

На правах рукописи

БОРИСОВ ИЛЬЯ ЛЕОНИДОВИЧ

**ТЕРМОПЕРВАПОРАЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ
БУТАНОЛА ИЗ МОДЕЛЬНЫХ
ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ.**

05.17.18. – Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

Научный руководитель: **Волков Владимир Васильевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Алентьев Александр Юрьевич**
доктор химических наук, ИНХС РАН,
ведущий научный сотрудник
Вдовин Павел Альбертович
кандидат химических наук,
ЗАО НТЦ «Владипор»,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина»

Защита диссертации состоится «29» марта 2012 года в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 002.234.001 в ИНХС РАН по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХС РАН

Автореферат разослан «28» февраля 2012 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Мировое производство 1-бутанола (далее бутанол) составляет более 1,5 миллионов тонн в год, причем РФ занимает четвертое место в списке его производителей. Тем не менее, в настоящее время дефицит бутанола на российском рынке составляет 35-45 тыс. тонн в год, и как прогнозируется, эта цифра будет только расти.

Во всех развитых странах ведутся интенсивные исследования по созданию экономичного процесса производства бутанола из биомассы (т.н., биобутанола), обеспечивающего снижение себестоимости продукта по сравнению с существующими процессами получения синтетического бутанола на основе ископаемого сырья. Это связано, прежде всего, с перспективами использования биобутанола в качестве альтернативного топлива.

Разработка конкурентоспособных процессов переработки биомассы в бутанол идет по пути создания непрерывного процесса экстрактивной ферментации, когда бутанол непрерывно удаляется из ферментера каким-либо технически приемлемым способом. Первапорационный мембранный биореактор рассматривается как наиболее эффективный процесс непрерывного извлечения бутанола из смесей ацетон-бутанол-этанольной (АБЭ) ферментации.

Сегодня в промышленных масштабах реализована лишь вакуумная первапорация, когда пониженное давление паров пермеата создается и поддерживается с помощью вакуума. Важно подчеркнуть, что в таких системах вакуумные насосы включаются периодически для откачки неконденсирующихся газов. Всё остальное время пониженное давление паров веществ, проникающих через мембрану, достигается за счет их конденсации в холодильнике, где поддерживается температура ниже 0 °С. К сожалению, вакуумная первапорация оказывается экономически неприемлемым подходом в случае первапорационного выделения биобутанола из АБЭ ферментационных смесей ввиду постоянного

образования неконденсирующегося и хорошо проникающего через мембрану побочного продукта – диоксида углерода, что требует непрерывной работы вакуумного насоса.

В этой связи, на наш взгляд, представляет интерес наименее изученный вариант первапорации – термопервапорация (ТПВ). В случае ТПВ конденсация пермеата осуществляется на холодной стенке непосредственно в мембранном модуле при атмосферном давлении. Этот термоградиентный способ первапорационного разделения жидкостей может обеспечить достаточную движущую силу процесса выделения биобутанола путем снижения расстояния от мембраны до поверхности конденсации даже при относительно небольшой разнице в температурах жидкого сконденсированного пермеата и разделяемой смеси.

Однако, поскольку движущая сила в ТПВ все же ниже, чем в вакуумной первапорации, для успешной реализации этого подхода необходимо создание нового поколения высокопроизводительных термопервапорационных мембран, эффективных в термоградиентных процессах разделения. Высокопроницаемый стеклообразный полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) рассматривается как один из наиболее перспективных материалов для выделения биобутанола из АБЭ ферментационных смесей.

Цель работы. Разработка термопервапорационного метода выделения бутанола из модельных ферментационных смесей с применением мембран на основе поли(1-триметилсилил-1-пропин)а.

Научная новизна. Впервые исследовано выделение бутанола из водных сред методом термопервапорации применительно к задачам получения биобутанола ферментацией биомассы. Изучено термопервапорационное разделение бинарных водных растворов бутанола через мембраны ПТМСП при варьировании параметров разделительной системы и процесса разделения (толщины воздушного зазора, температуры разделяемой смеси, температуры поверхности конденсации пермеата,

концентрации бутанола в разделяемой смеси, толщины мембраны). Найдено оптимальное значение величины воздушного зазора в термопервапорационном модуле при разделении смесей бутанол/вода. В рамках одномерной модели сопротивлений получены формулы для расчета процесса термопервапарации. По измеренным парциальным потокам найдены температурные зависимости коэффициентов диффузии и коэффициентов распределения бутанола и воды в мембране, рассчитаны линейные поля температур и концентраций компонентов в модуле для мембран различной толщины.

В работе получены мембраны на основе ПТМСП, модифицированные добавкой гидрофобного эластомера полидиметилсилметилена (ПДМСМ). Изучено влияние молекулярной массы полимеров и состава композиции на первапорационные характеристики полученных мембран. Показано, что введение 1,2 % масс. ПДМСМ в ПТМСП позволяет увеличить проницаемость мембран в 1,5 раза и повысить фактор разделения бутанол/вода с 70 до 110. Термопервапорационное разделение многокомпонентной модельной ферментационной смеси через мембраны из композиций ПТМСП/ПДМСМ позволило сконцентрировать бутанол с 1 до 20 % масс.

Практическая значимость. Предлагаемый подход термопервапорационного выделения бутанола из ферментационных смесей с использованием разработанных мембран на основе ПТМСП позволяет реализовать потоки пермеата более $1 \text{ кг/м}^2\text{ч}$ при атмосферном давлении и при температурах конденсации 10-25 °С. Мембраны на основе композиции ПТМСП/ПДМСМ демонстрируют стабильные разделительные характеристики в течение 200 часов лабораторных испытаний при термопервапорационном разделении многокомпонентной модельной смеси, содержащей органические кислоты, присутствующие в реальной ацетон-бутанол-этанольной ферментационной смеси. Это открывает возможности снижения энергозатрат при получении биобутанола с использованием

термопервапорационного мембранного биореактора (уход от вакуумного режима первапорации, неприемлемого для ферментационных процессов ввиду постоянного образования неконденсирующегося побочного продукта диоксида углерода; возможность использования повышенных температур конденсации пермеата - выше 0 °С).

Апробация работы: Основные результаты работы были доложены на следующих российских и международных конференциях: III Российская конференция Актуальные проблемы нефтехимии (Звенигород, 2009), Научная конференция ИНХС РАН, посвященная 75-летию института (Москва, 2009), XI Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010» (Московская обл. 2010), Conference on Pervaporation and Vapor Permeation (Польша, 2010 г.), XVI Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2010» (Москва, 2010), Conference on Pervaporation and Vapor Permeation and Membrane Distillation (Польша, 2011), Workshop on Membrane Distillation and Related Technologies (Италия, 2011), ICOM 2011 (Нидерланды, 2011).

Вклад автора. Представленные в диссертации экспериментальные данные по формованию мембран на основе ПТМСП, определению характеристик полученных мембран методами газопроницаемости и гидростатического взвешивания, по изучению сорбции, вакуумной первапорации и термопервапорации модельных АБЭ ферментационных смесей с применением мембран на основе ПТМСП получены лично автором. Им также разработана и собрана экспериментальная установка для исследования термопервапорационного разделения жидкостей, проведено обобщение литературных данных, написаны в соавторстве статьи и патенты, а также представлены стендовые и устные доклады.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 2 статьи в отечественных рецензируемых журналах, получено три патента РФ, опубликовано 9 тезисов докладов.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, трех

глав, основных выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 128 страницах, содержит 33 рисунка, 13 таблиц. Список цитируемой литературы включает 172 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Глава 1. Обзор литературы. Обзор литературы состоит из четырех частей, в которых описаны способы получения бутанола в промышленности, а также основные области его применения; перечислены и проанализированы методы выделения бутанола из ферментационных смесей; изложены общие принципы и понятия первапорации, способы реализации движущей силы процесса, а также основные полуэмпирические методы описания первапорационного разделения жидких смесей; приведены и систематизированы данные по мембранам и мембранным материалам, пригодным для первапорационного выделения бутанола из ферментационных смесей.

