



XXXII. OTDK 2015



Kémia és Vegyipar Szekció

Biohidrogén szeparáció PDMS membránnal modell- és valós gázelegyekkel

Készítette:

Bogdán Fanny és Kocsi Viktória

Biomérnök Bsc, 3. évfolyam

Témavezető:

Dr. Bakonyi Péter

Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

Tartalomjegyzék

Absztrakt

1. Irodalmi összefoglalás

1.1. Biohidrogén előállításának lehetőségei	1.
1.2. Biohidrogén fermentorban történő előállítása biomasszából	2.
1.3. Membrán szeparáció általános jellemzése	3.
1.3.1. Membrános gáz-szeparáció	4.
1.3.2. Pórusmentes gáz-szeparációs membránok jellemzése	4.
1.3.3. Szén-dioxid szelektív membránok	6.
1.3.4. Membrán szeparációs bioreaktorok	7.

2. Felhasznált anyagok és módszerek:

2.1. Kísérletek modell gázokkal	8.
2.2. A PDMS membrán modul	9.
2.3. A gáz szeparációs kísérleti berendezés	10.
2.4. Gázanalitika	11.
2.5. Gáz permeabilitás és membrán szelektivitás számítása	11.
2.6. Számítási módszer részletes bemutatása egy mérési ponton keresztül	13.

3. Eredmények és kiértékelésük:

3.1. Két- és háromkomponensű gázokkal végzett kísérletek	16.
3.2. Valós fermentációs gázokkal végzett kísérletek	20.

4. Összefoglalás

5. Irodalomjegyzék

6. Köszönetnyilvánítás

Abstract

The purpose of this research was to examine the bio-hydrogen purifying capability of a non-porous, hollow-fiber membrane made of PDMS both with model and real fermentation gas mixtures. The experiments were carried out in a laboratory-scale test rig under constant temperature and pressure conditions. In the course of the measurements, the effect of varying gas composition and recovery (a principle operational parameter of membrane gas separation) on the membrane performance (CO_2/H_2 selectivity). Firstly, binary gases composed of hydrogen/carbon-dioxide were applied, followed by hydrogen/carbon-dioxide/hydrogen-sulfide ternary gaseous mixtures. Finally, the PDMS membrane was subjected to real fermentation gas (obtained from steady-state hydrogen producing bioreactor) and it has been proven that hydrogen could be significantly enriched even from such complex, multi-compound streams.

Absztrakt

A kutatási munkánk célja az volt, hogy egy kereskedelmi forgalomban kapható pórusmentes, kapilláris csöves, PDMS anyagú membránt vizsgáljunk biohidrogén tisztításra modell- és valós gázelegyekkel egyaránt. A kísérleteket laborméretű tesztberendezésben végeztük, adott nyomás és hőmérséklet körülmények között, a változó gázösszetétel, valamint a kitermelés, mint fontos üzemeltetési paraméterek hatását elemeztük a membrán teljesítőképességére (permeabilitás, szelektivitás) vonatkozóan. Munkánk első részében különböző összetételű hidrogén és szén-dioxid gázelegyeket vizsgáltunk, majd meghatározott mennyiségű kénhidrogént is adagoltunk a rendszerhez és az így kapott három komponensből álló keveréket alkalmaztuk. A tesztek utolsó fázisában a PDMS membrán modult valós fermentációs gázokkal is teszteltük (ami egy steady-state állapotú, hidrogéntermelő bioreaktorból származott) és bebizonyosodott, hogy a hidrogén feldúsítható komplex gázelegy esetén is.

1. Irodalmi összefoglalás

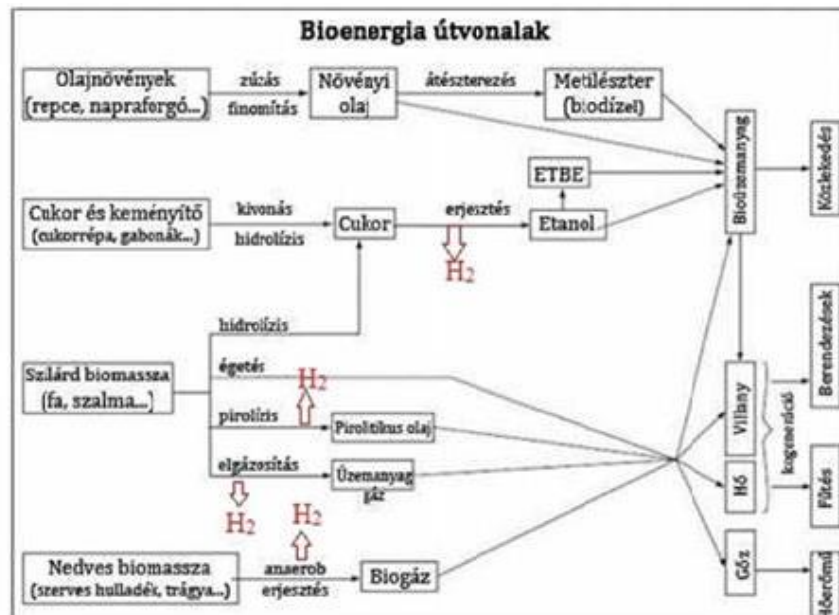
1.1 Biohidrogén előállításának lehetőségei

A hidrogén, mint energiahordozó több szempontból is ideálisabbnak tekinthető, mint számos fosszilis társa. Ezek között említendő, hogy a tömegegységre vonatkoztatott energiatartalma kiemelkedően magas, valamint használatával, vagyis oxidációjával (elégetésével) nem jut szennyező szén-dioxid gáz a légkörbe, hiszen az oxigénnel való egyesülésének végterméke kizárólag víz.

A hidrogén üzemanyagként való felhasználása során halkabb működés és számottevően nagyobb energia átalakítási hatásfok érhető el, amennyiben a hasznosítás üzemanyagcellákban történik.

Az X, Y és Z-generáció tagjai kiemelkedően fontosnak tartják a környezetbarát technológiákat, melyek között a hidrogénen alapulóak alkalmasak lehetnek arra, hogy a jövőben meghatározóvá váljanak. A napjainkban előállított hidrogén jelentős részét azonban még hagyományos eljárás útján (fosszilis alapon) állítják elő, de mind emellett az emberek igényeihez igazodva ígéretesnek bizonyulhat a hidrogén megújuló forrásból, akár mikrobiológiai úton történő előállítása is.

A mezőgazdaságban és a nagyipari állattartás során rengeteg magas szervesanyag tartalmú hulladék képződik, amely tökéletes alapanyag a biohidrogén előállításához, ezáltal is védve a környezetet, recirkulálva a növényi biomasszát.



1. ábra Biomassza technológiai rendszerek (Orlovits, 2014)

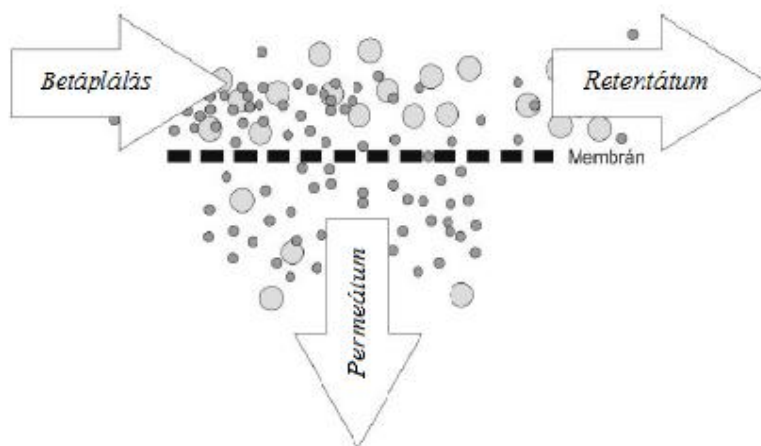
1.2 Biohidrogén fermentorban történő előállítása biomasszából

A mikroorganizmusok jellemzően olcsó biokatalizátoroknak tekinthetők, bioreaktorban történő felhasználásuk nagyságrendekkel kevesebb energia befektetést igényel a hagyományos ipari katalitikus eljárásokhoz képest, mivel az élőlények környezetéhez általában közeli hőmérsékleten és légköri nyomáson dolgoznak.

A hidrogén biomódszerekkel történő előállításának közös jellemzői közé tartozik, hogy anaerob körülmények között játszódnak le a folyamatok, valamint hidrogéntermelő enzimek vesznek benne részt, melyek működése érzékeny az oxigén jelenlétére. A biohidrogén termelés egyik lehetséges alternatívája a sötét fermentáció, melynek során napenergia direkt felhasználása nélkül a fermentorba betáplált szerves anyagokból főként hidrogén, szén-dioxid, valamint kis mennyiségben egyéb gázkomponensek pl.: kén-hidrogén keletkezik, tehát egy komplex gázelegy a végtermék. A gáznemű komponensek mellett a szubsztrátok anaerob degradációjának eredményeként karbonsavak, illetve alkoholok is megjelennek, mint a biokonverzió melléktermékei (Mathews és Wang, 2009).

