membrán (PEMFC).

Magas hőmérsékletű tüzelőanyag-cellák:

- foszforsavas (PAFC),
- olvadt karbonát (MCFC) és
- oxidkerámia (SOFC) tüzelőanyag-cellák.

Az első működő tüzelőanyag-cella az AFC volt. Ebben a két elektrolit közötti pórusos mátrixot valamilyen bázis, általában kálium-hidroxid tölti ki. Az anódon a hidrogén oxidálódik, miközben víz és elektronok keletkeznek:

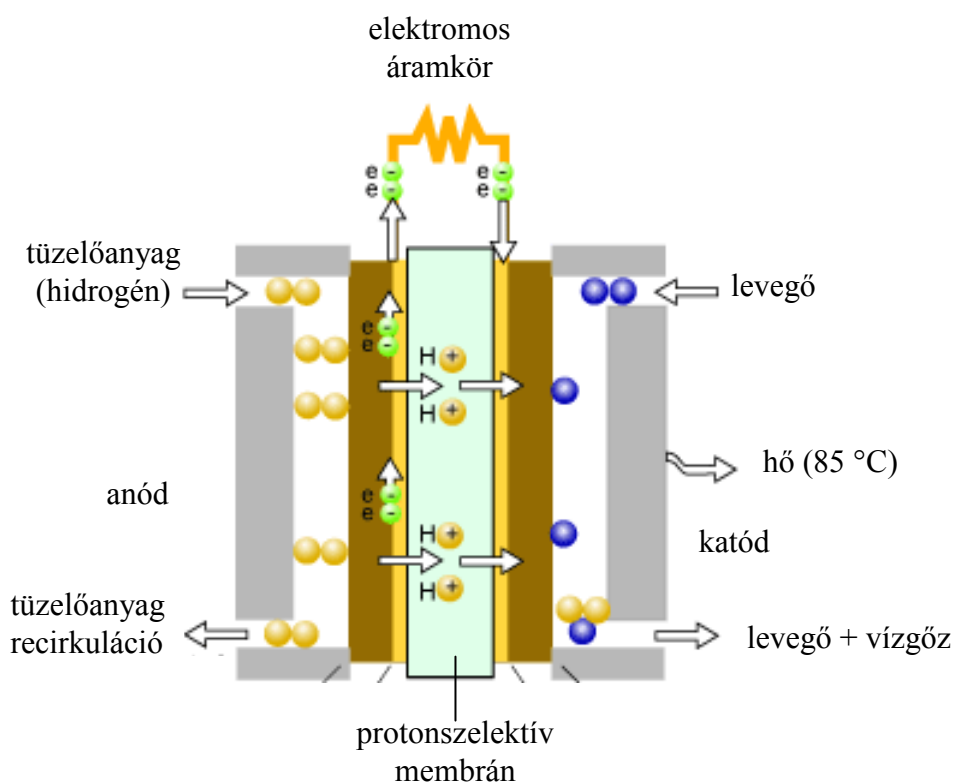


Az elektronok külső áramkörön haladnak, majd a katódhoz érve redukálják az oxigént:



Az AFC hatásfoka nagyon jó, 60-70% közötti, gyártása viszonylag olcsó. Üzemeltetése ellenben drága, mivel nagy tisztaságú gázokat igényel. A CO₂ a kálium-hidroxiddal kálium-karbonátot képez, ami a gázdiffúziós elektródákat rövid idő alatt eltömíti.

A legnagyobb érdeklődésre a PEMFC tart számot, ami a legalkalmasabbnak tűnik gépjárművek meghajtására. Ennek fejlesztésében a Ballard cég jár az élen. A PEMFC cella elektrolitja ionáteresztő polimer membrán. A membrán anyaga Nafion, vagy újabban polibenzimidazol (PBI) a magasabb üzemi hőmérséklet – és ezáltal nagyobb hatásfok – elérése végett. Az elektród szénpapír, a katalizátor fekete platina. A cellát két grafit tartólemez határolja, ami levezeti a keletkező áramot, a folyamat során fejlődött hőt a hűtőkamrához tereli, barázdáin keresztül pedig a gázokat adagolják. A platina katalizátoron a hidrogénmolekulák felbomlanak, a protonok átdiffundálnak a membránon, és egyesülnek a levegő oxigénjével és az elektronokkal, amelyek egy külső körön mozogva elektromos áramot hoznak létre (2-8. ábra). A PEMFC kevésbé érzékeny a szennyeződésekre, elsősorban a CO katalizátorméregre, a platinakatalizátor miatt azonban magas az előállítási költsége.



2-8. ábra. Tüzelőanyag-cella polimer membránnal (PEM Fuel Cells, 2008)

A kereskedelmileg legelterjedtebb tüzelőanyag-cella típus a PAFC, amely üzemel földgázzal és propánnal, de biogázzal, anaerob gázzal és hidrogénnel is működik. A cella elektrolitja szilícium-karbid gél felületére kondenzált tiszta foszforsav, és mivel a CO₂ nem, a CO pedig csak kis mértékben reagál savakkal, ezért nem okoz problémát e gázok jelenléte. Az üzemhőmérséklet 170-200 °C, a keletkező hőt is hasznosítani lehet, ezért különösen alkalmas

a PAFC erőművek számára. Az ONSI cég 1992 óta gyárt ilyen tüzelőanyag-cellákat, amelyek 78% hidrogéntartalmú gázzal üzemelnek.

Az MCFC és a SOFC 650 °C feletti hőmérsékleten üzemel, ezért egyik típus sem igényel drága nemesfém-katalizátorokat, és a hulladékhőjük turbina meghajtására hasznosítható erő-hő kapcsolásos blokkerőművekben. Az MCFC elektrolitja magas hőmérsékleten olvadt alkálisokarbonátok (Li_2CO_3 , K_2CO_3), az SOFC elektrolitja pedig ittriummal stabilizált cirkon-oxid. Mivel az MCFC esetén elektron helyett CO_2^{3-} , SOFC esetén pedig O^{2-} a mobil ion, ezért egyik tüzelőanyag-cella sem igényel nagy tisztaságú hidrogént (Boetius, 2006).

Az egyes típusok jellemzőit a 2-2. táblázat foglalja össze.

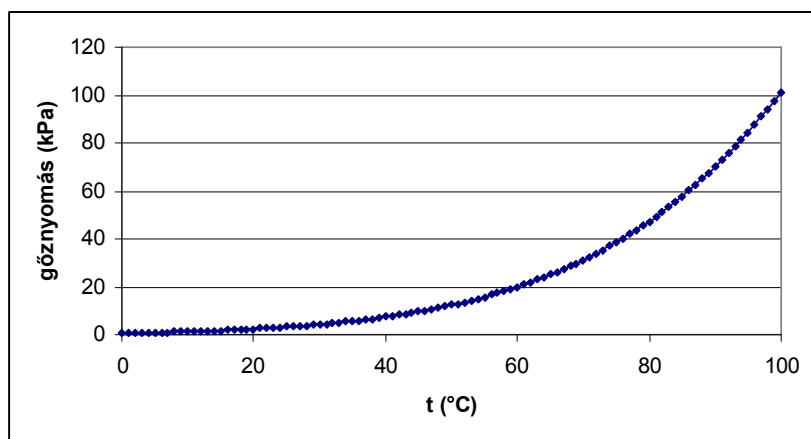
2-2. táblázat. Az egyes tüzelőanyag-cella típusok összehasonlítása (<http://www.crest.org>;
<http://en.wikipedia.org>)

Típus	Elektrolit	Teljesítmény	Hatásfok	Üzemi hőmérséklet	Tiszta H_2 -t igényel
AFC	Folyékony lúg	10-100 kW	45-60%	50-200 °C	Igen
PEMFC	Polimer membrán	100W-500kW	35-55%	50-100 °C	Igen
PAFC	Olvadt H_3PO_4	<10 MW	40-50%	150-200 °C	Nem
MCFC	Olvadt karbonát	100 MW	50-60%	600-800 °C	Nem
SOFC	O^{2-} -vezető kerámia-oxid	<100MW	50-65%	500-1000 °C	Nem

A tüzelőanyag-cella blokkok teljesítménye típustól és mérettől függően 100 W és 100 MW között változik, és ettől függ az üzemanyagigényük. A tüzelőanyag-cellák H_2 igényének meghatározása azért fontos, mert a gyakorlatban ehhez kell igazítani a fermentorok térfogatát. Egy átlagos, nem árammal fűtött kanadai családi ház villamosenergia-igényét egy 2,5 kW teljesítményű tüzelőanyag-cella képes kielégíteni, figyelembe véve az áramigény ingadozását is. Egy ilyen tüzelőanyag-cella körülbelül 60 mol ($1,5 \text{ Nm}^3$) hidrogént fogyaszt óránként (Levin, 2004).

2.3 Membránszeparáció

A fermentorban keletkezett gázok folyamatos vagy szakaszos eltávolítására van szükség ahhoz, hogy a termékgátlást, ezáltal a hidrogéntermelés hozamának csökkenését elkerüljük. E mellett a gázelegyet hidrogénre nézve dúsítani kell a gazdaságos tárolás illetve felhasználás érdekében. Ha a tároláshoz az egész gázelegyet komprimálnánk, akkor sok energiát fektetnénk be feleslegesen, ugyanígy az alacsony hidrogéntartalmú gázelegy rossz hatásfokkal használható fel a tüzelőanyag-cellákban. A biohidrogén termelés körülményeitől, a szubsztráttól és a metabolizmus útvonalától függően a bioreaktor gázterében a hidrogén mellett CO_2 , CH_4 és H_2S is képződhet, valamint az anaerob környezetet biztosító gáz – általában nitrogén vagy argon – van jelen. Ezen kívül – a hőmérséklettől erősen függő mennyiségben – mindig található vízgőz is a gázelegyen (2-9. ábra).



2-9. ábra. A vízgőz egyensúlyi nyomásának hőmérsékletfüggése

Az említett gázok szeparálására több, részleteiben ismert ipari elválasztási művelet is rendelkezésre áll. Ezek közé tartozik a szén-dioxid abszorpciója kálium-karbonát (BenfieldTM eljárás) vagy monoetanol-amin oldatban (Amine Guard-FSTM eljárás), illetve az összes komponens elválasztását lehetővé tevő kriogén-, adszorpciós- (nyomásváltásos (PSA) és hőfokváltásos (TSA) adszorpció) és membrán-eljárások (Dortmundt, 2003).

A felsorolt eljárások mindegyikének vannak előnyei és hátrányai is, de a membrános eljárások mind elterjedtebbek az iparban is, a gázszeperáció területén (Dortmundt, 2003). Ennek az az oka, hogy jobb tulajdonságú membránanyagok kifejlesztésével javul az elválasztás hatásfoka és növekszik a gázok fluxusa, ami a membrános műveletek szűk keresztmetszetei. Ezzel párhuzamosan előtérbe kerülnek alkalmazásának előnyei (Bélafiné, 2002; Pandey, 2001):

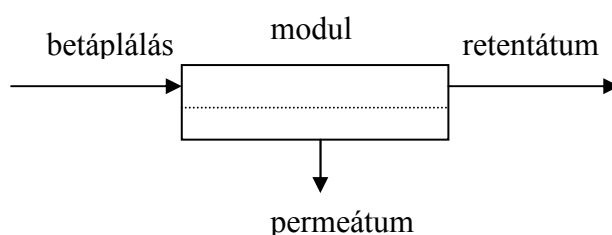
- az elválasztás folyamatossá tehető;
- energiaigénye általában kicsi mivel nincs fázisváltás (ez különösen fontos szempont, mivel a hidrogént energiahordozóként hasznosítjuk);
- könnyen kombinálható más műveletekkel (csatolható bioreaktorhoz is);
- enyhe körülmények szükségesek;
- nem termel hulladékot, így nincs szükség használt oldószer és adszorbens utókezelésre – tehát környezetbarát;
- működtetése könnyű és megbízható, mivel nincs mozgó alkatrész;
- automatizálható.

2.3.1 A membránszeparáció jellemzői

A membrán definícióját a következőképpen lehet megadni:

A membrán – permszelektív gát két fázis között.

A membrános eljárások alapelve az, hogy a szeparálni kívánt és betáplálásra kerülő áramot két részre osztja: egy retentátum (vagy maradék) és egy permeátum áramra. A művelet célterméke lehet mind a maradék, mind a permeátum (2-10. ábra).



2-10. ábra. A membránszeparációs műveletek alapelve

A hajtóerő a két fázis között lehet nyomás-, koncentráció- vagy elektromos potenciálkülönbség. A nyomáskülönbség a hajtóerő a fordított ozmózisnál (RO), ultraszűrésnél (UF), mikroszűrésnél (MF), gászeparációnál és pervaporációnál. A koncentrációkülönbség a dialízisnél és extrakciónál, az elektromos potenciálkülönbség az elektrodialízisnél a hajtóerő (Koros, 1996).

Az adott membrán teljesítménye vagy hatékonysága két paraméter segítségével határozható meg: a szelektivitással illetve áteresztőképességgel. Ez utóbbit fluxusnak vagy permeációs sebességnek is nevezik, definíciója szerint pedig az a térfogat, amelyet a membrán egységnyi felülete egységnyi idő alatt átereszt. A fluxus használatos mértékegységei: $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ vagy $\text{dm}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Gázok és gőzök transzportjánál a fluxus erősen függ a nyomástól és a hőmérséklettől, ezért ilyen esetekben standard körülmények (angol rövidítés: STP) között kell megadni az értékeket, ezek pedig 0 °C és 1,00 bar. Ebben az esetben 1 mól ideális gáz térfogata 22,4 liter.

A szelektivitást legtöbbször a szeparációs (vagy szelektivitási) faktorról adjuk meg. Egy A és B komponensből álló keverék esetén a szelektivitási tényező $\alpha_{A/B}$ a (2-16) egyenlet segítségével számítható, ahol y_A és y_B a két komponens koncentrációja a permeátumban, míg x_A és x_B a betáplálásnál.

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (2-16)$$

2.3.2 A membránok szerkezete és a membránmodulok

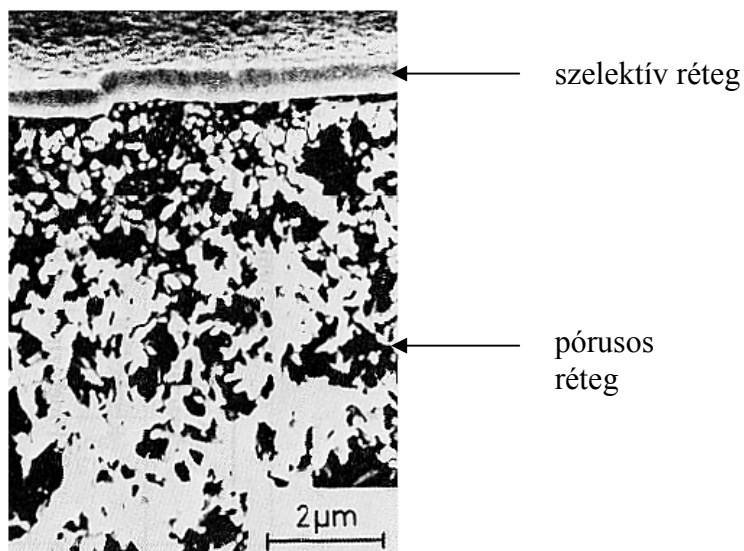
A szintetikus membránokat két nagyobb csoportra lehet osztani: szervetlen és szerves membránokra. A szerves membránok polimerekből készülnek, a szervetleneknek négy csoportját különböztetjük meg:

- Kerámiamembránok
- Fémmembránok
- Üvegmembránok
- Zeolitmembránok

A polimer membránokkal nagy felület/térfogat arány érhető el, mivel kapilláris cső konfigurációban gyárthatók (a szervetlenek nem), valamint előállítási költségük jóval alacsonyabb. Ez utóbbi miatt a nagyméretű ipari műveleteknél ezeket alkalmazzák, ahol egy modul több ezer csövet tartalmaz (Chemical&Engineering News, 2005). A szervetlenek előnye a nagy kémiai- és hőstabilitásuk, jó szelektivitásuk valamint fluxusuk.

A membránokat morfológiai felépítésük szerint is csoportosítani lehet, létezik szimmetrikus illetve aszimmetrikus membrán. Előbbi vastagsága 10 és 200 μm között változik, és az anyagátadási ellenállást a teljes membrán-vastagság adja. Az aszimmetrikus

membránokat azért fejlesztették ki, hogy megnöveljék a fluxust. Közülük a legegyszerűbb az a szerkezet, amelyikben a pórusokat úgy alakították ki, hogy azok mérete felülről lefelé növekedjen. A bőrtípusú vagy fedőréteggel rendelkező aszimmetrikus membránok kifejlesztése forradalmasította a membrántechnológiát. E membránok szelektivitását egy rendkívül vékony fedőréteg biztosítja, ami kb. 0,1-0,5 μm vastagságú. Ezt a réteget nagypórusú támasztórétegre viszik fel (50-150 μm vastag). Mivel a fedőréteg és a támasztóréteg anyaga azonos, ezért előállításuk drága, és csak kis mennyiségben lehetséges. A megoldást a kompozit membránok kifejlesztése jelentette, ahol a szelektív fedőréteg és a támasztóréteg anyagát más és más polimer adja (2-11. ábra). Így olcsó pórusos támasztóréteg és speciálisan fejlesztett és optimalizált fedőréteg készíthető.



2-11. ábra. Kompozit membrán szerkezete (Dortmundt, 2003).

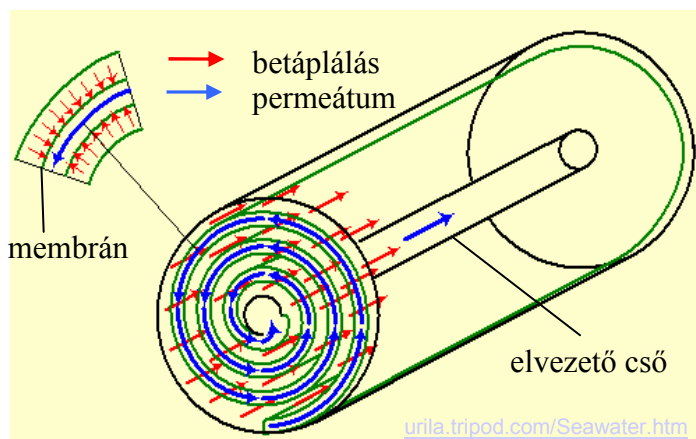
A modul a legkisebb működőképes gyakorlati egység, ami a membránon kívül a hordozó szerkezetét is tartalmazza. A modulba a membrán több konfiguráció, térbeli elrendezés szerint építhető be. Ez alapján beszélhetünk:

- lap
- spiráltekercs
- cső
- üreges szál, vagy kapilláris típusú modulokról.

A különböző membránkonfigurációk kifejlesztésénél a cél mindig a térfogatra vonatkozó maximális effektív membránfelület (m^2/m^3) elérése.

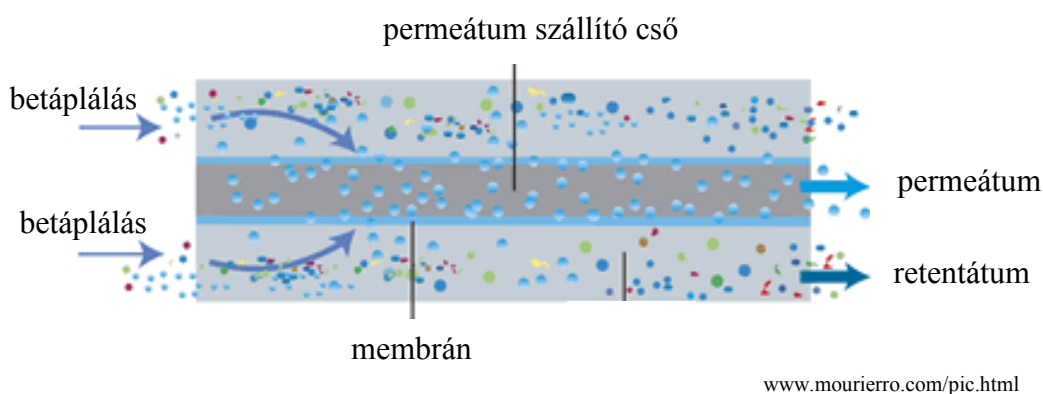
A lapmodul volt az első iparilag alkalmazott típus. A membránlapokból és tartóelemekből felépülő modul előnye az egyszerű felépítés, szerelhetőség, komoly hátránya viszont a nagy helyigény. A modul térfogatára vonatkoztatott membránfelület $100-400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ közé esik.

A spiráltekercs modulban több síklap formájú membránt tekercselnek fel spirál alakban egy perforált csőre, majd az egészet egy nyomócső burkolattal látják el (2-12. ábra). Tengelyirányú áramlásnál a retentátum az elválasztó felület mentén, a permeátum a csövön távozik. A térfogategységre eső membránfelület itt $300-1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ közötti.



2-12. ábra. Spiráltekercs modul

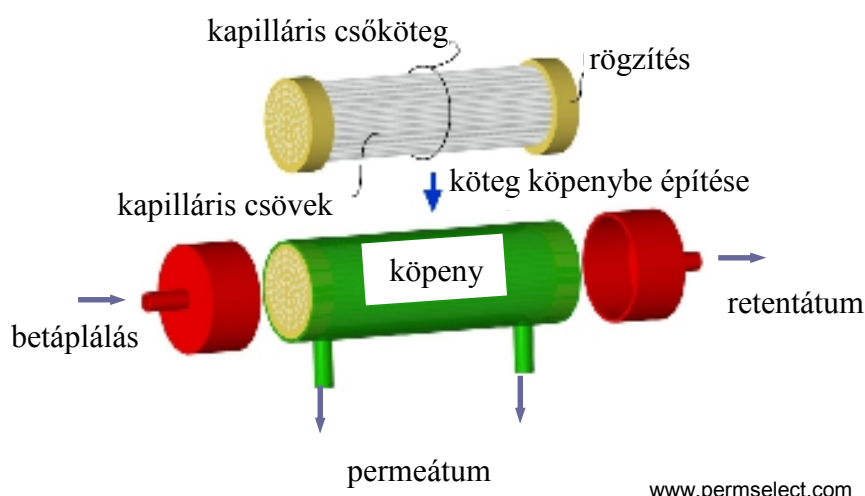
A csőmembrán néha egy, de általában 4-18 membráncsövet tartalmazó modulból áll (2-13. ábra). Kerámia membránok esetén elterjedt konfiguráció. A térfogategységre eső felület általában kisebb, mint $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$.



2-13. ábra. Csőmembrán modul

A kapillárismembrán modult nagyszámú kapillárisból (üreges rostból) összefogott membránkötég alkotja (2-14. ábra). A kapillárisok átmérője leggyakrabban $0,5-1,5 \text{ mm}$. A

kapillárisköteg mindkét végét műgyantába való beöntéssel rögzítik. A modulban elhelyezett kapillárisok hossza és száma változó, ezzel a modulok teljesítménye változtatható. A modult többnyire külső köpennyel látják el, de köpeny nélküli modulok is előfordulhatnak; ez utóbbiakat bemelegítéses moduloknak hívják. A modulok működtetésénél a betáplálási áramot mind a csövecskék belsejébe, mind a köpenytérbe vezethetik, a membrán aktív felületének kiképzésétől függően, s így a permeátum vagy a köpenytérből, vagy a kapillárisok belsejéből gyűjthető. Az effektív membránfelület ennél a modultípusnál a legnagyobb, 600-1200 m²/m³, hátránya viszont, hogy egyetlen kapilláris meghibásodása esetén az egész modul javításra szorul (Bélafiné, 2002).



2-14. ábra. Kapillárismembrán modul

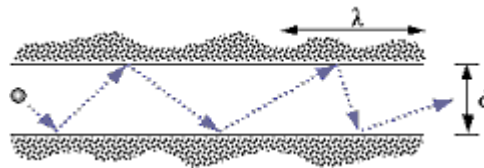
Gázszeperációnál legelterjedtebben a kapilláris és a spiráltekercs modulokat alkalmazzák. A kapilláris modulok olcsóbbak, a spiráltekercs modulok viszont megbízhatóbban működtethetők, főleg ha szilárd szemcsék vagy kondenzálódó gőzök is vannak a gázáramban (Baker, 2002).

2.3.3 Membrános gázszeperáció

A gázszeperáció hajtóereje alapvetően a koncentrációgradiens, de a nyomáskülönbségnek is fontos szerepe van a művelet kivitelezésénél. A gázszeperáció pórusmentes és pórusos membránokon egyaránt elképzelhető, a mechanizmus azonban igen eltérő.

Gázseparáció pórusos membránokon keresztül

Gáznemű anyagok elválasztása céljából történő membrános művelet során, ha a gázok transzportja viszkózus áramlásként írható le, nem játszódik le szeparáció, mivel a gázmolekulák szabad úthossza igen rövid a membrán pórusátmérőjéhez képest. A pórus méretét csökkentve (50 nm alatt) elérhetjük, hogy a gázmolekulák szabad úthossza nagyobbá váljon, mint a pórusátmérő (2-15. ábra) (Baker, 1995).



2-15. ábra. A Knudsen-áramlás elve

Ezt a fajta gázáramlást Knudsen-áramlásnak nevezzük, és a póruson keresztüli áramot a következő egyenlettel írhatjuk le:

$$J = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot D_k \cdot \Delta p}{R \cdot T \cdot \tau \cdot l} \quad (2-17)$$

ahol J a fluxus [mol/s]

$\pi = 3,14$

r a pórus sugara [m]

l a membrán vastagsága [m]

Δp a nyomáskülönbség [Pa]

R a gázállandó (8,314 J/mol·K)

T a hőmérséklet [K]

τ a tortuozitás (pórus görbültsége) [m/m], ami a pórus hosszának és a membrán vastagságának az arányát adja meg és

D_k a Knudsen diffúziós együttható [m²/s], amelynek értékét – szabályos henger alakú pórust feltételezve – a következőképpen szokták meghatározni:

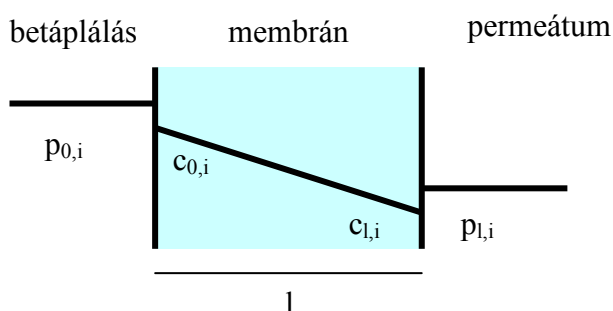
$$D_k = 0,66r \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M_w}} \quad (2-18)$$

ahol M_w a moláris tömeg [g/mol] (Knudsen, 1908).

