

OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

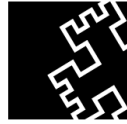
**HÖYRYPERMEAATIO JA PERVAPORAATIO
ETANOLI-VESI -SEOSTEN EROTUKSISSA**

Antti Nenonen

YMPÄRISTÖTEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA

Kandidaatintyö

Syyskuu 2016



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**HÖYRYPERMEAATIO JA PERVAPORAATIO
ETANOLI-VESI -SEOSTEN EROTUKSISSA**

Antti Nenonen

Ohjaaja: Jenna Hietaharju

YMPÄRISTÖTEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA

Kandidaatintyö

Syyskuu 2016

TIIVISTELMÄ

OPINNÄYTETYÖSTÄ Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Ympäristötekniikan koulutusohjelma		Pääaineopintojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Nenonen, Antti		Työn ohjaaja yliopistolla Hietaharju J, DI	
Työn nimi Höyrypermeaatio ja pervaporaatio etanoli-vesi -seosten erotuksissa			
Opintosuunta Kemiallinen prosessitekniikka	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Syyskuu 2016	Sivumäärä 26
<p>Tiivistelmä</p> <p>Perinteisesti erotusmenetelmänä käytetty tislauksoveltuu huonosti komponenteille, jotka muodostavat keskenään atseotroopin. Esimerkiksi vesi ja etanoli muodostavat atseotroopin 94 massa-%:n etanolipitoisuudessa. Sen sijaan höyrypermeaatiolle ja pervaporaatiolle atseotroopit eivät tuota ongelmia, joten niitä voidaan käyttää esimerkiksi puhtaan bioetanolin valmistuksessa erotusmenetelmänä.</p> <p>Tämä kandidaatintyö käsittelee höyrypermeaatiota ja pervaporaatiota erotusmenetelmänä vesi-etanoliseoksille. Työssä perehdytään aluksi lyhyesti höyrypermeaation ja pervaporaation teoriaan, minkä jälkeen käydään läpi suoritettujen laboratoriokokeiden koejärjestely. Seuraavana käsitellään kokeista saadut tulokset ja viimeisenä pohditaan tulosten merkitystä ja yleistettävyyttä. Myös laboratoriokokeiden onnistumista käydään jonkin verran läpi.</p> <p>Työn tavoitteena on tutustuttaa lukija höyrypermeaation ja pervaporaation käyttöön erotusmenetelmänä sekä tuoda esille joitakin näiden menetelmien etuja perinteiseen tislaukseen nähden. Lisäksi vertaillaan höyrypermeaation ja pervaporaation tehokkuutta eri lähtötilanteissa (lämpötila ja syötteen etanolipitoisuus). Näin pyritään löytämään sopivin prosessi eri tilanteisiin.</p> <p>Koska kyseessä on kandidaatintyö, saatuja tuloksia ei kuitenkaan ole käsitelty sellaisella laajuudella, että niiden perusteella voisi tehdä kattavia yleistyksiä höyrypermeaation ja pervaporaation käytettävyydestä eri tilanteissa. Tuloksia voidaankin pitää lähinnä suuntaa antavina mahdollisia tulevia tutkimuksia varten.</p>			
Muita tietoja			

ABSTRACT FOR THESIS

University of Oulu Faculty of Technology

Degree Programme (Bachelor's Thesis, Master's Thesis) Environmental engineering		Major Subject (Licentiate Thesis)	
Author Nenonen, Antti		Thesis Supervisor Hietaharju J, M.Sc. (eng.)	
Title of Thesis Vapour permeation and pervaporation in separation of ethanol-water mixtures			
Major Subject Chemical process engineering	Type of Thesis Bachelor's thesis	Submission Date September 2016	Number of Pages 26
Abstract <p>Distillation, the most common separation method in chemical industry, is poorly applicable for mixtures containing components which form azeotropes with each other. Water and ethanol, for example, form an azeotrope when mass concentration of ethanol reaches approximately 94 %. Vapour permeation and pervaporation, however, are separation methods not limited by azeotropes. Thus, they can be utilized e.g. in production of pure bioethanol.</p> <p>This bachelor's thesis discusses vapour permeation and pervaporation as separation methods for mixtures containing water and ethanol. At first, a short literature review about vapour permeation and pervaporation is introduced. Next, the setting of laboratory experiments executed is shown. After this, results acquired from the experiments are discussed, and finally, meaning and generalization of the results is considered. Also, success of the experiments is discussed.</p> <p>The goal of this thesis is to introduce the use of vapour permeation and pervaporation as separation methods to the reader. Some advantages of these methods over traditional distillation are also discussed. In addition, vapour permeation and pervaporation are compared in different initial conditions (temperature and feed ethanol concentration). Thus, an attempt to find the optimal process for different situations is made.</p> <p>Since this is a bachelor's thesis, the results acquired from the laboratory experiments are not discussed in such an extent, that comprehensive generalisations based on the results could be made. Instead, the results can rather be seen as guidelines for future studies concerning vapour permeation and pervaporation.</p>			
Additional Information			

