



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

Bevezetés

A biohidrogén áttörést jelenthet a jövő energiahordozójaként emlegetett hidrogén termelésében, mivel környezetbarát, kevés energia-befektetést igénylő eljárás, amelyben szerves 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 a gázelegyet hidrogénre nézve dúsítani 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 különböző elválasztási műveleteket összehasonlítva a membrános gázszeparáció tűnik a legígéretesebbnek, mivel nem igényel vegyszert – mint az abszorpciós eljárások –, valamint környezeti hőfokon üzemeltethető, ezáltal kevésbé energiaigényes, mint a kriogén kifagyasztásos technológia. További előnye, hogy rugalmasan illeszthető más – többek között mikrobiológiai – eljárásokhoz.

A biohidrogén fermentációs előállítás során gyakran néhány ml-től néhány 10 l-ig terjed a képződött, H_2 tartalmú gázelegy térfogata. Ez jóval kisebb térfogat, mint ami a klasszikus gázszeparációs berendezésekhez szükséges, tehát az ott alkalmazott készülékek esetünkben nem alkalmasak a biohidrogén kinyerésére. Ezen kívül 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, szerves 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. Ezért más, a korábbiaktól gyökeresen eltérő gázszállító, -komprimáló és -gyűjtő rendszer kiépítése volt a célom, amelybe a gázszeparációs modul(ok) beépíthető(k).

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

Kísérleti módszerek

A hidrogén/nitrogén gázelegy elválasztására alkalmas pórusmentes, 12 cm² felületű és 0,1 µm aktív vastagságú poliéterszulfon-poliimid kapilláris membránmodult teszteltem gázokkal a doktori munkában megépített berendezésben. A hidrogén/szén-dioxid gázelegy elválasztására három különböző pórusátmérőjű kapilláris membránt teszteltem egy másik, erre a célra épített berendezésben. Háromkomponensű gázelegyeket a két modul összekapcsolásával választottam el. Minden alkalommal folyadékzárás edényekkel mértem a membránok fluxusát. A kétkomponensű gázelegyek összetételét gázpipettával, a háromkomponensűekét gázkromatográffal határoztam meg.

Három hidrogéntermelő törzset tanulmányoztam e munka keretében. A *Thiocapsa roseopersicina* egy Gram-negatív, bíbor kénbaktérium, amely a fotoszintézishez anaerob körülmények között elektrondonorként redukált kénvegyületeket (szulfid, tioszulfát, elemi kén) használ, de szerves források (glükóz, acetát) is elláthatják ezt a feladatot. Az *Escherichia coli* és a *Thermococcus litoralis* anaerob körülmények között sötét fermentációval, szerves szubsztrátok lebontásával termel hidrogént. Mindhárom esetben optimalizált üzemű fermentorban és tápoldatban történtek a kísérletek, amelyet az *Escherichia coli* törzsnél előkísérletekkel határoztam meg. A *Thermococcus litoralis* törzs tápoldata hulladék toll-extraktum volt. A gázfejlődés ütemét a fermentorban a nyomás emelkedése jelezte, amelyet megfelelő nyomásmérővel ellenőriztem, a gázösszetételt pedig gázkromatográffal mértem.

Új tudományos eredmények

1. Nagylaboratóriumi 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 [1,8].
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 xll-blue fajta 27 óra fermentációs idő alatt, 2,5/1 tápoldat/gáztérfogó 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 CO_2 koncentrációja nem növekedett a permeátumban [12].
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% H_2 -tartalmú gázelegyet sikerült kinyernem, amely alkalmas tüzelőanyag-cellák működtetésére [2].

Összefoglalás

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.

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.

Kapcsolódó publikációk jegyzéke

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
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
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
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
6. Búcsú D., Kiss K., Bélafiné Bakó K., Pientka, Z.: Biológiai úton nyert hidrogén szeparációja membránok segítségével, *Membrántechnika* 9(2) 22-30 (2005)

Kapcsolódó konferencia proceedingek jegyzéke

7. Bélafiné Bakó K., Búcsú D.: Gázszeparáció alkalmazása biohidrogén kinyerésére, *Membrántechnikai Konferencia, Budapest, 2004*, Proceedingek, pp. 27-30
8. Búcsú D., Bélafiné Bakó K., Pientka, Z.: Biohidrogén kinyerése gázszeparációval, *Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2005*, Proceedingek, pp. 104-107
9. Búcsú, D., Bélafi-Bakó, K., Pientka, Z.: Two-stage membrane separation process for biohydrogen recovery, *PERMEA'05, Polanica Zdroj (Lengyelország), 2005*, CD rom
10. Búcsú D., Pientka, Z., Bélafiné Bakó K.: Kétlépcsős gázszeparációs eljárás biohidrogén kinyerésére, *Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2006*, Proceedingek, pp. 83-86
11. Búcsú D., Alves V., Coelho I, Bélafiné Bakó K.: Biohidrogén előállítása és kinyerése gázszeparációval, *Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2007*, Proceedingek, pp. 190-194
12. Búcsú, D., Nemestóthy, N., Pientka, Z., Bélafi-Bakó, K.: Modelling of biohydrogen production and recovery by gas separation, előadás, *PERMEA 2007, Siófok, CD rom*