

## ПРОИЗВОДСТВО НА БИОЕТАНОЛ С ПОМОЩТА НА ПРОЦЕСА ПЕРВАПОРАЦИЯ

Мадлена Лазарова, Антон Фридл

## PERVAPORATION PROCESS FOR BIOETHANOL PRODUCTION

Madlena Lazarova, Anton Friedl

**ABSTRACT:** *Ethanol production from lignocellulosic biomass has a high potential concerning substrate availability compared to substrates containing starch for the development of non-fossil fuel energy sources. In this case, low concentration bioethanol is gained by yeast fermentation and it has to be efficiently recovered and concentrated. Cost effective separation technologies are needed to reduce the energy demand for the whole production process. The membrane separation process pervaporation is a very promising option to achieve this goal.*

**Key words:** *pervaporation, bioethanol, recovery, lignocellulosic biomass*

### Въведение

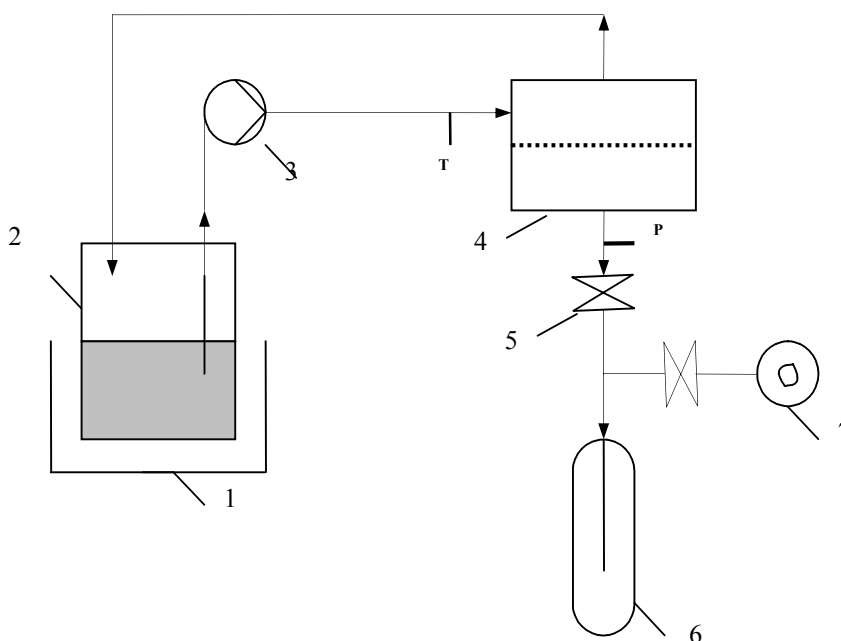
Первапорацията е мембранен процес за разделяне на течности, при който полимерни или зеолитни мембрани обикновено се използват като сепарираща бариера [2]. Процесът е намерил приложение в обезводняването на органични разтворители, отстраняването на разредени органични вещества от водни разтвори и разделянето на органични смеси. Нарастващата необходимост от използването на биогорива, както е етанолът, за по-добра ефективност на изгаряне на нефта, изисква значителни количества възобновими източници на въглерод за производството на биоетанол. В последно време, голямо внимание се отделя на оползотворяването на лигноцелулозни материали за получаване на етанол. Лигноцелулозните суровини включват отпадъчна биомаса или странични продукти от други производства, като например целулозни отпадъци от производството на хартия [6] или остатъчна биомаса при преработката на плодове и зеленчуци [4]. В процеса на получаване на етанол от биомаса, лигноцелулозната биомаса се преобразува в захари, които ферментират до етанол. Получената ферментационна среда съдържа около 2 тегловни проценти етанол [1]. Използваният обикновено процес на дестилация става икономически неизгоден за разтвори с такива ниски концентрации на етанол и первапорацията се използва като алтернативен метод за извличането на етанол от тези ферментационни среди. Според литературни източници, в този случай мембраните на основата на каучук намират широка употреба, заради големият им афинитет и ниското съпротивление на транспорт на органични вещества [5].