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	6
2 HÖYRYPERMEAATIO JA PERVAPORAATIO	7
2.1 Kalvorakenne ja -materiaali	9
2.2 Aineensiirto	10
2.3 Kalvomoduulin tehokkuuden arviointi	12
3 ETANOLI-VESI -SEOSTEN EROTUSKOKEET	15
4 TULOKSET JA NIIDEN TULKINTA.....	18
5 YHTEENVETO	25
6 LÄHTEET	26

1 JOHDANTO

Parin viime vuosikymmenen aikana maailmalla on todella alettu pohtia vaihtoehtoja fossiilisten polttoaineiden käytölle. Syitä tähän ovat muun muassa fossiilisten polttoaineiden rajallinen määrä sekä valtioiden riippuvuus fossiilisista polttoaineista. Tärkein syy päästä eroon fossiilisten polttoaineiden käytöstä lienee kuitenkin voimistuvasta kasvihuoneilmästä johtuva ilmastonmuutos, joka liian voimakkaaksi yltyessään uhkaa muuttaa koko maapallon nykyisen ekosysteemin.

Yhdeksi vaihtoehdoksi nykyisille raakaöljypohjaisille liikennepolttoaineille on noussut bioetanoli, jonka tuotanto maailmassa on reilussa kymmenessä vuodessa yli nelinkertaistunut vuoden 2000 17,1 miljardista litrasta vuoden 2011 86,1 miljardiin litraan (REN21 2012). Bioetanolia onkin suhteellisen yksinkertaista valmistaa käymisprosessin avulla, mutta soveltuakseen liikennepolttoaineeksi sen tulee olla riittävän puhdasta. Yksinkertaistettuna se ei saa sisältää liikaa vettä.

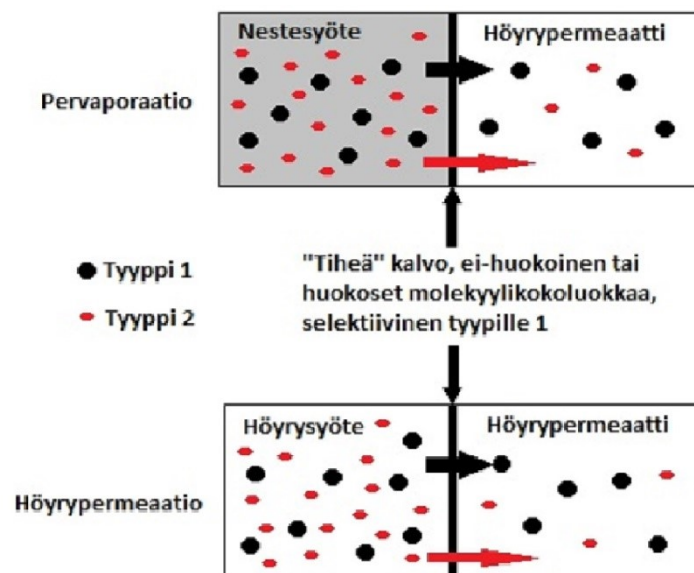
Vesi ja etanoli muodostavat noin 94 massa-%:n etanolipitoisuudessa atseotroopin, joten perinteisesti erotusprosessina käytetty tislaukset ei yksinään sovellu osaksi puhtaan etanolin valmistusprosessia. Puhtaan etanolin valmistamiseksi tarvitaan tislauksen lisäksi myös jokin toinen erotusmenetelmä.

Tässä kandidaatintyössä tutkitaan höyrypermeaatiota ja pervaporaatiota erotusmenetelmänä etanoli-vesi -seoksille. Niitä eivät tislauksen tapaan rajoita atseotroopit, sillä niissä erotuksen ajavana voimana eivät toimi erot komponenttien haihtuvuudessa. Merkittävä osa työstä koostuu laboratoriossa suoritetuista erotuskokeista eri etanolipitoisuuksilla.

2 HÖYRYPERMEAATIO JA PERVAPORAATIO

Höyrypermeaatio ja pervaporaatio ovat kalvopohjaisia erotusprosesseja, joissa erotuksen ajavana voimana toimii kemiallisen aktiivisuuden ero selektiivisen kalvon syöte- ja permeaattipuolella. Pervaporaatiossa syöte on nestettä ja höyrypermeaatiossa nimensä mukaisesti höyryä. Ne eivät kalvoihin perustuvien suodatusprosessien tapaan vaadi suurta paine-eroa kalvon eri puolille vaan syötteen komponenttien erottuminen tapahtuu sorption ja diffuusion avulla. (Néel 1995)

Molemmat prosessit on esitetty karkeasti kuvassa 1.



Kuva 1. Yksinkertainen kuvaus höyrypermeaatiosta ja pervaporaatiosta (mukaiillen Vane 2013).