A két egyenletből jól látszik, hogy az áramlás fordítottan arányos a molekulatömeg négyzetgyökével, és ez az egyetlen paraméter, amely meghatározza az áramlást egy adott membrán és nyomáskülönbség esetén. Így két gáz szeparációját a Knudsen-áramlás mechanizmusa szerint a két molekulatömeg négyzetgyökének aránya határozza meg. Ez azt jelenti, hogy a CO_2 és a H_2 , valamint a N_2 és a H_2 esetében az elméleti szeparációs faktor $44^{0,5}/2^{0,5} = 4,7$; illetve $28^{0,5}/2^{0,5} = 3,7$. Gázpárok szeparációs faktora a valóságban ennél mindig kisebb a visszafelé irányuló diffúzió, a betáplálás oldali koncentrációpolarizáció és a viszkózus áram előfordulása miatt a nagyobb pórusokban (Pandey, 2001). Mindenesetre az várható, hogy az alkalmasan megválasztott, ultraszűrő tartományba tartozó pórusos membrán segítségével hidrogénben dúsabb és szén-dioxidban szegényebb gázelegy nyerhető ki.

Gázszeperáció nem-pórusos membránon keresztül

A nem-pórusos membránnal történő gázszeperáció a különböző gázoknak az adott membránon keresztül mérhető permeabilitásától függ. A 2-16. ábra vázolja fel az esetet.



2-16. ábra. Két gáz elválasztása nem-pórusos membránon keresztül

A nem-pórusos szerkezeten keresztüli gázdifúzió legegyszerűbb leírását a Fick-törvény adja:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2-19)$$

ahol D a diffúziós koefficiens és dc/dx a hajtóerő: a koncentrációgradiens a membrán keresztmetszetén. Állandósult körülmények között ez az egyenlet integrálható:

$$J_i = \frac{D_i(c_{0,i} - c_{l,i})}{l} \quad (2-20)$$

ahol $c_{0,i}$ és $c_{l,i}$ a két oldalon mérhető koncentráció, míg l a membrán vastagsága. A koncentrációkat a Henry-törvényben szereplő parciális nyomások határozzák meg:

$$c_i = S_i p_i \quad (2-21)$$

ahol S_i az i . komponens oldhatósági koefficiense a membránban. A Henry-törvény főként az amorf, elasztomer polimerek esetén alkalmazható, mivel az oldhatóság gyakran sokkal komplexebb az üvegesedési hőmérséklet alatt. A (2-20) egyenletet a (2-21) egyenlettel kombinálva kapjuk meg a gázszeparáció leírására általában használt képletet:

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{0,i} - p_{l,i})}{l} \quad (2-22)$$

A D diffúziós koefficiens és az S oldhatósági koefficiens szorzataként kapjuk meg az úgynevezett permeabilitási koefficiens (k):

$$k = D \cdot S \quad (2-23)$$

Így a (2-20) egyenlet egyszerűsíthető:

$$J_i = \frac{k_i (p_{0,i} - p_{l,i})}{l} = \frac{k_i}{l} \Delta p_i \quad (2-24)$$

Ebből a képletből világosan kitűnik, hogy a membránon keresztüli áramlás (fluxus) egyenesen arányos a (parciális) nyomáskülönbséggel és fordítottn arányos a membrán vastagságával. A szelektivitás ideális esetben megadható a permeabilitási koefficiensek hányadosával:

$$\alpha_{i/j} = \frac{k_i}{k_j} \quad (2-25)$$

Számos gázelegy esetén a valódi szeparációs faktor 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. Emiatt általában a permeabilitás nő, a szelektivitás viszont csökkenni szokott.

A permeabilitási koefficiens (k) igen jellemző paraméter a gázszeparációnál, amelyet a membránfelület egységére, időegységre és hajtóerő-egységre vonatkoztatva szoktak megadni, így mértékegysége:

$$\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Hgcm}}$$

Ehelyett gyakran az úgynevezett Barrer egységet használják, amely:

$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Hgcm}}$$

Ha nem vesszük figyelembe a membrán vastagságát, akkor a GPU (*gas permeation unit*, gázpermeációs egység) a használatos mértékegység:

$$1 \text{ GPU} = \frac{10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Hgcm}}$$

Egy adott gáz permeabilitása 6 nagyságrenden belül változhat az alkalmazott polimer membrántípusától függően. Ugyanakkor a különféle gázok és gőzök permeabilitása hasonlóan tág határok között mozoghat egy ugyanazon membrán esetén. A gázszeparációs műveletekhez tehát nagyon sokféle polimer anyag felhasználható a szeparációs céltól függően (Bélafiné, 2002).

2.3.4 Membránok fejlesztése, ipari alkalmazások

A polimer membránokkal való gázszeparáció koncepciója már több, mint 100 éves, de csak 30 éve jelent meg nagyipari eljárásként a Permea cég hidrogénelválasztó Prism membránjával. Azóta évi 150 millió dolláros üzletté nőtt, amelynek 90%-át a nem kondenzálódó gázok szeparációja teszi ki: levegőből nitrogén, földgázból szén-dioxid, valamint a hidrogén nitrogéntől, argontól és metántól való elválasztása (Ho, 1992; Baker, 2002; MacLean, 1986; Henis, 1994). A hidrogén nitrogéntől való elválasztása a jelen dolgozat szempontjából kiemelt jelentőségű, így a 2-3. táblázatban összefoglalva megtalálhatók a mások által vizsgált membránok jellemzői.

2-3. táblázat. Hidrogén/nitrogén elválasztó polimer membránok permeabilitási és szelektivitási értékei

membrán	hőfok (°C)	k _{H2} (Barrer)	k _{N2} (Barrer)	szelektivitás	hivatkozás
természetes gumi	25	90,8	6,1	14,9	Mulder, 1996
poli(vinil-klorid)	25	14,0	0,2	71	Toshima, 1992
polietilén	25	1,14	0,14	8,1	Toshima, 1992
polietilén-tereftalát	25	1,3	-	-	Hartel, 1996
poliamid	35	0,56	-	-	Hartel, 1999
poli(éter keton)ok	22,5	11,6-36,1	0,16-0,64	50-78	Maier, 1998
poliimidek	22,5	8,3-23,1	0,08-0,33	42-165	Maier, 1998
PES/PI	25	1,74	0,067	26,0	Saját adat

Jelenleg mindössze nyolc-kilenc polimer anyagot használnak az ipari gázszeparációk több mint 90%-nál. Habár több száz új anyagot fedeztek fel az elmúlt években, amelyek közül néhánynak jobb a szelektivitási vagy permeabilitási mutatói a jelenleg használt

polimereknél, de más kritériumokat is figyelembe kell venni, amikor az alkalmazhatóságukról döntünk: legyen stabil, vékony, olcsó membrán, amely nagy felületű modullá építhető (Pinnau, 1999).

A gázszeparáció első nagyméretű ipari alkalmazása a hidrogén elválasztása volt metántól, nitrogéntől és argontól ammóniaüzem gáztisztító áramában. Ez a módszer ideális alkalmazása a membránoknak, mert:

- a hidrogén más gázokhoz viszonyítva permeábilis, így nagy szelektivitás és fluxus érhető el;
- a gázelegy nagy nyomáson érkezik, a hidrogénben gazdag permeátum pedig recirkuláltatható az ammóniaszintézisbe;
- a gázelegyben nincsenek kondenzálódó szénhidrogén gőzök, amelyek eltömítik és rideggé teszik a membránt.

Hasonló alkalmazása a membránoknak a hidrogén/szén-dioxid arány beállítása szintézisgáz üzemekben. Sok száz hidrogén elválasztó üzem épült ezeknek a gázáramoknak a kezelésére.

A kőolaj finomítókban a hidrogén kinyerése membránokkal egy még nagyobb alkalmazási terület. A hidrogénigény egyre nő a finomítókban a szigorodó környezeti előírások és a nehezebb frakciók feldolgozásával (Baker, 2002).

Az utóbbi időben fellendült a szervesetlen membránok fejlesztése is a hidrogénszeparációs műveleteknél. Az alkalmazott szervesetlen anyagok különbözőek; közös jellemzőjük, hogy kisebb méretű a kompakció és nem figyelhető meg duzzadás. Hidrogén-szelektivitásuk sok esetben kimagasló, így tiszta termék érhető el egy lépésben.

10 µm szelektív réteg vastagságú palládium és palládium-réz ötvözet membránokat fejlesztettek ki rozsdamentes acél támasztórétegen. A két fém hőtágulási koefficiense közel azonos (Ma, 2003). A szilícium-alumínium kompozit kerámia membránoknak nagyobb a fluxusuk és kisebb az áruk a palládium membránnál (Hacarlioglu, 2006). Zeolit membránok használhatók a reformálás során keletkező hidrogén kinyeréséhez (Nenoff, 2000). Hidrogén-nitrogén elválasztásra pedig a $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$ titánszilikátot fejlesztették ki (Sebastián, 2005).

2.3.5 Biohidrogén koncentrációja membránszeparációval

A biológiai hidrogéntermelés kutatása intenzíven folyik, de egyelőre csak laboratóriumi méretben. Ipari alkalmazásra még nincs példa. Ennek megfelelően a termelt kis mennyiségű gázok elválasztására alkalmas laboratóriumi méretű berendezéseket fejlesztik. Szakirodalmi kutatásom alapján csak két olyan csoport van, amelyik membránszeparációs berendezést csatolt fermentorhoz. Egyik csoport sem gázszerparációval kísérletezett, hanem membrán kontaktorokkal (Teplyakov, 2002) illetve folyadék-gáz membránszeparációval (Liang, 2002).

Teplyakov és munkatársai kétmodulos rendszert alkalmaztak, mindkét modulban aszimmetrikus, pórusmentes polivinil-trimetil-szilán membránnal. A fermentorból származó gázokat a membrán abszorber modulra vezették. Itt a CO_2 a membránon átdiffundált és a K_2CO_3 oldatban oldódott. A hidrogén retentátumként távozott. A folyadékot felmelegítették a modul után, a hő hatására a CO_2 a deszorber modulon távozott az oldatból. A K_2CO_3 oldatot lehűtötték és recirkuláltatták az abszorpciós modulra.

Liang és munkatársai a szilikon gumi anyagú kapilláris membrán köpeny oldalán áramoltatták a fermentor tápoldatát, amelyből az oldott termék-gázok a csövecskék belsejébe diffundáltak a permeátum ágba helyezett vákuumszivattyú segítségével. A cél a hidrogéntermelési rátának és a hozamnak a növelése volt a termék-gátlás csökkentésével.

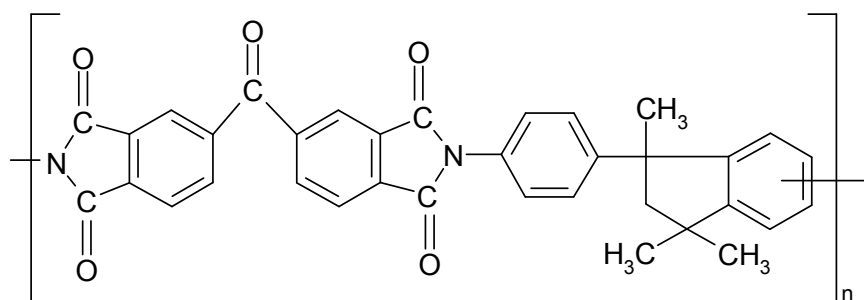
3. Kísérleti anyagok és módszerek

3.1 Anyagok

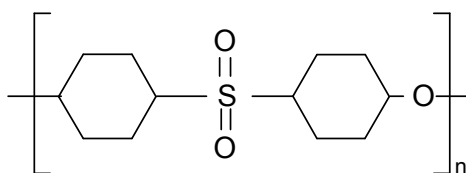
3.1.1 Pórusmentes membránmodul

A különböző membránmodul típusok közül gázszeparációs célokra elsősorban kapilláris (hollow fiber) fajtákat szoktak alkalmazni, így mi is ilyen felépítésű modult választottunk. Ezeket a membrán csövecskéket ún. szálhúzó technikával lehet elkészíteni a megfelelő polimerből, majd a kapillárisokat egy nyomásálló házba kell beépíteni.

A kapillárisok kereskedelmi forgalomban kapható Matrimid 5218 poliiimid (Ciba-Geigy) és Sumikaexcel poliéterszulfon (Sumitomo) keverékéből készültek. A poliiimid (PI) 3,3',4,4'-benzofenon tetrakarboxil dianhidridből és diamino-fenilidénből áll, szerkezete a következő:

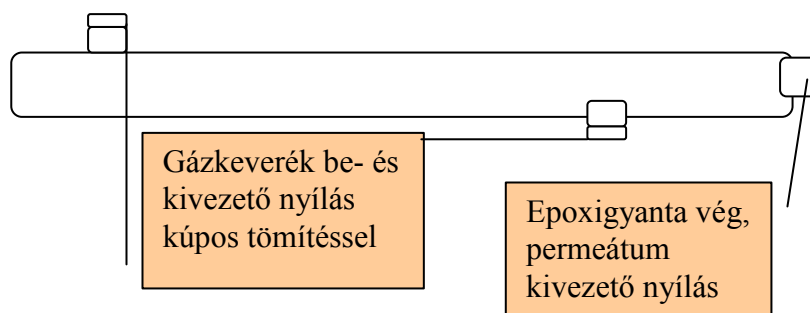


A poliéterszulfon (PES) amorf, hőre lágyuló polimer, a következő ismétlődő kémiai szerkezettel:

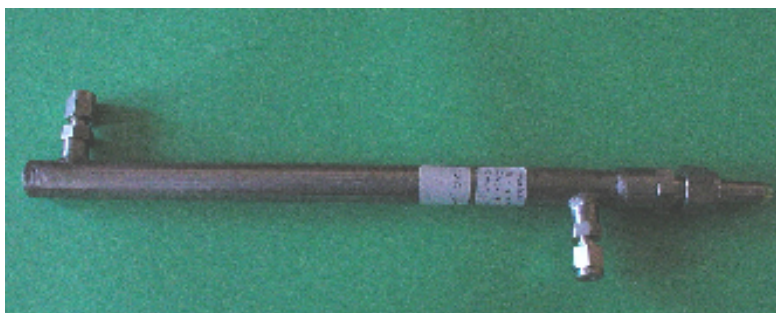


A membránmodul az alábbiak szerint készül: a szálhúzás során az oldószer N-metil-2-pirrolidon (NMP). A PES/PI keveréket 7 órás kevertetés és szűrés után 50 °C-ra termosztált, 200 µm belső átmérőjű szálhúzó fejen préselik keresztül. Furatképző folyadékként NMP és ionmentes vízkeveréket használnak. A szál rövid levegőn való tartózkodási (száradási) idő után koaguláló fürdőbe merül, ahol csapvíz alkalmazásával szilárdul meg a membrán. Végezetül az előállított üreges szál felületén kialakult hibák elfedésére poli-dimetil-sziloxán gumibevonatot (PDMS, Sylgard-184, Dow Corning Corp.) használnak, amelyhez az oldószer n-hexán. A membrán rozsdamentes acélmodulba lett beépítve (3-1. és 3-2. ábra). Az effektív

átadási felület 12 cm^2 , ez 8 szálon oszlik el, mindegyik 10-15 cm hosszú. A szálak egyik vége egy rozsdamentes acéltartóba van rögzítve, mialatt a másik vég normál epoxigyantával van lezárva. A gázkeveréket a köpenyoldalon kell bevezetni túlnyomás alkalmazásával, míg a permeátum oldalt atmoszférikus nyomáson kell tartani. A modul szerkezete a 3-1. ábrán, fényképe a 3-2. ábrán látható. A gázkeverék be- és kimenete kúpos tömítéssel van ellátva, az atmoszférikus nyomáson tartott kimenet az epoxigyantával rögzített és szigetelt vég.



3-1. ábra. A pórusmentes gázszeparációs modul sematikus rajza

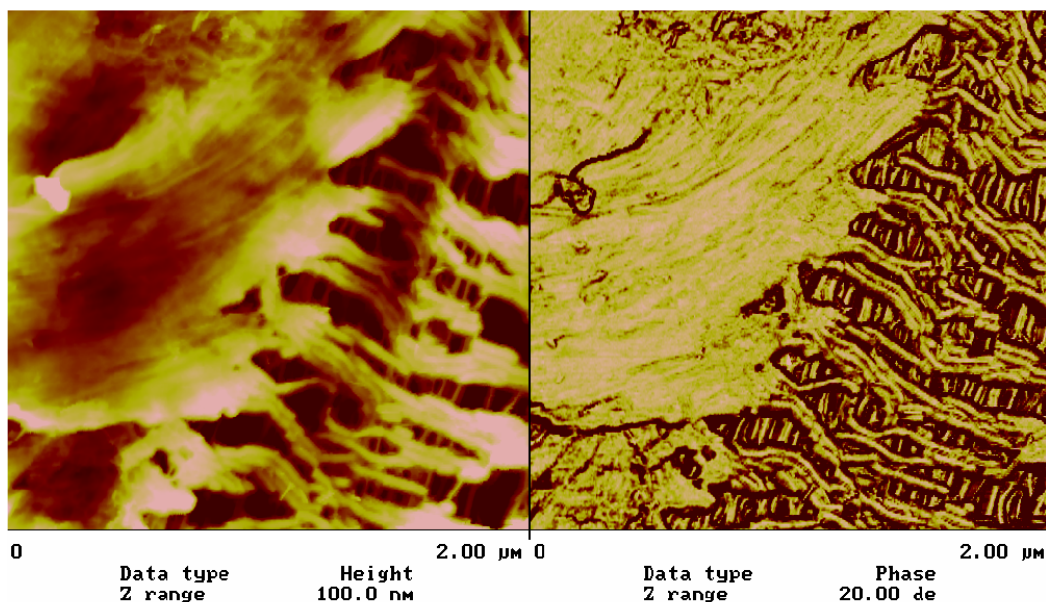


3-2. ábra. A kapilláris modul fényképe

3.1.2. Pórusos membránmodul

A szén-dioxid hidrogéntől való elválasztására három különböző ultraszűrő pórusos membránnal végeztünk méréseket. Ezek a kereskedelmi forgalomban kapható, MICRODYN gyártmányú polipropilén (PP1) membrán, valamint a Prágai Makromolekuláris Intézetből származó polipropilén (PP2) és nagy sűrűségű polietilén (HDPE) membrán. A nagy sűrűség az utóbbinál $0,94\text{ g/cm}^3$ feletti értéket jelent. Mindhárom membrán egyrétegű, és kapilláris konfigurációjú. Mivel pórusos membránon keresztüli gázszeparációnál a gáz nem a membrán anyagán diffundál át, hanem a pórusokon keresztül áramlik, ezért e membránok fő jellemzője

az átlagos pórusátmérő. Ez az érték a következő az egyes membránoknál: PP1: 100 nm, PP2: 3 nm, HDPE: 50 nm. Ezek az értékek csak átlagok, mert a pórusok nem egyformák, illetve nem szabályos kör alakú a nyílásuk, ahogy ez a 3-3. ábrán is látható. A membránok felülete egyenként: PP1: 3 cm², PP2: 4 cm², HDPE: 1,5 cm².



3-3. ábra. A HDPE membrán felszíne. AFM (atomic force microscope) felvétel

A membránok egyes jellemzőit a 3-1. táblázat foglalja össze.

3-1. táblázat. A pórusos membránok jellemzőinek összehasonlítása

Membrán	PP1	PP2	HDPE
Anyag	polipropilén		nagy sűrűségű polietilén
Származás	MICRODYN	Prágai Makromolekuláris Intézet	
Pórusátmérő (nm)	100	3	50
Felület (cm ²)	3	4	1,5

Az ultraszűrő kapilláris csövecskéket egy tesztberendezésbe építettük be. A tesztberendezést úgy terveztük meg, hogy később csatlakoztatható legyen a pórusmentes membránmodulhoz. A csövecskéket meghajlítva csupán egyik oldalukat kellett ragasztóval rögzíteni és szigetelni a modulban (3-4. ábra). A meghajlított kapillárisokat a gáztérbe helyeztük, s a csövecskék belsejét a csatlakozón keresztül perisztaltikus szivattyúhoz csatlakoztattuk. A szivattyú biztosította a gázelegy áramlását. A membrán minőségétől, méretétől, a gázelegy összetételétől és az áramoltatás sebességétől függően a szívó oldalon

0,02-0,9 bar közötti vákuum keletkezett, míg a membrán primer oldalán atmoszférikus maradt a nyomás.



3-4. ábra. A pórusos membránmodul felépítése a gázáramokkal

3.1.3 A hidrogéntermelés anyagai, eszközei és berendezései

Kísérleteinket a 2.1.2 fejezetben bemutatott *Thiocapsa roseopersicina*, *Thermococcus litoralis* és *Escherichia coli* törzsekkel végeztük. Mivel e törzsek közül egyedül az *Escherichia coli* nem igényel különleges tárolási és fermentációs feltételeket, ezért ennek a törzsnek a Szegedi Biológiai Központból származó x11-blue és MC4100 fajtájával a MÜKKI mikrobiológiai laboratóriumában végeztük a kísérleteket. A fermentort a membránszeparációs berendezésünkkel összekötő integrált kísérleteket fermentációs előkísérletek előzték meg, aminek célja a maximális termelési kapacitást biztosító optimális fermentációs körülmények megállapítása volt. Ennek során az *Escherichia coli* x11-blue-t és MC4100-at tároltuk, áttoltuk, két mérettartományban – lombik és fermentor – vizsgáltuk a gáztermelését. A *Thiocapsa roseopersicina* fermentációja speciális fotobioreaktorban zajlik, a *Thermococcus litoralis* 85 °C-os hőmérsékleten termel. Ezekkel a törzsekkel a hidrogéntermelési előkísérleteket a szegedi biológusok végezték, ahol adottak voltak a speciális igényeket kielégítő eszközök. Ezért részletesebben csak az *Escherichia coli*-val végzett saját kísérleteket írom le. A kísérletek során használt táptalajok, eszközök és berendezések a következők voltak.

Thiocapsa roseopersicina

Táptalaj: redukált kénvegyületek (szulfid, tioszulfát, elemi kén) és szerves elektronforrások (glükóz, acetát).

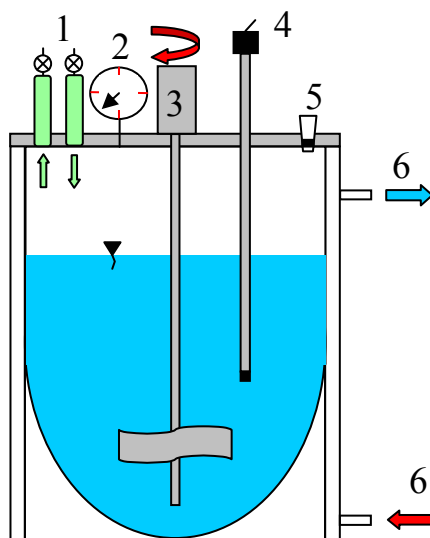
Reaktor: önsteriliző, 10 liter összterfogatú fotobioreaktor.

Escherichia coli

Táptalaj: LB táptalaj, ami 1 liter desztillált vízben feloldott 10 g triptont, 5 g élesztőkivonatot és 10 g NaCl-ot tartalmaz. Az átoltást szilárd táptalajon végeztük, erre a célra 15 g agart kell adni a folyékony LB-hez. Az agar 55 °C alatt vizes oldatban megszilárdul, és szilárd, kocsonyás közeget hoz létre.

Speciális lombik: az előkísérleteket először kisebb mérettartományban, speciális, anaerob mérésekhez alkalmas Erlenmeyer-lombikokban végeztük, amelyek névleges térfogata 250 ml, ösztérfogatuk 320 ml. Fürt csavaros kupakkal zárhatók, amelybe szeptum illeszthető. A szeptum kiválasztásánál fontos szempont volt, hogy segítségével a lombik légmentesen lezárható legyen, és az is maradjon a fecskendővel való gázmintavétel és a nitrogénnel való átmosás (3.2.1 fejezet) után is.

Reaktor: a laboratóriumi méretű fermentor – amelyben nagyobb méretben valósultak meg a fermentációs kísérletek – tulajdonképpen olyan bioreaktor, aminek a működési paraméterei (ellentétben a lombikkal) kiterjedten ellenőrizhetők illetve szabályozhatóak. A célunk a lombikban végzett kísérletek során megállapított optimális paraméterek figyelembevételével a gázkinyerési módszerek összehasonlítása, és a membránszeparációs kísérletek végrehajtásához elegendő mennyiségű gáz termelése volt.



3-5. ábra. A fermentor felépítésének vázlata. 1 – gázsűrők; 2 – nyomásmérő;
3 – keverőfej; 4 – pH-mérő elektróda; 5 – mintavevő; 6 – termosztálás

A komolyabb, nagyobb méretű fermentorok automatikus szabályozással, visszacsatolós módszerrel működnek. A mikrobiológiai laboratóriumunkban használt fermentor (3-5. ábra)

kézi szabályozású. Alsó része dupla falú, termosztálható, 3,5 liter össztérfogatú üvegedény. A fedőlapon lévő csatlakozók segítségével lehetőség van működési paramétereket ellenőrizni és szabályozni. Itt található a keverőfej, a pH-elektroda, a nyomásmérő és mintavevő szeptumok. A fedőlapon keresztül történik a fermentor gázterének nitrogénes atmoszája is. A zárt rendszer biztosítása érdekében a nem használt csatlakozókat rövidre zártuk.