В настоящата работа са представени резултати от изследваните влияния на различни параметри върху извличането на етанол от негови разредени водни разтвори чрез первапорация, използвайки хидрофобна плоска поли(октилметил силоксан) мембрана [ПОМС].

### Материали и методи

За приготвянето на водни разтвори на етанол са използвани 99.5% етанол (Merck Co. Ltd.) и дейонизирана вода. ПОМС-ПАН мембрана (GKSS, Германия), използвана в настоящите изследвания е изготвена от тънък слой поли(октилметил силоксан), нанесен върху поли(акрилонитрил) подложка. Процесът на первапорация е проведен в лабораторни условия с

апаратура, схематично представена на фиг. 1. Водният разтвор на етанол се изпомпва от резервоар (2) към мембраната (3) и рециркулира с дебит 97 L h<sup>-1</sup>. Мембраната с ефективна повърхност от 0.0288 m<sup>2</sup> е поставена в модул от неръждаема стомана (5). Температурата на водния разтвор се поддържа с помощта на термостатирана водна баня (1) и се контролира от температурен сензор (Т). Желаното налягане на пермеата се поддържа чрез маслена вакуум помпа (8) и се контролира от сензор за налягане (Р). Пермеатът, получен под формата на пари кондензира и се събира в стъклен съд Ругех, поставен в охлаждащ кожух (6), пълен с течен азот.



**Фиг. 1.** Схематично представяне на използваната опитна инсталация за первапорация: 1 – термостатирана водна баня; 2 – резервоар за изходен разтвор; 3 – рециркулираща помпа; 4 – первапорационен модул; 5 – вентил; 6 – охлаждащ кожух; 7 - вакуум помпа; Т – температурен сензор; Р - сензор за налягане.

Концентрацията на етанол е определяна чрез измерване относителната плътност на денситиметър (Mettler Toledo, Швейцария). Потокът пермеат (J) и селективността, изразена чрез коефициента на разделяне ( $\alpha$ ), са изчислявани както следва:

$$J = \frac{M}{A t} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{y_{EtOH} / y_{H_2O}}{x_{EtOH} / x_{H_2O}} \quad (2)$$

където J (kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) е потокът пермеат, M е теглото на пермеата (kg), A е ефективната повърхност на мембраната (m<sup>2</sup>), t е времето на протичане на первапорацията (h);  $\alpha$  е коефициента на разделяне етанол/вода, y и x са тегловните части на компонентите съответно в изходния разтвор и в пермеата.