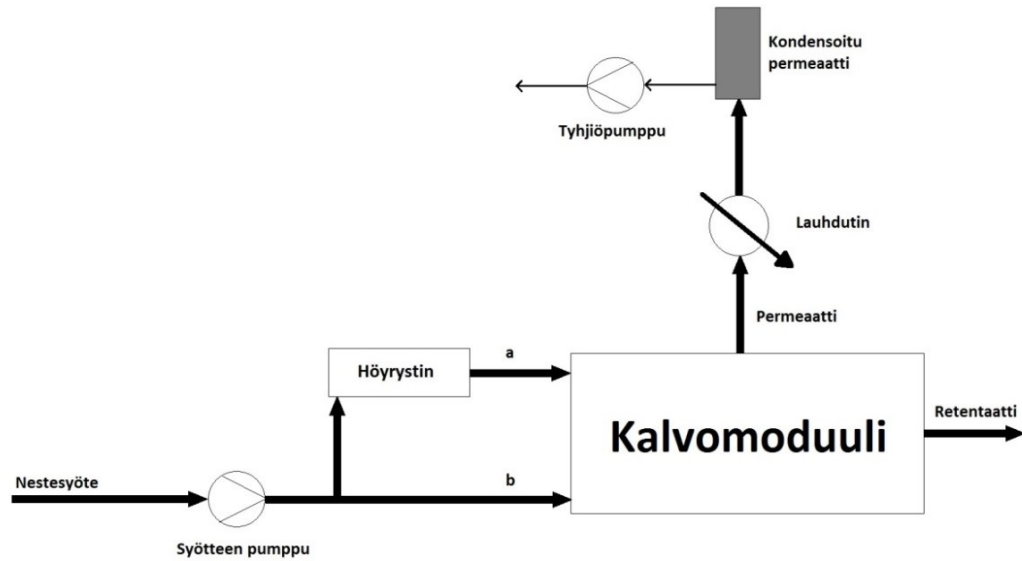
Molemmissa prosesseissa syötepuolen komponentit adsorboituvat "tiheän" kalvon pinnalle ja diffundoituvat kalvon läpi permeaattipuolelle. Eroa kemiallisessa aktiivisuudessa kalvon syöte- ja permeaattipuolella kuvataan höyrypermeaatiossa seoksen komponenttien osapaineilla. Pervaporaatiossa kuvaukseen voidaan käyttää lisäksi syötepuolen nestefaasin konsentraatioeroja. "Tiheä" tarkoittaa sitä, että erotukseen käytettävässä selektiivisessä kalvossa on vain molekyylien kokoluokkaa

olevia huokosia tai käytäviä, joiden läpi komponentit liikkuvat pääasiassa diffuusion avulla. (Vane 2013)

Koska höyrypermeaation ja pervaporaation ajavana voimana on ero kemiallisessa aktiivisuudessa, voidaan niitä käyttää haihtuvien komponenttien erottamiseen toisistaan vaikka komponenttien molekyylit olisivat samankokoisia. Lisäksi kalvon selektiivisyyden ansiosta höyrypermeaatio ja pervaporaatio soveltuvat hyvin myös tilanteisiin, joihin perinteiset erotusmenetelmät, kuten tislaukset, soveltuvat huonosti. Esimerkiksi höyry-nestetasapainoihin liittyvät rajoitukset, kuten atseotroopit, eivät muodosta ongelmaa höyrypermeaatiolle ja pervaporaatiolle. (Vane 2013)

Vaikka höyrypermeaatiota ja pervaporaatiota erotusprosesseina eivät esimerkiksi tislauksen tapaan rajoitakaan höyry-neste tasapainoihin liittyvät ongelmatilanteet, kuten atseotroopit, on niillä omat ongelmakohtansa. Esimerkiksi prosessin korkeat puhtausvaatimukset voivat rajoittaa höyrypermeaation ja pervaporaation käyttöä. Ajatellaan tilannetta, jossa on sarjaan kytkettynä useita samanpintaisia kalvomoduuleita. Jokainen moduuli erottaa saman prosentiosuuden verran poistettavaa komponenttia moduuliin tulevasta virrasta. Tämä johtaa poistettavan komponentin osapaineen putoamiseen jokaisen moduulin jälkeen, ja sitä kautta komponentin vuo pienenee. Näin ollen korkeiden puhtausvaatimusten täyttäminen voi vaatia suuria kalvopinta-aloja. (Vane 2013)

Karkea prosessikaavio höyrypermeaatio- ja pervaporaatioprosesseille on esitetty kuvassa 2. Kuvan mukaisella laitteistolla voidaan ajaa sekä a) höyrypermeaatio- että b) pervaporaatioprosessia.



Kuva 2. Prosessikuvaus höyrypermeaatiolle ja pervaporaatiolle (mukailten Vane 2013).