Глава 2. Экспериментальная часть. Во второй главе описаны объекты исследования и методики экспериментов.

Объекты исследования. Образцы ПТМСП, использованные в работе, получены полимеризацией 1-триметилсилил-1-пропина с применением NbCl_5 и $\text{TaCl}_5/\text{ТВА}$ в качестве катализаторов.* ПДМСМ получали термоиницированной полимеризацией 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана в растворе толуола.*

Для получения мембран использовали ПТМСП со средневесовой молекулярной массой $M_w = 200000$ и 1500000 г/моль и ПДМСМ со средневесовой молекулярной массой $M_w = 80000 - 1000000$ г/моль.

* ПТМСП синтезирован в лаборатории синтеза селективно-проницаемых полимеров ИНХС РАН

* ПДМСМ синтезирован в лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ИНХС РАН

Мембраны ПТМСИ получали методом полива 0,5-2,0 % масс. раствора полимера в хлороформе на целлофан. Диаметр исходных пленок составлял 7 см, толщина варьировалась от 20 до 40 мкм.. Для получения сплошных мембран (пленок) из композиции ПТМСИ/ПДМСМ готовили растворы каждого полимера в хлороформе (2 % масс.), затем эти растворы смешивали в нужной пропорции на магнитной мешалке, тщательно перемешивали и отливали на целлофановую подложку с последующим высушиванием при комнатной температуре в течение 200 ч. Получали мембраны с содержанием ПДМСМ в композиции от 1 до 20 % масс. Все мембраны перед первапорационными измерениями выдерживали в бутаноле в течение суток и затем последовательно в водных растворах этанола с концентрацией 70, 50, 35 и 10%.

Модельные ферментационные смеси готовили из органических растворителей (марка х.ч.) гравиметрическим методом. В работе использовались бинарные водные растворы бутанола с содержанием бутанола до 7% масс. и многокомпонентная смесь, моделирующая культуральную жидкость ацетон-бутанол-этанольной (АБЭ) ферментации, следующего состава (% масс.): ацетон – 0,42; этанол – 0,12; уксусная кислота – 0,40; масляная кислота – 0,10; бутанол – 2,00.; глюкоза - 2,26, остальное – дистиллированная вода.

Методы исследования. Мембраны на основе ПТМСИ тестировали методом вакуумной первапорации. Вакуумную первапорацию проводили при температуре $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$, давление в подмембранном пространстве составляло 2 мм рт. ст. Ловушку для сбора пермеата охлаждали жидким азотом (-196°C). Эффективная площадь мембраны составляла $31,2 \text{ см}^2$.

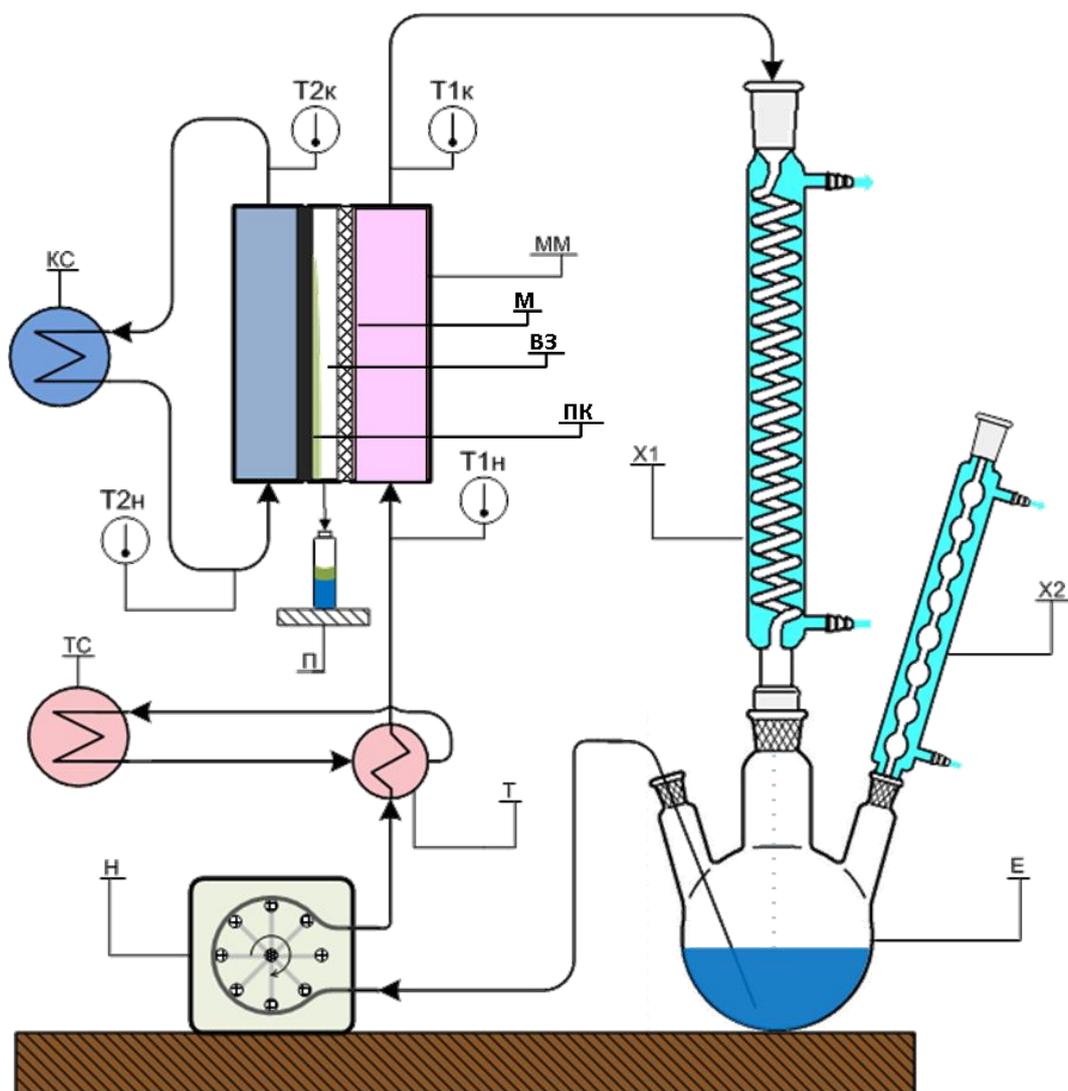


Рис. 1. Принципиальная схема термопервапорационной установки: Е – емкость с разделяемой смесью; Н – перистальтический насос; ТО – теплообменник; ТС – термостат; КС – криостат; ММ – мембранный модуль; М – мембрана, ПК – поверхность конденсации, ВЗ – воздушный зазор, П – жидкий пермеат; X1 – змеевиковый холодильник; X2 – обратный холодильник, термометры T1н, T1к, T2н, T2к.

Исследование процесса ТПВ проводили на установке (рис. 1) с применением плоскорукавного проточного ТПВ модуля, разработанного в ИНХС РАН в рамках данной работы.

Эффективная площадь мембраны составляла $48,0 \text{ см}^2$, длина канала с разделяемой смесью – 8 см, высота канала со смесью – 2 мм, толщина воздушного зазора – 0,5-14 мм, толщина медной коллекторной пластины – 1 мм. Температуру разделяемой смеси варьировали в интервале $40 - 75 \text{ }^\circ\text{C}$ с точностью $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом давление в подмембранном пространстве было

равно атмосферному. Температуру конденсации варьировали в интервале 0 – 25 °С. В случае первапорации водных растворов бутанола концентрацию исходной смеси и пермеата определяли рефрактометрически. Состав многокомпонентных смесей анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс 4000 М с использованием пламенно-ионизационного детектора. Общий поток пермеата определяли гравиметрическим методом. Процесс первапорации характеризовали с помощью следующих параметров: общий поток пермеата, фактор разделения и индекс первапорационного разделения.