A mérést megelőzően, az összeállított berendezést minden esetben tömítettség vizsgálatnak vetettük alá. Csak a tökéletesen záró rendszerben kapott eredményeket fogadtuk el. Az általunk használt berendezés sok csatlakozójának, műanyag vezetékének, a nagy felületű tömítéseknek köszönhetően különösen sérülékeny volt ebből a szempontból – figyelembe véve a mérések előtti sterilizációk extrém körülményeit is. A teszt során a fermentor terében a nyomást nitrogénpalackból 1,8 bar-ra állítottuk, és figyeltük a nyomásesést. A méréseket csak az után kezdtük meg, ha a berendezésben 10 óra alatt nem detektáltunk nyomásesést.

Thermococcus litoralis

Táptalaj: 1 literre: 24 g NaCl, 10,6 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 4 g Na_2SO_4 , 1,5 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,7 g KCl, 0,2 g $NaHCO_3$, 0,1 g KBr, 0,025 g $SrCl_2$, 0,03 g H_2BO_3 , 0,2 g resazurin, 1g élesztőkivonat, 5 g pepton. A pH-t 6,5-re állítottuk be, majd hősterilizáltuk a táptalajt. Ezt követően a hidrolizált, keratinban gazdag biohulladékot – szerves szubsztrátot – adagoltuk be.

A fehérjekomponensben gazdag szubsztrát hulladékból (lúdtoll) készül a következő módon: a dezintegrátorral összedarabolt, gyenge pufferben eloszlatott tollat hőkezelésnek vetik alá (140 °C, 30 perc, pH = 8), amely egyrészt biztosítja a sterilitást, másrészt a kénhidrátokat lazítja fel. Ezután a fermentort az aerob, mezofil *Bacillus licheniformis* törzsszel oltják be, amely képes a toll fehérjéinek lebontására. A folyamat nyomon követése a fermentálé felülúszója fehérjetartalmának (Lowry) meghatározásával történik. 43 °C-on, közel 90 óra alatt a toll szuszpenzióból aranysárga felülúszó képződik, és egy iszapszerű, jól ülepedő réteg marad vissza. Centrifugálással a sejteket eltávolítják, majd a penetráns szagú toll extraktum hidrolizátumot a további felhasználásig lefagyasztva, mélyhűtőben tárolják.

Reaktor: helyben sterilizálható, 7,5 liter össztérfogatú, keverővel ellátott fermentor, amelybe 5 liter táptalajt töltöttünk. A fermentor automatikus szabályozású, mind a pH, mind a hőmérséklet program szerint állítható be, illetve regisztrálható és szabályozható. A fedőlapon érzékeny nyomásmérő lett beszerelve a hidrogéntermelés okozta nyomásnövekedés pontos nyomon követésére.

3.2 Módszerek

3.2.1 Mikrobiológiai eljárások

Ebben a fejezetben a MÜKKI laboratóriumában, az általunk alkalmazott eljárásokat ismertetem, amelyet az *Escherichia coli* törzzsel végeztünk. A másik két törzs esetén ugyanezek az alkalmazott eljárások, eltérés csupán a lombikban és a fermentorban végzett fermentáció során beállított paraméterekben volt.

Sterilizálás: minden eljárást, amelyben élő tenyészet vesz részt, sterilizálás kell, hogy megelőzzön illetve kövessen. Ezzel óvjuk a tenyészetünket a fertőzésekkel szemben, illetve a használt tenyészetet is így semmisítjük meg környezetvédelmi és egészségügyi megfontolásokból. Autoklávban vagy kuktában 131 °C-on, 30 percig tart a táptalaj, Petri-csészék, lombikok, pipettavégek sterilizálása. Az átoltás során használt oltókacsot, oltótűt láng felett sterilizáljuk. Minden művelet steril fülkében zajlik. Munkavégzés előtt UV lámpával fertőtleníttük a fülkét, ami germicid hatású. A fülkébe csak biológiailag szűrt levegő áramlik, így a légkörben lévő spórák nem jutnak be.

Tárolás: 4 °C-on Petri-csészében a baktérium tenyészet pár hétig áll el a baktériumok pusztulása nélkül. A hosszútávú tároláshoz a tenyészetet -70 °C-ra kell lehűteni.

Átoltás: a tenyészetek a táptalajon egy idő után dehidratálódnak, ezért fenntartásukhoz átoltásra van szükség. Ennek a műveletnek a során egy tenyészetéről mikroorganizmusokat viszünk át friss, steril táptalajra. Az átvitel oltókaccsal vagy oltótűvel történik.

Inokulum: kémcsőben előzetesen felnevesztett mikroorganizmus starterkultúra, amivel a táptalajt oltják be. A pipettával kimért és kémcsőbe juttatott LB táptalajt sterilizálás után általában Petri-csészén lévő tenyszetéről oltókacs segítségével oltottuk be. A kémcsövet kupakkal légmentesen lezártuk, majd 37 °C-on inkubáltuk 24 órán keresztül. Az inkubálás aerob körülmények között zajlott, a tenyészet így is felnőtt, csak nem termelt hidrogént.

Lombikban végzett előkísérletek: a cél az x11-blue és MC4100 fajták összehasonlítása, az ideális táptalaj-gáz térfogatarány meghatározása és a gázképződés időbeli nyomon követése volt jól vizsgálható, gazdaságos mérettartományban.

A lombikot (3.1.3 fejezet) a belehelyezett LB táptalajjal sterilizáltuk, majd a steril fülkében beoltottuk 1% (V/V) inokulummal. Mivel az *Escherichia coli* hidrogenáz enzimje csak anaerob körülmények között aktív, ezért a lezárt lombik gázterét kb. 15 percig nitrogéngázzal mostuk steril, 5,3 cm² cellulóz-acetát fecskendőszűrőn keresztül. A lombikot

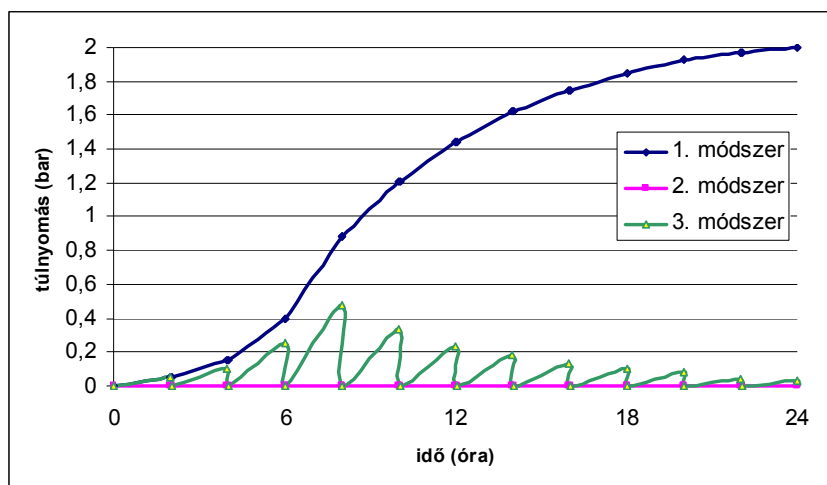
ezután temperálható rázó gépbe helyeztük. Az *Escherichia coli* ideális növekedési hőmérséklete 37 °C. A rázó gépet 150 rpm-re állítottuk, ez segítette a táptalajban az egyenletesebb szubsztráteloszlást. A lombik gázteréből meghatározott időközönként fecskendővel mintát vettünk, és gázkromatográffal minőségi és mennyiségi elemzést végeztünk.

Fermentorban végzett előkísérletek. A méréseket a következők szerint végeztük: a fermentorba (3.1.3 fejezet) beletöltöttük a kívánt mennyiségű LB táptalajt, majd ráhelyeztük a fedőlapját az összes csatlakozóval – a nyomásmérő kivételével. Az összeállított berendezést autoklávban sterilizáltuk, majd fülkében hagytuk lehűlni. Ezután az előzetesen kémcsőben felnövesztett baktériumot (inokulum) a fermentorba öntöttük. Az inokulum a reaktor folyadékterének 1 térfogatszázaléka. A nem sterilizálható manométert ezután csatlakoztattuk a fedőlaphoz, a keverőfejet pedig a tömszelencéhez. A steril fülkéből az üzemhelyre vittük a fermentort, ahol a termosztáló berendezéssel összekötöttük. A keringetett folyadék 38 °C-os desztillált víz volt. A légszűrőkön keresztül 1 órán át öblítettük a fermentor gázterét tiszta nitrogénnel. A keverőt 50 rpm-re állítottuk, és a mérés elkezdődött. A fermentáció során – ugyanúgy, mint a lombikban végzett kísérleteknél – a gáztérből meghatározott időközönként fecskendővel mintát vettünk, és gázkromatográffal minőségi és mennyiségi elemzést végeztünk.

A kétlépcsős membránszeparációs berendezésünk és a fermentor közé egy rugalmas falú puffertartályt építettünk, amiben a fermentorból származó gázokat atmoszférikus nyomáson lehetett tárolni a szeparáció kezdetéig. A tartály belső felülete alufólia borítású volt, amiből a gázok több órás tárolás során sem távoztak.

Három különböző módszert vizsgáltunk meg a fermentorban termelődött gáz által létrehozott túlnyomás leengedésére a gáztartályba (3-6. ábra). Az 1. módszer szerint a képződött gázokat csak a fermentáció végén, egy adagban vezettük el a gázszűrő feletti szelep nyitásával. Ebben az esetben keletkezett a legnagyobb túlnyomás. A 2. módszer során a termelődött gázt folyamatosan elvezettük, miközben a gáztérben állandóan atmoszférikus maradt a nyomás. A 3. módszer a szakaszos gázelvétel. A gázelvételt köthetjük időintervallumhoz (pl. 4 óránként), vagy határ-nyomásértékhez (pl. ha eléri a rendszer az 1,1 bar-t, akkor eresztjük le a túlnyomást). Ha időintervallumhoz kötött a gázelvétel, akkor a nyomásértékek különbözőek, hiszen időben változik a termelés intenzitása. Ugyanígy, ha nyomásértékhez kötött a gázelvétel, akkor az időintervallumok változnak. A gázminta-vétel az első két módszer esetén meghatározott időközönként, a harmadik esetben a gázelvétel előtt

történt. Mindhárom módszer esetén a fermentáció leállása után az atmoszférikus nyomású gáztérbe desztillált vizet szivattyúztunk. A fermentorban a vízszint emelkedése kiszorította a maradék gázt is, ami szintén a gáztartályba került, és nem ment veszendőbe. Ez a „maradék” gáz tette ki a termék-gázunk jelentős részét (1,5 liter táptalaj esetén 2 liter gáz), akár az összes keletkezett gáz 90%-át.



3-6. ábra. A három gázkinyerési módszer összehasonlítása

3.2.2 Analízis

A kísérletek során a szeparáció nyomon követését egyrészt gázkromatográfias módszerrel, másrészt ún. gázpipettával végeztük.

Gázkromatográfia

A kísérleti gázelegyek a mintavevő helyeken minden esetben szeptummal voltak elválasztva a környezettől. A gázkromatográfias mérések esetén speciális gáztömör fecskendővel (Hamilton, 1000 μm) vettünk mintákat, amely könnyen áthatolt a szeptumon. A fecskendő tűjének nem a végén, hanem az oldalán volt a nyílása a szeptum általi eltömődések elkerülése végett. A fecskendőbe gyűjtött gázelegy könnyen távozhat a tű nyílásán át, ezért ezt egy előre kivágott szeptumdarabbal zártuk el az elemző készülékbe történő injektálásig.

A gyűjtött mintákat Hewlett Packard 5890 Series II gázkromatográfval elemeztünk. A készülék fő egységei: Carbonplot kolonna, hővezetőképesség-mérő detektor, HP 3394 A

integrátor, nitrogénvivő- és referenciagáz. Hidrogén-nitrogén kétkomponensű elegy esetén a beállított paraméterek: oszlop hőmérséklete 50 °C, injektálási hőmérséklet 60 °C, detektor hőmérséklet 150 °C, split 60 kPa. Ha szén-dioxid is jelen volt a gázelegyben, akkor a beállított paraméterek az alábbiak szerint változtak: oszlop hőmérséklete 120 °C, injektálási hőmérséklet 75 °C, detektor hőmérséklet 250 °C, split 60 kPa. A minták hidrogén és szén-dioxid tartalmát kalibráló egyenesek felvétele után tudtuk pontosan meghatározni.

Az analízis során a kalibrációhoz szükséges gázokat, valamint a membránok tesztelésénél a modell gázokat, illetve a hidrogéntermelés során az anaerob körülmények biztosításához szükséges nitrogént gázpalackokból nyertük az alábbi tisztaságban: 99,5% hidrogén, 99,995 nitrogén és 99,9% szén-dioxid (mindhárom Messer Hungarogáz Kft., Budapest). A hidrogénnel való mérések során igen körültekintően kellett eljárunk, hiszen tűz- és robbanás-veszélyes anyagról van szó, s be kellett tartanunk a vonatkozó szigorú előírásokat.

Gázpipetta

A kétkomponensű elegyek rutin méréseihez az üvegtechnikai műhelyünkben készített gázpipettát használtuk, ami tulajdonképpen egy 2 cm átmérőjű, vékony falú üveggömb, két oldalán elvékonyított csatlakozóval (3-7. ábra). A kétkomponensű gázelegy-mintát az egyik kapilláris csövecskén át bejuttattuk a gömbbe, a kapillárisokat műanyag kupakkal lezártuk, és pipetta tartóra helyezve annak tömegét analitikai mérlegen lemértük. Ebből a mintában levő két, különböző moltömegű gáz arányát számítani lehetett – a tiszta gázokkal végzett kalibrációt követően. A pipettával végzett műveleteket tiszta kesztyűben kellett végrehajtani, ami meggátolta, hogy a mérési eredményt meghamisító szennyeződés kerüljön az üvegfalra.



3-7. ábra. Gázpipetta

4. Eredmények és értékelés

4.1 Membránszeparációs berendezések felépítése

A membrános gázszeperáció az iparban kezd elterjedt alkalmazássá válni, ezért a membrángyártók nagyméretű modulok gyártására specializálódtak. A beépítésük és üzemeltetésük ezeknek a moduloknak teljesen más megoldásokat igényel (kompresszorok, gáztartályok, nyomásálló csövek), mint laborméretű társaiké.

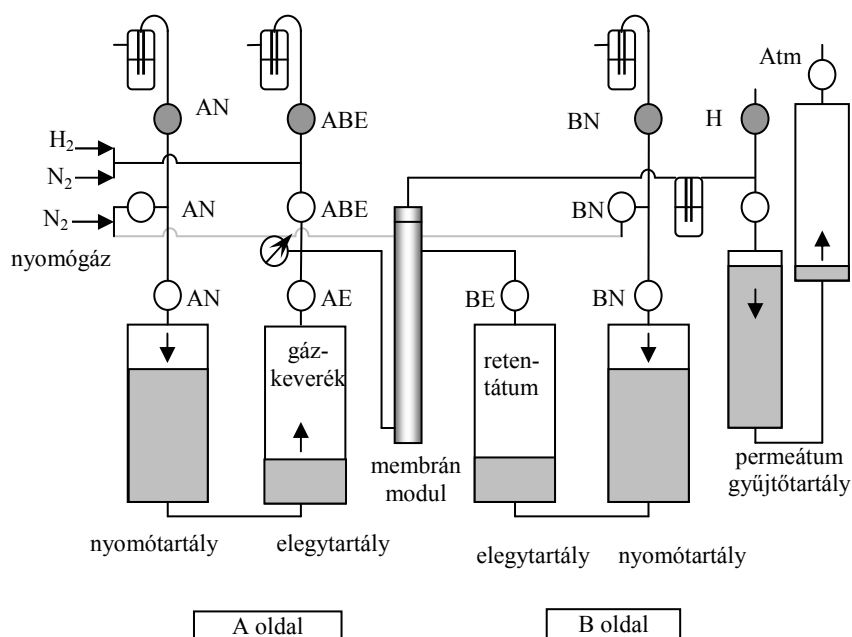
A kísérletek végrehajtásához ezért olyan laboratóriumi berendezéseket kellett tervezni és megépíteni, amelyek képesek változatos összetételű kis gáztérfogatokat kezelni, és alkalmasak a 3.1.1 és 3.1.2 fejezetekben bemutatott membránok tesztelésére, valamint csatlakoztathatók bármely fermentorhoz azok sterilitásának megőrzése mellett. Meg kellett oldani a gázok szállítását, a modulokban a nyomáskülönbségek létrehozását és szabályozását, a permeátum- és retentátumképződés sebességének mérését, gázmintavevő helyeket kellett kialakítani. A következőkben bemutatom a megépített berendezéseket, amelyek ezeknek a követelményeknek eleget tesznek.

4.1.1 Pórusmentes membrán tesztelésére alkalmas készülékek

Első lépésben egylépcsős, csak a pórusmentes membránmodult tartalmazó berendezést terveztünk, amely alkalmas a *Thiocapsa roseopersicina* fermentorában képződő gázelegyek H₂-tartalmának kinyerésére. Erre a célra a gázáramoltatás tekintetében két különböző felépítést terveztünk. Mindkét berendezésnél modell gázokkal is tudtunk méréseket végezni a membránmodul jellemzésére.

Először olyan rendszert építettünk fel (4-1. ábra), ahol folyadékszáras megoldással biztosítottuk a megfelelő gáznyomást a betáplálási oldalon (A oldal). A folyadékszár alkalmazásával a nyomást könnyen lehetett szabályozni. A 3.1.1 fejezetben leírt gázszeperációs membránmodult két, vastag falú üvegből készült folyadékszáras edény közé illesztettük be, és így az elválasztandó gázelegyet a modulon átáramoltathattuk (a folyadékszár szintjének változása jelezte az áramlást), a túloldalon (B oldal) pedig ellennyomás alkalmazásával biztosítottuk a szükséges túlnyomást a modul köpenyterében. Így a membrán két oldala között folyamatosan fenn tudtuk tartani a kiinduló gáznyomást, vagyis a szeperáció

hajtóereje végig állandó értéken állt. A hidrogén a szelektív membránon átjutva (oldódásos-diffúziós mechanizmus) a permeátum oldalon külön gyűjtőtartályban, míg a hidrogénben szegény gázelegy a retentátumtartályban gyűlt össze. A permeátum felhalmozódását egy beépített buborékszámmlálóval is nyomon követhettük. A folyadékzár tiszta víz volt. Az összekötő vezetékeket gáztömör rézcsövekből szereltük, a csatlakozók szintén rézből, illetve teflonból készültek. A tömítéseket gázszivárgást jelző spray (CAR, Szeged) segítségével ellenőriztük.



4-1. ábra: A folyadékzárás gáznomású membránszeparációs berendezés vázlata (a szelepeket az ábrán AN, ABE, B, BN, Atm és H betűk jelölik)

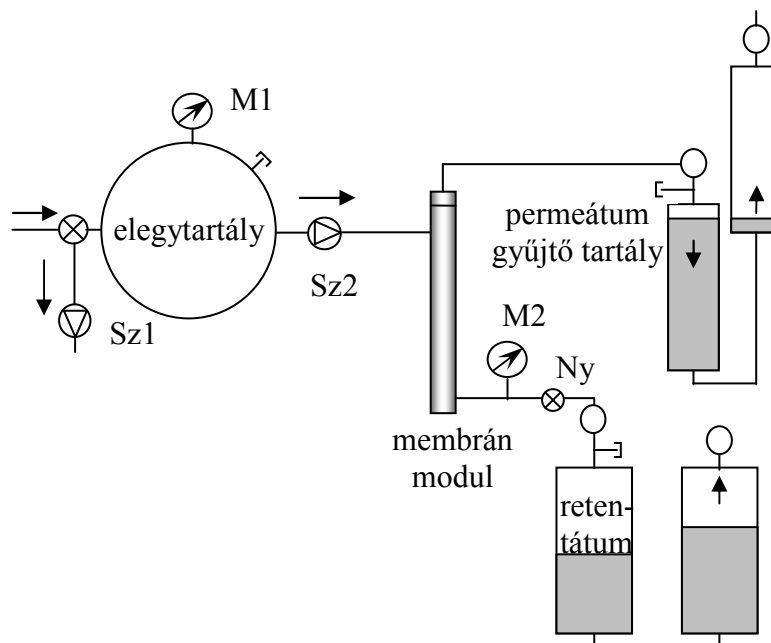
A 4-2. ábrán a laboratóriumban kialakított berendezés fényképe látható (középen a membrán modul, mellette a folyadékzárás edények, s bal oldalon a használt gázpalackok).



4-2. ábra. A berendezés fényképe

A második berendezést úgy terveztük meg, hogy kiküszöböljük a vízgőz fluxusra gyakorolt negatív hatását (lásd 4-4. ábra), és ügyeltünk a precízebb szabályozhatóságra. A 4-3. ábrán látható elrendezés esetén vízgőz nem kerül a modulba, mert az elválasztás során a folyadékszárak felé áramlik a gáz, álló ciklusban pedig a szelepek zárva vannak. A modellgázokkal való mérés előtt a szivattyúval vákuumoztuk a rendszert, majd a gázelegytartályba – ami egy 1 liter térfogatú üveggömb csatlakozókkal – töltöttük a tiszta modellgázt, vagy a gázkeveréket. A gáz mozgását a perisztaltikus szivattyú végezte, a reduktor szelep zárásával képződött a modul köpeny oldalán túlnyomás. A túlnyomás a szivattyú sebességével és a reduktor szelep állításával volt szabályozható. Mind a permeátum mind a retentátum tartályban atmoszférikus nyomáson gyűlt a gáz. A tartályok ml-es pontossággal skálázottak, így a képződött térfogatok leolvashatók. A lombikból és a folyadékszárak edényekből is szeptumon keresztül, fecskendővel lehetett gázmintát venni.

Különböző nyomásviszonyok mellett teszteltük mindkét berendezés nyomásállóságát. A sikeres tesztet követően 4 bar túlnyomáson és 25 °C hőmérsékleten meghatároztuk a tiszta hidrogén és nitrogén gáz áteresztését a modulon. Ehhez a permeátum oldalon felgyűlő gáz (itt atmoszférikus volt a nyomás) mennyiségét mértük az idő függvényében. Az adott nyomáson, ml/min egységben kapott térfogatáramokat gázpermeációs egységre (GPU) számítottuk át. A mérések reprodukálhatóságát háromszori mérésismétléssel ellenőriztük. A mérési hiba a 9%-ot nem haladta meg.

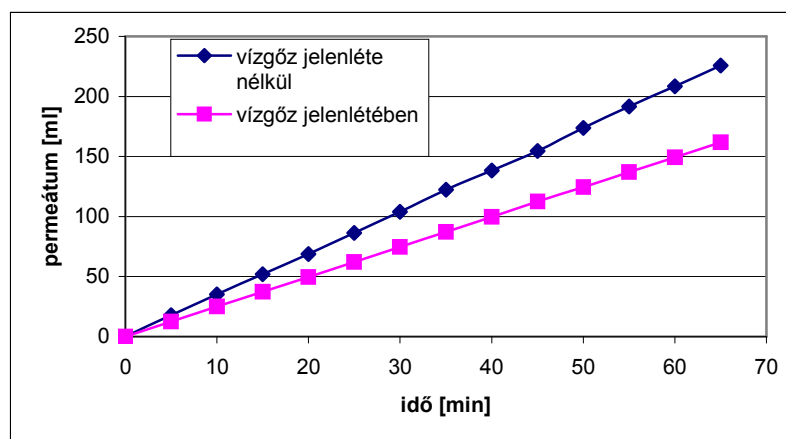


4-3. ábra. Perisztaltikus szivattyúval ellátott membránszeparációs berendezés ábrája.

Sz1 – vákuumszivattyú; Sz2 – perisztaltikus szivattyú, M1, M2 – manométerek;

Ny – nyomásszabályozó reduktor

A két berendezéssel a fenti mérési körülmények mellett különböző fluxusokat mértünk az egyes gázok esetén is. Az első berendezésnél a folyadékszárból a vízpára a membránra került, és csökkentette a gázok permeabilitását. Hidrogén gáz esetén vízgőz jelenlétében illetve a vízmentes rendszerben mért permeátum mennyiségének időbeli változását a 4-4. ábra mutatja.



4-4. ábra. A vízgőz hatása a membrán hidrogénátteresztő képességére

$$(\Delta p = 4 \text{ bar}, A = 12 \text{ cm}^2)$$

A kapott mérési adatok összevetéséből megállapítottuk, hogy a jelenlévő vízpára egyértelműen csökkenti a fluxust, viszont nincs hatással a szeparációra, mert mindkét gáz

permeabilitását azonos mértékben csökkenti. A továbbiakban a második berendezéssel végeztük méréseinket, ahol nem kellett számolni a vízpára negatív hatásával.

A PES-PI membrán átlagos áteresztőképessége tiszta hidrogénre ez esetben 15,8 GPU-nak, illetve tiszta nitrogénre 0,6 GPU-nak adódott. Ismerve a membrán aktív rétegének vastagságát (0,11 μm), a k permeabilitási koefficienseket át lehetett számítani Barrer mértékegységre, és ezek értéke: 1,74 Barrer (hidrogénre), illetve 0,067 Barrer (nitrogénre). Az ideális szelektivitási koefficiens értékét a két tiszta gázra kapott permeabilitási koefficiens aránya adja (2-23 egyenletből):

$$\alpha = \frac{k_{H_2}}{k_{N_2}} = \frac{1,74 \text{ Barrer}}{0,067 \text{ Barrer}} = 26,0$$

Ezeket az eredményeket más polimer membránok permeabilitási és szelektivitási értékeivel hasonlítottuk össze (2-3. táblázat), s megállapítottuk, hogy a szelektivitást és permeabilitását tekintve a membrán a középmezőnyben helyezkedik el.

Mivel a későbbiekben olyan méréseket is végeztünk, ahol a hidrogén és a nitrogén mellett szén-dioxid is jelen volt a primer oldali gázelegyben, ezért tiszta szén-dioxidra is kimértük a membrán áteresztőképességét, ami 14,3 GPU (1,575 Barrer). A membrán hidrogén/szén-dioxid szelektivitása 1,1. Ez túlságosan alacsony érték ahhoz, hogy a hidrogént elválasszuk a szén-dioxidtól. Ennek ismeretében döntöttünk úgy, hogy a háromkomponensű gázelegyek tisztításához egy másik lépcsőt – szén-dioxidra szelektív membránt – építünk be.