Molemmat prosessit alkavat nestemäisen syöteen pumppaamisella joko a) höyrystimelle (höyrypermeaatio) tai b) suoraan kalvomoduulille (pervaporaatio). Ajettaessa höyrypermeaatiota syöte kulkee höyrystimen läpi, jossa lämpötila nostetaan riittävän paljon syöteseoksen kiehumispisteen yläpuolelle varmistaen näin se, että syöte on kokonaan höyrynä kalvolla. Höyry johdetaan kalvomoduulille, jossa komponenttien erottuminen tapahtuu selektiivisesti permeaatti- ja retentaattivirtoihin. Permeaatti kondensoidaan vielä lauhduttimessa nesteeksi. (Vane 2013)

Pervaporaatiota ajettaessa prosessi toimii muuten samalla tavalla mutta tavoitelämpötilaan lämmitetty syöte johdetaan nestemäisenä kalvomoduulille. Molemmissa prosesseissa syöte- ja permeaattipuolen välillä ylläpidetään paine-eroa tyhjiöpumpulla, joka tuottaa permeaattipuolelle alipaineen syötepuoleen nähden. (Vane 2013)

2.1 Kalvorakenne ja -materiaali

Höyrypermeaatiossa ja pervaporaatiossa käytettävät kalvot ovat yleensä monikerroksisia komposiittimateriaaleja, jotka koostuvat ohuesta ja tiheästä selektiivisestä kerroksesta, jonka tukimateriaalina on huokoinen alusrakenne. Selektiivinen kerros voi koostua orgaanisesta tai epäorgaanisesta materiaalista tai niiden

sekoituksesta ja on yleensä paksuudeltaan joitakin kymmeniä mikrometrejä. Tukimateriaalin koostumus vastaa yleensä selektiivistä kerrosta (orgaaninen-
orgaaninen, epäorgaaninen-epäorgaaninen). (Vane 2013)

Orgaaniset materiaalit ovat yleensä polymeerejä, joissa komponentit adsorboituvat polymeeriin ja diffundoituvat materiaalissa olevan vapaan tilan läpi. Epäorgaanisista materiaaleista koostuvissa selektiivisissä kerroksissa tulee sen sijaan olla molekyylikokoluokan käytäviä, joita pitkin molekyylit kulkevat. Yleisimpiä epäorgaanisia materiaaleja ovat mikrohuokoiset zeoliitit ja piidioksidirakenteet, joissa huokosten halkaisija on pienempi kuin kaksi nanometriä. (Vane 2013)

Zeoliitteja käytettäessä syötevirrasta poistettavien molekyylien tulee mahtua zeoliitin aukoista läpi. Tämän jälkeen molekyylit adsorboituvat zeoliitin aktiivisille pinoille ja diffundoituvat sisäisten molekyylikokoluokan käytävien läpi. On suotavaa, että zeoliitin aukot ovat suurempia kuin permeaattiin päätyvät molekyylit mutta pienempiä kuin retentaattiin jäävät molekyylit. Tällöin zeoliitti toimii molekyyliseulana. Toisaalta, vaikka syötevirran kaikki molekyylit mahtuisivat aukoista läpi, selektiivisyyden ansiosta zeoliiteilla on mahdollista saada suuremmat molekyylit kulkeutumaan permeaattiin pienempien jäädessä retentaattiin. (Vane 2013)

Olipa höyrypermeaatiossa ja pervaporaatiossa käytettävä materiaali sitten orgaanista tai epäorgaanista, voidaan se koota usealla eri tavalla kalvomoduuliksi. Samat moduulityypit ovat käytössä myös kalvosuodatusprosesseissa ja ne ovat: levy ja kehys, kierteinen putkirakenne (spiral wound), onttokuitu, putki ja monoliitti/kenno. (Vane 2013)

2.2 Aineensiirto

Aineensiirtoa höyrypermeaatiossa ja pervaporaatiossa kuvataan polymeerikalvoilla liuos-diffuusio mallilla (Binning et al. 1961), epäorgaanisilla kalvoilla vastaava malli on adsorptio-diffuusio (Leppäjärvi & Tanskanen 2008). Nämä mallit koostuvat seuraavista vaiheista (Cen & Lichtenthaler 1995):

1. Diffuusio syötepuolen rajakerroksen läpi
2. Molekyyliä adsorptio kalvon syötepuolella
3. Kalvon läpäisevä diffuusio
4. Molekyyliä desorptio permeaattipuolen höyryfaasiin
5. Diffuusio permeaattipuolen rajakerroksen läpi