Общий поток пермеата (J) определяли гравиметрическим методом по формуле:

$$J = \frac{m}{S \cdot t}, \text{ кг/м}^2\text{ч}, \quad (1)$$

где m - это общая масса пермеата (кг), проникшего через мембрану площадью S (м²), за известный промежуток времени t (ч).

Для сравнения мембран различной толщины (d) использовали приведенный поток пермеата:

$$J \cdot d, \text{ (кг}\cdot\text{м / м}^2\cdot\text{ч)}. \quad (2)$$

Фактор разделения (α) определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{y_o \cdot x_w}{y_w \cdot x_o} \quad (3)$$

где x_o и x_w – массовые доли органического компонента и воды в разделяемой смеси, соответственно, а y_o и y_w – массовые доли органического компонента и воды в пермеате, соответственно.

Индекс первапорационного разделения (PSI) рассчитывался согласно следующему уравнению:

$$PSI = J(\alpha - 1), \quad (4)$$

Газопроницаемость полученных образцов мембран измеряли манометрически при температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$ с использованием индивидуальных газов CO_2 и N_2 .

Исследование плотности и свободного объема образцов ПТМСП проводили методом гидростатического взвешивания, который заключается в сравнении веса полимерного образца на воздухе и в жидкости (смачивающей и несмачивающей).

Сорбцию 2 % масс. водного раствора бутанола в сплошных пленках из композиций ПТМСП/ПДМСМ исследовали гравиметрическим методом. Для достижения сорбционного равновесия образцы мембран выдерживали в среде абсорбента не менее двух суток. Все исследования проводили при комнатной температуре ($23\pm 2^\circ\text{C}$). Концентрацию сорбата в мембране определяли по формуле:

$$C_m = \frac{m_s - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (\% \text{ масс.}) \quad (5)$$

где m_0 и m_s - масса образца до и после эксперимента.

Глава 3. Результаты и обсуждение

Исследования тепло- и массопереноса при изменении величины воздушного зазора. Одним из важнейших факторов для создания движущей силы в процессе термопервапорации является величина воздушного зазора между мембраной и поверхностью конденсации. В работе изучено влияние толщины воздушного зазора на параметры процесса термопервапорации (поток пермеата через мембрану, концентрацию бутанола в пермеате и удельные теплотери) при разделении водного раствора бутанола (2 % масс.).

На рис. 2 представлены зависимости измеренного общего потока пермеата и удельных теплотерь (количества тепла, затраченного на получение единицы массы пермеата) от толщины воздушного зазора. Удельные теплотери рассчитывали по формуле:

$$\frac{1}{q} \equiv \frac{Q}{J} = \frac{F \cdot C_p \cdot \Delta T}{J}, \quad (6)$$

где q – тепловая эффективность процесса, Q – суммарный поток тепла в процессе термопервапорации, Дж/ч, F – массовый поток разделяемой смеси, кг/ч, C_p – удельная теплоемкость исходной смеси, Дж/кг·К, ΔT – разность температур разделяемой смеси на входе и выходе из модуля, К, J – общий поток пермеата через мембрану, кг/ч.

Из рис. 2 видно, что с увеличением толщины воздушного зазора от 0,5 до 2,5 мм (область I) резко возрастает поток пермеата и, одновременно, уменьшаются удельные теплотери. В области значений воздушного зазора от 2,5 до 14 мм (область II) эти величины изменяются незначительно.

Теплообмен в ТПВ модуле может осуществляться двумя способами: за счет теплоты, израсходованной на испарение пермеата, и за счет теплопередачи в воздушном зазоре. Из вышесказанного следует, что выражение для удельных теплотери (6) можно представить следующим образом:

$$\frac{1}{q} \equiv \frac{Q}{J} = \frac{Q_{\text{исп}} + Q_{\text{тп}}}{J}, \quad (7)$$

где $Q_{\text{исп}}$ – поток тепла, потерянного за счет испарения пермеата, который прямо пропорционален потоку пермеата через мембрану (ур. 8), а $Q_{\text{тп}}$ – поток тепла, потерянного за счет теплопередачи, который обратно пропорционален расстоянию от мембраны до поверхности конденсации и прямо пропорционален коэффициенту теплопроводности воздушного зазора (ур. 9):

$$Q_{\text{исп}} = J \cdot L, \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{ч} \quad (8)$$

$$Q_{\text{тп}} = \frac{\lambda \cdot (T_{\text{исх}} - T_{\text{хлад}})}{\delta}, \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{ч} \quad (9)$$

где L – скрытая теплота испарения пермеата, $T_{\text{исх}}$ и $T_{\text{тп}}$ - температуры разделяемой смеси и хладагента, λ – коэффициент теплопроводности, δ -

толщина зазора между мембраной и поверхностью конденсации, соответственно. С учетом уравнений (8) и (9) уравнение (7) можно записать в виде:

$$\frac{1}{q} = L + \frac{\lambda \cdot (T_{\text{исх}} - T_{\text{хлад}})}{J \cdot \delta}, \quad (10)$$

Как следует из уравнения (10), с убыванием величины воздушного зазора и потока пермеата, удельные теплотери могут увеличиваться только при возрастании теплотерь, связанных с увеличением теплопроводности зазора между мембраной и поверхностью конденсации. Поскольку при значениях воздушного зазора меньше 2,5 мм существует резкая зависимость удельных теплотерь от величины воздушного зазора, а при значениях воздушного зазора более 2,5 мм удельные теплотери практически не меняются, можно заключить, что в области I потери тепла определяются теплопередачей через зазор, а в области II - теплотратами на испарением пермеата.

На рис. 3 представлена схема, иллюстрирующая предложенную интерпретацию процесса ТПВ в областях I и II.

Как видно, зазор толщиной меньше 2,5 мм частично заполнен пленкой жидкого пермеата (область I), что приводит к увеличению теплотерь, поскольку теплопроводность жидкости больше теплопроводности воздуха, а также к частичному блокированию поверхности мембраны, и следовательно, к снижению потока пермеата. С увеличением толщины воздушного зазора, площадь поверхности мембраны, блокированная пленкой пермеата, уменьшается.

При достижении толщины зазора 2,5 мм и выше (область II) реализуется ситуация, когда жидкий пермеат не касается поверхности мембраны. В этом случае потери тепла путем теплопередачи малы, поэтому поток пермеата достигает максимального значения. Стабилизация теплотерь в области II (воздушный зазор больше 2,5 мм) связана с тем, что тепло расходуется в основном на испарение пермеата. Все последующие

ТПВ эксперименты проводили при найденном оптимальном значении воздушного зазора 2,5 мм.