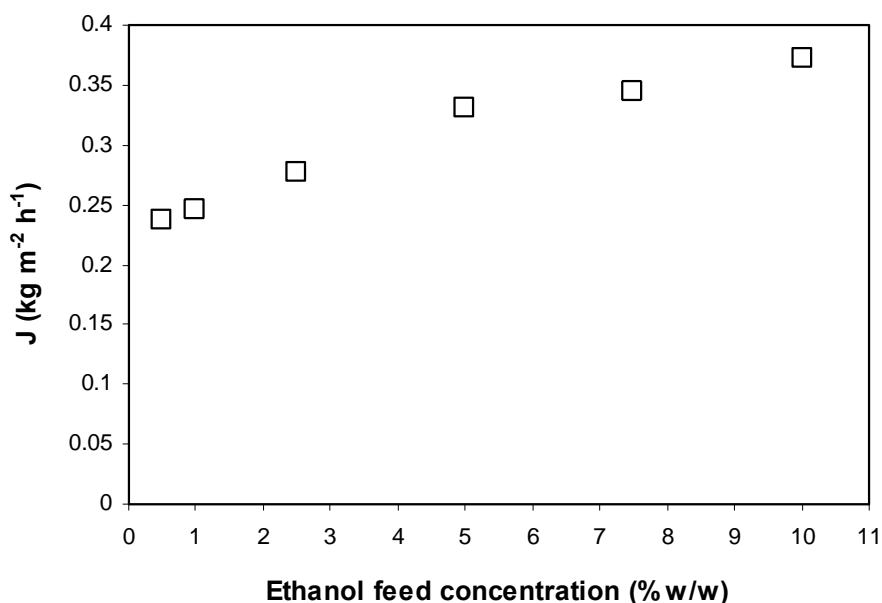
## Резултати и обсъждане

Изследвано е влиянието на два параметъра на изходния разтвор - състав и температура, върху первапорацията на етанол от негови разредени водни разтвори. Всички експериментални изследвания са с продължителност от 1.15 часа при постоянен дебит от  $97 \text{ L h}^{-1}$ .

Резултатите са представени графично като зависимост на коефициента на разделяне и на потока пермеат от влиянието на съответния параметър на системата.

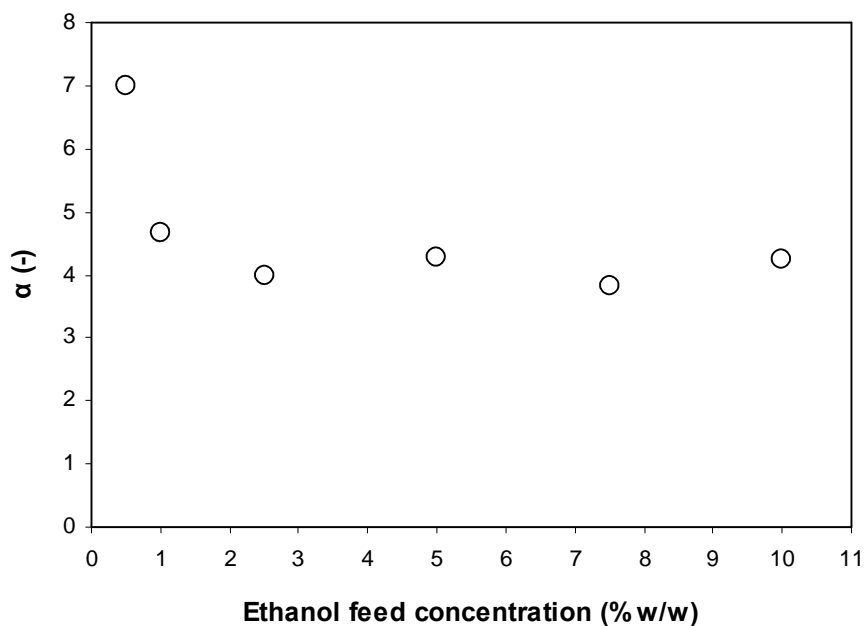
### Влияние на състава на изходния разтвор

Транспортът при первапорацията се описва с теорията на разтваряне-дифузия, според която сорбцията и дифузията на компонентите в мембраната характеризират нейните свойства [3]. Промяна в състава на изходния разтвор директно оказва въздействие върху сорбцията на течно-мембранната повърхност. Дифузията на компонентите в мембраната зависи от тяхната концентрация и следователно от състава на изходния разтвор. Затова, беше изследвано влиянието на състава на изходния разтвор като концентрацията на етанол беше варирана от 0.5 % w/w до 10 % w/w. Получените резултати са представени графично на фигури 2 и 3.



**Fig. 2.** Влияние на състава на изходния разтвор върху потока пермеат (температура на изходния разтвор  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ; вакуум налягане 25 mbar; дебит  $97 \text{ L h}^{-1}$ )