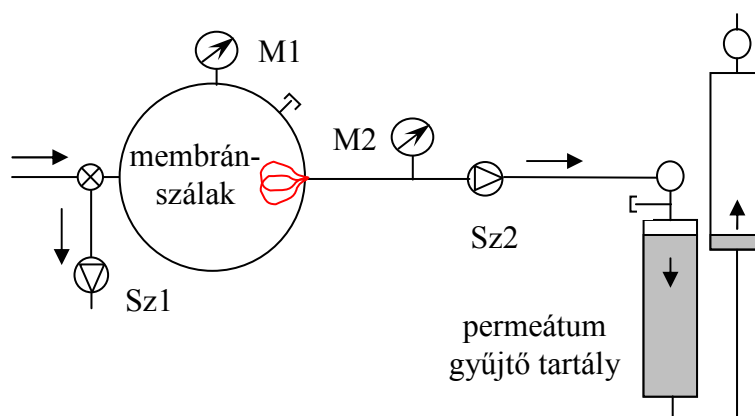
4.1.2 Pórusos modul tesztelésére alkalmas készülék

A pórusmentes modul köré épített második berendezés (4-3. ábra) mintájára alakítottuk ki a pórusos membrán tesztelésére szolgáló rendszert (4-5. ábra). A legfontosabb különbség, hogy a 3-4. ábrán látható modult a szivattyú elé építettük be, így a modul permeátum oldalán fellépő szívóerő biztosította a gázáramlást. A maradék gáz a lombikban maradt, nem gyűjtöttük külön a retentátumot.

A berendezésben lévő gázt a mérések előtt – a permeátumgyűjtő edények kivételével – vákuumszivattyún kiszívattuk, majd a háromállású csap elfordításával a tiszta modellgázt vagy modell gázelegyet egy rugalmas falú tartályból a membrán primer oldalára, az üveglombikba engedték. A mérés során a rugalmas falú tartályt a lombikhoz csatlakoztatva hagytuk, így biztosítva az atmoszférikus nyomást, és a gázelegy konstans összetételét. A

permeátumot ezúttal is folyadékzárás edénybe gyűjtöttük, de itt nem tiszta víz, hanem 20 m/m% Na₂SO₄ + 40 ml/liter H₂SO₄ összetételű oldat volt a folyadékzár. Ebben az oldatban – a vízzel ellentétben – egyáltalán nem oldódik a szén-dioxid, így a permeátum összetételét ez a tényező nem befolyásolja.

A kísérletek során mértük a permeátumképződés ütemét, a nyomást a membrán szekunder oldalán, valamint mintákat vettünk a lombikból és a permeátumból.



4-5. ábra. A pórusos membrán tesztberendezése. Sz1 – vákuumszivattyú;
Sz2 – perisztaltikus szivattyú, M1, M2 – manométerek

Mérések tiszta gázokkal

Első lépésben összehasonlítottuk a 3.1.2 fejezetben bemutatott membránokat H₂/CO₂ szelektivitásuk és hidrogénáteresztő képességük alapján, majd a fermentor gázösszetételét közelítő háromkomponensű gázeleggyel végeztünk méréseket. Mindezt tiszta hidrogén, nitrogén és szén-dioxid modellgázokkal végeztük, miután az elkészített modulokat egyenként beépítettük a tesztberendezésbe, és azt gázszivárgási tesztnek vetettük alá. Az eredmények alapján kiválasztottuk a céljainknak leginkább megfelelő membránt, amit modelleztünk és beépítettük a kétlépcsős gázszeparációs berendezésbe.

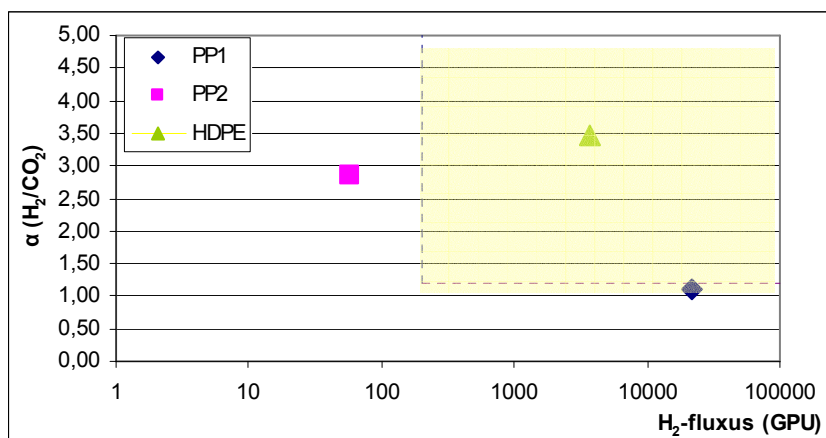
4-1. táblázat. A pórusos membránok permeabilitási jellemzői

Membrán típusa	k_{H_2} (GPU)	k_{CO_2} (GPU)	α_{H_2/CO_2}
PP1	21640	19700	1,10
PP2	57	20	2,85
HDPE	3680	1070	3,44

A 4-1. táblázat foglalja össze a kapott eredményeket. Itt látható, hogy a PP1 membránon keresztül könnyen átpermeálnak a gázok. A kiugróan magas fluxusértékek egyértelműen a

nagy pórusátmérőnek tudhatók be. A pórusokban nem csak Knudsen-áramlás, hanem viszkózus áramlás is fellép, aminek következtében α értéke nagyon kicsi. A PP2 szelektivitása jobb, viszont az átteresztőképessége csekély, jelentős a nyomáscsökkenés a membránon keresztül. A HDPE-n keresztüli fluxus átlagos nagyságú (a másik két membránnal összevetve), a szelektivitás pedig itt a legjobb, ez közelíti meg leginkább a 4,7-es értéket, ami az elméleti maximum (2.3.3 fejezet).

A célnak megfelelő membrán kiválasztásánál mindkét jellemző paramétert, a fluxust és a szelektivitást is figyelembe kell venni. A szelektivitásnál a cél a Knudsen-mechanizmus szerinti elméleti maximum érték minél jobb megközelítése, a minimális elvárást magunk határozhatjuk meg. A minimálisan szükséges fluxus meghatározásához abból kell kiindulni, hogy a vizsgált membránnak a pórusmentes membrán elé beépítve, annak működéséhez elegendő mennyiségű gázt kell átengednie. A pórusmentes membrán minimális betáplálási gázigényét a k_{H_2} -ből (15,8 GPU) és a működési paraméterekből (12 cm² felület, 304 Hgcm nyomáskülönbség) számolható: ez 3,5 cm³/min. A legnagyobb pórusos membránfelülettel és az elérhető maximális nyomáskülönbséggel, 1 barral (mivel a betáplálási oldal atmoszférikus nyomású) számolva a hidrogén permeabilitási koefficiensének legalább 200 GPU-nak kell lennie a membránon keresztül. A 4-6. ábra mutatja be az egyes membránok főbb paramétereit és a velük szemben támasztott elvárásokat (sárga mező).



4-6. ábra. A pórusos membránok szelektivitása és hidrogénátteresztő képessége

Mérések gázelegyekkel

A permeációs adatok kimérése után háromkomponensű modell gázelegyekkel végeztünk méréseket. A fermentációs kísérletek eredményei alapján körülbelül 20% hidrogén, 20% szén-dioxid, 60% nitrogén a gáztér összetétele (ez erősen függ az alkalmazott törzstől és

egyéb paraméterektől), ezért ezt az összetételt közelítő gázelegyet állítottunk össze, és végeztük el mindhárom membránnal a méréseket.

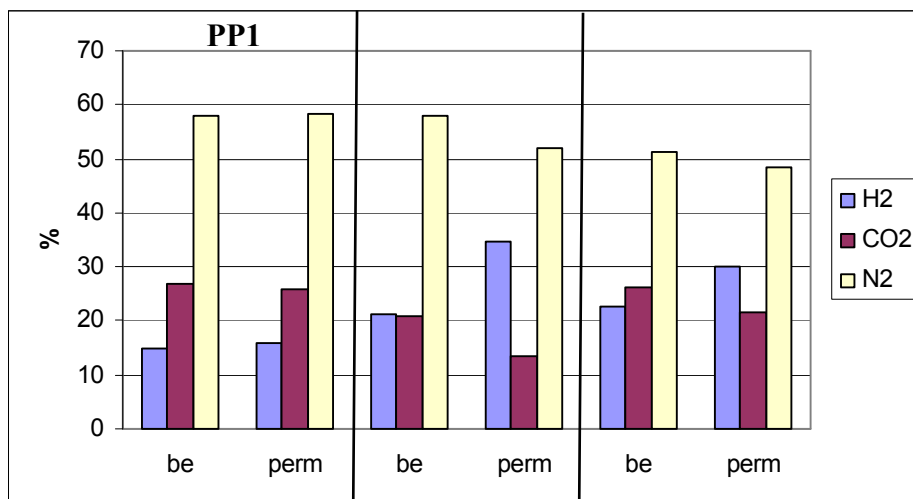
A membránmodulok felületét és a belépő gázelegy összetételét leszámítva a kísérleti körülmények megegyeztek (hőmérséklet, perisztaltikus szivattyú sebessége). A kapott eredmények így is könnyen összehasonlíthatók egymással, és tükrözik a membránok valós körülmények közötti (fermentorral összekapcsolt) teljesítményét.

4-2. táblázat. Háromkomponensű gázeleggyel végzett mérések eredményei

<i>Membrán</i>		PP1	PP2	HDPE
<i>Membrán felülete (cm²)</i>		3	4	1,5
<i>Nyomáskeresés (bar)</i>		0,1	0,9	0,35
<i>Átpermeált gázmennyiség (cm³/min)</i>		47	0,72	5,6
<i>Gázelegy fluxusa (GPU)</i>		34360	43,9	2340
<i>Primer gázelegy összetétele</i>	H ₂ (%)	15,0	21,1	22,8
	CO ₂ (%)	26,9	20,9	26,1
	N ₂ (%)	58,1	58,0	51,1
<i>Permeátum összetétele</i>	H ₂ (%)	15,9	34,5	29,9
	CO ₂ (%)	25,9	13,4	21,5
	N ₂ (%)	58,2	52,1	48,6

Mint a 4-2. táblázatból látható, a PP1 membránon könnyen átpermeálnak a gázok – kicsi a nyomáskeresés. A fő feladatát – a hidrogén koncentrációját, és a szén-dioxid tartalom csökkentését – azonban nem látja el. A PP2 membránon – a kisméretű pórusok okán – nehezen jutnak át a gázok, ami nagy szívó oldali nyomáskereséshez, és kis fluxushoz vezet. A membrán szelektív hidrogénre, de a kis fluxus miatt esetleges alkalmazásával romlana az eljárás gazdaságossága. A HDPE membrán amellett, hogy javítja az elegy összetételét, elegendő mennyiségű gázt enged át a második gázszeparációs lépcsőhöz.

A 4-7. ábra a 4-2. táblázat adatai alapján mutatja az egyes gázelegy összetételek százalékos változását a különböző membránokon keresztül. Itt szemléletesen látható, hogy a PP1 membránon lényegében változás nélkül jut át a gázelegy, míg a másik két membrán esetén észrevehető a különbség a betáplálási és a permeátum elegyek összetételében.



4-7. ábra. Gázelegység összetételek változása a membránokon (PP1, PP2 és HDPE) átpermeálva

A tiszta gázokkal és a keverékekkel végzett mérések eredményeiből is azt a következtetést vontam le, hogy a HDPE membrán a legmegfelelőbb a hidrogén/szén-dioxid elválasztáshoz, ezért ennek a membránmodulnak végeztem el a modellezését, illetve a későbbiek során ezt a modult használtam a kétlépcsős gázszeparációs és az integrált fermentációs kísérleteknél.

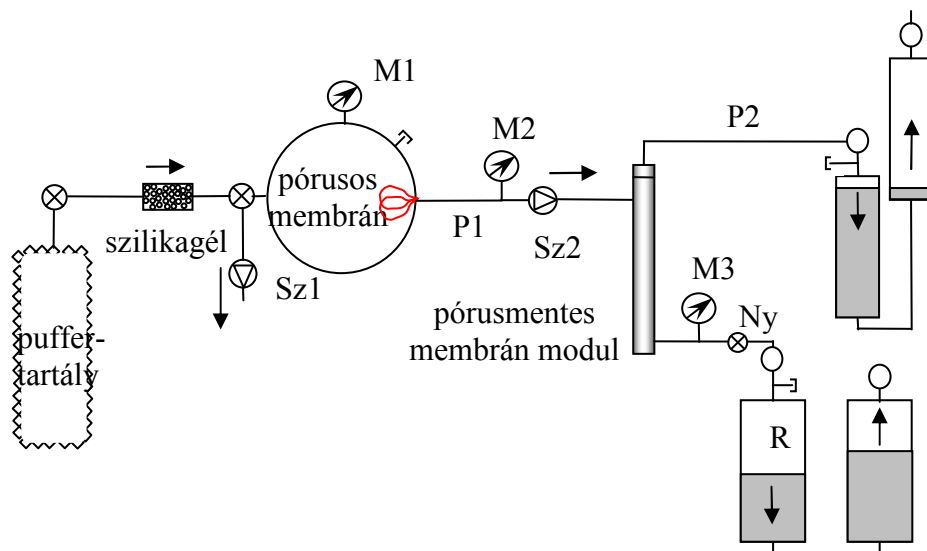
4.1.3 Kétlépcsős berendezés

Az *Escherichia coli* és a *Thermococcus litoralis* metabolizmusa során a hidrogén mellett szén-dioxid gázt is fejleszt. A háromkomponensű (hidrogén-nitrogén-szén-dioxid) gázelegyek elválasztásához a tesztelt membránmodulok felhasználásával egy úgynevezett kétlépcsős berendezést terveztünk, amelyben a pórusos membrán előszűrőként funkcionálva csökkenti a CO₂ mennyiségét, és így hidrogénben dúsabb elegy jut a pórusmentes membrán köpeny oldalára, onnan pedig tisztított, atmoszférikus gázelegy kerül a permeátumgyűjtőbe.

A berendezés leírása

A tervezésnél szem előtt tartottuk az energiatakarékosságot, ezért csak egy perisztaltikus szivattyú végezte a gázok mozgatását az egész rendszerben. Továbbá figyelembe vettük a membránok tesztelésénél és modellezésénél (4.2 fejezet) kapott eredményeket, így alakítva a

pórusos membrán méretét az alábbiak szerint: az első lépcső az 1,5 cm² felületű pórusos HDPE membrán, a második lépcső pedig a 12 cm² felületű pórusmentes PES-PI membrán volt. A berendezéssel (4-8. ábra) a fermentor gázai a puffertartályba kinyerhetők.



4-8. ábra. A kétlépcsős gázszeparációs berendezés sémája. Sz1, Sz2 – szivattyúk; M1-M3 – manométerek; P1 – pórusos membrán permeátuma; P2 – pórusmentes membrán permeátuma; Ny – nyomásszabályozó reduktor; R- retentátum

A mérések megkezdése előtt az *Sz1* vákuumszivattyúval a háromágú csapon keresztül légtelenítettük a rendszert, majd a puffertartályba összeállított gázelegyet a lombikhoz kapcsoltuk. Az összekötő csapot a mérés során nyitva hagytuk, biztosítva az atmoszférikus nyomást a lombikban. A szilikagél gyöngyök a vízgőz megkötésére szolgáltak, ami a palackból nyert gázokban csak nyomnyi mennyiségben fordul elő. A gázelegy mozgását az *Sz2* perisztaltikus pumpával végeztük. A szivattyú keringetési sebességének állításával lehetett szabályozni a szívóerőt, ezáltal a nyomáscsökkenést a pórusos membránon. Ugyancsak a szivattyú sebességével és a *Ny* nyomásszabályozó reduktorról lehetett szabályozni a túlnyomást a pórusmentes modul primer oldalán. A nyomások az *M1* és *M2* vakomanométerekkel, illetve az *M3* manométerrel ellenőrizhetők. A folyadékzár mind a permeátum-, mind a retentátum gyűjtőben 20 m/m% Na₂SO₄ + 40 ml/liter H₂SO₄ összetételű oldat volt. A csatlakozók, vezetékek gáztömör kialakításánál réz, tygon illetve teflon anyagú szerelvényeket használtunk. Gáztömör fecskendővel gázmintát a lombikból, a permeátumból és a retentátum gázelegyből is lehetett venni.

Mérések gázelegyekkel

A megépített berendezésben modell gázelegyekkel végeztünk méréseket, amelyek során a fermentorhoz való csatolás előtt vizsgáltuk a rendszer működését, az egyes műveleti paraméterek változásának a hatását az elválasztásra. Olyan összetételű gázelegyeket állítottunk be a puffertartályban, amely a *Thermococcus litoralis* törzzsel végzett fermentációnál kapott gázösszetételt közelítette. Ennek megfelelően a betáplált gázelegyen a hidrogén koncentrációja 20-30%, a szén-dioxid koncentrációja pedig 15-25% között változott.

Az eltérő összetételű gázelegyek mellett a szivattyú fordulatszámát is változtattuk az egyes kísérletek során, és ennek megfelelően más-más nyomásesést mértünk a pórusos membrán két oldala között. Az 4-3. táblázat foglalja össze a pórusos membrán áteresztőképességének (P1) a változását a különböző paraméterek függvényében.

4-3. táblázat. A pórusos membrán gázáteresztő-képességének jellemzése háromkomponensű modell gázelegy esetén

Mérés		1.	2.	3.	4.
Betáplált gázelegy (%)	H ₂	25,9	27,2	28,3	27,2
	CO ₂	16,9	21,4	25,9	20,5
	N ₂	57,2	51,4	45,8	52,3
Szivattyú fordulatszáma (1/min)		30	20	15	10
Nyomásesés (bar)		0,45	0,37	0,30	0,25
P1 permeációs sebesség (cm ³ /min)		26,9	19,8	15,1	13,7
R/P2 arány		16,5:1	12,5:1	7,4:1	4,3:1

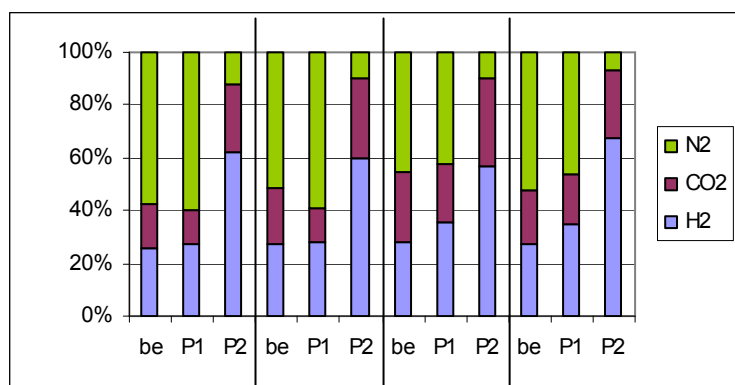
A táblázatból látható, hogy a szivattyú fordulatszámának növelésével párhuzamosan nő a membrán két oldala közti nyomáskülönbség és a permeációs sebesség. Minél nagyobb a permeációs sebesség, annál hamarabb elérhető a szükséges túlnyomás a pórusmentes modul köpeny oldalán. Ugyanakkor a retentátum mennyisége is nő a permeátumhoz viszonyítva (R/P2 arány), ami kedvezőtlen jelenség, mivel a retentátumban lévő hidrogén elveszik (kivéve, ha recirkulációt alkalmazunk). Ezért nagyon fontos a keringetés sebességének helyes megállapítása a paraméterek (membránok felületének egymáshoz való viszonya, elválasztandó gázelegy összetétele) figyelembevételével. Megfelelő fordulatszám esetén megközelíthető az ideálisnak tekinthető 3:1 arány.

Az egyes membránok szelektivitását, és az egész berendezés hidrogén koncentráló képességét mutatja be a 4-4. táblázat és a 4-9. ábra a mérési eredmények alapján.

4-4. táblázat. A gázelegyek összetételének változása

Betáplált gázelegy (%)			P1 (%)			P2 (%)		
H_2	CO_2	N_2	H_2	CO_2	N_2	H_2	CO_2	N_2
25,9	16,9	57,2	27,5	12,5	60,0	61,9	25,8	12,3
27,2	21,4	51,4	29,6	13,9	63,5	59,9	30,1	10,0
28,3	25,9	45,8	35,5	22,1	42,4	57,0	33,1	9,9
27,2	20,5	52,3	35,0	18,6	46,4	67,5	25,4	7,1

A kétlépcsős berendezés hidrogénre nézve betöményítette a gázelegyet. Ezzel egy időben a szén-dioxid koncentrációja is megnőtt kb. 10%-kal, de az első szeparációs lépés nélkül ez jóval jelentősebb feldúsulást eredményezne.



4-9. ábra. A gázösszetételek változása a szeparáció hatására

Az összefoglalt eredmények szerint 30% feletti kiinduló hidrogénkoncentráció esetén a berendezés képes lehet 70%-ra betöményíteni a gázelegyet. Ehhez, és a veszteségek minimalizálása érdekében az integrált kísérleteknél a fermentorból maradék nélkül ki kell nyerni a gázokat, el kell távolítani az elegyből a vízgőzt, és ügyelni kell a kedvező R/P2 arányra.

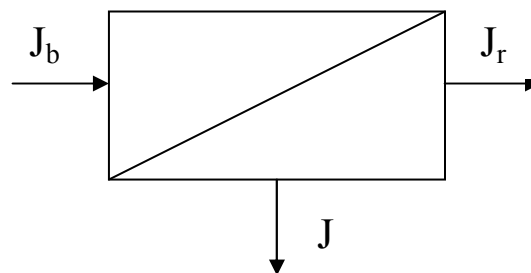
4.2 A membránszeparáció modellezése

A 4.1.1 és 4.1.2 fejezetekben leírt, általunk kifejlesztett berendezésekben először külön-külön a tiszta gázok fluxusát mértük. Ebből számoltam a permeabilitási koefficienseket, amelyek segítségével modellezhetők a membrán tulajdonságai: a szelektivitás és a permeabilitás. A modell segítségével mérések nélkül választ kaphatunk arra, hogy egy adott bemenő gázelegyből milyen összetételű permeátumot kapunk, és mindezt milyen fluxus mellett. Az eredmények ismeretében egyszerűbbé válik a modulok összekapcsolása és jobban tervezhető a működés. A modell eredményeit kétkomponensű gázelegyekkel végzett mérésekkel ellenőriztem és a modellek megbízhatóságát számszerűsítettem.

Kiindulásként tételezzük fel, hogy a gázok mindkét modul esetén a primer (belépő) és permeátum oldalon is tökéletesen össze vannak keverve. Ez azt jelenti, hogy a primer oldali koncentrációk a modul minden pontján állandóak és megegyeznek a retentátum koncentrációkkal. A következő fejezetekben mindkét membrán esetében bemutatom a modellet és a kapott eredményeket.

4.2.1 Pórusmentes membrán modellezése

A 4-10. ábrán a membránmodulba belépő és onnan kilépő gázáramok láthatók.



4-10. ábra. A membránmodul gázáramai. J_b – belépő áram; J_r – retentátum áram;
 J – permeátum áram

Kétkomponensű gázelegy esetén J a hidrogén (J_1) és a nitrogén (J_2) membránon keresztüli fluxusának az összege. J [$\text{mol}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$] arányos az adott gázra és membránra jellemző permeabilitási koefficienssel (k) és a parciális nyomáskülönbséggel. J ugyanakkor felírható térfogatáram segítségével is. A két gázra felírhatjuk:

$$J_1 = k_1 \cdot (p_1 - p_3) = \frac{p_3 \cdot Q}{RT} \quad (4-1)$$

$$J_2 = k_2 \cdot (p_2 - p_4) = \frac{p_4 \cdot Q}{RT} \quad (4-2)$$

ahol Q térfogatáram [$\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$], R gázállandó, T hőmérséklet [K], p_1, p_3 – a hidrogén parciális nyomása a primer illetve permeátum oldalon, p_2, p_4 – a nitrogén parciális nyomása a primer illetve a permeátum oldalon. A permeátum oldalon a gázelegy össznyomása 1 bar (folyadékzárás tartállyal biztosítottuk ezt a nyomást a mérések során):

$$p_3 + p_4 = 1 \quad (4-3)$$

A 3 egyenletben az ismeretlen paraméterek a permeátum oldali parciális nyomások (p_3 és p_4), és a térfogatáram (Q). Ezeket két módszerrel, a Newton-Leibnitz-féle numerikus megoldással és analitikai levezetéssel lehet kifejezni. Analitikai levezetés esetén (4-3)-ból kifejezzük p_4 -et és behelyettesítjük (4-2)-be:

$$p_4 = 1 - p_3 \quad (4-4)$$

$$k_2 \cdot (p_2 - (1 - p_3)) = \frac{(1 - p_3) \cdot Q}{RT} \quad (4-5)$$

Q -ra rendezve a (4-4) egyenletet:

$$Q = \frac{k_2 \cdot (p_2 - (1 - p_3)) \cdot RT}{1 - p_3} \quad (4-6)$$

Q -t behelyettesítjük (4-1)-be:

$$k_1 \cdot (p_1 - p_3) = \frac{p_3 \cdot k_2 \cdot (p_2 - (1 - p_3))}{1 - p_3} \quad (4-7)$$

A (4-7) egyenlet csak egy ismeretlent, a p_3 -at tartalmazza. p_3 -ra rendezve az egyenletet a következőt kapjuk:

$$(k_1 - k_2)p_3^2 + (k_2 - k_1p_1 - k_1 - k_2p_2)p_3 + k_1p_1 = 0 \quad (4-8)$$

Mindkét gázkomponens permeátum oldali parciális nyomásának kisebbnek kell lennie a primer oldali parciális nyomásánál, mivel csak így jöhet létre megfelelő irányú gázáramlás. Ezen kívül a parciális nyomás nem lehet negatív szám. A (4-8) másodfokú egyenletnek csak 1 olyan gyöke van, amely megfelel a $0 < p_3 < p_1$ kritériumnak. Ezt a gyököt a (4-3)-ba helyettesítve kapjuk p_4 -et. Q -t a (4-6) egyenletből kapjuk p_3 és p_4 behelyettesítésével. Ellenőrzésképpen a Q a (4-1) és a (4-2) egyenletből is kiszámolható.