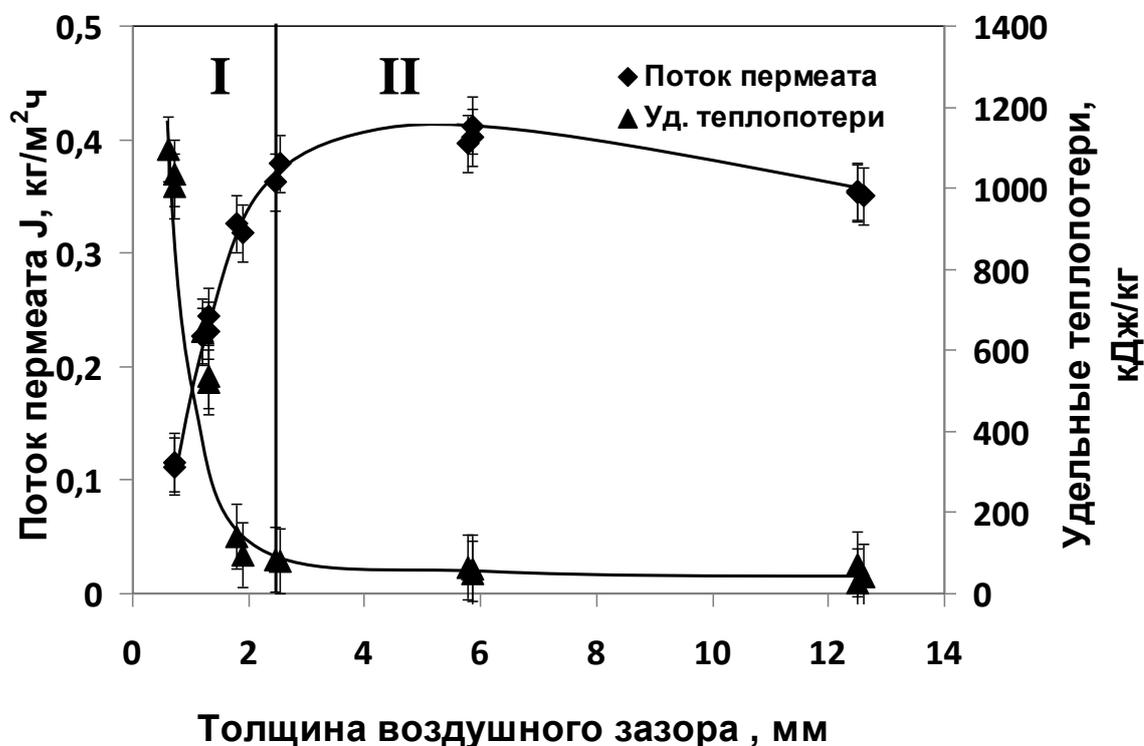


Рис. 2 Зависимости потока пермеата и удельных теплотерь от толщины воздушного зазора при следующих параметрах процесса термопервaporationи: толщина мембраны ПТМСР 65 мкм, температура разделяемой смеси 60 °С и температура поверхности конденсации 10 °С.

Влияние температурных режимов на эффективность ТПВ.

Влияние температуры разделяемой смеси. В ходе экспериментальных исследований ТПВ с применением ПТМСР-мембран различной толщины было показано, что с ростом температуры разделяемой смеси увеличиваются поток пермеата, содержание бутанола в пермеате и фактор разделения бутанол/вода (рис. 4). Таким образом, было показано, что эффективность ТПВ возрастает с увеличением температуры разделяемой смеси.

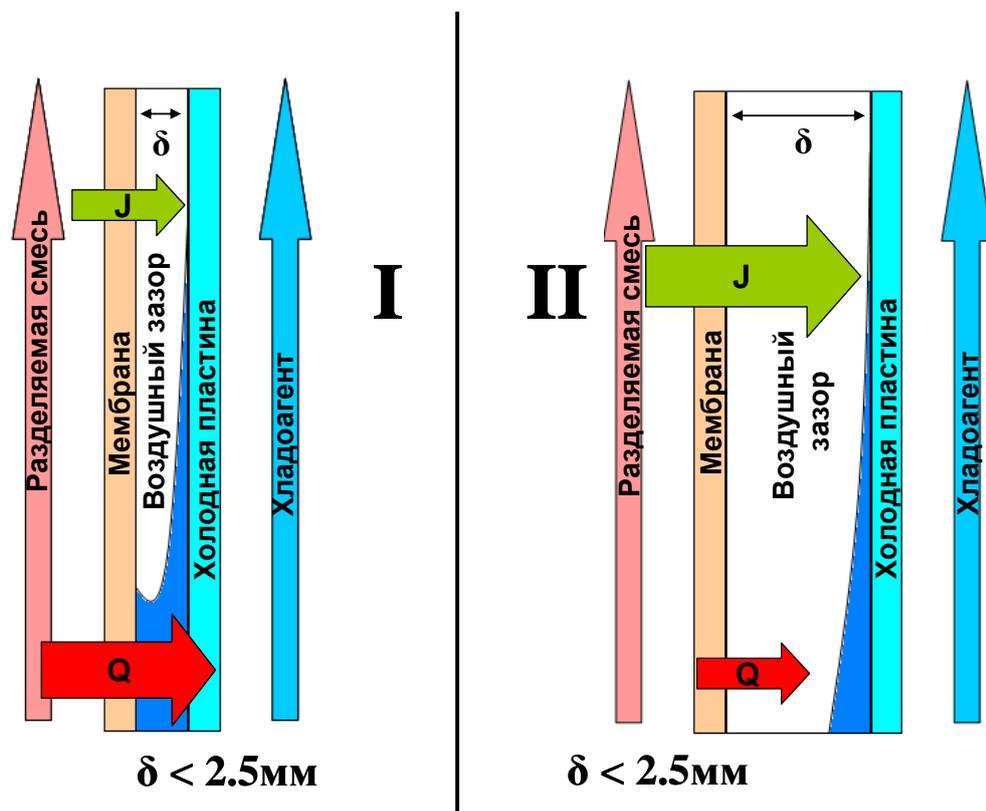


Рис. 3. Схема двух режимов процесса термопервaporation в зависимости от толщины воздушного зазора.

В рамках данной работы впервые исследовано влияние температуры конденсации на параметры процесса ТПВ в интервале $0,5 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученные зависимости потока пермеата и содержания бутанола в пермеате при термопервaporation 2 % масс. раствора бутанола в воде от температуры конденсации для мембраны ПТМСП представлены на рис. 5.

В процессе ТПВ высокие потоки пермеата через ПТМСП мембрану наблюдаются при температурах конденсации $0,5 - 10^{\circ}\text{C}$. Поскольку наибольшее значение фактора разделения бутанол-вода было получено при температуре конденсации 10°C , то все последующие эксперименты проводили при этой температуре.