1.3. Membrán szeparáció általános jellemzése

A szeparáció esszenciális eleme maga a membrán, ami definíció szerint permszelektív gát két fázis között. Ez azt jelenti, hogy a membrán egyszerre permeábilis, vagyis átjárható, és szelektív, így szeparációra alkalmas (Bélafiné, 2002).



2. ábra A membrán szeparáció folyamata (Bakonyi, 2012)

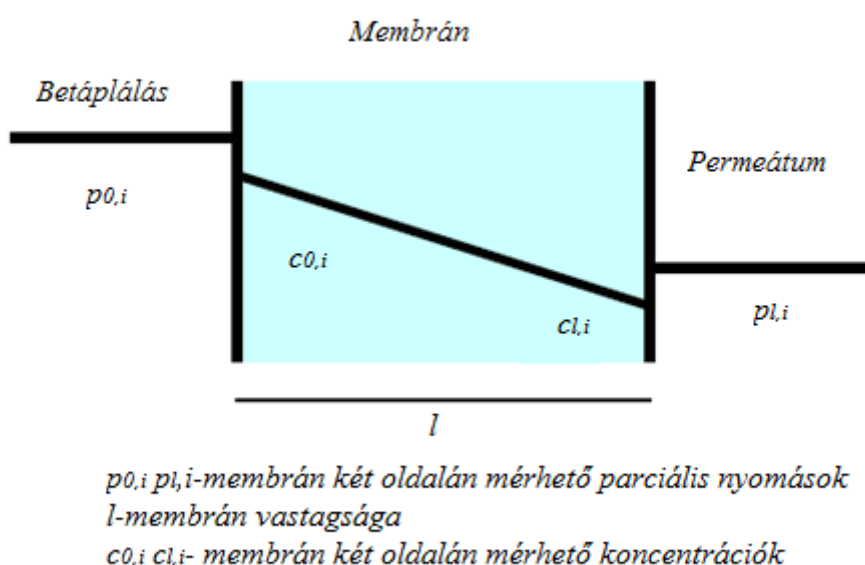
A membránon keresztüli komponensátvitel minden esetben valamilyen hajtóerő hatására játszódik le, ami lehet nyomáskülönbség, koncentrációkülönbség, hőmérsékletkülönbség elektromos potenciálkülönbség (Mulder, 1996).

A membránok teljesítményének jellemzésére a gyakorlatban a szelektivitás és a permeabilitás fogalmát használjuk. A permeabilitás (jele: P) a membrán áteresztőképességéről ad információt, és nem más, mint a hajtóerő által normalizált fluxus (Mulder, 1996). A szelektivitás (jele: α) a membrán képessége arra, hogy a komponenseket egymástól elválassza és ideális esetben a gyorsabb és a lassabb komponens permeabilitásának a hányadosaként adható meg (Mulder, 1996).

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \quad (1)$$

1.3.1. Membrános gáz szeparáció

A művelet során gázok keverékének elválasztása a cél. Hajtóereje alapvetően a betáp és a permeátum oldalak közötti koncentráció gradiens, de a parciális nyomáskülönbség is szerepet játszhat. A szeparáció pórusmentes és pórusos membránokon keresztül megvalósítható (Bélafiné, 2002). A munkánk során pórusmentes membránnal dolgoztunk, ezért erre fókuszálunk a következőkben.



3. ábra Gázok permeációja pórusmentes membránon keresztül (Búcsú, 2008)

1.3.2. Pórusmentes gáz szeparációs membránok jellemzése

Az ebbe a családba tartozó membránok molekuláris léptékű szeparációra alkalmasak. Napjainkban, legtöbb esetben valamilyen műanyagból (polimer) készülnek, azok relatíve olcsó előállíthatósága, nagy szívóssága, valamint megfelelő permeabilitási és szelektivitási tulajdonságai miatt. A folyamat hatékonyságának fontos elemei a polimer membrán kémiai természete és morfológiája, valamint a polimer és az elválasztani kívánt komponens közötti affinitás. A membránon keresztülhaladó anyagtranszport oldásos, diffúziós mechanizmus szerint játszódik le. A membrán teljesítőképessége az anyagi tulajdonságokon, valamint a membrán (modul) kialakításán túl jelentősen függ a szeparációs körülményektől, úgymint: a

nyomás- és hőmérséklet viszonyok, a permeátum- és retentátum áramok relatív nagysága, valamint természetesen a szeparálandó gázelegy összetétele. (Bélafiné, 2002).

A nem pórusos membránon át történő gázdifúzióknak a legegyszerűbb leírása a Fick-törvény szerint:

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

ahol D a diffúziós koefficiens, $\frac{dc}{dx}$ pedig a hatjtóerőt jelenti, ami ebben az esetben nem más mint a koncentráció grádiens a membrán keresztmetszetén.

A gáz szeparáció leírására általában használt képletet, úgy kaphatjuk meg, hogy a fenti egyenletet integráljuk, majd a koncentrációkat a Henry-törvény szerint felírva kapjuk:

$$J_i = D_i \cdot S_i \cdot \frac{p_{0,i} - p_{l,i}}{l} \quad (3)$$

Ha:

$$P = D \cdot S \quad (4)$$

akkor, az általános képletre azt kapjuk, hogy:

$$J_i = P_i \cdot \frac{p_{0,i} - p_{(l,i)}}{l} = \frac{P_i}{l} \cdot \Delta p_i \quad (5)$$

ahol l a membrán vastagsága, P_i a permeabilitási koefficiens, a Δp_i a nyomáskülönbséget jelöli.

Ahogy már fentebb említésre került, a sötét fermentációs hidrogén előállítás során egy főként hidrogént és szén-dioxidot tartalmazó gázelegy keletkezik, vagyis a biohidrogén koncentráls során a szén-dioxidtól való megszabadulás az egyik legfontosabb feladat. Ehhez

alapvetően 2 típusú gáz szeparációs membránt, hidrogén- és szén-dioxid szelektív membránt alkalmazhatunk (Bakonyi, 2012). Előbbi esetben a hidrogén a permeátumban, utóbbinál a retentátumban halmozódik fel a betáphoz való viszonylatban. Utóbbiak előnye, hogy az értékes komponens hidrogén közel betáp oldali (upstream) nyomáson marad, amely a további felhasználhatóságot tekintve kívánatos lehet. Ezen megfontolásokat is figyelembe véve kísérleteink során egy szén-dioxid szelektív, PDMS membránnal dolgoztunk.

1.3.3. Szén-dioxid szelektív membránok

A szén-dioxid szelektív membránok esetében a hidrogénéhez képest nagyobb oldhatósággal rendelkező szén-dioxid a permeátum áramban dúsul fel, míg a retentátumban a betáplált gázáramhoz képest a koncentrációja csökken.

Ezek a polimerek rugalmas szerkezettel rendelkeznek, s ide sorolhatóak a teljesség igénye nélkül a poliéter, poli(etilén-oxid), poli(amid-6-b-etilén-oxid), poli(4-metil-2-pentin) és a munkánk alapját képező poli(dimetil-sziloxán) avagy a PDMS anyagok (Bakonyi, 2012).

Nagy előnyük, hogy a membránon (betáp-retentátum viszonylatban) kialakuló nyomásvesztés elhanyagolható, vagyis nincs szükség a termék jelentős recomprimálására, ami a költségek szempontjából igen kedvező paraméter. Hátrányuk, hogy magas hőmérsékleten nem használhatóak, mivel jelentősen romlik az elválasztóképességük.

A PDMS elasztikus polimer anyagként elsődlegesen azokat a gázokat ereszti át, amelyeknek nagyobb a kondenzálhatósága, ami arra utal, hogy a CO₂ permeációs sebessége egy ilyen membránon keresztül meghaladja az olyan kevésbé kondenzálható, könnyű összetevők, mint pl. a H₂ permeációs sebességét. A közelmúltban már publikáltak olyan eredményeket, melyek az általunk használt kereskedelmi forgalomban kapható PDMS membrán család permeációs jellemzőit vizsgálták adott összetételű biner H₂/CO₂ keverékre, amely elengedhetetlen a valós elválasztási hatékonyság megbecsüléséhez. Ugyanakkor keveset tudunk az olyan, a sötét fermentációs gázelegyben alacsony töménységben jelenlévő szennyezők hidrogénkoncentrálásra gyakorolt hatásáról, mint a fentiekben említett H₂S. A gáz összetétel hatásának vizsgálata tehát azért fontos, mert a többkomponensű pl. háromkomponensű gázelegyek viselkedése jelentősen eltérhet a kétkomponensű elegyekéhez képest, pl. a permeáló összetevők között kialakuló kölcsönhatásoknak köszönhetően.

A biohidrogén fermentáció során keletkező potenciális kísérő gázok közül az egyik a hidrogén-szulfid, amely koncentrációja normál esetben nem haladja meg a néhány száz ppm-

et. A H_2S agresszív gázként ismert, amely savas jellege miatt veszélyeztetheti a csővezetéseket, és a végső felhasználást is. Ráadásul a hidrogén-szulfidot a polimer membránok lágyító anyagaként tartják számon.