A modellegyenletekben szereplő paramétereket felhasználva a Microsoft Office Excel programjában táblázatokat készítettem, amelyben a modell bemenő adatait (p_1 és p_2) változtatva állandó k_1 , k_2 , R és T értékek mellett, más és más értékeket kaptam a kimenő paraméterekre (p_3 , p_4 és Q). Ezt grafikonon ábrázolva kaptam a modell görbéket.

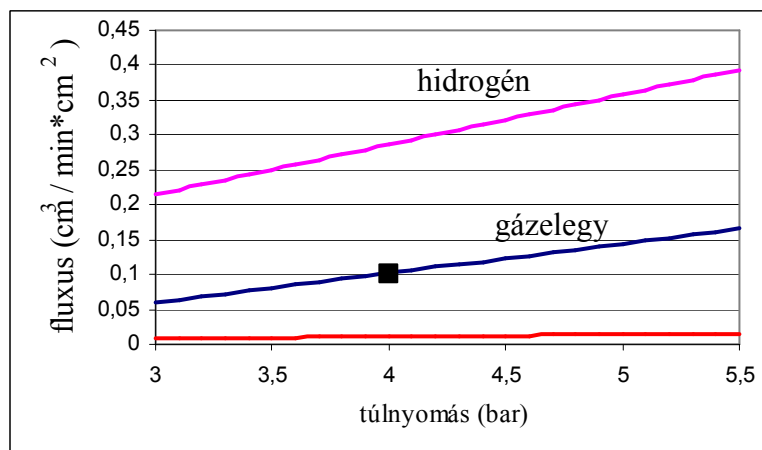
A gázpermeációs konstansok mértékegységét egyszerűbb alakra hoztam a számolás megkönnyítése érdekében, az alábbiak szerint:

$$k_1 = \frac{15,8 GPU}{10^6} = \frac{60 \frac{s}{min} \cdot 76 \frac{Hgcm}{bar} \cdot 12 cm^2}{24,5 \frac{cm^3}{mmol}} = 0,035 \frac{mmol}{min \cdot bar} \quad (4-9)$$

Nitrogénre hasonlóan számolva:

$$k_2 = 1,346 \cdot 10^{-3} \frac{mmol}{min \cdot bar} \quad (4-10)$$

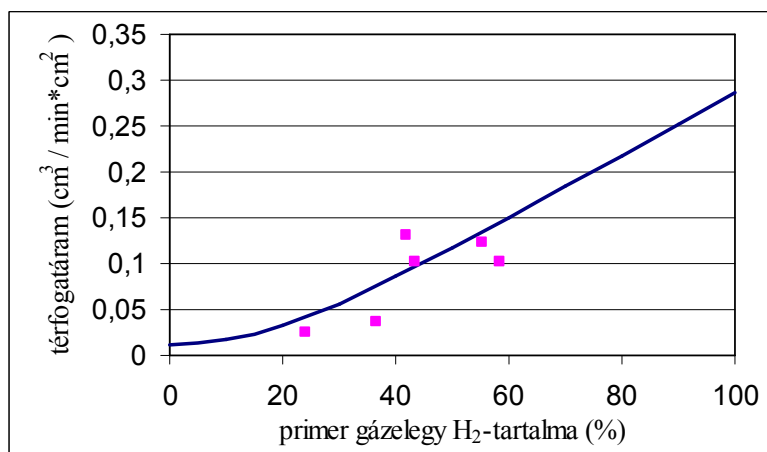
A modell segítségével először a primer oldali nyomás ($p_1 + p_2$) és a fluxus kapcsolatát vizsgáltam. A nyomás növelésével – állandó gázösszetétel mellett – nő a fluxus. Ezt szemlélteti a 4-11. ábra, ahol tiszta hidrogén, nitrogén illetve 58% hidrogént és 42% nitrogént tartalmazó gázelegy modell szerinti fluxusai láthatók a membránon keresztül a nyomás függvényében. Az ábrán látható továbbá a fenti gázeleggyel végzett kísérlet egyik mérési pontja, ami az elméleti görbére esik.



4-11. ábra. A primer oldali nyomás és a fluxus kapcsolata

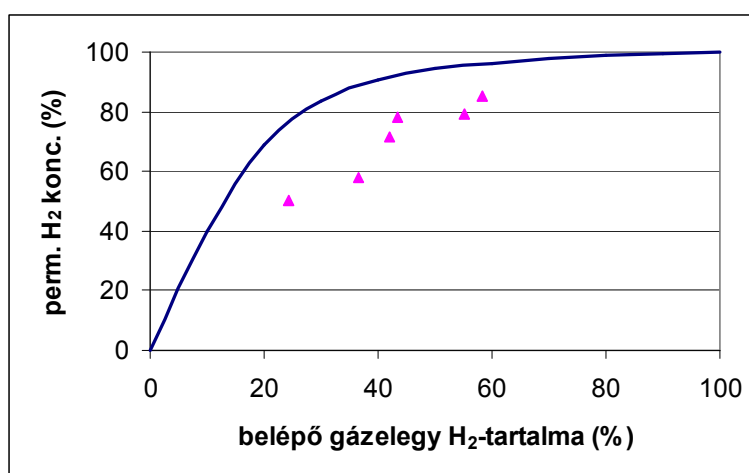
Az üzemelés során cél a nagy fluxus, viszont a berendezés szerkezeti anyagai, csövei, tömítései csak meghatározott nyomást bírnak el. Méréseink során a legnagyobb, még biztonsággal üzemeltethető primer oldali nyomáson, 5 bar-on (4 bar túlnyomás) dolgoztunk.

Természetesen a fluxus nem csak a nyomástól, hanem a gáz összetételétől is függ, azaz minél nagyobb a mozgékonyabb komponens (hidrogén) aránya, annál nagyobb. Az optimálisnak ítélt nyomáson dolgozva végeztünk méréseket, és azt vizsgáltuk, hogy a hidrogénkoncentráció függvényében hogyan változik a fluxus. A mért adatokat összevetettük az erre a primer oldali nyomásra számolt modellgörbével (4-12. ábra).



4-12. ábra. A térfogatáram változása a kiinduló összetétel függvényében 5 bar nyomáson

A fluxus mellett a membrán másik fontos paramétere a szelektivitás. A 4-13. ábrán a belépő gázelegy hidrogéntartalmának függvényében láthatjuk a permeátum oldali hidrogénkoncentrációt.



4-13. ábra: A hidrogén feldúsulása 5 bar nyomáson

A modell és a mérési eredmények eltérésének több oka lehet: egyrészt a modell ideális és nem reális gázokra vonatkozik, másrészt a modell szerint az egyes komponensek függetlenül permeálnak át a membránon, a valóságban azonban előfordulhat, hogy mind a beoldódás,

mind a diffúzió során a komponensek hatnak egymásra, és ez módosítja a szeparáció hatásfokát. Ezen kívül a mérések pontosságát befolyásolta a betáplálási oldalon a gázok lassú és nem tökéletes keveredése, valamint a mérőrendszerünk szabta reprodukálhatóság, amelyet a mennyiségi adatoknál a permeátum gyűjtésénél alkalmazott bűretta beosztása határozott meg, így ezzel a szórást 1 cm^3 normál állapotú gázban lehet megadni. A koncentrációadatokra vonatkozóan a gázkromatográfiás mérések reprodukálhatósága 3%-os szórással jellemezhető.

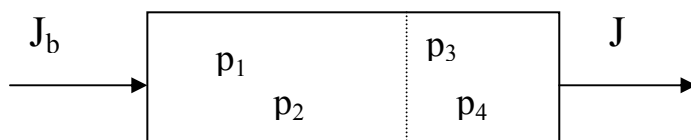
4-5. táblázat. A modell görbék eltérése a mért adatoktól

<i>belépő H_2 (%)</i>	24,2	36,6	42,0	43,5	55,2	58,3	Átlag
<i>permeáció (cm^3/min)</i> Modell	0,52	0,93	1,12	1,18	1,64	1,76	
<i>permeáció (cm^3/min)</i> Mérés	0,30	0,43	1,57	1,23	1,48	1,22	
<i>eltérés (cm^3/min)</i>	+0,22	+0,50	-0,45	-0,05	+0,16	+0,54	+0,15
<i>permeátum H_2-tart. (%)</i> Modell	75,1	88,4	91,4	92,0	95,4	96,1	
<i>permeátum H_2-tart. (%)</i> Mérés	50,3	58,0	71,7	77,9	79,3	85,5	
<i>eltérés (%)</i>	+24,8	+30,4	+19,7	+14,1	+16,1	+10,6	+19,3

A 4-5. táblázatban a különböző gázösszetételhez tartozó modell és mért permeációs sebességek, valamint a kettő közti különbségek szerepelnek. Szintén itt foglaltam össze a modell és a mért adatoknak az eltérését a permeátum hidrogéntartalmára vonatkozóan. A táblázatban számolt eltérések átlagolása megerősíti, hogy a pórusmentes membránon keresztüli fluxust jól, a szelektivitást kevésbé pontosan írja le a modell.

4.2.2 Pórusos membrán modellezése

A tiszta hidrogén és szén-dioxid gázokra kapott permeabilitási együtthatók felhasználásával készült a pórusos membránon keresztüli kétkomponensű gázelegyek permeációjának modellje. Ez alapvetően hasonlít a pórusmentes membrán modelljéhez, a modul felépítése azonban némileg eltérő (4-14. ábra). A modulból csak a permeátum gázáram távozik, a retentátum a belépő gázeleggyel keveredik, és így összetételük megegyezik. Ez kellően nagy mennyiségű belépő gáz esetén valósul meg; ellenkező esetben a retentátum képződése megváltoztatja az összetételt a primer majd a permeátum oldalon is.



4-14. ábra. A pórusos membránmodul sémája. J_b – belépő áram; J – permeátum áram;
 p_1, p_2, p_3, p_4 – parciális nyomások

A modell alapegyenletei megegyeznek az előző fejezetben felírtakkal, különbség csupán a permeátum oldali nyomásnál van. Tehát a hidrogénre (1-es komponens) felírhatjuk:

$$J_1 = k_1 \cdot (p_1 - p_3) = \frac{p_3 \cdot Q}{RT} \quad (4-11)$$

Ugyanígy szén-dioxidra (2-es komponens) felírható:

$$J_2 = k_2 \cdot (p_2 - p_4) = \frac{p_4 \cdot Q}{RT} \quad (4-12)$$

A primer oldalon a nyomás állandóan 1 bar, a permeátum oldalon (amit p_x -szel jelölök) viszont a membrán minőségétől és felületétől valamint a szivattyú sebességétől és a belépő gázelegy összetételétől függően a 0 és 1 bar közötti intervallumon változhat. Ennek megfelelően a modell harmadik kiinduló egyenlete eltér a (4-3) egyenlettől:

$$p_3 + p_4 = p_x \quad (4-13)$$

A három kiinduló egyenletben p_3 , p_4 és Q az ismeretlen. Analitikus levezetéssel az ismeretlenek kifejezhetők az előző fejezetben megismertek szerint:

$$p_4 = p_x - p_3 \quad (4-14)$$

$$Q = \frac{k_2 \cdot (p_2 - (p_x - p_3)) \cdot RT}{p_x - p_3} \quad (4-15)$$

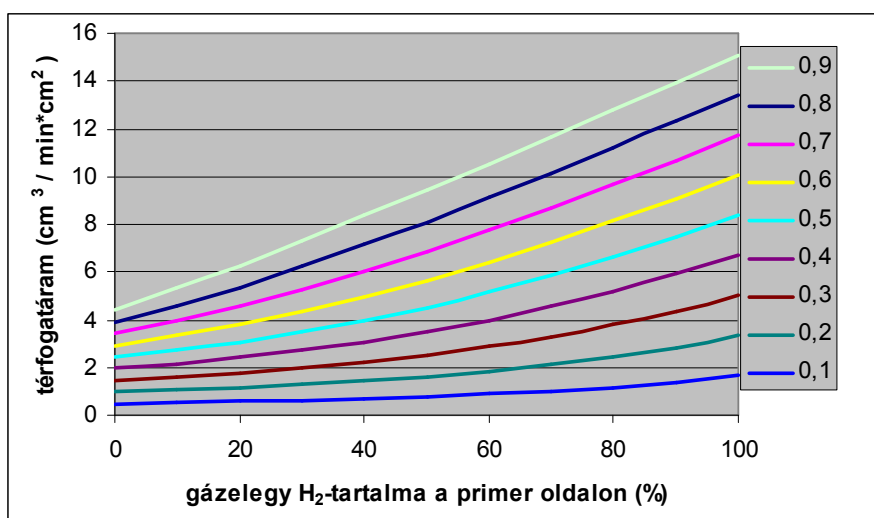
$$(k_1 - k_2) \cdot p_3^2 + (p_x \cdot k_2 - k_1 p_1 - p_x \cdot k_1 - k_2 p_2) \cdot p_3 + p_x \cdot k_1 p_1 = 0 \quad (4-16)$$

Ha az egyenletekbe behelyettesítjük az állandó értékeket (k_1 , k_2 , R , T), akkor különböző p_1 és p_2 értékekre kiszámolható az ismeretlenek értéke, és így a modult jellemző elméleti görbéket kapunk.

A modell-egyenleteket felhasználva az 1,5 cm² felületű HDPE membrán tulajdonságait jellemeztem, majd a modell görbéket összevetettem a hidrogén-szén-dioxid kétkomponensű gázelegyekkel mért adatokkal.

A modell-egyenletekkel való egyszerűbb számolás végett a 4-1. táblázat permeációs adatait GPU-ról más mértékegységre váltottam át. A (4-9) egyenlet szerinti átalakítást elvégezve: $k_1 = 1,027 \text{ mmol/min*bar}$ (3680 GPU), illetve $k_2 = 0,299 \text{ mmol/min*bar}$ (1070 GPU).

A 4-15. ábrán látható modell görbék azt mutatják, hogy miként befolyásolja a membránon keresztüli fluxus nagyságát a gázelegy összetétele és a nyomáskeresés mértéke ($1 \text{ bar} - p_x$), amely a szivattyú sebességével szabályozható (bizonyos határok között).

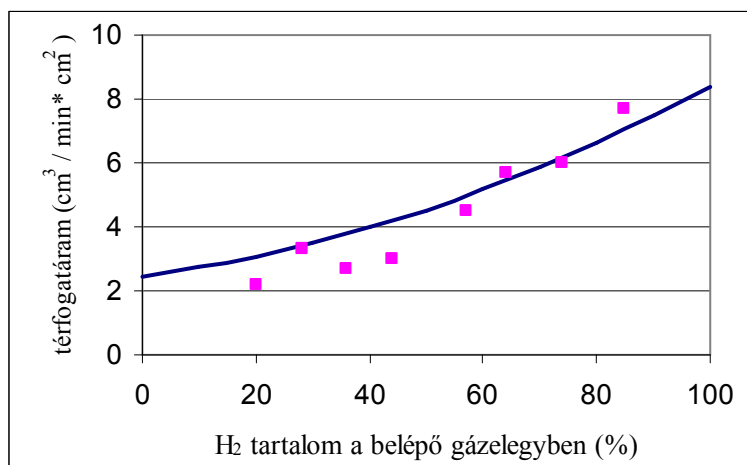


4-15. ábra. A membránon keresztüli térfogatáram a hidrogénkoncentráció és a nyomáskülönbség (bar) függvényében

Kis nyomáskeresés (0,1 bar) esetén kicsi a gázok parciális nyomáskülönbsége a membrán két oldala között, ami kis hajtóerőt és fluxust jelent. Nagy nyomáskülönbség (0,9 bar) esetén nagy a hajtóerő, és ez által a fluxus is. Egy adott nyomáskülönbség esetén a hidrogén (a permeábilisabb komponens) arányát növelve a primer gázelegyenben nőni fog a fluxus is.

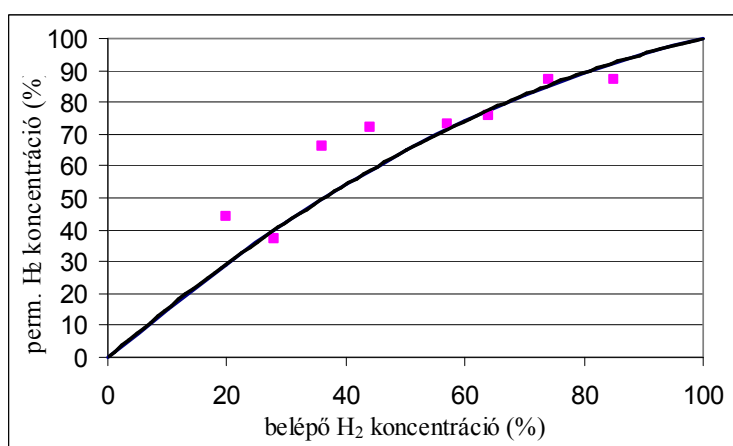
Ahhoz, hogy az egyes mérések eredményeit össze tudjuk hasonlítani egymással, szűkíteni kell a változó paraméterek számát. A méréseket állandó, 0,5 bar-os nyomáskereséssel végeztem. Azért választottam ezt az értéket, mert bármilyen gázösszetételnél könnyen beállítható a szivattyú térfogatáramának szabályozásával.

A 4-16. ábrán a modell görbe mellett láthatók a mért pontok, amelyek nagy szórást mutatnak – csakúgy, mint a pórusmentes membrán esetében (4-12. ábra) –, ami a gázok nem tökéletes keveredésével magyarázható. A mért térfogatáramok jól közelítik az elméleti értéket, az átlagos eltérés $+0,58 \text{ cm}^3/\text{min}$ (4-6. táblázat).



4-16. ábra. A térfogatáram változása a hidrogénkoncentráció függvényében ($\Delta p = 0,5$ bar)

A szelektivitás vizsgálatára ugyanilyen körülmények között került sor (4-17. ábra). A szelektivitás tekintetében is megfigyelhető szórás a mérési eredmények között. Ugyanakkor a pontok követik a görbét, amit a 4-6. táblázat is igazol.



4-17. ábra. A hidrogénkoncentráció változása a permeátumban a belépő gázelegy összetételének függvényében ($\Delta p = 0,5$ bar)

A táblázat összefoglalja a 4-16. és 4-17. ábra eredményeit, illetve mutatja a mérési pontok átlagos eltérését a modell által jósolt értékektől.

4-6. táblázat. A modell görbék eltérése a mért adatoktól

<i>belépő H₂ (%)</i>	20	28	36	44	57	64	74	85	Átlag
<i>permeáció (cm³/min)</i> modell	4,62	5,11	5,67	6,29	7,45	8,16	9,27	10,60	
<i>permeáció (cm³/min)</i> mérés	3,25	5,0	4,0	4,5	6,75	8,5	9,0	11,5	
<i>eltérés (cm³/min)</i>	+1,37	+0,11	+1,67	+1,79	+0,70	-0,34	+0,27	-0,90	+0,58
<i>perm. H₂ –tart. (%)</i> modell	44	37	66	72	73	76	87	87	
<i>perm. H₂ –tart. (%)</i> mérés	29,3	39,7	49,5	58,6	71,5	77,5	85,1	92,2	
<i>eltérés (%)</i>	-14,8	+2,7	-16,5	-13,4	-1,5	+1,5	-1,9	+5,2	-4,8

A 4-5. és a 4-6. táblázat alapján kijelenthető, hogy a modell megfelelően jellemzi a membránok tulajdonságait. Így az felhasználható a kétlépcsős rendszer optimális kialakításában (membránok felületének egymáshoz viszonyított aránya) és üzemeltetésében (szivattyú térfogatáramának beállítása).

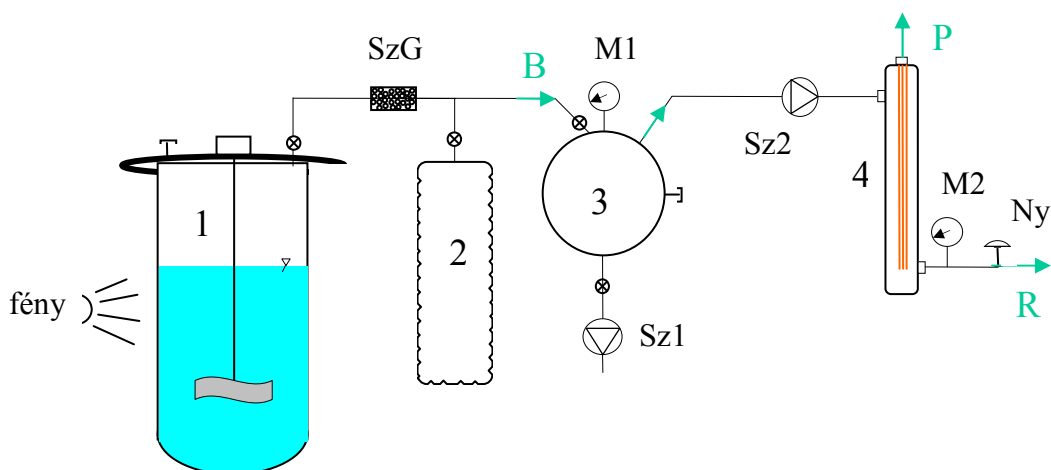
4.3 Integrált rendszer *Thiocapsa roseopersicina*-val

A hidrogéntermelés és a membrános szeparáció összekapcsolását a modell elegyekkel végzett sokrétű mérési eredmények alapján valósítottuk meg Szegeden, a biológus kutatók által alkalmazott berendezéshez illesztve az egyszerűsített gázszeparációs készüléket (4-3. ábra), amelyet szilikagél csapdákkal egészítettünk a vízgőz kedvezőtlen hatásának kiküszöbölésére.

Az önsteriliző, 10 liter össztérfogatú bioreaktorba 8,5 liter táptalajt töltöttünk be. A hidrogéntermelés kb. 30 óráig tartott, amelynek során kb. 8-10% hidrogéntartalmú gázelegy képződött.

A hidrogéntermelés során a bioreaktor gázteréből egy előzőleg felszerelt steril csatlakozón keresztül lehetett kinyerni a biohidrogént tartalmazó kétkomponensű elegyet, amit a szilikagél csapdán keresztül a rugalmas falú tartályban gyűjtöttünk össze. A gázszeparációs készüléket a vákuumszivattyúval légtelenítettük, majd – egy átkapcsolást követően – a perisztaltikus szivattyú és a reduktor segítségével komprimáltuk az elegyet a kívánatos 5 bar értékig a pórusmentes gázszeparációs modul köpeny oldalán. A folyamatok nyomon követését gázkromatográfiával oldottuk meg. Az összekapcsolás elvi vázlatát a 4-18. ábra mutatja.

Bár az összeállított on-line integrált rendszer első pillantásra kissé komplikáltnak tűnt (mindkét rendszer speciális igényeit figyelembe kellett venni), de az indítás után megbízhatóan működtethető volt. A maximális hidrogéntermelés és a szeparációra korábban kimért optimális paraméterek beállítása után tartamkísérleteket végeztünk, s a fermentor gázteréből az elegyet többször kinyertük, és hidrogén tartalmát a membránszeparációs berendezéssel dúsítottuk. Az integrált rendszerben a szakaszos mérések során megállapítottuk, hogy a membránszeparációs berendezés működése minden szempontból megfelelt a modell gázelegyekkel végzett kísérleteknek.



4-18. ábra. Az integrált rendszer vázlata. 1 – fermentor; 2 – tárolótartály; 3 – üveglombik; 4 – PES-PI membrán; B – belépő gázelegy; P – a membrán permeátuma; R – a membrán retentátuma; SzG – szilikagél gyöngyök; M1, M2 – manométerek; Sz1 – vákuumszivattyú; Sz2 – perisztaltikus szivattyú, Ny – nyomásszabályozó reduktor

A pórusmentes membránon a hidrogén elválasztása az előzetes várakozásnak megfelelően alakult (4.1.1 fejezet). A gázkromatográfiás elemzés szerint 8-10% biohidrogént tartalmazó gázelegyből a membrán modul segítségével kb. 40% koncentrációig sikerült emelni a hidrogén koncentrációját a permeátumban, egy lépésben. A permeáció sebessége az elvárt $0,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ körül ingadozott az alkalmazott körülmények mellett (5 bar, 25°C). A mérések során a szilikagél csapdák állapotára kellett nagy figyelmet fordítani, hogy kimerülésük előtt (amit az elszíneződés jelzett) lecseréljük és regeneráljuk őket.

Mérési eredményeink alapján megállapítottuk, hogy az összeállított berendezés alkalmas a biohidrogénnek a reaktorból történő kinyerésére. Az egy lépésben kapott kb. négyszeres koncentráció-növekedés ellenére az elegy nem alkalmas üzemanyagcellában való felhasználásra. Ehhez több modult kellene sorba kapcsolni, ami jelentős többletenergiát is igényelne. Másik lehetőség produktívabb törzsek alkalmazása, amelyek több hidrogént termelnek. Nagyobb kiinduló hidrogénkoncentráció esetén a permeátumban is több a hidrogén.

4.4 Kísérletek és integrált rendszer *Escherichia coli*-val

Az *Escherichia coli* törzs esetében saját mikrobiológiai laboratóriumunkban határoztuk meg a maximális hidrogéntermelés optimális fermentációs körülményeit, csak ezt követően csatlakoztattuk a gázszeparációs készülékünket a hidrogéntermelő egységhez. Ebben a fejezetben bemutatom mind a három szakasz – a lombikban végzett előkísérletek, a méretnövelt fermentáció és az integrált rendszer – eredményeit.

4.4.1 Lombikban végzett kísérletek

A 4-7. táblázat foglalja össze a kísérleti eredményeket. Ebben összehasonlítható a fermentációs idő során a termék-gázok koncentrációjának változásai a táptalaj mennyiségének és a baktériumfajának függvényében.