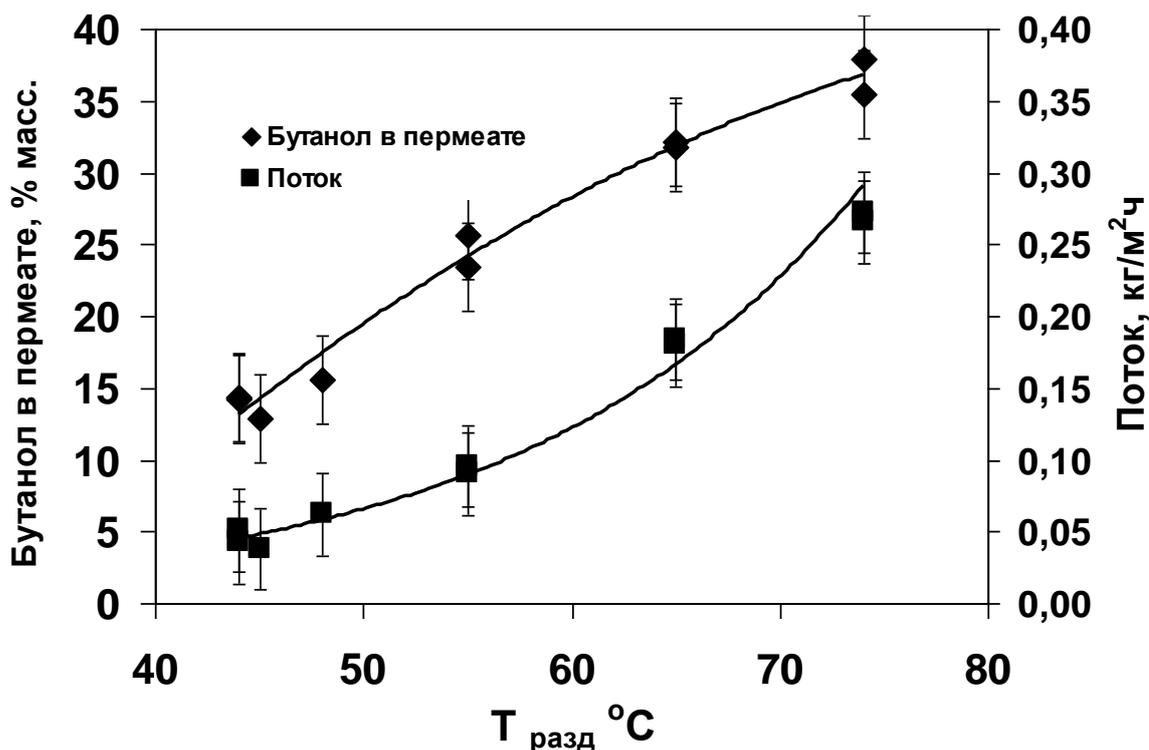


Рис. 4. Зависимости потока пермеата и концентрации бутанола в пермеате от температуры разделяемой смеси. $T_{конд} = 15$ °С, толщина мембраны 43 мкм, разделяемая смесь – водный раствор бутанола (2 % масс.).

Исследование эффективности ТПВ при разделении бинарных смесей бутанол/вода. Для оценки эффективности ТПВ при выделении бутанола из ферментационных смесей были исследованы экспериментально полученные зависимости потока и фактора разделения бутанол/вода при термопервапарации водного раствора бутанола (2 % масс.) от толщины ПТМСП мембраны.

Данные зависимости представлены на рис. 6. Видно, что с уменьшением толщины мембраны с 115 до 4 мкм, поток увеличивается в тринадцать раз и достигает значения 1,3 кг/м²ч (не ниже, чем в традиционной вакуумной первапарации), в то время, как концентрация бутанола в пермеате уменьшается в 3,5 раза. При этом индекс первапарационного разделения *PSI* увеличивается с 11 до 13,5.

Таким образом, можно сделать вывод, что уменьшение толщины мембраны позволяет увеличить эффективность термопервапарации. Этот

результат важен, поскольку для промышленной реализации ТПВ требуются мембраны с тонким селективным слоем, обеспечивающие высокие потоки пермеата.

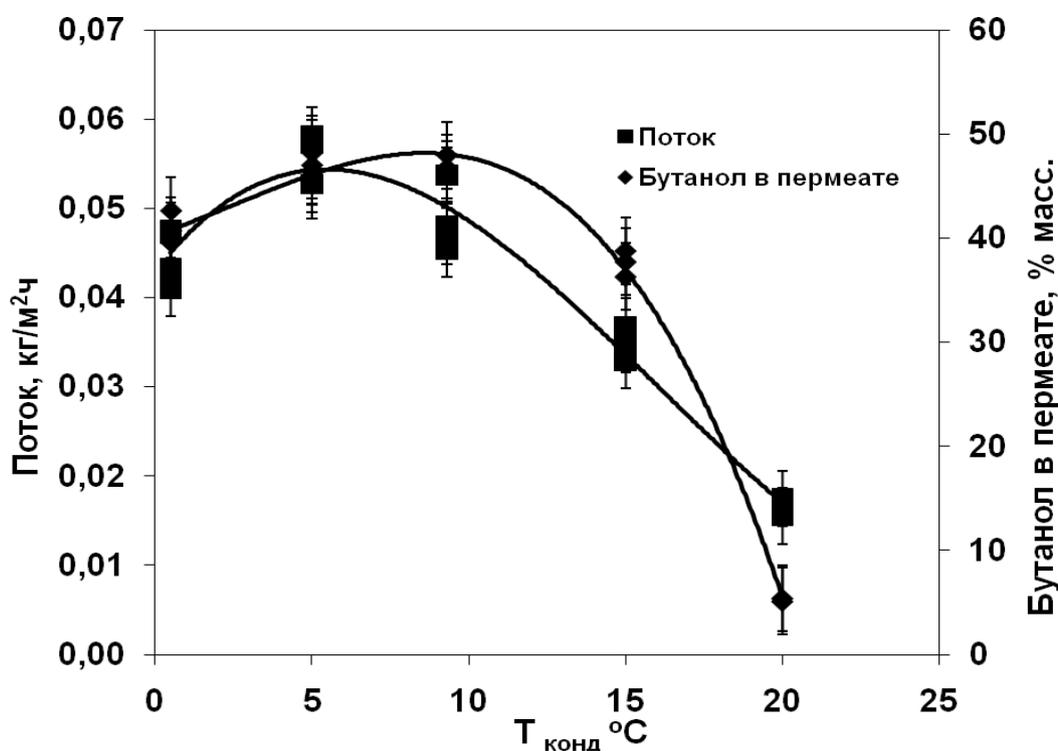


Рис. 5. Зависимости потока пермеата и концентрации бутанола в пермеате от температуры поверхности конденсации. Температура разделяемой смеси $T_{\text{разд}} = 40$ °C, толщина мембраны 43 мкм, разделяемая смесь – водный раствор бутанола (2 % масс.).

Моделирование термопервапорации. В рамках одномерной модели сопротивлений получены формулы для расчета процесса ТПВ. С их помощью по экспериментальным данным определены температурные зависимости коэффициентов диффузии бутанола и воды в мембране и рассчитаны линейные поля температур и концентраций компонентов разделяемой смеси в модуле для мембран различной толщины.

Расчеты были выполнены для плоскорамного проточного модуля простой геометрии (рис. 7). Поскольку измеренные разности температур и концентраций по длине канала со смесью были пренебрежимо малы, то рассматривали их изменения только в направлении оси Oy .

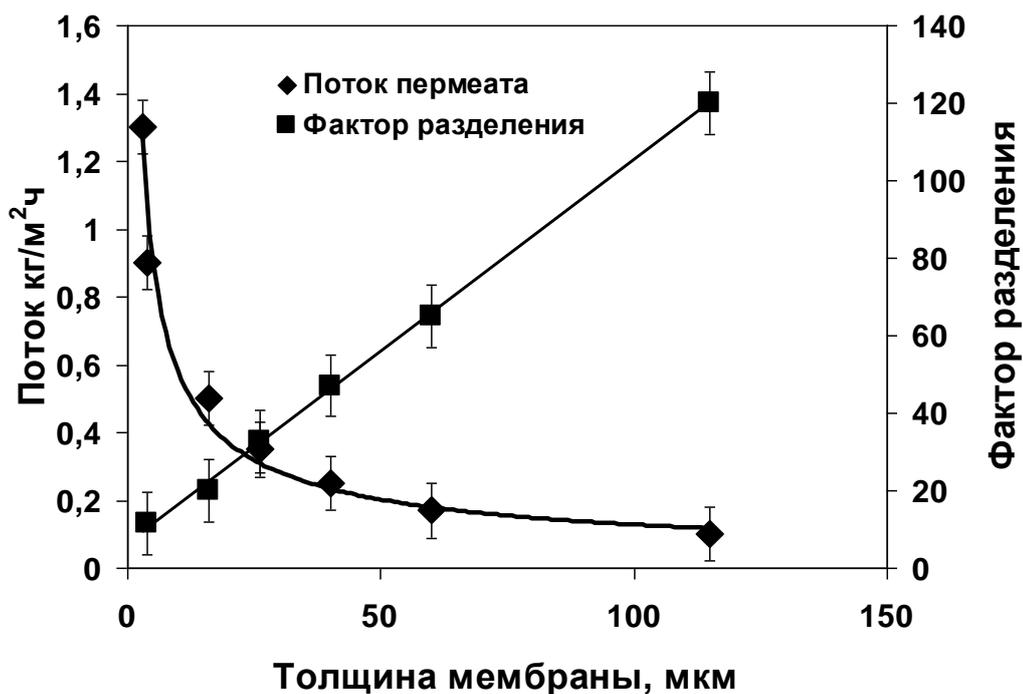


Рис. 6. Зависимости потока пермеата и фактора разделения бутанол/вода от толщины мембраны. $T_{\text{разд}} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{конд}} = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, разделяемая смесь – водный раствор бутанола (2 % масс.).