A közelmúltban a PDMS anyagot többen is vizsgálták a H_2S eltávolítására. Például Scholes és szerzőtársai a H_2S hatását vizsgálták a CO_2/N_2 szeparációra, ahol megállapítást nyert, hogy a hidrogén-szulfid jelenléte jelentősen megváltoztathatja a CO_2 transzport tulajdonságait (Scholes C.A. és munkatársai, 2009). Egy másik vizsgálatban, Nour és szerzőtársai PDMS alapú katalitikus membránt készítettek, a H_2S szén-dioxidot és metánt tartalmazó gázáramból történő szelektív eltávolítása érdekében (Nour M. és munkatársai, 2014).

Jelen munkánkban kísérleti úton vizsgáltuk a H_2S hatását egy poli-dimetil-sziloxán membránra H_2/CO_2 permeáció során. Először kereskedelmi forgalomban kapható PDMS kapilláris membránt vizsgáltunk három különböző arányú, kétkomponensű H_2/CO_2 gázkeverékre. Ezt követően különböző koncentrációban H_2S -t tartalmazó háromkomponensű gázokat használtunk fix hidrogén/szén-dioxid arányokkal.

1.3.4. *Membrán szeparációs bioreaktorok (MBR)*

A gáz szeparációval integrált MBR-ok vonzó konstrukciónak tűnnek a sötét fermentációs hidrogéntermelés intenzifikálására. Az ilyen rendszerek koncepciója a biológiailag képződött hidrogén in-situ kinyerése és tisztítása a fermentorból távozó gázból oly módon, hogy az lehetőleg közvetlenül felhasználható legyen üzemanyagcellákban. Ráadásul a hidrogén azonnali és folyamatos elvétele segít alacsonyan tartani a hidrogén parciális nyomását a reaktorban, amely bizonyítottan előnyösen hat az elérhető hidrogéntermelési hozamokra (Bakonyi P. és munkatársai, 2013a).

A hidrogén komplex biológiai gázkeverékekből történő eltávolítása kihívást jelentő feladat, mivel számos vegyület, mint például a szén-dioxid, a hidrogén-szulfid, a vízgőz, stb. akadályozhatják a megfelelő dúsítási hatékonyság elérését. A közelmúltban A Pannon Egyetem Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézetének munkatársai nemzetközi együttműködésben számos, különböző anyagból – mint például poliamid, SAPO 34 és szilikon – készült gáztisztító membránt teszteltek a fermentációs hidrogén koncentrációra bináris (H_2/CO_2) keverékek használatával (Bakonyi P. és munkatársai, 2013b; Ramirez-Morales J.E. és munkatársai, 2013). A membrán modultól függetlenül azt a

következtetést lehet levonni, hogy a betáplált gáz összetétele kulcsfontosságú tényező, amit figyelembe kell venni. Ugyanakkor ezekben a kísérletekben nem történtek mérések valós gázokkal, és ezért nem sokat tudunk még arról, hogy a membránok miként képesek kezelni a komplex, nyers fermentációs gázkeverékeket, amelyek tartalmazzák az értékes összetevőt, a biohidrogént. Ezen okból vizsgálatainkat kiterjesztettük a PDMS membrán biogázeleggyel való tesztelésére is.

2. Felhasznált anyagok és módszerek

2.1. Kísérletek modell gázokkal

A kétkomponensű, szén-dioxidot és hidrogént tartalmazó keverékek előállításához nagytisztaságú (>99,9 (v/v)%) gázokat használtunk. A gázkeveréseket egy 30 L-es – előzetesen vákuummal légmentesített - ballonban végeztük, a ballonban kialakuló összetételeket – homogenizálást követően - gázkromatográfiás módszerrel határoztunk meg. A végleges beállított arányok (CO₂ és H₂ koncentrációk) a következők voltak: 50-50 (v/v)%, 35-65 (v/v)%, 65-35 (v/v)%.

A háromkomponensű gázelegy készítéséhez a szén-dioxid és hidrogén mellett kén-hidrogént is kellett adagolnunk. Először a ballont levákuumoztuk, majd szén-dioxid engedtünk bele. Ezek után a lufballont egy Kipp-készülék szájához erősítettük, amelyben 100% tiszta kén-hidrogént állítottunk elő sósav és vas(II)-szulfid reakciójával. Miután befejeztük a kén-hidrogén adagolását (néhány másodperc), a rendszerünket homogenizáltuk s megmértük a hozzáadott kén-hidrogén elegyben kialakult koncentrációját Dräger X-am 7000 műszerrel (Drägerwerk AG & Co. KGaA, kén-hidrogén mérési tartománya: 0-1000 ppm). Abban az esetben, ha a kén-hidrogén koncentrációnk még mindig magasabb volt az elvártnál további szén-dioxidot adagoltunk a rendszerünkhöz, majd homogenizálás után ismét ellenőriztük a kén-hidrogén szintet. A szén-dioxiddal való hígítást addig végeztük, amíg a kén-hidrogén koncentráció be nem állt egy előzetesen kalkulált, a későbbi hidrogénadagolás hígító hatását is figyelembe vett értékre.

Utolsóként hidrogént adagoltunk a szén-dioxid/kén-hidrogén elegyhez, hogy megkapjuk a gáz szeparációs vizsgálatokhoz kíváncsi szén-dioxid/hidrogén/kén-hidrogén tartalmú gázkeveréket. A keverés hibája mind a kétkomponensű, mind a terner gázelegyek esetén $\pm 1\%$ -nak adódott, melyet gázkromatográfiás módszerrel ellenőriztünk.

A háromkomponensű gázokra vonatkozó keverési módszer alkalmazásának oka az volt, hogy a kén-hidrogén szenzor hidrogén gáz jelenlétében hamis jelet ad, vagyis használatával kén-hidrogén koncentráció meghatározás hidrogén jelenlétében nem végezhető.

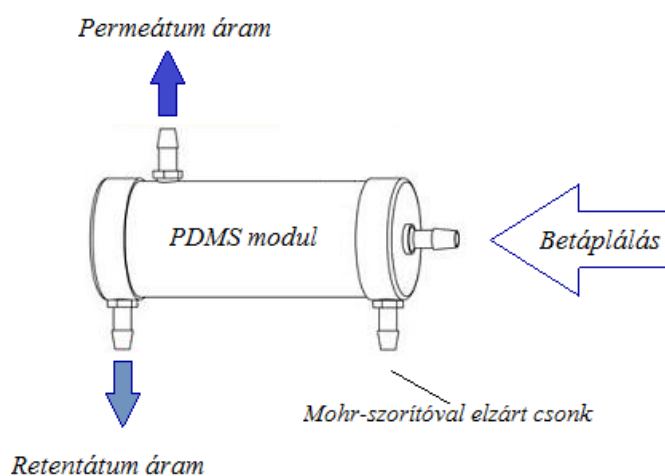
A valós fermentációs gázzal való mérések során a gáz egy, a Pannon Egyetem Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézetében található, állandósul állapotú, folyamatos hidrogéntermelő bioreaktorból származott. A kísérleteinkhez szükséges mennyiséget az előzetesen levákuumozott 30 L-es ballonba gyűjtöttük.

2.2. A PDMS membrán modul

A membrán szeparációs vizsgálatok során egy pórusmentes PDMS membrán modult használtunk fel (MedArray Inc. , termék referencia szám: PDMSXA-10) keresztáramú (cross-flow) üzemmódban. A modul háza polikarbonát, amelyben szilikon kapilláris csövek futnak egy 10cm²-es szeparációra alkalmas felületet alkotva.



4. ábra Felhasznált membránmodul (permselect.com)

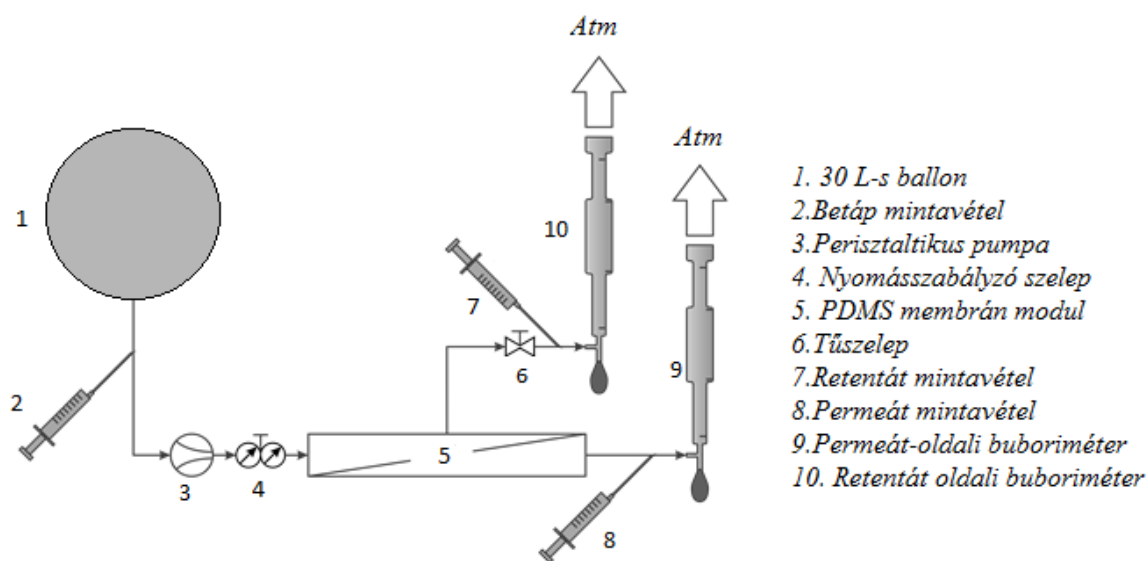


5. ábra PDMS modul sematikus rajza (permselect.com)