4-7. táblázat. A lombikban végzett kísérletek eredményei

Idő (h)	Összetétel % (v/v)	100 ml táptalaj		150 ml táptalaj		200 ml táptalaj	
		<i>xll-blue</i>	MC4100	<i>xll-blue</i>	MC4100	<i>xll-blue</i>	MC4100
22	H ₂	1,0	0,24	1,39	1,85	5,49	3,66
	CO ₂	0	0	0	1,51	2,81	9,51
24	H ₂			3,85	3,50		
	CO ₂			4,28	8,82		
27	H ₂	1,82	2,7	4,33	3,71	7,20	3,98
	CO ₂	4,8	2,2	7,15	9,11	6,16	9,92
48	H ₂	1,80	2,5	4,07	3,68	7,55	3,94
	CO ₂	4,7	2,2	7,0	9,05	6,13	9,85

Az ebből levonható konklúziók:

Fermentációs idő. A táblázat nem tartalmazza a 20 órás tenyésztési idő alatti gázösszetételt, mivel a baktériumok felszaporodása során alig képződik detektálható mennyiségű gáz. A gázképződés üteme a 20-27 óra közötti időszakban a legmagasabb mindkét törzs esetén, ezután már alig változik az összetétel – egyes esetekben csökkenés tapasztalható. Az ideális fermentációs idő ezért 24-27 óra.

Folyadék-gáz arány. A táptalaj mennyiségének – és így a folyadék-gáz arány – növelésével nő a termék-gázok koncentrációja a gáztérben. Ha a kapott hidrogénkoncentráció magasabb, akkor a membránszeparáció permeátumában nyert hidrogén is töményebb. A gázszerelés kísérletek tapasztalatai alapján a hidrogénkoncentrációnak a 10%-os küszöbértéket meg kell haladnia a belépő gázelegyben, mert ezzel elkerülhetőek a kezelhetőségi problémák és a nagyon alacsony fluxus. Ugyanakkor a membránszeparációs készülék a legalább 1 liter térfogatú (STP) gázelegyek elválasztására lett méretezve. A folyadék-gáz arányt úgy kellett megválasztani, hogy megfeleljen ezeknek a kritériumoknak.

Törzs kiválasztása. A táblázatból látható, hogy az *Escherichia coli* x11-blue törzs gáztermelése intenzívebb, mint az MC4100 törzsé minden folyadék-gáz összetételnél és fermentációs időnél. Ezen túlmenően az MC4100 törzsnél nagyon kedvezőtlen a $H_2:CO_2$ arány, ami problémákat okoz a gázszerelésnél. Ezért a fermentoros kísérleteket – egy kivétellel – az x11-blue törzsszel végeztük.

4.4.2 Fermentorban végzett kísérletek

A lombikban és a fermentorban (ahol egy nagyságrenddel nagyobb térfogatok szerepelnek) azonos körülmények között végzett kísérletek eredményei jól korrelálnak egymással. A méretnövelés kis mértékben javított a hozamokon (4-8. táblázat). A méréseket a lombikban kimért optimális paraméterek beállításával végeztük a 4-19. ábrán látható készülékben. Ennek megfelelően a **fermentációs időt** 24-27 óra közöttinek választottuk a kísérletek során, mivel ez után már leáll a gáztermelés.

A **térfogatarány** kiválasztásánál először 2 liter táptalajjal dolgoztunk, de ebben az esetben nem sikerült elérni a hidrogénre vonatkozó 10%-os küszöbkoncentrációt, ezért a biztonságosan sterilizethetőnél (3:2 arány) nagyobb folyadék-gáz térfogatarányokkal is dolgoznunk kellett. 2,5 liter táptalajt választottunk, itt az arány már 2,5:1. Ezt a problémát úgy oldottuk meg, hogy a sterilizést megelőzően a fermentorba 2 liter desztillált vízben oldottuk fel a 2,5 liter táptalajhoz szükséges tápanyagmennyiséget, 0,5 liter desztillált vizet pedig külön edényben helyeztünk el az autoklávban. A sterilizés után, a fülkében töltöttük a fermentorba a még szükséges vizet.

4-8. táblázat. A fermentorban végzett kísérletek eredményeinek összefoglalása

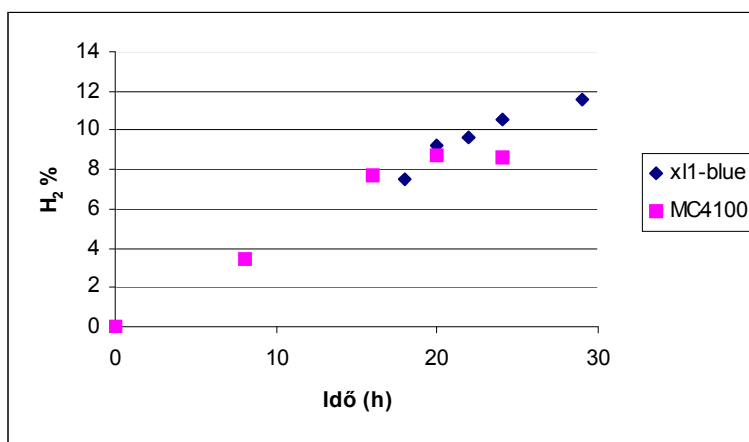
törzs		x11-blue				MC4100	
gázkinyerési módszer		2.	1.	2.	3.	3.	pH
t (óra)	paraméterek	2 l	2,5 l			2,5 l	
8	H ₂ %					3,4	5,33
	CO ₂ %					9,0	
	P (bar)					1,21	
16	H ₂ %					7,7	
	CO ₂ %					17,0	
	P (bar)					1,17	
18	H ₂ %	7,9	7,7	7,2	7,5		
	CO ₂ %	8,5	8,3	7,5	6,2		
	P (bar)	1	1,26	1	1,23		
20	H ₂ %				9,2	8,7	5,88
	CO ₂ %				9,5	19,0	
	P (bar)				1,1	1,09	
22	H ₂ %				9,6		
	CO ₂ %				8,8		
	P (bar)				1,05		
24	H ₂ %	9,5	8,2	12,6	10,6	8,6	5,88
	CO ₂ %	10,1	9,0	11,1	9,1	17,9	
	P (bar)	1	1,33	1	1,08	1,05	
27	H ₂ %		8,2		11,6		
	CO ₂ %		9,1		9,9		
	P (bar)		1,33		1,09		

2,5 liter táptalaj esetén a hidrogénkoncentráció eléri a 11-13%-ot, a gáztérfogat, azaz a kinyerhető gáz mennyisége 1 liter, amihez hozzáadódik a túlnyomással képződött normál térfogattöbblet. Ez utóbbi mennyisége 0,2-0,5 liter. 2,5 liternél nagyobb folyadéktérfogat esetén a minimálisan szükséges gázmennyiséget nem lehet teljesíteni, ezért laborméretű kísérleteinknél ezt a mennyiséget fogadtuk el ideálisnak, és ezzel végeztük további kísérleteinket.

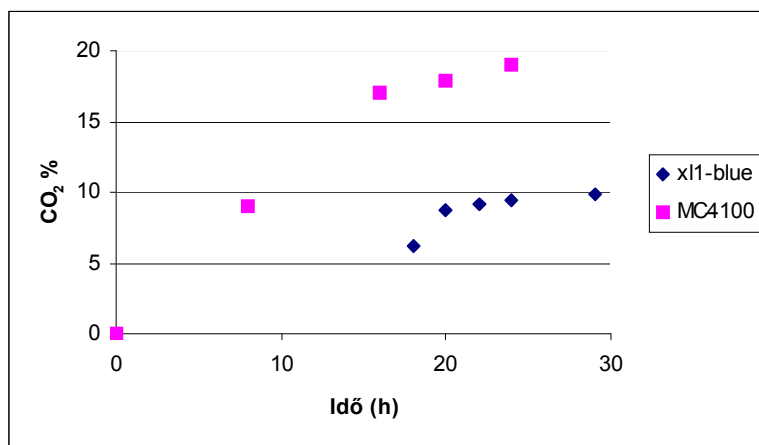


4-19. ábra. Fermentor mérés közben

A két törzs produktívásbeli különbségeit elemezve ugyanazok a megállapítások érvényesek, mint a lombikban végzett kísérleteknél; nevezetesen, az x11-blue törzs nem csak több hidrogént termel, hanem a H_2/CO_2 arány is kedvezőbb. Ezt szemlélteti a 4-20. és a 4-21. ábra.

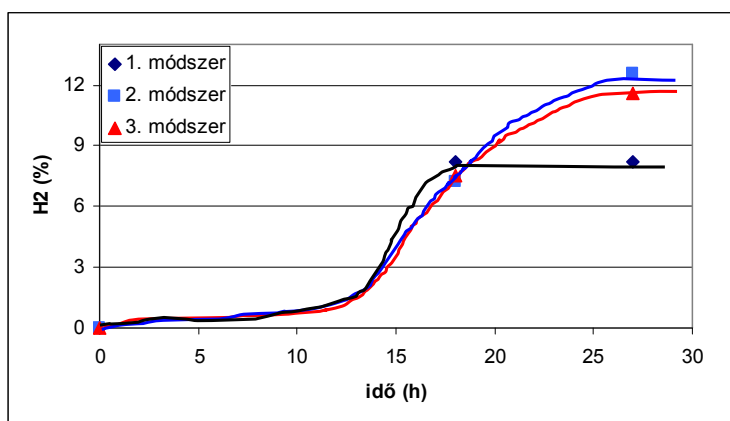


4-20. ábra. A két törzs hidrogéntermelésének összehasonlítása



4-21. ábra. A két törzs szén-dioxid termelésének összehasonlítása

Az ismertetett 3 gázkinyerési módszert kísérleteink során a megállapított optimális körülmények között (*Escherichia coli* x11-blue törzs, 27 órás fermentációs idő, 2,5 liter táptalaj) összehasonlítottuk, és megállapítottuk, hogy a gáztermelés intenzitása lényegében függ az alkalmazott módszertől.



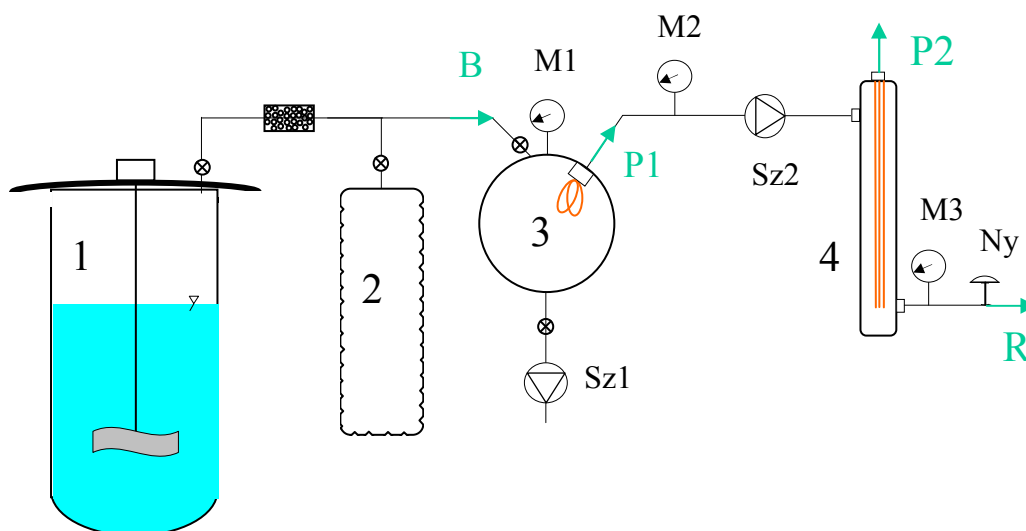
4-22. ábra. A különböző gázelvételi módszerekkel nyert gázelegyek hidrogéntartalma

A 4-22. ábrán látható, hogy 18 órás fermentációs idő alatt nincs különbség a három módszer között, de ezután a termék-gázok parciális nyomása olyan mértékben megnőtt az 1. módszer esetében, hogy ez gátolta a további gázok képződését. A 2. és a 3. módszer között nem volt a termék-koncentrációt illetően jelentős eltérés 27 óra után sem. A fermentáló törzsek biztonsága volt a fő szempont, ami alapján eldöntöttük, hogy melyik gázelvételt alkalmazzuk. Folyamatos gázelvétel esetén a fermentor nyitott a membránszeparációs készülék irányában, ez fokozott fertőzésveszéllyel jár, és az átvezetők hosszú időszakú tökéletes tömítésének megoldása is nehéz feladat. Egy adagban történő gázelvételnél kockázatot jelentő szintre

emelkedhet a túlnyomás. A legbiztonságosabb, jól szabályozható módszer a szakaszos gázelvétel, ami nem jár jelentős fertőzésveszéllyel és veszélyes méretű túlnyomással sem, valamint nem következik be termékátlás.

4.4.3 Integrált rendszerű kísérletek

Az integrált kísérleteket csak abban az esetben végeztük el, amikor a fermentorban a hidrogénkoncentráció meghaladta a 10%-ot. Ez azokban az esetekben teljesült, amikor az alkalmazott törzs az *Escherichia coli* x11-blue volt, a táptalaj 2,5 liter, a gázelvétel pedig szakaszos vagy folyamatos (4-8. táblázat). Ezek közül a szakaszos gázkinyerés módszerével végzett integrált kísérlet eredményeit mutatom be.

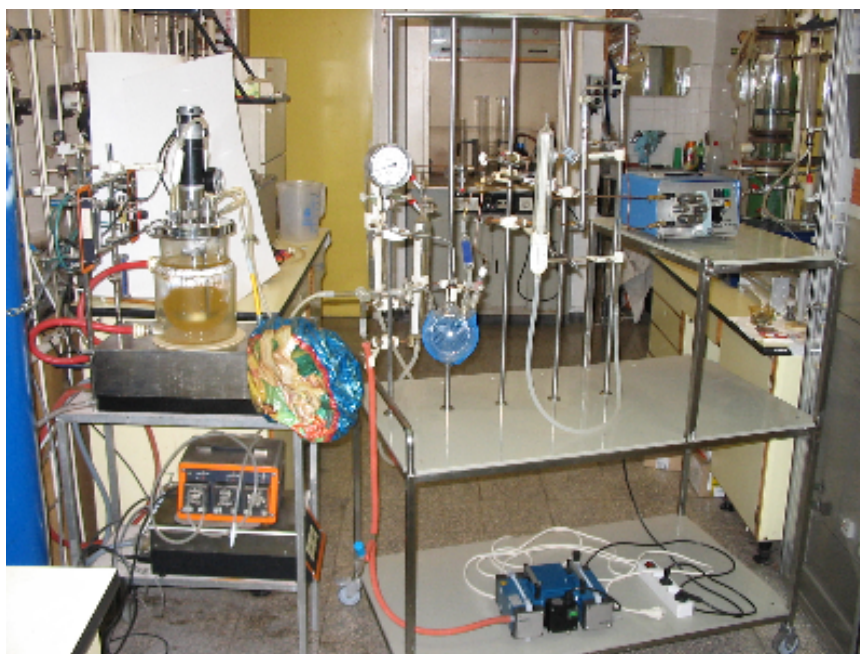


4-23. ábra. Az integrált rendszer sémája. 1 – fermentor; 2 – tárolótartály;
3 – HDPE membrán; 4 – PES-PI membrán; B – belépő gázelegy; P1 – HDPE membrán permeátuma; P2 – PES-PI membrán permeátuma; R – PES-PI membrán retentátuma;
M1, M2, M3 – manométerek; Sz1 – vákuumszivattyú; Sz2 – perisztaltikus szivattyú,
Ny – nyomásszabályozó reduktor; SzG – szilikagél

A fermentort steril csatlakozón keresztül kötöttük össze a membránszeparációs berendezéssel (4-23. ábra). A tartályba gyűjtött gázt a fermentáció végén egy adagban engedték a levákuumozott berendezésre. A tartály szelepét a szeparáció során nyitva hagytuk,

így a benne lévő gáz biztosította az atmoszférikus nyomást a pórusos membrán primer oldalán. A szeparáció során többször gázmintát vettünk a bemenő gázelegyből (B), a pórusmentes membrán permeátumából (P2) és retentátumából (R).

Kísérleteink közül egy jellemző példát mutatok be az alábbiakban. A kiinduló, gáztartályban összegyűjtött gázelegy összetétele: 11,6% H_2 , 9,9% CO_2 és 78,5% N_2 . A fermentorban a gázelegy vízgőztartalma kb. 6%, ez a puffertartályban lecsökken 3%-ra – mivel a gázelegy lehűl, és a vízgőz egy része lecsapódik (2-9. ábra). Ez a kis mennyiség nincs jelentős hatással a membránok működésére, de a teljesítmény-csökkenés elkerülése végett szilikagél csapdát alkalmaztunk a vízgőz megkötésére. A puffertartályból a gáz szelep nyitásával került a levákuumozott berendezés pórusos membránjának primer oldalára. Az integrált berendezés laboratóriumban készült fényképe a 4-24. ábrán látható.



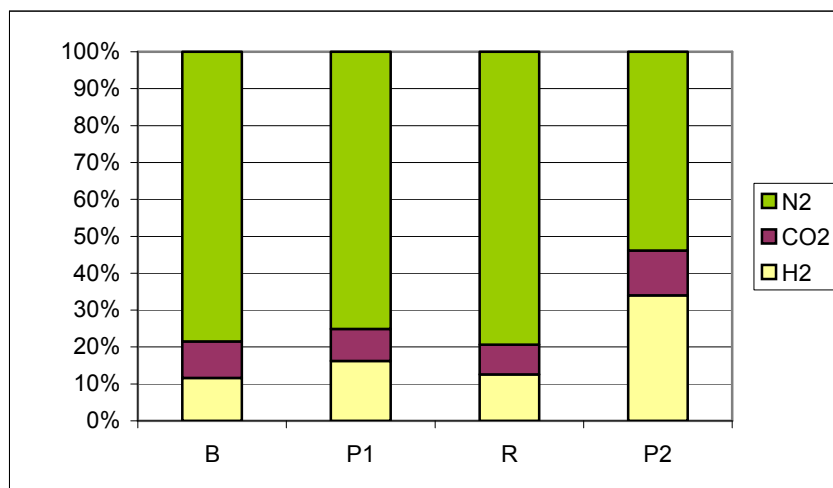
4-24. ábra. A fermentor és a membránszeparációs készülék összekapcsolása laboratóriumban

A HDPE membrán felülete $1,3\text{ cm}^2$ volt. A kis effektív felület és a pórusos membrán primer oldalára kerülő gázelegy alacsony hidrogéntartalma miatt a membrán két oldala közötti nyomásesés 0,85 bar volt. Ezt a magas értéket nem sikerült csökkenteni még a perisztaltikus szivattyú kis fordulatszáma mellett sem, ami kevés átszűrt gázt eredményezett, ezáltal nehéz volt biztosítani a pórusmentes membrán primer oldalán a 4 bar túlnyomást.

4-9. táblázat. Az integrált kísérlet főbb paraméterei és eredményei

P1 áram (cm ³ /min)	P2 áram (cm ³ /min)	P2/R arány	B áram		P1 áram		P2 áram	
			H ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CO ₂ (%)
1,8	0,3	0,2	11,6	9,9	16,2	8,7	34,3	12,3

A szeparáció 30 percig tartott, ami alatt 9 cm³ permeátum és 45 cm³ retentátum gyűlt össze. A P1 áram alacsony fluxusának köszönhetően a P2/R arány kedvező volt. A P2 permeátum összetétele a mérés végén: 34,3% H₂, 12,3% CO₂ és 54,4% N₂. R összetétele: 12,6% H₂, 8% CO₂ és 79,4% N₂. A számolt P1 összetétel: 16,2% H₂, 8,7% CO₂ és 75,1% N₂. A mérés fontosabb paramétereit a 4-9. táblázat tartalmazza, a gázelegyek összetételét a 4-25. ábra szemlélteti.



4-25. ábra. A gázelegyek százalékos összetétele

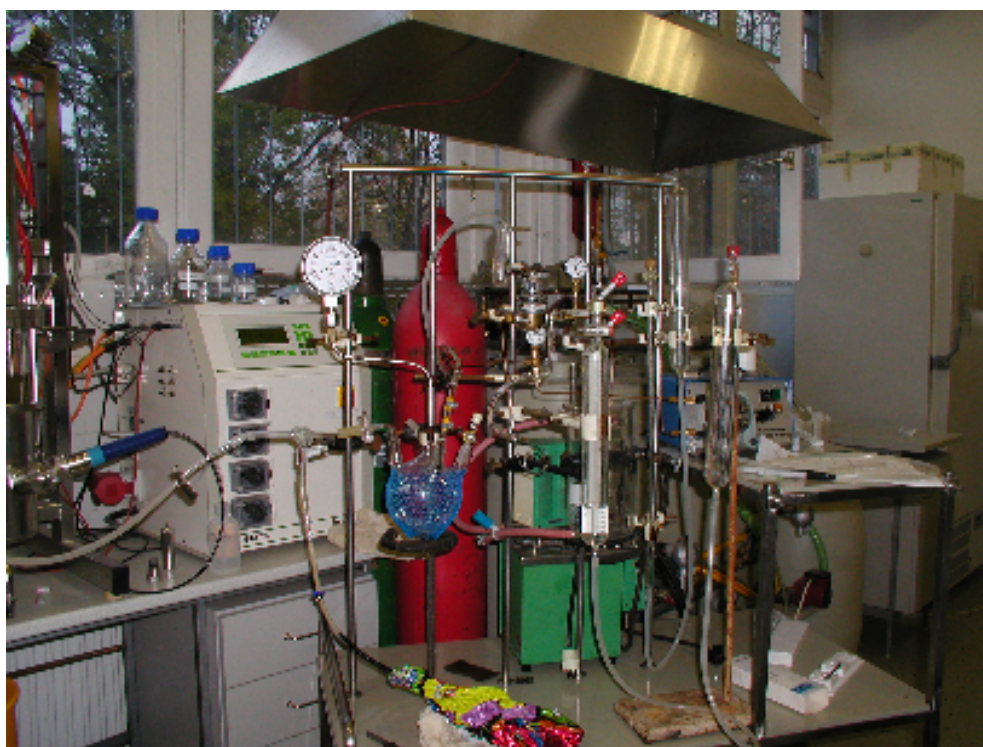
Megállapítottam, hogy az integrált rendszer az előkísérletek alapján várható módon működött. A fermentorhoz kapcsolt szeparáló berendezés nem befolyásolta a baktériumok gáztermelését. Ez alapján várható, hogy más fermentorokhoz való kapcsolás is megvalósítható.

A fermentor gázterében lévő 11,6% hidrogént sikerült 34,3%-ra koncentrálni a problémát okozó és jelentős CO₂-tartalom ellenére, ami a modell gázokkal végzett méréseknek megfelelő érték. Nagyobb termelékenységgű törzzsel összekötve várhatóan ennél jóval tisztább hidrogént lehet nyerni.

4.5 Integrált rendszer *Thermococcus litoralis*-szal

A *Thermococcus litoralis* törzzsel a Szegedi Tudományegyetem Biotechnológiai Tanszékén végeztünk integrált hidrogéntermelő-elválasztó kísérleteket, mivel a MÜKKI mikrobiológiai laboratóriuma nem rendelkezik 85 °C-ra termosztálható fermentorral.

A táptalajt (3.1.3 fejezet) a *Thermococcus litoralis* törzsből előkészített 1% inokulummal oltottuk be, majd a fermentáció 85 °C-on, nitrogén atmoszféra alatt folyt. Ezen a hőmérsékleten 0,56 bar a vízgőz egyensúlyi nyomása (2-9. ábra). Ez jelentős mennyiségű gőzt jelent, de ennek 95%-a lecsapódik a tárolótartály falán azáltal, hogy a gázelegy szobahőmérsékletre hűl. A maradék vízgőzt szilikagél csapdával távolítottuk el. Az integrált rendszer felépítése mindenben megegyezik az előző fejezetben leírttal, a berendezés sémája a 4-23. ábrán, fényképe a 4-26. ábrán látható.

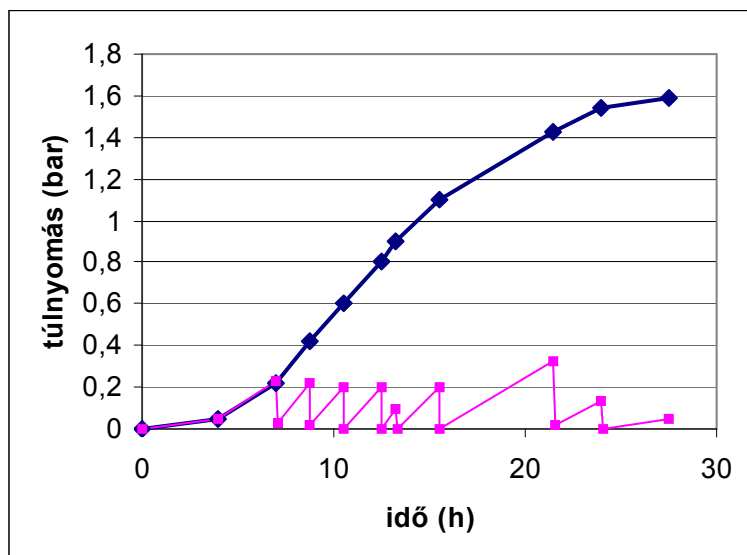


4-26. ábra. Az integrált rendszer fényképe a szegedi laboratóriumban

A gáztermelő-kinyerő-szeparáló berendezés bizonyos paraméterei különböztek az egyes kísérletek során. Egy-egy azonos körülmények közötti mérőssorozat eredményeinek átlagát mutatom be részletesen Szeged1 illetve Szeged2 néven.

Szeged1 során a szakaszos gázkinyerési módszert alkalmaztuk úgy, hogy az össznyomás maximum 1,3 bar lehetett a fermentorban. A gázelvételt csappal szabályoztuk. Ezzel

csökkentettük a termékinhibíciót, a hidrogén és szén-dioxid gázok parciális nyomását. Az inhibíció minimalizálása végett, egyes gázelvételek után nitrogénnel mostuk a gázteret. A nyomásváltozást az idő függvényében ábrázolva a 4-27. ábrán látható görbéket kaptuk.