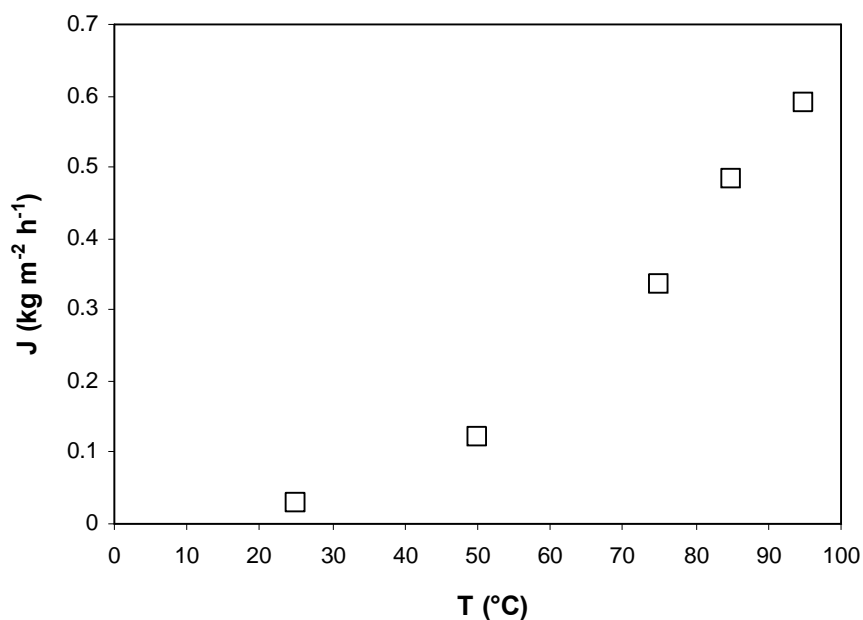
От фиг. 2 е видно, че потокът постепенно, но постоянно нараства с увеличаване на концентрацията на етанол. Това може да се обясни с по-добрите сорбционни свойства на мембраната при по-високи концентрации на етанол. Мембраната набъбва повече и потокът нараства. Съответно, с увеличаване на концентрацията на етанол намалява коефициентът на разделяне (фиг. 3) и този ефект е значителен при концентрации на етанол между 0.5 % w/w and 2.5 % w/w.



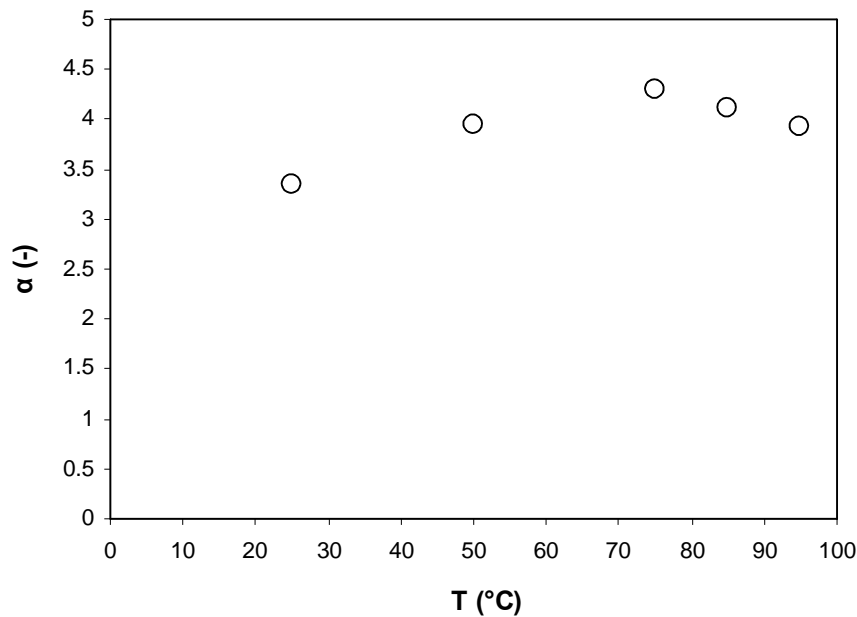
**Фиг. 3.** Влияние на състава на изходния разтвор върху коефициента на разделяне (температура на изходния разтвор 75 °С; вакуум налягане 25 mbar; дебит 97 L h<sup>-1</sup>)

#### Влияние на температурата на изходния разтвор

Обикновено разтворимостта и дифузията на компонентите на изходния разтвор в мембраната зависят от температурата и съответно потокът също се повлиява от нея. Поради това бяха проведени первапорационни експериментални изследвания при различни температури на изходния разтвор в температурния интервал от 25 до 95 °С.