Jokaiseen vaiheeseen sisältyy aineensiiirtoa rajoittava vastus, joka voidaan ilmaista kyseessä olevan vaiheen aineensiiirtokerroimen käänteislukuna. Yhdistämällä vastukset saadaan yhtälön (1) mukainen sarjavastusmalli

$$\frac{1}{k_i^{KOK}} = \frac{1}{k_i^{syöte}} + \frac{1}{k_i^{ads}} + \frac{1}{k_i^{kalvo}} + \frac{1}{k_i^{des}} + \frac{1}{k_i^{perm}}, \quad (1)$$

missä k_i^{KOK} on kokonaisaineensiiirtokerroin, $k_i^{syöte}$, k_i^{ads} , k_i^{kalvo} , k_i^{des} ja k_i^{perm} ovat syötepuolen rajakerroksen, molekyyliä adsorption, kalvon, molekyyliä desorption ja permeaattipuolen rajakerroksen aineensiiirtokerroimet. (Vane 2013)

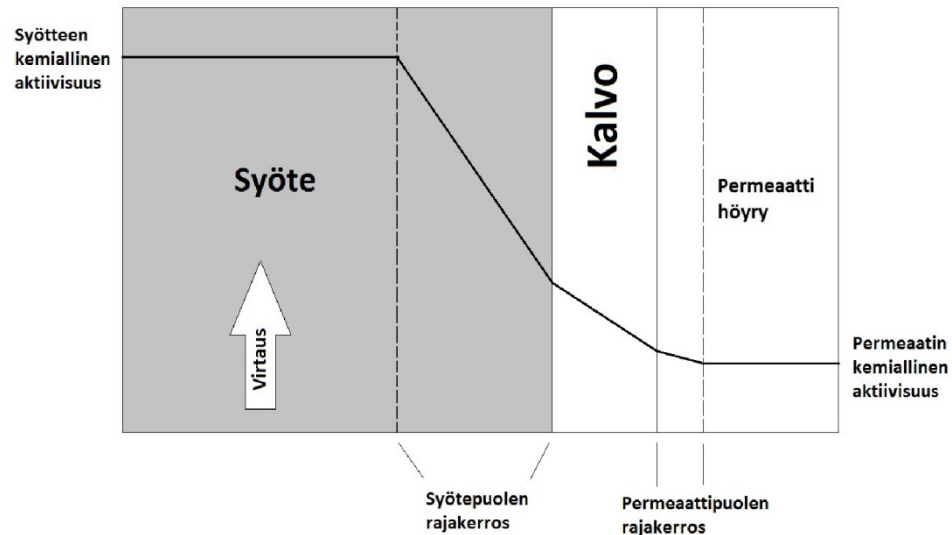
Mallissa kuitenkin oletetaan termodynaaminen tasapaino adsorption ja desorption välille (Cen & Lichtenthaler 1995), jolloin vastusmalli yksinkertaistuu yhtälön (2) mukaiseen muotoon (Vane 2013)

$$\frac{1}{k_i^{KOK}} = \frac{1}{k_i^{syöte}} + \frac{1}{k_i^{kalvo}} + \frac{1}{k_i^{perm}}. \quad (2)$$

Rajakerrokset syöte- ja permeaattipuolella eivät ole selektiivisiä ja rajoittavat aineensiiirtoa. Mikäli syötepuolen rajakerroksen muodostama aineensiiirron vastus on huomattavasti suurempi kuin kalvon aiheuttama vastus, törmätään ilmiöön nimeltä konsentraation polarisoituminen (Cen & Lichtenthaler 1995).

Tämä tarkoittaa pervaporaatiossa ja höyrypermeaatiassa sitä, että adsorboitavan komponentin pitoisuus syötepuolella lähellä kalvoa laskee pienemmäksi kuin sen pitoisuus kauempana kalvosta. Vastaavasti retentaattiin jäävän komponentin pitoisuus käyttäytyy päinvastoin, sillä kalvo ei ole sille selektiivinen. Konsentraation polarisoitumisen seurauksena ajava voima pienenee ja kalvon erotuskyky kärsii (Mulder 1995). Rajakerrokset tulisikin kalvomoduulin hydrodyaamisella suunnittelulla ja operoinnilla pyrkiä pitämään mahdollisimman pieninä (Cen & Lichtenthaler 1995).

Kuvassa 3 on esitetty höyrypermeaation ja pervaporaation aineensiirron ajavana voimana toimiva kemiallisen aktiivisuuden gradientti syötteestä permeaattiin kolmen aineensiirron vastuksen läpi.



Kuva 3. Kemiallisen aktiivisuuden muutos syötteestä permeaattiin kolmen aineensiirron vastuksen läpi, jotka ovat syöte- ja permeaattipuolen rajakerrokset sekä kalvo (mukaiillen Vane 2013).