4-27. ábra. A fermentor gázterének nyomása az idő függvényében – alsó görbe, és a nyomásnövekmények összege –felső görbe; (Szeged1)

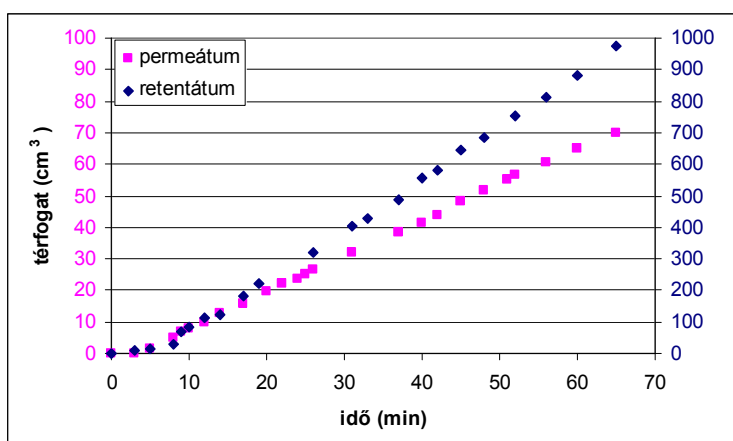
A szakaszos gázelvétel során a fermentor gázterében a nyomás is szakaszosan változott (alsó görbe). Megfigyelhető, hogy a fermentáció elején a görbe laposabban emelkedik, a közepén meredeken, és a szakaszok is rövidek, végül – a fermentáció leállításával – a növekedés ismét elnyúlik. Ez a tendencia jobban láthatóvá válik, ha a szakaszvégi nyomásértékeket összeadva ábrázoljuk (felső görbe). Ilyen módon közvetve, a termékképződés intenzitásának nyomon követésével, információt kaptunk a telep egyedszám-változásáról. A kapott görbe a 2-7. ábrának megfelelően a következő szakaszokra bontható:

1. lappangó fázis, 0-5. óra;
2. gyorsuló növekedési fázis, 5-8. óra;
3. exponenciális növekedési fázis, 8-15. óra;
4. lassuló növekedési fázis, 15-24. óra;
5. stacioner fázis, 24-28. óra.

A 4-27. ábráról az is leolvasható, hogy összesen 1,6 bar túlnyomás képződött a fermentáció során a nitrogén atmoszférában. A fermentorból kinyert gázelegy összetétele – a vízgőzt nem számítva – 22,6% H₂, 18,3% CO₂ és 59,1% N₂. A gázkinyerést zárt rendszerben

oldottuk meg, nem lépett fel gázvesztés, így ez az összetétel megegyezik a membránseparációs készülékbe belépő (B) áram gázösszetételével.

A készülékben a HDPE membrán effektív felülete $1,4 \text{ cm}^2$ volt, a PES-PI membráné 12 cm^2 . A perisztaltikus szivattyú fordulatszámát és a reduktor szelepet úgy állítottuk be, hogy a HDPE membrán két oldalán $0,35 \text{ bar}$, a PES-PI membránnál 4 bar legyen a nyomáskülönbség. A kis HDPE membránfelület révén a $0,35 \text{ bar}$ nyomáskülönbséget kis keringetési sebesség mellett értük el. Következésképpen csökkent a pórusos membrán térfogatárama (P1), és javult a pórusmentes membrán permeátumának és retentátumának (P2/R) az aránya, ellenben csökkent a fluxus. A separáció időtartama 65 min volt. Ez idő alatt egyenletes sebességgel – az első pár perc kivételével, amikor a mérési paraméterek még nem álltak be – 70 cm^3 P2 permeátum és 975 cm^3 retentátum képződött (4-28. ábra). Ebből számolva a P2 átlagos térfogatárama $0,018 \text{ cm}^3/\text{s}$, a retentátumé $0,27 \text{ cm}^3/\text{s}$. A P2/R arány $0,072$, ami recirkuláció nélküli rendszert tekintve magas érték.



4-28. ábra. A P2 permeátum és a retentátum időbeli képződése (Szeged1)

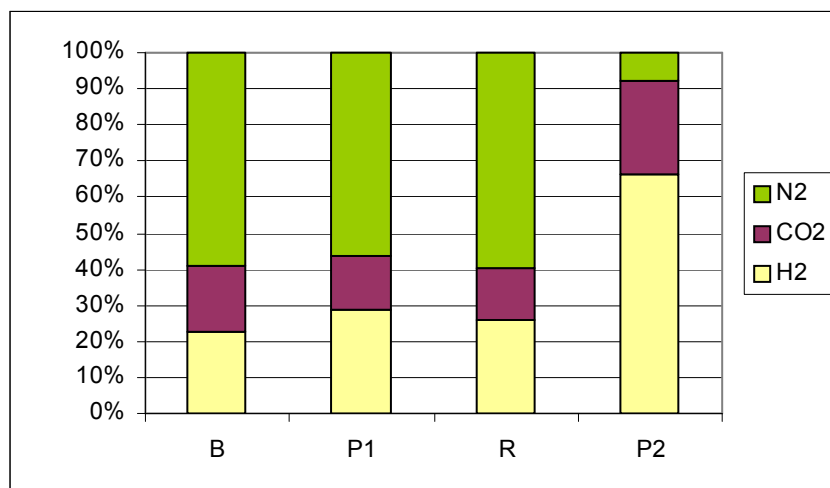
A számolt és mért átlagkoncentrációk az egyes gázáramokban:

P1: $28,6\% \text{ H}_2$; $15,1\% \text{ CO}_2$; $56,3\% \text{ N}_2$.

R: $25,9\% \text{ H}_2$; $14,3\% \text{ CO}_2$; $59,8\% \text{ N}_2$.

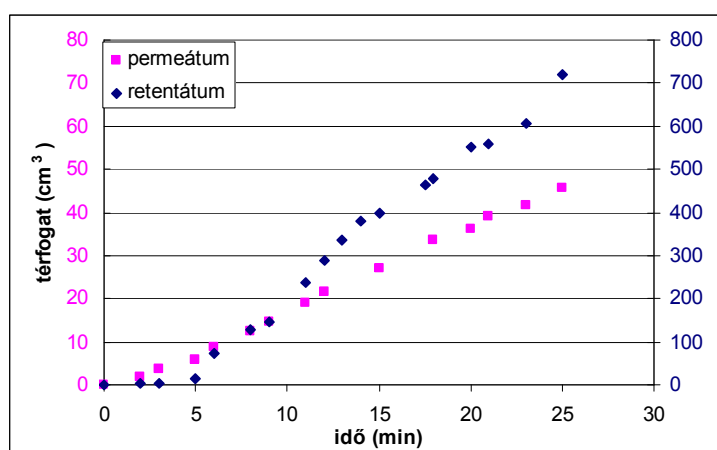
P2: $66,2\% \text{ H}_2$; $26,3\% \text{ CO}_2$; $7,5\% \text{ N}_2$.

A gázösszetétel változását az egyes gázáramokban szemlélteti a 4-29. ábra.



4-29. ábra. A gázáramok százalékos összetétele (Szeged1)

Szeged2 során a gázkinyeréshez az 1. módszert alkalmaztuk, vagyis a képződött gázokat a fermentáció végén, egy adagban nyertük ki, és vezettük a tárolótartályra. A fermentorban a gáztermelés 24 óráig tartott, ennek során 1,3 bar túlnyomás képződött, a gázelegy összetétele pedig 35,4% H₂, 20,1% CO₂ és 44,5% N₂ volt. A termék-gázoknak azért magasabb az aránya, mert nem mostuk nitrogénnel a fermentor gázterét. Az adatok és a (2-12.) egyenlet alapján kiszámítottuk a *Thermococcus litoralis* hidrogéntermelő kapacitását: ez **0,57 mmol/l*h**-nak adódott.



4-30. ábra. A permeátum (P2) és retentátum (R) térfogatárama (Szeged2)

A HDPE membrán primer oldalára került gázelegy átlagos összetétele: 32,8% H₂, 18,5% CO₂ és 51,3% N₂. Ahhoz, hogy nagyobb legyen a fluxus, a HDPE membrán felületét megnöveltük 2 cm²-re. Szeged1-nél leírt nyomásokat állítottunk be, így 25 percre rövidítettük a szeparáció idejét. A folyamat végére 45,5 (STP) cm³ permeátumot (P2) és 720 (STP) cm³

retentátumot kaptunk. A 4-30. ábráról is leolvasható átlagos térfogatáramok: 0,03 (STP) cm³/s a P2-re és 0,48 (STP) cm³/s a R-ra. A P2/R arány ellenben 0,063-ra csökkent.

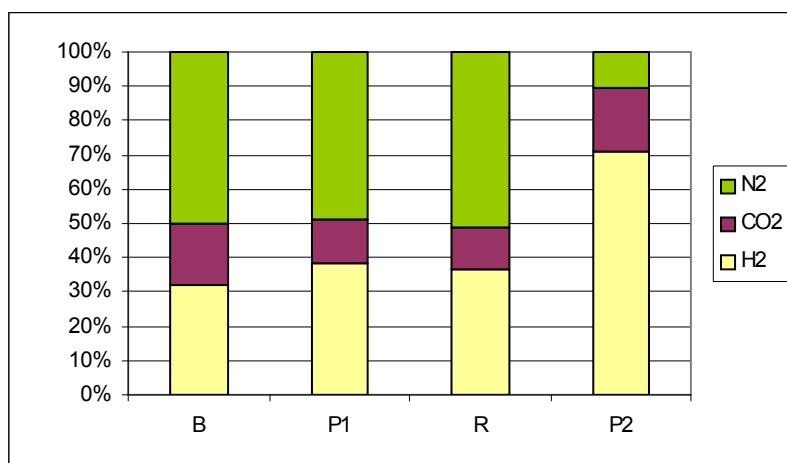
Az elválasztás során vett mintákban az átlagkoncentrációk a következők voltak: a P2 permeátumban 72,3% H₂, 18,9% CO₂, 8,8 % N₂; a retentátumban 36,5% H₂, 12,5% CO₂ és 51% N₂. A P1 áramból közvetlenül nem tudtunk mintát venni, de ezt a gázelegyet bontja a PES-PI membrán a P2 és R áramra, így összetétele könnyen kiszámolható.

$$\text{Térfogata} = 720 + 45,5 = 765,5 \text{ cm}^3$$

$$\text{H}_2\text{-tartalma} = (0,723 \cdot 45,5 + 0,365 \cdot 720) / 765,5 = 295 / 765,5 \text{ cm}^3 = 38,6\%$$

$$\text{CO}_2\text{-tartalma} = (0,189 \cdot 45,5 + 0,125 \cdot 720) / 765,5 = 98,6 / 765,5 \text{ cm}^3 = 12,9\%$$

Ebből a N₂-tartalom: 48,6%. A szeparáció során a gázelegy átlagos összetételének változását mutatja be a 4-31. ábra.



4-31. ábra. A gázáramok százalékos összetétele (Szeged2)

Ha a két kísérletsorozat eredményeit összehasonlítjuk (4-10. táblázat), láthatjuk, hogy a pórusos membrán felületének – és ezáltal a két membrán felületarányának – megváltoztatása jelentősen kihat a térfogatáramok mennyiségére és arányaira. Akkor érjük el a legmagasabb hidrogénkoncentrációt a permeátumban, ha a fermentorban eleve magas a hidrogéntartalom (a produktív törzsnek, nagy folyadék/gáztérfogat aránynak és a termékátlás elkerülésének köszönhetően), és ezt sikerül veszteségmentesen a membránszeperációs berendezésre juttatni.

4-10. táblázat. A két kísérletsorozat főbb adatai

	HDPE felület (cm ²)	P1 áram (cm ³ /s)	P2 áram (cm ³ /s)	P2/R arány	B áram H ₂ (%)	P1 áram H ₂ (%)	P2 áram H ₂ (%)
Szeged1	1,4	0,29	0,018	0,072	22,6	28,6	66,2
Szeged2	2,0	0,51	0,03	0,063	32,8	38,6	72,3

A kísérletsorozatok bebizonyították, hogy a kidolgozott módszerünk alkalmas a *Thermococcus litoralis* törzs által termelt gázok kinyerésére is, valamint ebből a hidrogén elválasztására. A dúsítás során elért 70% feletti hidrogéntartalom azt jelenti, hogy ezzel az integrált eljárással lehetséges olyan összetételű nyersanyagot előállítani, amely eleget tesz a tüzelőanyag-cellák követelményeinek.

A szegedi méréseket – az egész kutatómunka zárásaként illetve eredményeként – látványosan fejeztük be; az utolsó mérés permeátumát sikerült meggyújtanunk (4-32. ábra).



4-32. ábra. A hidrogén lángja

5. Összefoglalás

Doktori munkámban a különböző mikroorganizmusok által anaerob körülmények között termelt hidrogén fermentorból való kinyerésének és koncentrálásának a lehetőségét vizsgáltam membrános gázszeparációs eljárással.

A biohidrogén áttörést jelenthet a jövő energiahordozójaként emlegetett hidrogén termelésében, mivel környezetbarát, kevés energia-befektetést igénylő eljárás, amelyben biológiai hulladék lebontásával nyerhető H_2 -gáz. A módszer egyik problémája, hogy a metabolizmus során más gázok is keletkezhetnek (pl. CO_2), valamint az anaerob körülményeket biztosító inert gáz is jelen van (általában nitrogén), amelyek hígítják a hidrogént, így azt koncentrálni kell a felhasználás előtt. A másik szempont, amit figyelembe kell venni az, hogy a termelési folyamat erősen termékgátolt. A keletkező gázokat megfelelő, biztonságos módszerrel el kell vezetni a fermentor gázteréből. A kialakítandó berendezés pontos feladata tehát a biohidrogén kinyerése, összegyűjtése és dúsítása volt.

A különböző elválasztási műveleteket összehasonlítva a membrános gázszeparáció tűnik a legígéretesebbnek, mivel nem igényel vegyszert, környezeti hőfokon üzemeltethető és rugalmasan illeszthető más – többek között mikrobiológiai – eljárásokhoz.

Az eddigi membrános kutatások során a hidrogén szeparációját leginkább magas hőmérsékletű ($200-800^\circ C$), katalitikus (de)hidrogénezési reakciókban használták, ezért az alkalmazott membránok többsége nagyon jó hőtűrő képességgel rendelkezik, és igen drága, szervesetlen anyagokból készült. A biohidrogén elválasztásánál azonban nincs szükség magas hőmérsékletre, így a kevésbé hőtűrő, ám jóval olcsóbb, és megfelelő hidrogén áteresztési képességgel rendelkező polimer membránok is alkalmasak lehetnek erre a célra.

A pórusmentes polimer membránok közül szobahőmérsékleten jó permeabilitással és H_2 - N_2 szelektivitással rendelkezik a poliéterszulfon-poliimid kompozit (Twentei Egyetem). A pórusmentes membránok H_2 - CO_2 szelektivitása általában csekély, mivel a két molekula hasonlóan oldódik és diffundál a polimerekben. Ez utóbbi gázelegy elválasztására az ultraszűrő tartományba eső pórusos membránok alkalmazhatók, ahol nem a membrán anyagán, hanem a pórusokon keresztül, a Knudsen-mechanizmus segítségével történik a szeparáció. Három különböző névleges pórusátmérővel rendelkező kapilláris membránt hasonlítottam össze azonos körülmények között végzett mérésekkel, és választottam ki a legelőnyösebb tulajdonságokkal rendelkezőt.

Az elsődleges cél egy olyan laboratóriumi méretű berendezés megtervezése, megépítése és tesztelése volt, amely a biohidrogén-termelés körülményeitől függetlenül bármely

fermentorhoz rugalmasan csatlakoztatható és megbízhatóan üzemeltethető. A biohidrogén fermentációs előállítása során gyakran néhány ml-től néhány 10 l-ig terjed a képződött, H_2 tartalmú gázelegy térfogata. Ez jóval kisebb térfogat, mint ami az ipari gázszeperáló berendezésekhez szükséges, tehát az ott alkalmazott készülékek esetünkben nem alkalmasak a biohidrogén kinyerésére. Ezért más, a korábbiaktól gyökeresen eltérő gázszállító, -komprimáló és -gyűjtő rendszerre volt szükségünk, amelybe a gázszeperációs modul(ok) beépíthető(k).

Elsőként a pórusmentes membránmodult építettem egy olyan berendezésbe, amelyben a köpeny oldali túlnyomást a belépő ágban lévő perisztaltikus szivattyú és a retentátum ágban lévő reduktor szelep biztosította. Mind a permeátumot, mind a retentátumot atmoszférikus nyomáson, folyadékzárás edényekben gyűjtöttem. Az így összeállított berendezést tiszta modell gázokkal teszteltem, és megállapítottam, hogy a membrán jó szelektivitással képes elválasztani a két gázt ($\alpha = 26$). A membrán kimért hidrogén/szén-dioxid szelektivitása 1 körüli, az elválasztáshoz a pórusos membrán beiktatása vált szükségessé. Méréseim során továbbá megállapítottam, hogy vízgőz jelenléte közel 30%-kal csökkenti a membránon keresztüli fluxust, ezért a gáz gőzmentesítő előkezelése indokolt.

A pórusos membránok tesztelése hasonló berendezésben történt. Első lépésben a kapilláris membráncsőveket hurokba hajlítottam, majd a membrán permeátum ágába építettem a perisztaltikus pumpát. A membrán által okozott nyomáscsökkenés volt a szeperáció hajtóereje, a gázokat pedig – ahogy a pórusmentes membrán esetén is – atmoszférikus nyomáson, folyadékzárás edényekben gyűjtöttem. Az így kialakított berendezésben tesztelt membránok közül az 50 nm-es névleges pórusátmérőjű HDPE membránt választottam ki, mivel ez közelítette meg legjobban az elméleti maximális szelektivitást.

A háromkomponensű gázelegyek szétválasztására alkalmas kétlépcsős berendezést úgy terveztük meg, hogy az anyagmozgatást egyetlen szivattyú végezze. Ez egyszerűbb és energiahatékony működést tett lehetővé. A pórusos membrán mintegy előszűrőként működve hidrogénben gazdagabb és szén-dioxidban szegényebb elegyet képezett, amely a végső permeátumban is magasabb hidrogénkoncentrációt eredményezett.

A berendezésekben a tiszta gázokra mért permeabilitási koefficiensek ismeretében mindkét membrán szelektivitását és permeabilitását modelleztem kétkomponensű gázelegyre. A modell eredményeit kétkomponensű gázelegyekkel végzett mérésekkel ellenőriztem és a modellek megbízhatóságát számszerűsítettem. A modell segített a berendezés(ek) felépítésében és az optimális működtetés elérésében.

A modell gázokkal végzett tesztek eredményeinek felhasználásával az egylépcsős (csak pórusmentes membrán) gázszeparációs készülékünket rugalmas falú gáztartállyal kiegészítve „élesben” is kipróbáltuk; a *Thiocapsa roseopersicina* fotofermentorához kapcsolva kinyertük a gázelegyet. A szeparáció hatásfoka, a permeátum hidrogéntartalma a modell gázelegekkel végzett mérések és az elméleti számításoknak megfelelt.

A kétlépcsős berendezésünket a sötét fermentációval biohidrogént termelő egységekhez, az *Escherichia coli* és a *Thermococcus litoralis* fermentorához csatlakoztattuk. Az utóbbi törzs esetén optimalizált technológia állt rendelkezésre, az *Escherichia coli* esetén azonban a laboratóriumunkban kellett elvégezni a hidrogéntermelés maximalizálására irányuló kísérleteket. Két adott paraméter – a tápoldat összetétele, és a fermentáció hőmérséklete – mellett kellett kiválasztani az xll-blue és az MC4100 fajta közül a produktívabbat, meghatározni a fermentációs időt és az ideális tápoldat-gáztérfogat arányt. A gázkinyerésnél a legbiztonságosabb és a termékgátlás lehetőségét kizáró módszert választottuk.

Mindkét laborméretű integrált hidrogéntermelő-elválasztó rendszerrel több mérést végeztünk az eljárás paramétereit folyamatosan kontrollálva, rendszeresen gázmintákat véve a fermentor gázteréből és az egyes gázáramokból. Mindkét esetben a membránok szelektivitása és permeabilitása megfelelt a modell gázokkal végzett méréseknek, így kijelenthető, hogy a fermentált gázelegy nem károsítja a membrán anyagát, az összeállított berendezés várhatóan más törzsek gáztermékeinek elválasztására is használható.

A produktívabb törzs, a *Thermococcus litoralis* esetén nem modell tápoldat, hanem valódi lúdtoll extraktum (szerves hulladék) fermentálásából keletkezett a biohidrogén. A szeparáció után 70% feletti hidrogénkoncentrációt értünk el, ami azt jelenti, hogy ezzel az integrált eljárással lehetséges olyan összetételű nyersanyagot előállítani, amely eleget tesz a tüzelőanyag-cellák követelményeinek.

Biohidrogént termelő fermentáció és hidrogén elválasztást célzó membrános gázszeparációs művelet kombinálásával kialakított rendszerről nincs tudomásom. Ezért ez az elméleti háttérrel támogatva kidolgozott eljárás alapját képezheti egy félüzemi méretű berendezésnek, amely mezőgazdasági hulladék lebontásával biológiai úton termel gázokat, végterméke pedig tisztított hidrogén. A rendszer megoldhatja a tüzelőanyag-cellák üzemanyag-ellátását, ezzel segítve a hidrogéngazdaság kialakítását.

Új tudományos eredmények

A doktori munkám során elért új tudományos eredményeket 4 tézispontban fogalmaztam meg az alábbiak szerint.

1. Laboratóriumi berendezést terveztem és építettem biohidrogén membrános szeparációjára, ahol különféle membránokat vizsgáltam H_2/N_2 illetve H_2/CO_2 modell elegyek elválasztására. Megállapítottam, hogy
 - a. a hidrogén/szén-dioxid szeparációjára HDPE anyagú pórusos membrán alkalmas, amely a Knudsen-mechanizmus szerint működik 3,44 (az elméleti maximumot megközelítő) szelektivitási értékkel;
 - b. a hidrogén/nitrogén szeparációjára a pórusmentes poliéterszulfon-poliimid kapilláris kompozit membrán alkalmas, amelynek szelektivitási értéke 26 [1,10].
2. Integrált rendszert alakítottam ki az anaerob körülmények között (amelyet nitrogén atmoszféra biztosított) hidrogént termelő törzset, *Thiocapsa roseopersicinát* tartalmazó fotobioreaktor és az 1. pontban leírt berendezés összekapcsolásával, amelynek működtetése során a beépített poliéterszulfon-poliimid kapilláris kompozit membrán segítségével a fermentorban képződött 8-10% hidrogént tartalmazó H_2/N_2 gázelegy hidrogén koncentrációját 40% fölé sikerült emelnem [4].
3. Fermentációs kísérleteket végeztem az *Escherichia coli* törzs hidrogéntermelésre alkalmas fajtáival, és megállapítottam, hogy az x11-blue fajta 27 óra fermentációs idő alatt, 2,5/1 tápoldat/gáztérfogat aránynál, szakaszos gázelvételt alkalmazva megfelelően működtethető. Az 1. pontban leírt berendezést a fermentorhoz illesztve a képződő CO_2 miatt háromkomponensű ($H_2/N_2/CO_2$) gázelegy szeparációjához kétlépcsős membrán szeparációs rendszert alakítottam ki, ahol első lépésben pórusos, nagy sűrűségű polietilén membránt, a második lépésben pedig poliéterszulfon-poliimid kapilláris membránt használtam

és a gázelegy hidrogén tartalmát háromszorosára sikerült emelnem, miközben a CO₂ koncentrációja nem növekedett a permeátumban [14,19].

4. A kétlépcsős laboratóriumi membránszeparációs berendezést az anaerob, hipertermofil (85 °C-on működő) *Thermococcus litoralis* törzset tartalmazó fermentorral kapcsoltam össze. Méréssorozataim alapján megállapítottam, hogy a fermentorból egyszerre kinyert gázelegy hidrogéntartalma magasabb, mint a nitrogénmosással kombinált szakaszos gázelvétel esetén. A modell mérések eredményével összhangban a kétlépcsős rendszer végső permeátumaként 70,3% H₂-tartalmú gázelegyet sikerült kinyernem, amely alkalmas tüzelőanyag-cellák működtetésére [2,17].

Novel scientific results

1. Lab-scale device was designed and built for membrane purification of biohydrogen where different membranes were tested to separate H_2/N_2 and H_2/CO_2 model mixtures. It was found that
 - a. porous HDPE membrane is suitable to separate hydrogen/carbon dioxide mixture. The basis of the separation is the Knudsen-mechanism and selectivity coefficient of 3.44 can be achieved that is close to the theoretical maximum.
 - b. dense, hollow fiber, composite polyether-sulfone/polyimide membrane is suitable to separate hydrogen/nitrogen mixture with separation coefficient of 26 [1,10].
2. Integrated system was developed by connection of photobioreactor containing the hydrogen producing strain *Thiocapsa roseopersicina* working under nitrogen atmosphere and the equipment described in theses 1. In the course of operation the built-in polyether-sulfone/polyimide membrane increased the initial 8-10% hydrogen containing H_2/N_2 mixture above 40% [4].
3. Fermentation experiments were carried out with capable strains for hydrogen production of *Escherichia coli* and it was concluded that the xll-blue species under 27 hours fermentation time, at 2.5/1 substrate/gas volume ratio and with periodical gas removal can be operated properly. Two-stage membrane separation equipment described in theses 1. was attached to fermenter containing three component ($H_2/N_2/CO_2$) mixture. At the first stage high density polyethylene membrane, at the second stage polyether-sulfone/polyimide membrane was applied and the hydrogen content of the mixture raised by three times while the CO_2 concentration remained on the same level in the permeate [14,19].

4. The two-stage lab-scale membrane separation system was attached to fermenter containing anaerobic, hypertermophilic (operating at 85 °C) *Thermococcus litoralis* strain. Based on the experimental results it was found that one step gas recovery from fermenter contains more hydrogen than the fractional recovery with nitrogen washing. In concordance with the result of model experiments the final permeate of the two-stage membrane system contained 70.3% hydrogen that is high enough to utilize in fuel cells [2,17].