**Fig. 4.** Влияние на температурата на изходния разтвор върху потока пермеат (вакуум налягане 25 mbar; дебит 97 L h<sup>-1</sup>; начална концентрация на етанол 5 % w/w)



**Фиг. 5.** Влияние на температурата на изходния разтвор върху коефициента на разделяне (вакуум налягане 25 mbar; дебит 97 L h<sup>-1</sup>; начална концентрация на етанол 5 % w/w)

На фигури 4 и 5 са представени съответно зависимостите на потока и на коефициента на разделяне от влиянието на работната температура. Потокът е силно повлиян от температурата (фиг. 4) и непрекъснато нараства в целия изследван температурен интервал. При по-висока температура мобилността на полимерните вериги нараства, при което се получават по-големи свободни пространства в мембраната и дифузията на молекулите през мембраната се улеснява. На фигура 5 могат да се разграничат два температурни интервала, в които селективността се влияе от температурата по различен начин. В първата област (от 25 °C до 75 °C) по-високата температура води до по-голяма стойност на коефициента на разделяне. Във втората температурна област по-нататъшното увеличение на температурата (от 75 °C до 95 °C) води до намаляване на селективността и при 95 °C стойността на коефициента на разделяне е приблизително колкото тази при 50 °C (около 4.0). Тази тенденция може да се обясни по следния начин: с увеличаване на температурата до 75 °C, потокът етанол, както и потокът вода се увеличават пропорционално, докато при по-високите температури потокът вода нараства значително повече и селективността на мембраната намалява.

### Заклучение

Проведени са первапорационни експериментални изследвания, с помощта на хидрофобна плоска поли(октилметил силоксан) мембрана, за извличането на етанол от негови разредени водни разтвори. Получените резултати показват, че мембраната преимуществено пропуска етанол в сравнение с водата. Мембраната показва устойчивост на работа в целия изследван температурен интервал. Най-висока стойност на коефициента на разделяне (~7.0) е получен при концентрация на етанола от 0.5 % w/w в изходния разтвор. Най-голям поток през мембраната (0.59 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) за разтвор с 5 % w/w етанол е постигнат при температура от 95 °C.

От получените резултати може да се направи заключение, че ПОМС-мембраната е много подходяща за извличане на етанол от разредени водни разтвори и може да бъде използвана за извличането на етанол от ферментационни среди, получени от лигноцелуозна биомаса при производството на етанол за биогориво.

### Благодарности

Това изследване е осъществено с финансовата подкрепа на Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси” 2007-2013, съфинансирана от Европейския социален фонд на европейския съюз и Националния бюджет, по Договор №BG051PO001-3.3.04/ 30 /28.08.2009.

## Литература

1. **Belkacemi K., G. Turcotte, D. de Halleux, P. Savoie**, Ethanol production from AFEX-treated forages and agricultural residues. *Appl Biochem Biotechnol*, 70–72, pp.441–462, (1998).
2. **Feng X., R. Huang**, Liquid separation by membrane pervaporation: a review, *Ind Eng Chem Res*, 36, 1048-1066, (1997).
3. **Khayet M., C. Cojocaru, G. Zakrzewska-Trznadel**, Studies on pervaporation separation of acetone, acetonitrile and ethanol from aqueous solutions, *Sep Purif Technol*, 63, 303–310, (2008).
4. **Korkie L., B. Janse, M. Viljoen-Bloom**, Utilising grape pomace for ethanol production. *S Afr J Enol Vitic*, 23, 31-36, (2002).
5. **Shao P., R. Huang**, Review: Polymeric membrane pervaporation, *J Membr Sci*, 287, 162-179, (2007).
6. **Sosulski K.**, Alternatives for management of pulp and paper industry solid wastes: production of ethanol, NCASI Technical Bulletin, National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc, New York, NY (1994).

Мадлена Петкова Лазарова, д-р, ИИХ-БАН, София, България  
Антон Фридл, проф., Технологичен университет, Виена, Австрия