2.3. A gáz szeparációs kísérleti berendezés

A gáz szeparációs tesztek során az 6. ábrán látható kísérleti berendezést alkalmaztuk. Az adott összetételű gázt tartalmazó ballongból egy perisztaltikus pumpa (Masterflex, Cole-Parmer Instrument Co.) segítségével indítottuk el a PDMS membrán modulra történő folyamatos gázbetáplálást 3 bar(a) nyomáson. A betáplálási nyomás értékét egy nyomákszabályzó (reduktor) segítségével állítottuk be, amelyet a perisztaltikus pumpa nyomóága és a modul betáplálás oldala közé építettünk be. A membránmodul és a reduktor, valamint a permeátum- és retentátum oldali áramlásmérők között az összeköttetést üvegcsövekkel oldottuk meg, az illesztéseknél pedig Norprene (Cole-Parmer Instrument Co.) anyagú csövet használtunk. A membrán permeátum felőli oldala atmoszférikus nyomás alatt volt tartva. A membránunk kialakítása lehetővé tenné, hogy a permeátumot két helyen is elvezessük (lásd 5. ábra), de mi a kísérleteink során csak a betáplálási csonttól távolabb esőt használtuk, a másikat Mohr-szorítóval lezártuk.

A gáz fluxusok nyomonkövetésére a permátum és retentátum áramokban egy-egy üvegből készült szappan-film áramlásmérőt (soap film flowmeter) és stopperórát használtunk.



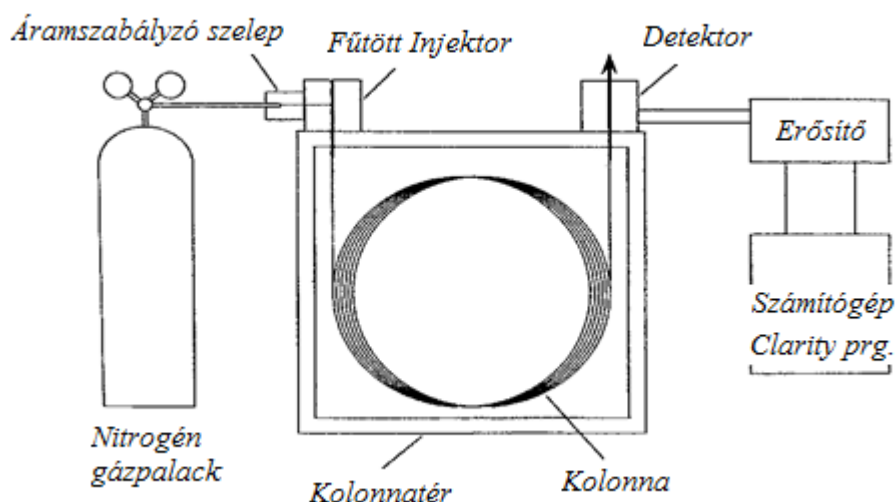
6. ábra Mérési berendezés sematikus ábrája

A retentátum elvételi arány (R/F), más néven kitermelés – melyet a retentátum és a teljes betáplálás áramának hányadosaként írhatunk fel – szabályozásához/beállításához egy tűszelepet illesztettünk a retentát oldalra, a membrán modul retentát elvételi pontja és az

áramlásmérő közé. A szeparációs kísérletek előtt a rendszeresen nyomáspróbát végeztünk, mellyel ellenőriztük a mérési berendezés sértetlenségét, szivárgás mentességét.

2.4. Gázanalitika

A hidrogén és szén-dioxid koncentrációját a betáplált gázban (a gáz a ballonban), a permeátumban és a retentátumban egy Hewlett Packard 5890 gázkromatográfiás készülékkel, TCD-t alkalmazva határoztuk meg. Az analízis során Carboplot kolonnát alkalmaztunk (Agilent Technologies, hossza: 60m, ID: 0,32mm, filmvastagság: 1,5 μ m) nitrogénnel (99,9%), mint vivőgázzal, amelynek az áramlási sebessége 30 ml/perc. 50:1 split arány került beállításra. Az injektor hőmérséklete 130°C, az oszlopé: 90°C, míg a detektoré pedig 115°C-ra volt beállítva.



7. Gázkromatográf sematikus ábrája (Nemestóthy, 2011)

2.5. Gáz permeabilitás és membrán szelektivitás számítása

A szén-dioxid/hidrogén permeabilitás és szelektivitás kiszámításához csak az egyes kísérleti beállításokhoz tartozó állandósult állapotban (steady-state) nyert adatokat vettük figyelembe. Steady-state állapotot akkor feltételeztünk, amikor a permeátum és retentátum térfogatáramok és a hozzájuk tartozó hidrogén és szén-dioxid koncentrációk fluktuációja 1% alatt voltak két egymást követő mintavétel során. A mintavétel gyakorisága a permeátumra és

a retentátumra 4 h^{-1} volt, míg a betáplálás összetételét óránként kétszer határoztuk meg. Az egyes gázokra meghatározott permeabilitás és szelektivitás értékek a kísérleti berendezést tartalmazó helység hőmérsékletén, vagyis 25°C -on érvényesek.

A hidrogénhez és a szén-dioxidhoz tartozó permeabilitás értékek Barrer-ben kerültek megadásra ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Hg cm}^{-1}$). Az átlagos, adott gázkomponensre vonatkozó parciális hajtóerőt az alábbi 6. egyenlettel számoltuk:

$$\Delta p^i = 0,5 \cdot (P_F C_F^i + P_R C_R^i) - P_p C_p^i = 0,5 \cdot (p_F^i + p_R^i) - p_p^i \quad (6)$$

ahol Δp^i az átlagos parciális hajtóerő (Hgcm), P_F , P_R , és P_p a betáplálás, a retentátum és a permeátum oldalak teljes nyomása (Hgcm); C_F^i , C_R^i és C_p^i az i-edik komponens koncentrációja a betáp, retentát és permeátum áramokban; p_F^i, p_R^i és p_p^i pedig az i-edik komponens parciális nyomása a betáp, retentát és permeátum áramokban. Számításaink során $P_R = P_F$.

Azon célból, hogy igazoljuk a mérések megbízhatóságát, anyagmérleget írtunk fel mind hidrogénre, mind pedig szén-dioxid gázra a következő egyenlet alapján:

$$C_F^i V_F = C_R^i V_R + C_p^i V_p \quad (7)$$

, ahol V_F , V_R és V_p a betáplálási, retentátum és permeátum térfogat áramokat jelölik. Az anyagmérlegbeli hibáját (E_{MB}) az alábbi összefüggéssel definiáltuk, %-ban kifejezve:

$$E_{MB} = 100 \cdot \frac{[V_F^i - (V_R^i + V_p^i)]}{V_F^i} \quad (8)$$

ahol V_F^i, V_R^i és V_p^i az i-edik komponens térfogatáramát (ml min^{-1}) jelölik a betáp, retentátum és permeátum frakciókban.

Általánosan elmondható, hogy membrán szeparációs tesztheink során E_{MB} értéke nem emelkedett 2%-s szint fölé.

A tapasztalati szeparációs szelektivitás számítása az egyes gázkomponensek (CO_2 , H_2) Barrer-ban megadott permeabilitásának hányadosaként került megadásra.

2.6. Számítási módszer részletes bemutatása egy mérési ponton keresztül

A mért adatok kiértékelését, a számítások menetét az alábbi mérési beállításra, mint példára vonatkoztatva mutatjuk be: betápgáz összetétel 50% szén-dioxid, 50% hidrogént, 25ppm kénhidrogént.

Laboratóriumi méréseink során a permeátum és retentáum frakciók térfogatáramát buboriméter és stopperóra segítségével mértük. A választott pontunknál a permeátum árama 0,03 ml/s volt. Mivel a membrán jellemzése során a permeabilitásra Barrer-ban van szükségünk, a kapott értékünket át kell váltanunk STP állapotra.

(STP = Standard Temperature and Pressure; hőmérséklet: 273K, nyomás: $10^5 Pa$).

Az átszámításhoz a Gay-Lussac törvényt alkalmazzuk:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (9)$$

, amelyet átrendezve adódik:

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot p_2} \quad (10)$$

, ahol $p_1 = p_2 = 1 \text{ bar}$, $T_1 = 273 \text{ K}$, $T_2 = 298 \text{ K}$ és $V_1 = 0,03 \text{ cm}^3$ mindegyre. A V_1 értéke minden esetben a mért térfogatáram értéke ml/s-ban.