Предполагали, что для наблюдаемых в эксперименте малых массовых потоков через мембрану поля температур T и концентраций C можно восстановить независимо друг от друга. Считали также, что взаимодействием между компонентами при прохождении через мембрану можно пренебречь. В плоскопараллельном канале скорость ламинарного течения смеси описывается параболическим профилем. Уравнения тепломассопереноса решали при соответствующих граничных условиях в приближении однородного по глубине канала погранслоя.

Расчеты показали (табл. 2), что изменением температуры перед мембраной в потоке смеси (температурной поляризацией) можно пренебречь. Температура также практически не меняется в пленке пермеата и медной пластине.

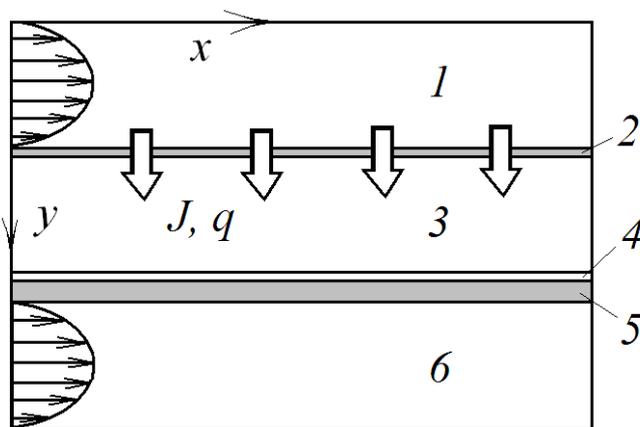


Рис. 7. Схема плоскорамного проточного модуля: 1 – канал с разделяемой смесью, 2 – мембрана, 3 – воздушный зазор, 4 – пленка пермеата, 5 – конденсирующая пластина, 6 – канал с хладагентом.

Таблица 2. Расчетные сопротивления теплопередаче в ТПВ модуле.

Толщина мембраны, мкм	Погранслои в смеси, %	ПТМСП- мембрана, %	Воздушный зазор, %
4	0,71	0,28	98,1
16	0,705	1,1	97,3
115	0,66	7,3	91,1

На рис. 8 показан пример рассчитанных профилей концентрации бутанола. Видно, что поперечная концентрационная поляризация для бутанола в канале со смесью заметна даже для мембраны толщиной 115 мкм. Расчеты показывают существенное увеличение концентрационной поляризации в пограничном слое «мембрана – жидкость» с уменьшением толщины мембраны (ростом потока), что приводит к уменьшению концентрации бутанола внутри ПТМСП мембраны и в воздушном зазоре.

В табл. 3 приведены сравнительные данные для рассчитанных сопротивлений массопереносу бутанола через слои 1 – 3. Коэффициент концентрационной поляризации на границе мембрана–жидкость рассчитывали по формуле

$$КП = C_1 / C_0, \quad (11)$$

где C_1 и C_0 – концентрации бутанола вблизи мембраны и в объеме раствора, соответственно. Видно, что сопротивления диффузионному переносу бутанола и воды одного порядка.

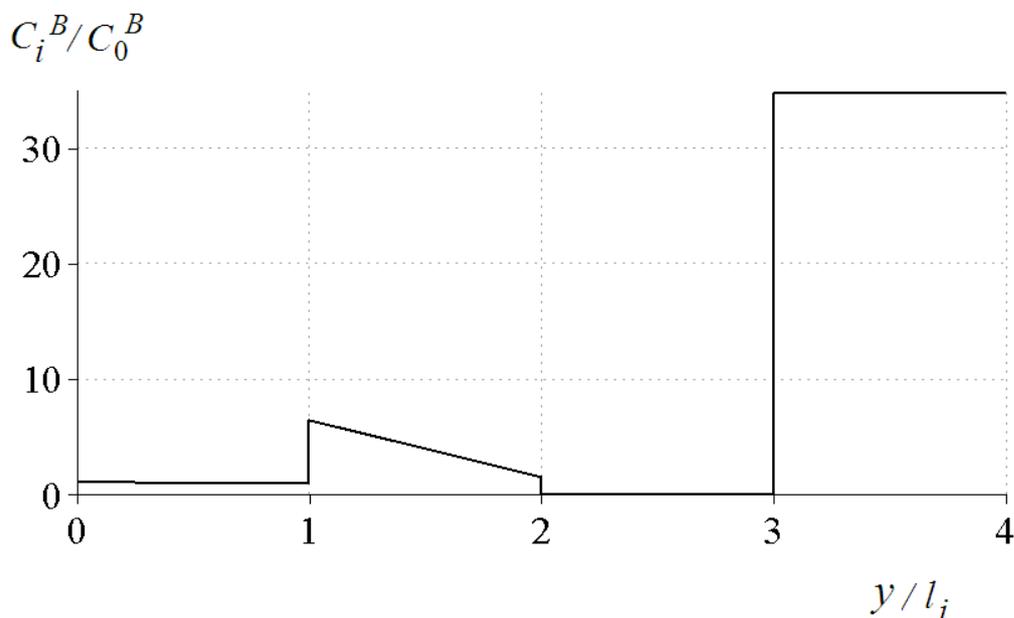


Рис. 8. Расчетные профили безразмерной концентрации бутанола в ТПВ модуле в направлении «разделяемая смесь – пермеат», при $T_{\text{разд}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ (0-1), ПТМСП-мембране с толщиной $l_2 = 115 \text{ мкм}$ (1-2), воздушном зазоре (2-3) и пленке пермеата (3-4), $T_{\text{конд}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 3. Расчетные сопротивления массопереносу и концентрационная поляризация бутанола и воды (в скобках) для ПТМСП мембраны в ТПВ модуле.

Толщина мембраны, мкм	КП, %	Общее сопротивление $\times 10^{-3} \text{ (м/с)}^{-1}$	Погранслои в смеси, %	ПТМСП-мембрана, %	Воздушный зазор, %
4	16.4 (0.91)	240 (124)	28.66 (34.55)	71.28 (65.4)	0.07 (0.05)
16	13.9 (0.45)	753 (368)	9.13 (11.66)	90.85 (88.32)	0.02 (0.02)
115	6.8 (0.04)	4986 (2380)	1.38 (1.807)	98.61 (98.19)	0.004 (0.003)

С помощью расчетов показано, что разделение смеси бутанол-вода в ПТМСП-мембране происходит преимущественно по сорбционному

механизму. В качестве примера приведем расчетные значения для селективности диффузии и селективности сорбции при $T_{\text{разд}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$: $\alpha_{BW}^D = D_2^B / D_2^W = 0.46$ и $\alpha_{BW}^K = K_1^B / K_1^W = 101$.