2.3 Kalvomoduulin tehokkuuden arviointi

Kalvomoduulien tehokkuuden arvioinneissa on perinteisesti käytetty joko massa- tai moolivuota kalvon läpi sekä erotustekijää, joka määrittelee erotuksen tehokkuuden (Baker et al. 2009). Massa- ja moolivuot voidaan määritellä seuraavasti: massa- tai moolivuoto tarkoittaa vektorisuuretta, joka kuvaa tietyn pinta-alan läpi tietyssä ajassa kulkevan komponentin i massaa tai moolimäärää. Yhtälömuodossa tämä näyttää seuraavalta (Bird et al. 1960, s. 500)

$$n_i = \rho_i v_i \text{ ja} \quad (3)$$

$$N_i = c_i v_i, \quad (4)$$

missä n_i on komponentin i massavuo,
 ρ_i on komponentin i massatiheys,
 v_i on komponentin i nopeus suhteessa kiinteisiin koordinaatteihin,
 N_i on komponentin i moolivuo ja
 c_i on komponentin i moolitiheys.

Myöhemmin tässä työssä massavuo määritetään kalvopinta-alan avulla seuraavasti

$$J_i = \frac{m_i}{tA}, \quad (5)$$

missä J_i on komponentin i massavuo [$\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$],
 m_i on komponentin i massa [kg],
 t on näytteenottoaika [h] ja
 A on kalvopinta-ala [m^2]

Erotustekijä binäärisysteemeissä taas määritellään seuraavasti (Sandell 1968)

$$S_{B/A} = \frac{Q_B/Q_A}{Q_{B0}/Q_{A0}}, \quad (6)$$

missä $S_{B/A}$ on erotustekijä, kun B erotetaan A:sta,
 Q_B on komponentin B massa- (tai mooli-) osuus permeaattivirrassa,
 Q_A on komponentin A massa- (tai mooli-) osuus permeaattivirrassa,
 Q_{B0} on komponentin B massa- (tai mooli-) osuus syötevirrassa ja
 Q_{A0} on komponentin A massa- (tai mooli-) osuus syötevirrassa.

Yllä esitetyt tehokkuuden arviointimenetelmät ovat hyviä arvioitaessa koko kalvomoduulin tehokkuutta tietyissä olosuhteissa. Käytetyn kalvon tehokkuuden arviointiin ne sen sijaan eivät täysin sovellu. Erotustekijä sekä massa- ja moolivuo riippuvat voimakkaasti paitsi käytetystä kalvomateriaalista myös prosessiolosuhteista. Jos esimerkiksi lämpötilaa muutetaan, erotussysteemin massavuo ja erotustekijä muuttuvat myös. (Baker et al. 2009)

Massavuon ja erotustekijän sijasta kalvon tehokkuuden arviointiin voidaan käyttää myös permeabiliteettiä tai permeanssia ja permselektiivisyyttä. Permeabiliteetti tarkoittaa ajavan voiman ja kalvon paksuuden suhteen normalisoitua komponentin vuota. Permeanssia käytetään silloin, kun ei tiedetä kalvon paksuutta. Se tarkoittaa ajavan voiman suhteen normalisoitua komponentin vuota. Permselektiivisyys määritellään kahden kalvon läpäisevän komponentin permeabiliteettien tai permeanssien suhteenä. Alla on esitetty permeabiliteetti, permeanssi ja permselektiivisyys yhtälömuodossa (Baker et al. 2009)

$$P_i^G = j_i \frac{l}{p_{i_0} - p_{i_l}}, \quad (7)$$

$$\frac{P_i^G}{l} = \frac{j_i}{p_{i_0} - p_{i_l}} \text{ ja} \quad (8)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^G}{P_j^G} = \frac{P_i^G/l}{P_j^G/l}, \quad (9)$$

missä P_i^G on komponentin i permeabiliteetti,
 j_i on komponentin i moolivuo,
 l kalvon paksuus,
 p_{i_0} on komponentin i osapaine kalvon syötepuolella ja
 p_{i_l} on komponentin i osapaine kalvon permeaattipuolella.

Jakamalla permeabiliteetti kalvon paksuudella saadaan permeanssi P_i^G/l . Permselektiivisyys α_{ij} saadaan jakamalla joko komponentin i permeabiliteetti komponentin j permeabiliteetillä tai vastaavilla permeansseilla.

Tässä työssä kalvomoduulin tehokkuuden kuvaamiseen käytetään kuitenkin massavuota ja erotustekijää johtuen työn luonteesta ja laajuudesta. Permeabiliteetissa, permeanssissa ja permselektiivisyydessä käytetyn ajavan voiman määrittäminen vaatisi vesi-etanoliseoksen epäideaalisuuden huomioimista, mikä tekee laskennasta kohtalaisen monimutkaista (Baker et al. 2009).

Seoksen syöttämisen jälkeen käynnistettiin syötesäiliön alapuolella oleva pumppu, jonka avulla syötettä kierrätettiin laitteiston läpi. Pumpun jälkeen syöte ohjattiin pervaporaatiokokeissa kuvassa 4 näkyvän höyrystimen ohi, ja höyrypermeaatiokokeissa sen läpi, lämmitysuunissa sijaitsevalle kalvomoduulille, jossa varsinainen komponenttien erottuminen tapahtui. Kalvona käytettiin epäorgaanista Silicalite-1 -kalvomateriaalia, joka on luonteeltaan hydrofobinen. Putkimaisen kalvon dimensiot olivat seuraavat: sisähalkaisija $d_i = 0,7$ cm, ulkohalkaisija $d_o = 1,0$ cm ja pituus $l = 25$ cm, josta 22 cm oli käytettävissä.