Ez alapján a permeátum térfogatáram értéke STP körülmények között 0,026 ml/s-nak adódott.

Következő lépésben az állandó betáp nyomás értékét átváltottuk Hgcm-be, az alábbiak szerint:

$$3 \text{ bar(a)} \cdot 75,006 = 225,02 \text{ Hgcm} \quad (11)$$

Ezek után meghatározzuk az R/F arányt, ami nem más, mint: $\frac{\text{retentátum térfogatáram} \left[\frac{\text{ml}}{\text{s}} \right]}{\text{betáp térfogatáram} \left[\frac{\text{ml}}{\text{s}} \right]}$.

Példánkba helyettesítve:

$$\frac{9,67 \text{ ml/s}}{11,41 \text{ ml/s}} = 0,84. \quad (12)$$

A következő lépésben kiszámítottuk a szén-dioxid, illetve a hidrogén fluxusát a membrán felületének figyelembevételével:

$$J_{CO_2} = \frac{\text{permeátum áram} \left[STP \frac{ml}{s} \right] \cdot \frac{\text{permeátum } CO_2 \text{ koncentrációja } \%}{100}}{\text{membrán felület } [cm^2]} \quad (13)$$

A már számolt, és ismert (PDMS modul felülete: 10 cm²) adatok ismeretében:

$$J_{CO_2} = \frac{0,026 \frac{ml}{s} \cdot \frac{69,39\%}{100}}{10cm^2} = 0,0018 \frac{STP ml}{s \cdot cm^2} \quad (14)$$

A hidrogénnel a fent leírtakkal analóg módon számolva a fluxus:

$$J_{H_2} = \frac{0,026 \frac{ml}{s} \cdot \frac{30,61\%}{100}}{10cm^2} = 0,00081 \frac{STP ml}{s \cdot cm^2} \quad (15)$$

A következőkben kiszámítottuk a szén-dioxidra vett permeabilitást, amely a gáz-szeperációs műveletek, egyik legalapvetőbb paramétere, ahol δ a membrán vastagsága cm-ben:

$$P_{CO_2} = \frac{J_{CO_2} \left[\frac{STP ml}{s \cdot cm^2} \right] \cdot \delta [cm]}{\Delta p_{CO_2} [Hgcm]} \quad (16)$$

, amelyhez ki kell számítanunk a nevezőben lévő $\Delta p_{CO_2} [Hgcm]$ parciális hajtóerő értékét:

$$\Delta p_{CO_2} = P_{retentátum} [Hgcm] \cdot \frac{\text{betáp } CO_2 \text{ konc. } [\%] + \text{retentátum } CO_2 \text{ konc. } [\%]}{200} - \frac{\text{permeátum nyomás } [Hgcm] \cdot \text{permeátum } CO_2 \text{ konc. } [\%]}{100} \quad (17)$$

Mérésünk során:

$$\begin{aligned} \Delta p_{CO_2} &= 225,02 Hgcm \cdot \left(\frac{50,78\% + 46,75\%}{200} \right) - \left(\frac{75,006 Hgcm \cdot 69,39\%}{100} \right) \\ &= 57,68 Hgc \end{aligned} \quad (18)$$

$$\Delta p_{H_2} = 225,02 \text{ Hgcm} \cdot \left(\frac{49,44\% + 53,25\%}{200} \right) - \left(\frac{75,006 \text{ Hgcm} \cdot 30,61\%}{100} \right)$$

$$= 92,33 \text{ Hgcm} \quad (19)$$

A megkapott nyomásértékek segítségével kapjuk meg a permeabilitást:

$$P_{CO_2} = \frac{0,0018 \frac{STPml}{s \cdot cm^2} \cdot 0,0055cm}{57,69 \text{ Hgcm}} = 1,76 \cdot 10^{-7} \frac{(ml(STP)cm)}{s \cdot cm^2 \cdot \text{Hgcm}} \quad (20)$$

Hidrogénre analóg módon számolva:

$$P_{H_2} = \frac{0,00081 \frac{STPml}{s \cdot cm^2} \cdot 0,0055cm}{92,33 \text{ Hgcm}} = 4,85 \cdot 10^{-8} \frac{(ml(STP)cm)}{s \cdot cm^2 \cdot \text{Hgcm}} \quad (21)$$

Tehát, a gáz permeabilitások Barrer mértékegységben:

$$P_{CO_2} = \frac{1,76 \cdot 10^{-7} \frac{(ml(STP)cm)}{s \cdot cm^2 \cdot \text{Hgcm}}}{10^{-10}} = 1756,86 \text{ Barrer} \quad (22)$$

$$P_{H_2} = \frac{4,85 \cdot 10^{-8} \frac{(ml(STP)cm)}{s \cdot cm^2 \cdot \text{Hgcm}}}{10^{-10}} = 484,19 \text{ Barrer} \quad (23)$$

Az egyes gázok permeabilitásának ismeretében meghatározhatjuk a membrán CO₂/H₂ szelektivitását, amely az adott kísérleti körülmények között érvényes:

$$\alpha_{\frac{CO_2}{H_2}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{H_2}} = 3,63 \quad (24)$$

A mért és számolt adatok táblázatos összefoglalása a példában szereplő mérési pontra:

1. táblázat Mért & Számolt adatok

Permeátum nyomás [Hgcm]:	75,006
Retentátum nyomás [Hgcm]:	225,02
Betáp nyomás [Hgcm]:	225,02
Betáp CO ₂ koncentráció [%]:	50,78
Betáp H ₂ koncentráció [%]:	49,22
Permeátum CO ₂ koncentráció [%]:	69,39
Permeátum H ₂ koncentráció [%]:	30,61
Retentátum CO ₂ koncentráció [%]:	46,75
Retentátum H ₂ koncentráció [%]:	53,25
Permeátum térfogatáram [ml/min]:	1,74
Retentátum térfogatáram [ml/min]:	9,68
Membrán vastagság [μ m]:	55
Hőmérséklet [K]:	298

Számolt adatok

R/F	0,85
CO ₂ fluxus [mL(STP)/s cm ²]:	0,0018
H ₂ fluxus [mL(STP)/s cm ²]:	0,00081
Δp_{CO_2} [Hgcm]:	57,68
Δp_{H_2} [Hgcm]:	92,33
CO ₂ permeabilitás [Barrer]:	1756,86
H ₂ permeabilitás [Barrer]:	484,19
CO ₂ /H ₂ szelektivitás:	3,63

3. Eredmények és kiértékelésük

3.1. Két- és háromkomponensű gázokkal végzett kísérletek

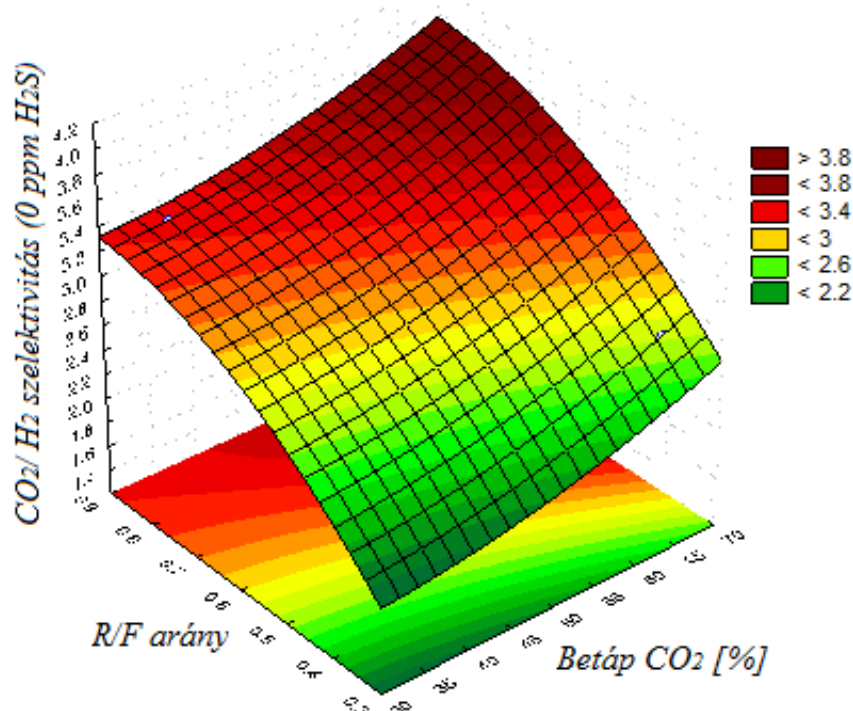
Ahogy azt már az irodalmi részben is megemlítettük, a biohidrogén más ún. kísérőgázokkal együtt termelődik, amelyek közül a szén-dioxid a legfontosabb. Ennek

következtében, a konstans nyomásos tesztek során a PDMS membránt kétkomponensű szén-dioxid/hidrogén eleggyel működtettük, ahol a hidrogén koncentrációja 35-65 (v/v)% között változott. Ez a koncentrációs tartomány tipikus „kimeneti” gáza a folyamatos, steady-state hidrogén termelő bioreaktoroknak (P. Bakonyi és munkatársai , 2013b).