Мембраны на основе композиции ПТМСП и ПДМСМ

С целью увеличения разделительных характеристик ПТМСП мембран в работе были изучены композиции стеклообразного полимера ПТМСП с добавкой эластомера ПДМСМ различной молекулярной массы. На рис. 9 в качестве примера представлены зависимости потока пермеата через мембрану ПТМСП/ПДМСМ и концентрации бутанола в пермеате от содержания добавки ПДМСМ ($M_n=430000$ г/моль) в композиции при первапарации 2 % масс. раствора бутанола в воде. Видно, что обе зависимости имеют экстремальный характер с максимумами в области оптимального содержания ПДМСМ порядка 1-2 %. При этом по сравнению с ПТМСП, поток возрастает приблизительно в 1,5 раза, а также существенно возрастает концентрация бутанола в пермеате (фактор разделения бутанол/вода возрастает с 70 до 110). Аналогичные экстремальные зависимости были получены и для двух других исследованных молекулярных масс ПДМСМ. В табл. 4 приведены оптимальные составы композиций ПТМСП (средневесовая молекулярная масса 200000 г/моль) и ПДМСМ различной молекулярной массы, а также значения фактора разделения и проницаемости для этих составов. Из табл. 4 видно, что для всех исследованных композиций оптимальные составы находятся в области низкого содержания ПДМСМ (1-3 % масс.).

Так как размеры молекул органических веществ больше размеров молекул воды, предпочтительный перенос органических компонентов через мембрану может осуществляться только в случае реализации сорбционного механизма разделения, то есть селективность растворимости должна быть больше селективности диффузии.

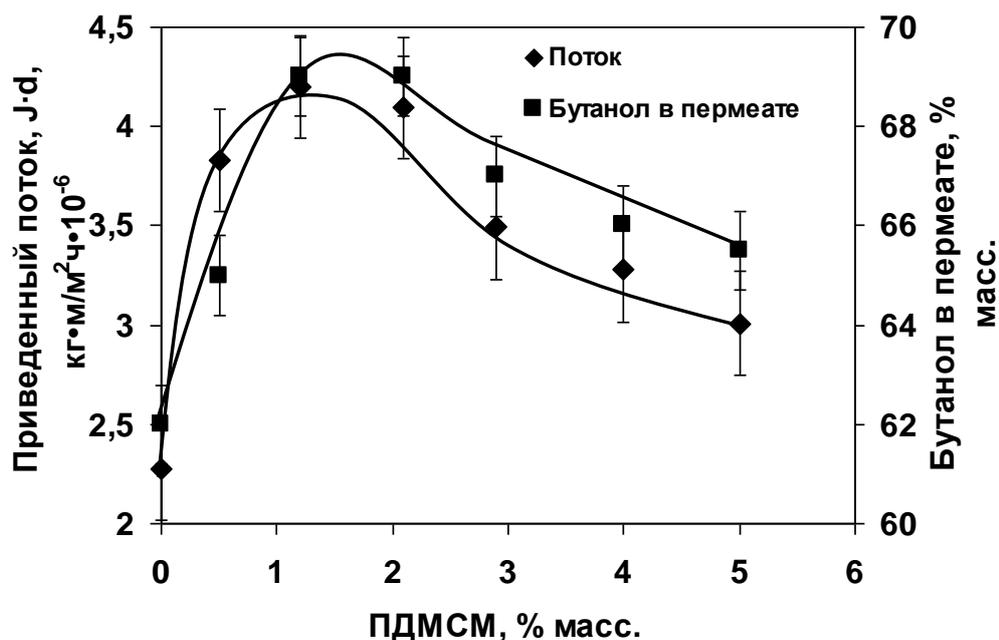


Рис.9 Первапорационные характеристики ПТМСП/ПДМСМ мембран в зависимости от содержания ПДМСМ при первапорации водного раствора бутанола (2 % масс.). Молекулярная масса: ПДМСМ - 430000 г/моль, ПТМСП - 200000 г/моль.

Таблица 4. Первапорационные характеристики мембран ПТМСП/ПДМСМ оптимального состава.

Средневесовая молекулярная масса ПДМСМ, г/моль	0	80000	430000	~1000000
		Концентрация ПДМСМ в композиции, % масс.	1-3	1-2
Приведенный поток пермеата, $\text{мг}\cdot\text{м}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$	2,5	3,4	4,2	3,5
Бутанол в пермеате, % масс.	62	68	69	72
Фактор разделения	82	107	110	128

Для проверки выдвинутого выше предположения были проведены эксперименты по измерению сорбции разделяемой смеси в мембранах ПТМСП/ПДМСМ различного состава. Полученные данные представлены на рис. 10. Видно, что зависимость сорбции от содержания ПДМСМ в композиции имеет экстремальный характер с максимумом в области 1%

ПДМСМ. Таким образом, максимум фактора разделения и потока на рис. 9 объясняется аналогичным поведением сорбции разделяемой смеси мембранами ПТМСП/ПДМСМ различного состава (рис.10).

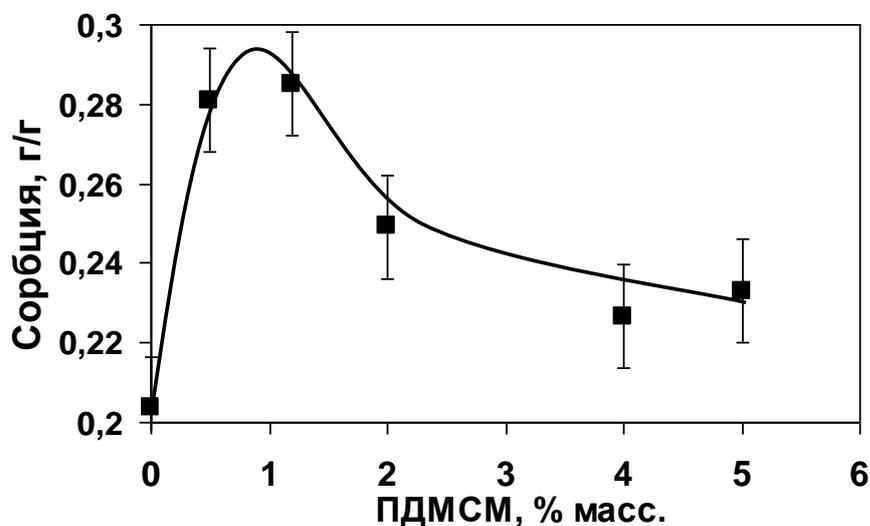


Рис.10 Зависимости сорбции 2 % масс. раствора бутанола в воде для композиций ПТМСП/ПДМСМ различного состава. Молекулярная масса: ПДМСМ - 430000 г/моль, ПТМСП - 200000 г/моль.

ТПВ **разделение** **многокомпонентной** **модельной**
ферментационной **смеси** **с использованием** **мембраны**
ПТМСП/ПДМСМ. Впервые изучено термопервапорационное разделение многокомпонентной модельной ферментационной смеси, при этом использовали мембрану из композиции ПТМСП/ПДМСМ состава 98.8/1.2 % масс. Температуры разделяемой смеси и поверхности конденсации составляли 60 и 15°C, соответственно. Состав разделяемой смеси и пермеата представлены в табл. 5.

Видно, что происходит обогащение пермеата по бутанолу с 1 до 20 % масс., что хорошо согласуется с данными по термопервапорации бинарных смесей вода-бутанол. Кроме того, одновременно происходит обогащение пермеата по этанолу и ацетону, которые также могут быть использованы как химические продукты и альтернативные топлива на основе возобновляемого сырья. Следует подчеркнуть, что бутанол является не только целевым продуктом АБЭ ферментации, но также и веществом,

оказывающим сильный ингибирующий эффект на микроорганизмы. Поэтому концентрирование в пермеате бутанола позволит снизить, как энергозатраты на дальнейшее получение товарного продукта, так и ингибирующее влияние бутанола на микроорганизмы, что, в свою очередь, должно повысить производительность процесса ферментации.

Таблица 5. Содержание компонентов в модельной ферментационной смеси и пермеате.