Erotusprosessien yleisen luonteen mukaisesti kalvomoduulilta lähti kaksi materiaalivirtaa, tässä tapauksessa permeaatti- ja retentaattivirta. Permeaatti on molemmissa prosesseissa höyryä, kun taas retentaatti on nestettä pervaporaatiossa ja höyryä höyrypermeaatiossa. Permeaatti johdettiin näytteenkeräyspulloihin, joita pidettiin nestetypellä täytetyissä astioissa. Näin permeaatti saatiin lauhumaan pulloihin nesteeksi, jota voitiin kerätä talteen analysointia varten. Venttiilin (kuvassa V10) asentoa muuttamalla voitiin permeaatin virtausta ohjata, ja näin kerätä näytteitä kahteen eri pulloon. Paineen säätöventtiilin avulla ylläpidettiin paine-eroa syöte- ja permeaattipuolen välillä (syötepuolella ilmanpaine noin 1010 mbar ja permeaattipuolella paine noin 20 mbar).

Kalvolta lähtevä retentaattivirta johdettiin takaisin syötesäiliöön, josta se lähti uudelleen kiertoon. Syötteen pitoisuuden voitiin kierrätyksestä huolimatta olettaa pysyvän lähes samana koko yksittäisen kokeen ajan, sillä syötteen määrä oli huomattavasti suurempi kuin kerätyn permeaatin. Lisäksi syötteen pitoisuutta tarkkailtiin ja tällä tavoin havaittiin, että pitoisuus syötteessä ei merkittävästi muutu.

Jokaisen kokeen alkuun otettiin ensin yksi ylösajonäyte, ja prosessin tasaantumisen jälkeen pyrittiin keräämään viisi varsinaista näytettä. Kokeen lopuksi laitteisto tyhjennettiin pysäyttämällä pumppu ja avaamalla venttiilit (kuvassa V3 ja V4) syötesäiliön ja pumpun alapuolelta. Lisäksi lämmitysuunin lämpötila nostettiin 120 °C:een, millä pyrittiin edesauttamaan, että kalvoon jääneet komponentit lähtisivät liikkeelle ja ne saataisiin desorptoitua alipaineen avulla permeaattiin. Tästä otettiin talteen vielä desorptionäyte.

Kokeiden aikana lämpötilaa kontrolloitiin kuvassa 4 näkyvillä lämpötilan mittauspisteiden avulla siten, että höyrypermeaatiokokeissa mitattiin lämpötilaa

retentaatista, kalvolta sekä ennen ja jälkeen höyrystimen. Höyrypermeaatiokokeissa lämpötilan säätö tapahtui pääasiassa höyrystimen ja lämpökaapin avulla. Käytössä oli myös lämmitysnauha varmistamassa syötteen pysyminen tavoitelämpötilassa. Nauha oli sijoitettu höyrystimen ja kalvon väliin. Syötteen haihtumisen estämiseksi syötesäiliötä jäähdytettiin säädettävällä vesivirtauksella. Kalvopesä oli sijoitettu lämpökaappiin, jolla voitiin varmistaa riittävä ja tasainen lämpötila.

Pervaporaatiokokeissa lämpötilaa mitattiin syötesäiliöstä, kalvolta ja retentaatista. Syöte lämmitettiin syöttösäiliössä tavoitelämpötilaan säiliötä ympäröivän säädettävän lämpöliivin avulla ja kalvon tasainen lämpötila ylläpidettiin lämpökaapilla. Myös pervaporaatiokokeissa käytettiin välillä lämmitysnauhaa.

Painetta mitattiin sekä höyrypermeaatio- että pervaporaatiokokeissa ennen ja jälkeen kalvomoduulin, ennen moduulia syötteestä ja moduulin jälkeen permeaatista. Paineen säätö tapahtui permeaattipuolella kuvassa 4 näkyvän paineen säätöventtiilin avulla, ja paine pyrittiin pitämään arvossa 20 mbar (absoluuttinen). Syötepuolella paineen säätömahdollisuus ei prosessin luonteen ja koejärjestelyn vuoksi ollut tarpeellinen vaan paine pysyi kohtuullisen hyvin vallitsevan ilmanpaineen arvossa. Syöttösäiliön paineen nousun estämiseksi säiliön kannessa oli aukko, josta oli venttiilin kautta suora yhteys ulkoilmaan. Kun venttiili oli kiinni, paineen nousun esti varoventtiili, joka laukesi noin 3 barin paineessa.

Kokeiden aikana kontrolloitiin myös syötteen virtausta laitteistossa. Höyrypermeaatiokokeissa käytössä oli virtausmittari, joka toimi samalla myös virtauksen säätäjänä. Virtaus pyrittiin pitämään (ja tässä myös onnistuttiin hyvin) arvossa 100 g/min.