Irodalomjegyzék

- Baker RW. In: Membrane technology. Kirk Othmer encyclopedia of chemical technology. vol. 16. Wiley, Singapore (1995), p. 178.
- Baker RW: Future directions of membrane gas separation technology. Ind Eng Chem Res 41 (2002) 1393-1411.
- Bélafiné Bakó K: Membrános műveletek. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém 2002.
- Benemann JR, Berenson JA, Kaplan NO, Kamen MD: Hydrogen evolution by chloroplast-ferredoxin-hydrogenase system. Proc Natl Acad Sci USA 70:23 (1973) 17-20.
- Benemann JR, Weare NM: Hydrogen evolution by nitrogen fixing *Anabaena cylindrica* cultures. Science 184 (1974) 174-5.
- Benemann JR, Miyamoto K, Hallenbeck PC: Bioengineering aspects of biophotolysis. Enzyme Microb Technol 2 (1980) 103-11.
- Benemann JR: Feasibility analysis of photobiological hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 22 (1997) 979-87.
- Benemann JR: Biohydrogen: approaches and potential. Proceedings of the 11th Canadian Hydrogen Conference, Victoria, BC, (2001) p. 17-20.
- Bockris JO'M: The economics of hydrogen as a fuel. Int J Hydrogen Energy 6 (1981) 223-41.
- Bodó G, Ósz J, Klement É, Medzihradszky K, Bagyinka Cs: Fehérje-fehérje kölcsönhatások a *Thiocapsa roseopersicina* stabil hidrogenázának autokatalitikus működése során. A Magyar Biofizikai Társaság XXI. Kongresszusa (2003), P11
- Boetius H: Hidrogénforradalom – Az energiaellátás új formája. Corvina 2006; 90-111.
- Bolton JR: Solar photoproduction of hydrogen. Sol Energy 57 (1996) 37-50.
- Brosseau JD, Zajic JE: Continuous microbial production of hydrogen gas. Int J Hydrogen Energy 7 (1982) 623-8.
- Casper MS: Hydrogen manufacture by electrolysis, thermal decomposition and unusual techniques. Park Ridge, NJ: Naves Data Corp, 1978.
- Chemical&Engineering News. Membranes For Gas Separation. 83 (2005) 49-57.

- Chen CY, Lee CM, Chang JS: Feasibility study on bioreactor strategies for enhanced photohydrogen production from *Rhodospseudomonas palustris* WP3-5 using optical-fiber-assisted illumination systems. *Int J Hydrogen Energy* 31 (2006 a) 2345.
- Chen CY, Lee CM, Chang JS: Hydrogen production by indigenous photosynthetic bacterium *Rhodospseudomonas palustris* WP3-5 using optical fiber-illuminating photobioreactors. *Biochem Engineering J* 32 (2006 b) 33.
- Chen WH, Chen SY, Khanal SK, Sung S: Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation. *Int J Hydrogen Energy* 31 (2006) 2170.
- Cherry RS: A hydrogen utopia? *Int J Hydrogen Energy* 29 (2004) 125-129.
- Chittibabu G, Nath K, Das D: Feasibility studies on the fermentative hydrogen production by recombinant *Escherichia coli* BL-21. *Proc Biochem* 41 (2006) 682-688.
- Chornet E, Czernik S: Renewable fuels: harnessing hydrogen. *Nature* 418 (2002) 928-929.
- Claassen PAM, van Lier JB, Lopez Contreras AM, van Niel EWJ, Sijtsma L, Stams AJM, de Vries SS, Weusthuis: Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. *Appl Microbiol Biotechnol.* 52 (1999) 741-755.
- Cox KE, Williamson Jr KD: Hydrogen: its technology and implications. Boca Raton, FL: CRC Press, 1979.
- Czuppon TA, Knez SA, Newsome DS: Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Willey 1996. p. 884.
- Das D, Veirolu TN: Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int J Hydrogen Energy* 26 (2001) 13-28.
- Dortmundt D, Doshi K: Recent developments in CO₂ removal technology. *Chem eng world* 38 (2003) 55-66.
- Dunn S: Hydrogen future: toward a sustainable energy system. *Int J Hydrogen Energy* 27 (2002) 235-264.
- Fang HHP, Zhu H, Zhang T: Phototropic hydrogen production from glucose by pure and co-cultures of *Clostridium butyricum* and *Rhodobacter sphaeroides*. *Int J Hydrogen Energy* 31 (2006) 2223.
- Farrell AE, Keith DW, Corbett JJ: A strategy for introducing hydrogen into transportation. *Energy Policy* 31 (2003) 1357-67.

- Fascetti E, Todini O: *Rhodobacter spgaeroides* RV cultivation and hydrogen production in one and two-stage chemostat. Appl Microbial Biotechnol 44 (1995) 300-5.
- Fascetti E, D'addario E, Todini O, Robertiello A: Photosynthetic hydrogen evolution with volatile organic acids derived from the fermentation of source selected municipal solid wastes. Int J Hydrogen Energy 23 (1998) 753-60.
- Ghirardi ML, Togasaki RK, Seibert M: Oxygen sensitivity of algal H₂-production. Appl Biochem Biotechnol 63-65 (1997) 141-51.
- Gosse JL, Engel BJ, Rey FE, Harwood CS, Scriven LE, Flickinger MC: Hydrogen production by photoreactive nanoporous latex coatings of nongrowing *Rhodospseudomonas palustris* CGA009. Biotechnol Prog 23 (2006) 124.
- Greenbaum E: Hydrogen production by photosynthetic water splitting. In: Veziroglu TN, Takashashi PK, editors. Hydrogen energy progress VIII. Proceedings 8th WHEC, Hawaii. New York: Pergamon Press, 1990. p. 753-54.
- Hacarlioglu P, Gu Y, Oyama ST: Studies of the Methane Steam Reforming Reaction at High Pressure in a Ceramic Membrane Reactor. J Nat Gas Chem 15 (2006) 73-81.
- Hallenbeck PC, Kochian LV, Weissman JC, Benemann JR: Solar energy conversion with hydrogen producing cultures of the blue-green alga, *Anabaena cylindrica*, Biotech Bioeng Symp 8 (1978) 283-98.
- Hallenbeck PC, Benemann JR: Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. Int J Hydrogen Energy 27 (2002) 1185-1193.
- Hartel G, Rompf F, Puschel T: Separation of a CO₂/H₂ gas mixture under high pressure with polyethylene terephthalate membranes. J Membr Sci 113 (1996) 115-120.
- Hartel G, Puschel T: Permselectivity of a PA6 membrane for the separation of a compressed CO₂/H₂ gas mixture at elevated pressures. J Membr Sci 162 (1999) 1-8.
- Hawkes FR, Hussy I, Kyazze G, Dinsdale R, Hawkes DL: Continuous dark production by mesophilic microflora: principles and progress. Int J Hydrogen Energy 32 (2007) 172.
- Healey FP: Hydrogen evolution by several algae. Planta 91 (1970) 220.
- Hemmes K, de Groot A, den Uil H: BIO-H₂; Application potential of biomass related hydrogen production technologies to the Dutch energy infrastructure of 2020-2050. Report ECN-C-03-028 (2003).

Henis JMS: Commercial and practical aspects of gas separation membranes. Polymeric Gas Separation Membranes; Paul DR, Yampol'skii YP, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1994.

Ho WSW, Sirkar KK: Membrane Handbook. I. kötet 19. o., Chapman&Hall London, 1992.

http://en.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli (2007. 04. 15.)

http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell (2007. 05. 04.)

http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_economy (2007. 04. 06.)

http://www.crest.org/hydrogen/hydrogen_fuelcell_parameters.html (2007. 05. 21.)

Iwasaki W: A consideration of the economic efficiency of hydrogen production from biomass. Int J Hydrogen Energy 28 (2002) 939-944.

Karaffa L, Kozma J, Szentirmai A: Fermentációs és biomérnöki műveletek. Egyetemi jegyzet. Debreceni Egyetem, 2007; 5-6. oldal

Kataoka N, Miya A, Kiriya K: Studies on hydrogen production by continuous culture system of hydrogen producing anaerobic bacteria. Proceedings of the Eighth International Conference on Anaerobic Digestion, vol. 2, Sendai, Japan 1997. p. 383-90.

Keasling JD, Benemann JR, Pramanik J, Carrier TA, Jones KL, Van Dien SJ: A toolkit for metabolic engineering of bacteria: application to hydrogen production. In: Zaborsky O, editor. Biohydrogen. New York: Plenum Press, 1998. p. 87-98.

Kim JS, Ito K, Takahashi H: Production of molecular hydrogen by *Rhodopseudomonas sp.* J Ferment Technol 59 (1981) 185-90.

Knudsen M. Ann Phys 28 (1908) 75.

Koros WJ, Ma YH, Shimidzu T: Terminology for membranes and membrane processes. J Membr Sci 120 (1996) 149.

Kotay SM, Das D: Microbial hydrogen production with *Bacillus coagulans* IIT-BT S1 isolated from anaerobic sewage sludge. Bioresource Technol 98 (2007) 1183.

Kovács ÁT, Rákhely G, Kovács LK: Élet szélsőséges körülmények között. Élet és Tudomány 2002/5.

Kovács K: Tiszta, megújuló energia: a hidrogén alapú gazdaság kihívása az emberiség és a biotechnológia számára. Magyar Tudomány, 2005/3, 258. o.

- Kumar N, Das D: Enhancement of hydrogen production by *Enterobacter cloacae* IIT-BT 08. *Process Biochem* 35 (1999) 589-94.
- Kumar N, Das D: Production and purification of alpha-amylase from hydrogen producing *Enterobacter cloacae* IIT-BT 08. *Bioprocess Eng* 23 (2000) 205-8.
- Kumazawa S, Mitsui A: Characterization and optimization of hydrogen photoproduction by saltwater blue-green algae, *Oscillatoria Sp.* Miami BG7: I. Enhancement through limiting the supply of nitrogen nutrient. *Int J Hydrogen Energy* 6 (1981) 339-48.
- Leach A, Sandal S, Sun H, Zamble DB: Metal Binding Activity of the *Escherichia coli* Hydrogenase Maturation Factor HypB+. *Biochemistry* 44 (2005) 12229-38.
- Lee JW, Greenbaum E: A new perspective on hydrogen production of photosynthetic water splitting. In: Saha BC, Woodward J, editors. *Fuels and chemical for biomass*, ACS Symposium Series, Washington: ACS. 666 (1997) 209-22.
- Levin DB, Pitt L, Love M: Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *Int J Hydrogen Energy*. 29 (2004) 173-185.
- Liang TM, Cheng SS, Wu KL: Behavioral study on hydrogen fermentation reactor installed with silicone rubber membrane. *Int J Hydrogen Energy* 27 (2002) 1147-65.
- Lodhi MAK: Hydrogen production from renewable sources of energy. *Int J Hydrogen Energy* 12 (1987) 461-8.
- Ma YH, Mardilovich IP, Engwall EE: Thin Composite Palladium and Palladium/Alloy Membranes for Hydrogen Separation. *Ann NY Acad Sci* 984 (2003) 346-360.
- MacLean DL, Bollinger WA, King DE, Narayan RS: Gas separations using composite hollow fibre membranes. *Recent Developements in Separation Science*; Li NN, Calo JM Eds; CRC Press: Boca Raton, FL, 1986.
- Maier T, Binder U, Bock A: Analysis of the *hydA* locus of *Escherichia coli*: two genes (*hypN* and *hypF*) involved in formate and hydrogen metabolism. *Arch Microbiol* 165 (1996) 333-41.
- Maier G, Wolf M, Bleha M, Pientka Z: Gas permeabilities of polymers with indan groups in the main chain. – 1: Poly(ether ketone)s. *J Membr Sci* 143 (1998)105-113.
- Maier G, Wolf M, Bleha M, Pientka Z: Gas permeabilities of polymers with indan groups in the main chain. – 2: Polyimides. *J Membr Sci* 143 (1998)115-123.

- McTavish H, Sayavadera-Soto LA, Arp DJ: Substitution of *Azobacter vinelandii* hydrogenase small subunit cysteines by serines can create insensitivity to inhibition by O₂ and preferentially damages H₂ oxidation over H₂ evolution. J Bacteriol 177 (1995) 3960-4.
- Melis A, Zhang L, Foestier M, Ghirardi ML, Seibert M: Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green algae *Chlamydomonas reinhardtii*. Plant Physiol 122 (2000) 127-33.
- Mertens R, Liese A: Biotechnological applications of hydrogenases. Curr Opin Biotechnol. 14 (2004) 343-348.
- Miyake J, Kawamura S: Efficiency of light energy conversion to hydrogen by photosynthetic bacteria *Rhodobacter sphaeroides*. Int J Hydrogen Energy 12 (1987) 147-9.
- Miyake J: Application of photosynthetic systems for energy conversion. In: Veziroglu TN, Takashashi PK, editors. Hydrogen energy progress VIII. Proceedings 8th WHEC, Hawaii. New York: Pergamon Press, 1990, p. 755-64.
- Miyamoto K, Hallenbeck PC, Benemann JR: Effects of nitrogen supply on hydrogen production by cultures of *Anabaena cylindrica*. Biotech Bioeng 21 (1979 a) 1855-60.
- Miyamoto K, Hallenbeck PC, Benemann JR: Solar energy conversion by nitrogen-limited cultures of *Anabaena cylindrica*. J Ferment Technol 57 (1979 b) 287-93.
- Miyamoto K, Wable O, Benemann JR: Vertical tubular photobioreactor: design and operation. Biotechnol Lett 10 (1989) 703-10.
- Mizuno O, Dinsdale R, Hawkes FR, Hawkes DL, Noike T: Enhancement of hydrogen production from glycolate by nitrogen gas sparging. Bioresource Technol 73 (2000) 59-65.
- Mulder MHV: Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- Nenoff TM: Defect-free thin film membranes for H₂ separation and isolation. Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890.
- Neuner A, Jannasch HW, Belkin Sh, Stetter KO: *Thermococcus litoralis* sp. nov.: A new species of extremely thermophilic marine archaeobacteria. Arc Microbiol 153 (1990) 205-207.
- Padro CEG, Putsche V: Survey of the economics of hydrogen technologies. NREL Technical Report NREL/TP-570-27079, 1999.

Pandey P, Chauhan RS: Membranes for gas separation. Prog Polymeric Sci 26 (2001) 853-893.

Park IH, Rao KK, Hall DO: Photoproduction of hydrogen, hydrogen peroxide and ammonia using immobilized cyanobacteria. Int J Hydrogen Energy 16 (1991) 313-318.

Paschos A, Bauer A, Zimmermann A, Zehelein E, Böck A: HypF, a carbamoyl phosphate-converting enzyme involved in [NiFe] hydrogenase maturation. J Bio Chem 277 (2002) 49945.

PEM Fuel Cells. <http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html> (2008. 05. 20.)

Perry JH: Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill, 1963.

Peters JW, Lanzilotta WN, Lemon BJ, Seefeldt LC: X-ray crystal structure of the Fe-only hydrogenase (CpI) from *Clostridium pasteurianum* to 1.8 angstrom resolution. Science 282 (1998) 1853-8.

Photon Systems Instruments: <http://www.psi.cz/products/photobioreactors> (2007. 12 .13.)

Pinnau I, Freeman BD: Formation and modification of polymeric membranes: overview in membrane formation and modification. ACS Symposium Series 744; American Chemical Society: Washington DC, 1999.

Ramachandran R, Menon RK: An overview of industrial uses of hydrogen. Int J Hydrogen Energy 23 (1998) 593-8.

Ren N, Li J, Li B, Wang Y, Liu S: Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. Int J Hydrogen Energy 31 (2006) 2147.

Rosen MA, Scott DS: Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes. Int J Hydrogen Energy 23 (1998) 653-9.

Rosenkantz A, Krasna AJ: Simulation of hydrogen photoproduction in algae by removal of oxygen by reagents that combine reversibly with oxygen. Biotech Bioeng 26 (1984) 1334-42.

Rousset M, Montet Y, Guigliarelli B, Forget N, Asso M, Bertrand P, Fontecilla-Camps JC, Hatchikian EC: [3Fe-4S] to [4Fe-4S] cluster conversion in *Desulfovibrio fructosovorans* [NiFe] hydrogenase by site-directed mutagenesis. Proc Natl Acad Sci USA 95 (1998) 1625-1630.

Sasikala K, Ramana ChV, Subrahmanyam M: Photoproduction of hydrogen from wastewater of a lactic acid fermentation plant by a purple non-sulfur photosynthetic bacterium *Rhodobacter sphaeroides* O.U. 001 Indian J Exp Biol 29 (1991) 74-5.

Sasikala K, Ramana ChV, Rao PR, Kovacs KL: Anoxygenic phototrophic bacteria: physiology and advances in hydrogen technology. Adv Appl Microbiol 10 (1993) 211-5.

Sastri MVC: India's hydrogen energy program a status report. Int J Hydrogen Energy 14 (1989) 507-13.

Sebastián V, Lin Z, Rocha J, Téllez C, Santamaría J, Coronas J: A new titanosilicate umbite membrane for the separation of H₂. Chem Commun (2005) 3036 – 3037.

Seibert M, Flynn TY, Ghirardi ML: Strategies for improving oxygen tolerance of algal hydrogen production. In: Miyake J, Matsunaga T, San Pietro A, editors. Biohydrogen II. Amsterdam: Pergamon, Elsevier Science, 2001. p. 67-77

Shin JH, Yoon JH, Ahn EK, Kim MS, Sim SJ, Park TH: Fermentative hydrogen production by newly isolated *Enterobacter asburiae* SNU-1. Int J Hydrogen Energy 32 (2007) 192.

Singh SP, Srivastava SC, Pandey KD: Hydrogen production by *Rhodopseudomonas* at the expense vegetatable starch, sugar cane juice and whey. Int J Hydrogen Energy 19 (1994) 437-40.

Spruit CJP: Simultaneous photoproduction of hydrogen and oxygen by *Chlorella*. Meded Landbouwhogeschool Wageningen 58 (1958) 1-17.

Suzuki Y: On hydrogen as fuel gas. Int J Hydrogen Energy 7 (1982) 227-30.

Tanisho S, Wakao N, Kokako Y: Biological hydrogen production by *Enterobacter aerogenes*. J Chem Eng Japan 16 (1983) 529-30.

Tanisho S, Suzuki Y, Wakoo N: Fermentative hydrogen evolution by *Enterobacter aerogenes* strain E.82005. Int J Hydrogen Energy 12 (1987) 623-7.

Tanisho S: Biological hydrogen production by fermentation. Proceedings of the Second International Conference on New Energy Systems & Conv., Istanbul, 1995. p. 311-6.

Tanisho S, Kuromoto M, Kadokura N: Effect of CO₂ removal on hydrogen production by fermentation. Int J Hydrogen Energy 23 (1998) 559-63.

Tao Y, Chen Y, Wu Y, He Y, Zhou Z: High hydrogen yield from a two-step process of dark- and photo-fermentation of sucrose. Int J Hydrogen Energy 32 (2007) 200.

Teplyakov VV, Gassanova LG, Sostina EG, Slepova EV, Modigell M, Netrusov AI: Lab-scale bioreactor integrated with active membrane system for hydrogen production: experience and prospects. *Int J Hydrogen Energy* 27 (2002) 1149-1155.

Thangaraj A, Kulandaivelu G: Biological hydrogen photoproduction using dairy and sugar cane wastewater. *Bioresour Technol* 48 (1994) 9-12.

Toshima N (Ed.): *Polymers for Gas Separation*. VCH Publishers, New York, 1992.

Uffen RL: Anaerobic growth of a *Rhodopseudomonas* species in the dark with carbon monoxide as sole source of carbon and energy substrate. *Proc Natl Acad Sci USA* 73 (1976) 3298-302.

Veziroglu TN: Twenty years of the hydrogen movement. 1974-1994. *Int J Hydrogen Energy* 20 (1995) 1-7.

Vincezini M, Materassi R, Tredici MR, Florenzano G: Hydrogen production by immobilized cell-I. light dependent dissimilation of organic substances by *Rhodospseudomonas palustris*. *Int J Hydrogen Energy* 7 (1982) 231-6.

Weissermel K, Arpe HJ: *Ipari szerves kémia*; Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 1993, 14-25 old.

Weissman JC, Benemann JR: Hydrogen production by nitrogen-starved cultures of *Anabaena cylindrica*. *Appl Environ Microbiol* 33 (1978) 123-31.

Woodward J, Mattingly SM, Danson MJ, Hough DW, Ward N, Adams MWW: In vitro hydrogen production by glucose dehydrogenase and hydrogenase. *Nat Biotechnol* 14 (1996) 872-9.

Woodward J, Orr M, Cordray K, Greenbaum E: Enzymatic production of biohydrogen. *Nature* 405 (2000) 1014-5.

Yergin D: *The prize: the epic quest for oil, money and power*. New York: Simon and Shuster, 1991, p. 778.

Publikációs lista

Szabadalom

1. Bélafiné Bakó K., Gubicza L., Búcsú D., Molnár F.-né, Kiss L., Pientka Z., Kovács K., Rákhely G., Bálint B., Herbel Zs.: Eljárás biológiai úton képződő hidrogén kinyerésére és dúsítására, Találmányi bejelentés, P 05 00581, 2005

Cikkek

2. Bélafi-Bakó, K., Búcsú, D., Pientka, Z., Bálint, B., Herbel Z., Kovács, K.L., Wessling, M.: Integration of biohydrogen fermentation and gas separation processes to recover and enrich hydrogen, *Int. J. Hydr. Energy* 31 (2006) 1490-1495 Imp. Faktor: 2,612 (2006)
3. Búcsú, D., Bélafi-Bakó, K., Pientka, Z.: Two-stage membrane separation process for biohydrogen recovery, *Env. Prot. Eng.* 31 (2005) 33-37
4. Búcsú, D., Pientka, Z., Kovács, S., Bélafi-Bakó, K.: Biohydrogen recovery and purification by gas separation method, *Desalination* 200 (2006) 227-229 Imp. Faktor: 0,917 (2006)
5. Búcsú, D., Nemestóthy, N., Pientka, Z., Bélafi-Bakó, K.: Modelling of biohydrogen production and recovery by membrane gas separation, *Desalination* 240 (2009) megjelenés alatt. Imp. Faktor: 0,917 (2006)
6. Búcsú D., Kiss K., Bélafiné Bakó K., Pientka, Z.: Biológiai úton nyert hidrogén szeparációja membránok segítségével, *Membrántechnika* 9(2) 22-30 (2005)
7. Dörmő N., Búcsú D., Kovács S., Gubicza L., Bélafiné Bakó K.: Környezetbarát biokenőanyag előállítása zsírsavból enzimes észterezéssel oldószermentes közegben, *Olaj, Szappan, Kozmetika*, 53 (2004) 105-109

Proceedingek

8. Bélafiné Bakó K., Búcsú D.: Gázszeparáció alkalmazása biohidrogén kinyerésére, *Membrántechnikai Konferencia, Budapest, 2004, Proceedingek*, pp. 27-30

9. Búcsú D., Fráter T., Fülöp T.: Tejipari szennyvíz derítése ipari folyadék hulladékárammal, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2004, Proceedingek, pp. 166-169
10. Búcsú D., Bélafiné Bakó K., Pientka, Z.: Biohidrogén kinyerése gázszeparációval, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2005, Proceedingek, pp. 104-107
11. Búcsú, D., Bélafi-Bakó, K., Pientka, Z.: Two-stage membrane separation process for biohydrogen recovery, PERMEA'05, Polanica Zdroj (Lengyelország), 2005, CD rom
12. Búcsú D., Pientka, Z., Bélafiné Bakó K.: Kétlépcsős gázszeparációs eljárás biohidrogén kinyerésére, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2006, Proceedingek, pp. 83-86
13. Búcsú D., Alves V., Coelho I, Bélafiné Bakó K.: Biohidrogén előállítása és kinyerése gázszeparációval, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2007, Proceedingek, pp. 190-194
14. Búcsú, D., Nemestóthy, N., Pientka, Z., Bélafi-Bakó, K.: Modelling of biohydrogen production and recovery by gas separation, előadás, PERMEA 2007, Siófok, CD rom

Konferencia összefoglalók

15. Búcsú, D., Pientka, Z., Wessling, M., Bélafi-Bakó, K.: Gas separation by membranes for biohydrogen recovery, poszter, EMS Summer School, Zaragoza (Spanyolo.), 2005
16. Búcsú, D., Bélafi-Bakó, K., Pientka, Z.: Two-stage membrane separation process for biohydrogen recovery, poszter, PERMEA05, Polanica Zdroj (Lengyelo.), 2005
17. Búcsú, D., Pientka, Z., Kovács, S., Bélafi-Bakó, K.: Biohydrogen recovery and purification by gas separation method, poszter, EuroMembrane06, Taormina (Olaszo.), 2006
18. Bélafiné Bakó K., Búcsú D., Pientka, Z., Coelho, I.: Biohidrogén fermentáció és membrános gázszeparáció integrálása, előadás, Magyar Mikrobiológiai Társaság Nagygyűlése, Keszthely, 2006
19. Búcsú, D., Nemestóthy, N., Pientka, Z., Bélafi-Bakó, K.: Modelling of biohydrogen production and recovery by gas separation, előadás, PERMEA 2007, Siófok

Köszönetnyilvánítás

Doktori munkámhoz az alábbi személyek nyújtottak nélkülözhetetlen támogatást:

Bélafiné Dr. Bakó Katalin

Dr. Zbyněk Pientka

Dr. Nagy Endre

Dr. Gubicza László

Molnár Ferencné

Dr. Nemestóthy Nándor

Kiss László

Lövitusz Éva

Dr. Fráter Tamás

Bálint Balázs

Herbel Zsófia

Önzetlen segítségüket ezúton is köszönöm!

Konferenciákon való részvételem, publikációim megjelenését az alábbi szervezetek támogatták pályázati ösztöndíj formában:

Peregrinatio Alapítvány

Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal

Nitrogénművek Zrt.

Magyar Mérnökakadémia – Rubik Nemzetközi Alapítvány

Magyar Kémikusok Egyesülete

Pannon Egyetem Hallgatói Alapítvány