2. táblázat Az elvégzett gáz szeparációs tesztek eredményei

H ₂ S ppm	CO ₂ %	R/F	permeabilitás CO ₂ [Barrer]	permeabilitás H ₂ [Barrer]	szelektivitás
0	50	0,34	1179	539	2,19
0	50	0,54	937	314	2,98
0	50	0,84	1559	439	3,55
25	50	0,34	1461	561	2,60
25	50	0,54	1656	546	3,03
25	50	0,84	1757	484	3,63
100	50	0,34	1304	465	2,80
100	50	0,54	1486	465	3,19
100	50	0,84	1653	435	3,80
175	50	0,34	1553	508	3,06
175	50	0,54	1763	514	3,43
175	50	0,84	1785	439	4,07
Ferm. gáz	50	0,34	1332	467	2,85
Ferm. gáz	50	0,54	1623	451	3,60
Ferm. gáz	50	0,84	1637	442	3,70

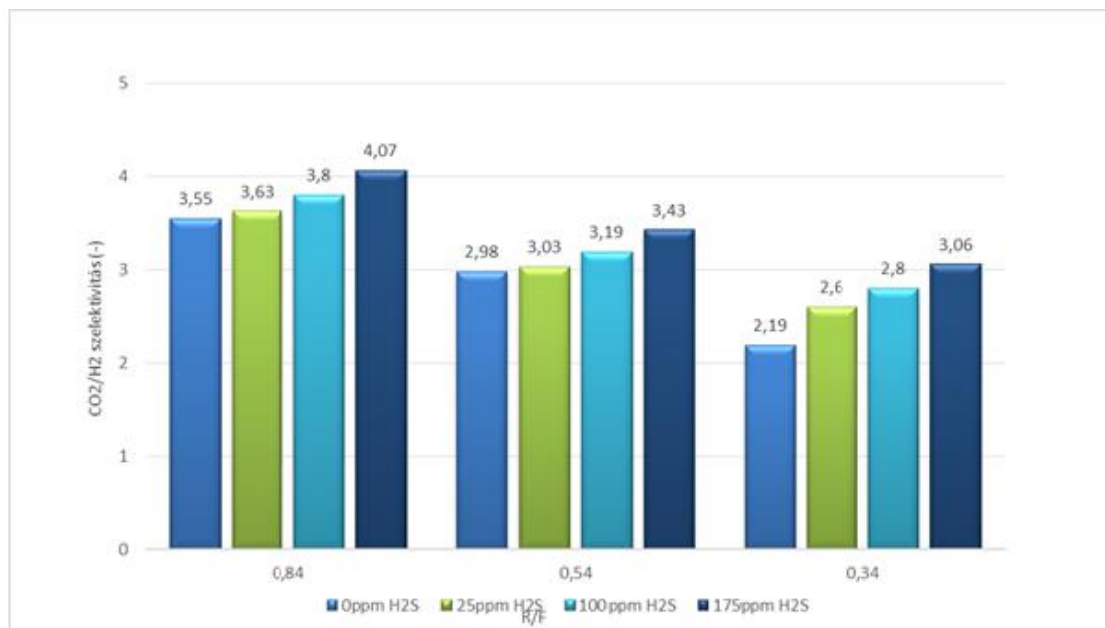
Ezen betáplálási értékek mellett három különböző R/F arány került beállításra, ahogy azt a 2. táblázat mutatja. A 8. ábrán jól látható az elérhető szén-dioxid/hidrogén szelektivitás a szén-dioxid betáplálás függvényében, valamint a főbb membrán beállítási paraméterek és az R/F arány. Az idevágó statisztikai eredményeket a 9. ábra mutatja.



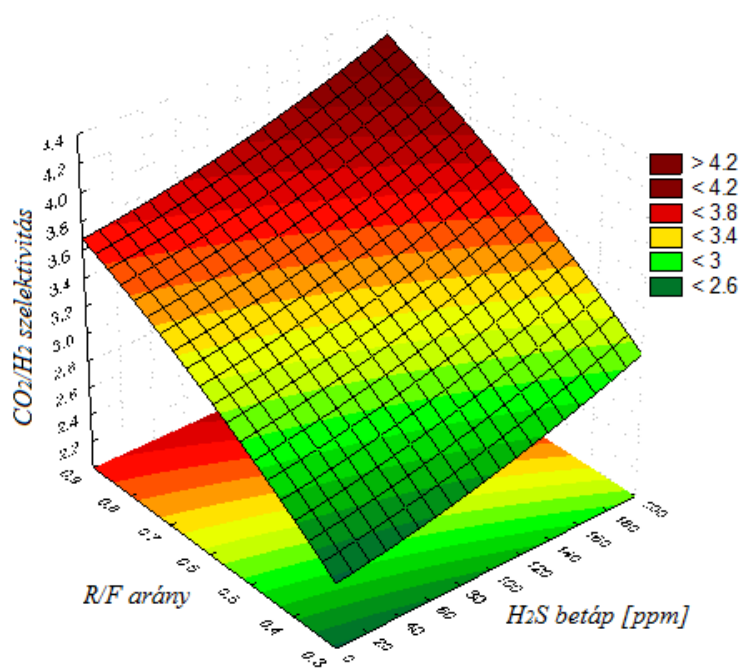
8. ábra Betáp CO_2 és R/F arány hatása a CO_2/H_2 szelektivitásra biner gázelegy permeációja esetén

A 8. ábra azt szemlélteti, hogy a vizsgált körülmények között, a magasabb kiindulási (betáp) szén-dioxid koncentráció jelentős hatást gyakorolt az elérhető szén-dioxid/hidrogén szelektivitásra. Ezen túl, a 8. ábráról jól leolvasható, hogy az R/F arány szintén meghatározó szereppel rendelkezik a szén-dioxid/hidrogén szelektivitásra vonatkozóan. Ahogy megfigyelhető, a két komponensű gázelegyekkel végzett munka során a membrán szelektivitását pozitívan befolyásolta a szén-dioxid magasabb aránya a betáplálás áramában, ami azzal a ténnyel magyarázható, hogy a gázelegy kevesebb szennyező anyagot tartalmazott (esetünkben hidrogént), és ezáltal könnyebben elválaszthatóvá vált.

Ahhoz, hogy vizsgálhassuk a kén-hidrogén PDMS membránra gyakorolt hatását, mialatt szén-dioxid és hidrogén permeáció zajlik a modulon, háromkomponensű gázelegyeket készítettünk, melyekben a kén-hidrogén 25-175 ppm között változott, míg a két alapgáz (H_2 és CO_2) aránya 1:1 értéken volt tartva. Az eredményeket a 10. ábra mutatja, ahol a szén-dioxid/hidrogén szelektivitást láthatjuk a betáplálási kén-hidrogén koncentráció, valamint az R/F arány függvényében. Az eredmények kiértékelése alapján megállapítható, hogy a kén-hidrogén jelenléte a betáplált gázban meghatározóan hat a szén-dioxid/hidrogén szelektivitás alakulására. Továbbá hasonlóan a kétkomponensű gázokkal végzett kísérleteinkhez, az R/F arány számottevően befolyásolja a gáz tisztíthatóságának hatékonyságát.