Жидкая смесь	Состав, % масс.				
	Бутанол	Этанол	Ацетон	Масляная кислота	Уксусная кислота
Разделяемая смесь	1.00	0.15	0.45	0.10	0.40
Пермеат	20.4	0.70	1.70	0.07	0.15

Важно также отметить, что как можно видеть из таблицы, пермеат обеднен по органическим кислотам (масляная и уксусная кислоты), которые являются низколетучими компонентами. Этот результат важен, поскольку органические кислоты являются промежуточными продуктами ферментативного синтеза биоспиртов. Таким образом, концентрирование органических кислот в ферментационной смеси в процессе термопервапарации позволит повысить содержание этого субстрата в биореакторе, что также должно приводить к увеличению производительности АБЭ ферментации.

В ходе длительных лабораторных экспериментов (более 1 месяца непрерывного контакта мембраны с разделяемой смесью или 200 рабочих часов в режиме термопервапарации) было показано, что при ТПВ многокомпонентной модельной ферментационной смеси, содержащей целевые компоненты (бутанол, ацетон и этанол), а также низколетучие органические кислоты (уксусная и масляная кислоты) поток пермеата и фактор разделения стабильны во времени.

ВЫВОДЫ:

1. Впервые исследовано выделение бутанола из водных сред методом термопервапорации применительно к задачам получения биобутанола ферментацией биомассы. Изучено термопервапорационное разделение бинарных водных растворов бутанола через мембраны ПТМСП при варьировании параметров процесса (температуры разделяемой смеси, температуры поверхности конденсации пермеата, концентрации бутанола в разделяемой смеси, толщины мембраны). В рамках одномерной модели сопротивлений получены формулы для расчета процесса термопервапорации. По измеренным парциальным потокам найдены температурные зависимости коэффициентов диффузии и коэффициентов распределения бутанола и воды в мембране, рассчитаны линейные поля температур и концентраций компонентов в модуле для мембран различной толщины.

2. В исследованном процессе термопервапорационного разделения экспериментально найдено, что величина воздушного зазора между мембраной и поверхностью конденсации должна быть не менее 2,5 мм. При этом в изученном диапазоне значений воздушного зазора (2,5 – 14,0 мм) поток пермеата и фактор разделения по бутанолу практически не изменяются.

3. Исследовано влияние молекулярной массы полимеров и состава композиций ПТМСП/ПДМСМ на первапорационные характеристики полученных мембран. Показано, что введение 1,2 % масс. ПДМСМ в ПТМСП позволяет увеличить проницаемость мембран в 1,5 раза и повысить фактор разделения бутанол/вода с 70 до 110. Термопервапорационное разделение многокомпонентной модельной ферментационной смеси через мембраны из композиций ПТМСП/ПДМСМ позволило сконцентрировать бутанол с 1 до 20 % масс., а также этанол с 0,15 до 0,74 % масс. и ацетон с 0,45 до 1,7 % масс.

4. Показано, что термопервапорационный режим выделения бутанола из водных сред с использованием разработанных мембран на основе ПТМСП позволяет реализовать потоки пермеата более 1 кг/м²ч при атмосферном давлении и при температуре конденсации 10 °С. Мембраны на основе композиции ПТМСП/ПДМСМ демонстрируют стабильные разделительные характеристики в течение 200 часов лабораторных испытаний при термопервапорационном разделении многокомпонентной модельной смеси, содержащей органические кислоты, присутствующие в реальной ацетон-бутанол-этанольной ферментационной смеси.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Борисов И.Л., Волков В.В., Кириш В.А., Ролдугин В.И. Моделирование термопервапарации разбавленных водных растворов 1-бутанола через ПТМСП мембрану в проточном модуле // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. - Т.1, №2. - С. 98-110.

2. Борисов И.Л., Темников П.Ю., Волков В.В. Влияние величины воздушного зазора на термопервапорационное выделение 1-бутанола из модельных ферментационных смесей // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2010. – Т. 48, №4. - С. 16-20.

3. Волков В.В., Волков А.В., Борисов И.Л., Хотимский В.С., Андрияшин Е.А. Способ первапорационного выделения с одновременным концентрированием органических веществ и устройство для его осуществления/Патент России № 2408416. 2011. Бюл. № 1.

4. Волков В.В., Волков А.В., Борисов И.Л., Хотимский В.С. Способ выделения и концентрирования органических веществ из водных сред/Патент России № 2432984. 2011. Бюл. № 33.

5. Волков В.В., Волков А.В., Борисов И.Л., Хотимский В.С., Финкельштейн Е.Ш., Ушаков Н.В. Способ выделения и концентрирования органических веществ из водных сред/Патент России № 2435629. 2011. Бюл. № 34.

6. Борисов И.Л., Волков А.В., Хотимский В.С., Волков В.В., Выделение бутанола-1 из водных сред методом термопервапарации // Научная конф. ИНХС РАН посвященная 75-летию института: Тез. докл. Росс. конф. (Москва, 6-8 апреля 2009 г.). – Москва, 2009. - С. 166.

7. Борисов И.Л., Волков А.В., Хотимский В.С., Волков В.В. Термопервапорационное выделение н-бутанола из водных сред с использованием мембран на основе ПТМСП // III Росс. конф. Актуальные проблемы нефтехимии: Тез. докл. Росс. конф. (Звенигород, 27-30 окт. 2009 г.). – Москва, 2009. - Т. 2, С. 11.

8. Борисов И.Л. Термопервапорационное выделение бутанола из модельных ферментационных смесей // XVI Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2010»: Материалы. Всерос. конф. (Москва, 12-15 апр. 2010 г.). – Москва, 2010. - ISBN: 978-5-317-03197-8.

9. Borisov I.L., Khotimsky V.S., Finkelshtein E.Sh., Ushakov N.V., Volkov V.V. Novel High Selectivity and Permeability Organophilic Membrane Materials Based on PTMSP/PDMSM Composites // Int. Sci. Conference on Pervaporation and Vapor Permeation: Тез. докл. Междунар. конф. (Польша, Торунь, 18-21 апр. 2010 г.). – Польша, Торунь, 2010. – С. 71.

10. Borisov I.L., P.Yu. Temnikov, Volkov V.V. Effect of an air gap on thermopervaporational removal of 1-butanol from a model fermentation broth // Int. Sci. Conference on Pervaporation and Vapor Permeation and Membrane Distillation: Тез. докл. Междунар. конф. (Польша, Торунь, 8-11 сент. 2011 г.). – Польша, Торунь, 2011. – С. 73-74.

11. Борисов И.Л., Федосов Д.А., Смирнов А.В., Князева Е.Е., Волков В.В. Совместное применение полимерных и цеолитных первапорационных мембран для получения биобутанола // XI Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010»: Тез. докл. Всерос. конф. (пансионат "Клязьма", Московская обл., 4 - 8 окт. 2010 г.). – Москва, 2010. - С. 89-90.

12. Kirsh V.A., Borisov I.L., Volkov A.V. Modelling of thermopervaporation of diluted 1-butanol-water mixtures through a PTMSP membrane // Int. Sci. Conference on Pervaporation and Vapor Permeation and Membrane Distillation: Тез. докл. Междунар. конф. (Польша, Торунь, 8-11 сент. 2011 г.). – Польша, Торунь, 2011. – С. 77-78.

13. Borisov I.L., Kirsh V.A., Khotimsky V.S., Finkelshtein E.Sh., Volkov V.V. Thermopervaporation for membrane bioreactor: recovery of butanol from model fermentational broth // Int. Workshop on Membrane Distillation and Related Technologies: Тез. докл. Междунар. конф. (Италия, Равелло, 9-12 окт. 2011 г.). – Италия, Калабрия, 2011. – С. 55-57.

14. Borisov I.L., Kirsh V.A., Khotimsky V.S., Finkelshtein E.Sh., Volkov V.V. Experimental and theoretic study of thermopervaporational recovery of butanol from model fermentational broth // International Congress on Membranes and Membrane Processes: Тез. докл. Междунар. конф. (Нидерланды, Амстердам, 23-29 июл. 2011 г.). – Нидерланды, Амстердам, 2011. – ICOM1188.