9. ábra Szelektivitás vs. R/F arány



10. ábra Háromkomponensű elegyek statisztikai ábrája

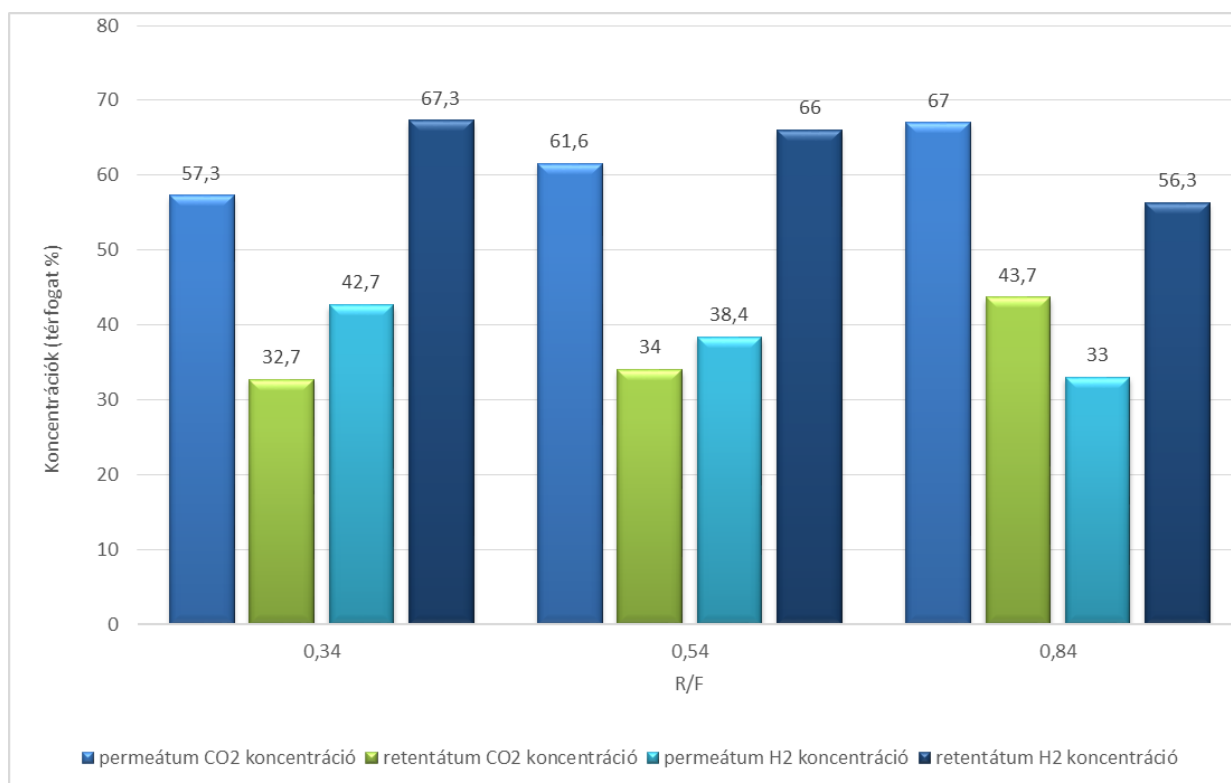
A 9. ábra alapján elmondható, hogy függetlenül az R/F faktortól, a terner gázokkal végzett kísérletek során a szelektivitásra kapott értékek mindig magasabbak, mint a megfelelő bináris rendszer esetén kapott értékek. Ez a megfigyelés arra enged következtetni minket, hogy a kén-hidrogén – a koncentrációja függvényében – hatást gyakorol a szén-dioxid és hidrogén membránon keresztüli transzponrtjára olyan módon, hogy kitágítja a két gáz permeabilitása közötti különbséget, így eredményezve jobb elválasztási hatékonyságot.

3.2. Valós fermentációs gázokkal végzett kísérletek

A biológiai úton termelt hidrogén tisztasága az egyik legfontosabb kritérium a gáz végső felhasználása során, például amikor a gázt üzemanyag cellában vagy belső égésű motorokban alkalmazzák (White C.M. és munkatársai, 2006; Peighambardoust S.J. és Rowshanzamir S., 2010).

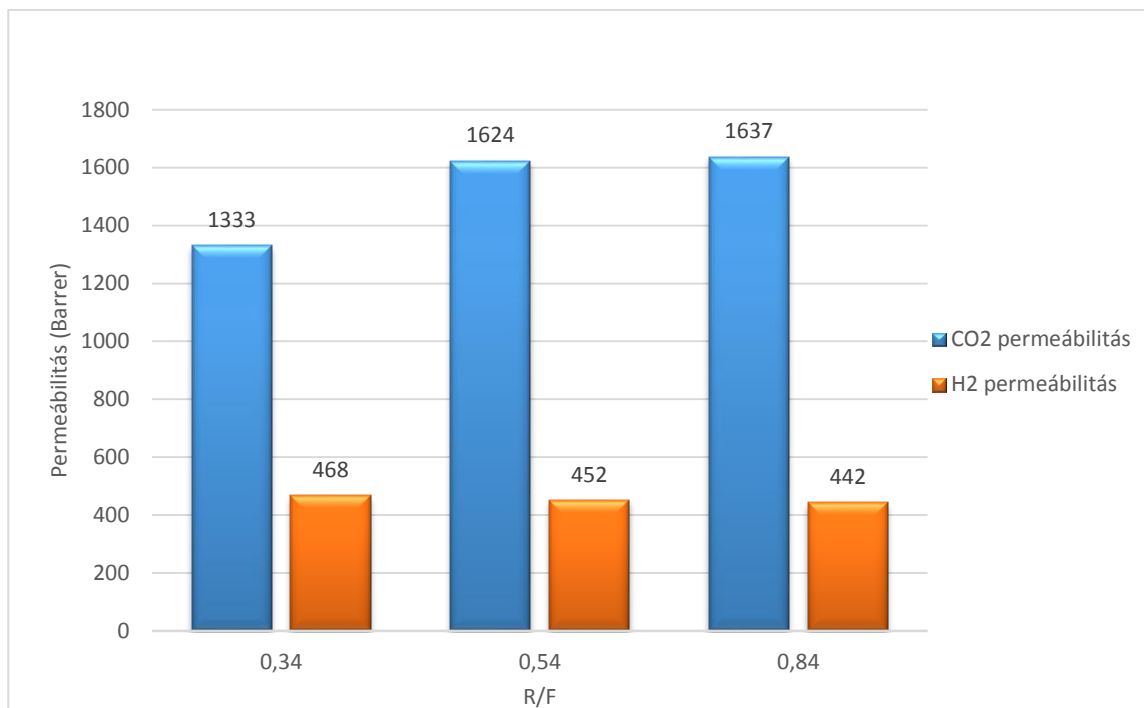
A biohidrogén termelés során fellépő egyik probléma az, hogy a bioreaktorban élő anaerob baktériumoknak a hidrogén nem kizárólagosan előállított terméke, ugyanis a heterotrófok bioszintézise során szén-dioxid is keletkezik, amely hígítja az értékes hidrogént. Mindemellett számos más gáz is kerül még a rendszerbe melléktermékként, úgymint kénhidrogén, vízgőz stb. amelyek számottevően befolyásolhatják az elválasztás minőségét. A kutatásunk ezen része arra irányult, hogy felderítse a PDMS membrán hatékonyságát abban az esetben, ha nyers, hidrogén-tartalmú fermentációs gázt adunk fel rá betápként.

A szilikon membrán, amelyet méréseink során használtunk a gumyszerű membránok közé tartozik, melyek hidrogénhez képest szén-dioxidra szelektívek (Shao L. és munkatársai, 2009). Ez azt jelenti – a két és háromkomponensű modellgázokkal végzett kísérletek eredményei által is igazoltan –, hogy a szén-dioxid permeabilitása magasabb a hidrogénénél, vagyis a hidrogén a retentát áramban dúsul. Az így kapott hidrogén minősége nagyban függ a membrán üzemeltetési paramétereitől, mint például: nyomás, R/F arány, stb. (Bakonyi P. és munkatársai, 2013ab). A biner- és terner gázokkal végzett szeparációs kísérletek azt mutatták, hogy a magasabb R/F arány nagyobb CO_2/H_2 szelektivitással párosul. A PDMS membránt a valós fermentációs gázelegy esetén is ugyanazon R/F arányok mellett teszteltük. Ezen beállítások alatt kapott szén-dioxid és hidrogén koncentrációkat a 11. ábrán láthatjuk. Ahogy az látható, a változó R/F arány ezen esetben is jelentősen befolyásolta az stacioner állapotú retentát és permeát gázösszetételt.

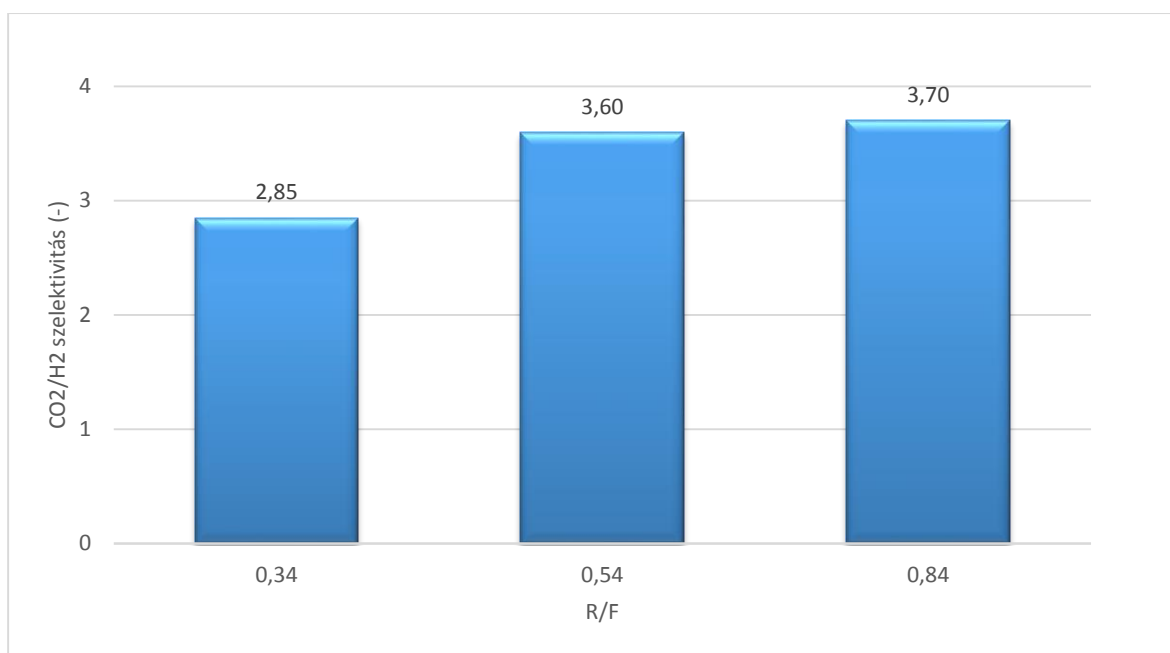


11. ábra Koncentráció vs. R/F arány

A vizsgált két gáz permeabilitását mutatja a 12. ábra, amely azt sugallja, hogy a két gázra kapható permeációs ráták az R/F arány függvényei, oly módon hogy, minél magasabb a hányados értéke, annál nagyobb a szén-dioxid és annál kisebb a hidrogén mérhető transzmembrán permeációja. A szén-dioxidra meghatározott permeabilitási értékek egy nagyságrendben vannak a Scholes és társai által mért értékekkel, amelyeket PDMS membránra határoztak meg hasonló transzmembrán nyomás gradiensen és hőmérséklet mellett, CO₂ és N₂ permeáció során (Scholes C.A. és munkatársai, 2010).



12. ábra Hidrogén és szén-dioxid permeabilitás értékei az R/F arány függvényében valós fermentációs gáz esetén



13. ábra A PDMS membrán szén-dioxid/hidrogén szelektivitása az R/F arány függvényében valós fermentációs gáz esetén

Ahogy az 13. ábrán látható nagyobb CO₂/H₂ szelektivitást értünk el nagyobb R/F arányok mellett, azonban a retentátum áram a legnagyobb tisztaságú hidrogént alacsonyabb R/F arány szolgáltatta (11. ábra). Ahogy az látható, a 0,34-es R/F érték esetén a retentátum áramban a hidrogén tartalom elérte a 67,3 (v/v)%-ot, megmutatva, hogy a membrán képes

arra, hogy dúsítsa a gázt, hozzávetőlegesen 30%-kal magasabb értékre, mint ami a betáplálási gázelegyenben megfigyelhető volt (51-52% hidrogén). Ez a tisztaság ugyan még nem elegendő üzemanyag cellákban történő közvetlen felhasználásra, azonban további szeparáció lépéssel (pl. még egy membrán beiktatásával) a termék hidrogén minősége tovább növelhető. Ennek kedvez, hogy a hidrogén a retentátumban koncentrálnak, mely így upstream oldali nyomás alatt marad, és ezért jelen esetben nincs szükség energetikailag kedvezőtlen extra (re)komprimálásra, ha egy második membránra való betáplálást feltételezünk.

A valós gázzal kapott eredményeinket összehasonlítva más PDMS membránt használó publikációkkal kijelenthető, hogy a szén-dioxid/hidrogén szelektivitási értékek nagyságrendileg összemérhetők a más kutatók által leírtakkal. Például Barillas és munkatársai 37°C-on 3 PDMS membránra 3,5-3,7 közötti szén-dioxid/hidrogén szelektivitási értékeket határoztak meg, olyan gázkeveréket használva, amely 20-20 (v/v)% szén-dioxidot és hidrogént, valamint argont tartalmazott (Barillas M.K. és munkatársai, 2011). Egy másik értekezésben Merkel és munkatársai által végzett gáz permeációs tesztek során PDMS membránt használtak szintézisgáz szeparációra, amely 1,5 (v/v)% kén-hidrogént, 10,5 (v/v)% szén-dioxidot, 46 (v/v)% szén-monoxidot és 42 (v/v)% hidrogént tartalmazott (Merkel T.C. és munkatársai, 2001). Az általuk kapott szén-dioxid/hidrogén szelektivitás 3,36 volt 23°C-on. Ráadásul, kutatásuk során rámutattak, hogy a kén-hidrogén a szén-dioxidnál 60%-kal gyorsabb permeációval jellemezhető, vagyis feltételezhető, hogy az általunk vizsgált PDMS modul megfelelő lehet a szén-dioxid és a kén-hidrogén egyidejű eltávolítására a gázkeverékből, például a hidrogén fermentációval történő előállítása során keletkező nyers gázból.

4. Összefoglalás:

Kísérleteink első részének konklúziójaként elmondhatjuk, hogy a kétkomponensű gázoknál megmért szelektivitás értékek kén-hidrogén adagolás hatására megemelkedtek, vagyis ennek az anyagnak hatása van a szén-dioxid és hidrogén membránon keresztüli permeációjára. A PDMS membrán modult valós fermentációs gázzal is teszteltük, aminek eredményeképp megállapíthatjuk, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható PDMS membrán jól felhasználható biohidrogén szeparációs célokra. Ennek azért van jelentősége, mert a membránok valós fermentációs körülmények melletti potenciáljára vonatkozóan nem állnak rendelkezésre adatok. A kapott eredményeink rámutattak, hogy az általunk használt labor-méretű membrán, az általunk vizsgált körülmények között nem alkalmas arra, hogy egy lépésben üzemanyagcella minőségű biohidrogént állítson elő. Ennek elérése további fejlesztést igényel, pl. egy kaszkád rendszert, amelyben egy több lépéses szeparációt követően már megfelelő tisztaságú hidrogén nyerhetünk.

5. Irodalomjegyzék

- J. Mathews, Wang G. Metabolic pathway engineering for enhanced biohydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2009;34:7404-16
- M. Nour, Berean K., Chrimes A., Zoolfakar A.S., Latham K., McSweeney C., Field M.R, Sriram S., Kalantar-zadeh K., Ou J.Z. Silver nanoparticle/PDMS nanocomposite catalytic membranes for H₂S gas removal, J. Membr. Sci. 470 2014, 346-355.
- Orlovits Katalin. Biohidrogéntermelés anaerob mikrobakonzorciummal: konvencionális előkezelési módszerek és a környezeti paraméterek szerepe a folyamat hatékonyságában; Szakdolgozat, Pannon Egyetem 2013
- Shao L., Low B.T., Chung T.S., Greenberg A.R. Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future, J. Membr. Sci. 327 2009, 18-31.
- Bakonyi Péter- A biohidrogén *Escherchia coli*-val megvalósított előállításának és membrános szeparálásának vizsgálata; PhD disszertáció, Pannon Egyetem, 2012
- Cserjési Petra- Gázszeperáció ionos folyadékkal készített támasztóréteges folyadékmembránnal; PhD disszertáció, Pannon Egyetem, 2011
- Búcsú Dénes- Membrános gázszeperáció alkalmazása biohidrogén kinyerésére és koncentrálására; PhD disszertáció, Pannon Egyetem, 2008
- Bélafiné dr. Bakó Katalin- Membrános műveletek; Pannon Egyetem, 2002
- Ramírez-Morales JE, Tapia-Venegas E, Nemestóthy N, Bakonyi P, Bélafi-Bakó K, Ruiz-Filippi G. -Evaluation of two gas membrane modules for fermentative hydrogen separation. Int J Hydrogen Energy 2013, 38:14042-52.
- Bakonyi P, Kumar G, Nemestóthy N, Lin CY, Bélafi-Bakó K. Biohydrogen purification using a commercial polyimide membrane module: studying the effects of some process variables. Int J Hydrogen Energy 2013b,38:15092-9
- Heile S., Rosenberger S., Parker A., Jefferson B., McAdam E.J. Establishing the suitability of symmetric ultrathin wall polydimethylsiloxane hollow-fiber membrane contactors for enhanced CO₂ separation during biogas upgrading, J. Membr. Sci. 452, 2014 37-45.

- Bakonyi P., Nemestóthy N., Bélafi-Bakó K., Biohydrogen purification by membranes: An overview on the operational conditions affecting the performance of non-porous, polymeric and ionic liquid based gas separation membranes, *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 2013a 9673-9687.
- Barillas M.K., Enick R.M., O'Brien M., Perry R., Luebke D.R., Morreale B.D. The CO₂ permeability and mixed gas CO₂/H₂ selectivity of membranes composed of CO₂-philic polymers, *J. Membr. Sci.* 372, 2011 29-39.
- Lin H., Zhenjie H., Sun Z., Vu J., Ng A., Mohammed M., Knief J., Merkel T.C., Wu T., Lambrecht R.C. CO₂-selective membranes for hydrogen production and CO₂ capture – Part I: Membrane development, *J. Membr. Sci.* 457, 2014 149-161.
- Bakonyi P., Borza B., Orlovits K., Simon V., Nemestóthy N., Bélafi-Bakó K. Fermentative hydrogen production by conventionally and unconventionally heat pretreated seed cultures: a comparative assessment, *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 2014 5589-5596.
- Bakonyi P., Nemestóthy N., Lövitusz É., Bélafi-Bakó K. Application of Plackett-Burman experimental design to optimize biohydrogen fermentation by *E. coli* (XL1-BLUE), *Int. J. Hydrogen Energy* 36 ,2011 13949-13954.

6. Köszönetnyilvánítás:

Ezúton szeretnénk megköszönni témavezetőnknek dr. Bakonyi Péternek segítőkész és odaadó munkáját, valamint a Biomérnöki, Membrántechnológia és Energetikai Kutató Intézetnek és munkatársainak, hogy munkánkhoz helyet, eszközt és lehetőséget biztosítottak.