Pervaporaatiokokeissa virtauksen mittaus tapahtui avaamalla pumpun alapuolella oleva venttiili (kuvassa V4) ja keräämällä 10–15 sekunnin ajan näytettä, jonka painon perusteella laskettiin virtaus. Virtausta säädettiin syötesäiliön alapuolisen pumpun kierrosnopeutta muuttamalla, ja virtaus pyrittiin pitämään arvossa 700 g/min.

4 TULOKSET JA NIIDEN TULKINTA

Yhdeksän eri kokeen aikana kerättiin suuri määrä mittausdataa, josta tärkeimpiä olivat permeaattinäytteiden massat ja etanolipitoisuudet. Massat määritettiin punnitsemalla tyhjä ja näytettä sisältävä näytteenottopullo ja laskemalla näiden arvojen erotus. Näin saatiin selville kerätyn permeaatin massa. Kun mitattiin lisäksi keräysaika ja tiedettiin kalvopinta-ala, saatiin laskettua permeaatin massavuo kalvon läpi.

Näytteiden (ja syötteiden) etanolipitoisuudet määritettiin tiheyteen ja äänennopeuteen perustuvalla tiheysmittarilla (Anton Paar DSA5000), joka mittaa nestemäisen seoksen tiheyden vesi-etanoliseoksille 20 °C:n lämpötilassa. Analysoitavan näytteen vähimmäismäärä oli 3 ml eikä siinä saanut olla kiintoainetta tai ilmakuplia. Pienten näytemäärien vuoksi myös kaasukromatografia (Agilent Technologies 6890N) käytettiin näytteiden massaosuuksien määrittämiseen. Tiheyden perusteella saatiin vesi-etanolitiheystaulukosta (Perry & Green 1997) arvo etanolipitoisuudelle.

Jokaisen kokeen näytteistä laskettiin keskiarvot permeaatin massavuolle ja etanolipitoisuudelle. Lisäksi määritettiin keskiarvo permeaatin etanolivuolle ja erotustekijälle. Etanolin massavuo laskettiin kokonaisvuosta kertomalla etanolin massaosuudella kaavan (5) mukaisesti. Kalvopinta-ala oli 0,005 m². Erotustekijä on laskettu kaavan (6) mukaan.

Laskelmista on jätetty huomioimatta sellaiset yksittäiset joissakin kokeissa saadut arvot, jotka poikkeavat merkittävästi muista kyseisen kokeen aikana saaduista arvoista. Tällaiset poikkeamat johtuivat pääsääntöisesti joidenkin kokeiden aikana vallinneista epätasaisista prosessiolosuhteista.

Taulukossa 1 on esitetty jokaisesta kokeesta kokeen aikana vallinneet keskimääräiset prosessiolosuhteet. Kirjainyhdistelmät EPV ja EVP tarkoittavat pervaporaatiota ja höyrypermeaatiota (EPV = ethanol pervaporation ja EVP = ethanol vapour permeation).

Taulukko 1. Prosessiolosuhteet eri kokeiden aikana.

Kokeen numero	Prosessi ja syötteen etanolipitoisuus	Virtaus [g/min]	Paine [mbar]
1	EPV 40 °C, 6 %	755,6	21
2	EPV 60 °C, 6 %	771,4	18
3	EVP 107 °C, 6 %	99,9	23
4	EPV 40 °C, 12 %	788,2	19
5	EPV 60 °C, 12 %	750,5	22
6	EVP 107 °C, 12 %	99,5	20
7	EPV 40 °C, 18 %	700	21
8	EPV 60 °C, 18 %	720,9	21
9*	EVP 107 °C, 18 %	99,8	22

Taulukossa 2 on esitetty kokonaismassavuo kalvon läpi, permeaatin etanolipitoisuus, etanolin massavuo kalvon läpi ja erotustekijä.

Taulukko 2. Kokonaismassavuo, permeaatin etanolipitoisuus, etanolin massavuo ja erotustekijä.

Kokeen numero	Kokonaismassavuo [kg/h*m ²]	Permeaatin etanoliipitoisuus [m-%]	Etanolin massavuo [kg/h*m ²]	Erotustekijä
1	1,3	26,8	0,35	5,8
2	1,9	40,8	0,76	11,2
3	7,3	24,6	1,8	5,1
4	1,0	46,7	0,47	6,4
5	1,8	56,5	1,0	9,7
6	6,6	40,1	2,6	4,9
7	1,1	56,5	0,62	5,9
8	2,2	65,0	1,4	8,7
9*	7,1	45,1	3,2	3,7

Taulukoihin tähdellä merkitty koe numero 9 on kooste kahden eri aikaan suoritettujen kokeiden tuloksista. Ensimmäisessä kokeessa jouduttiin laitteistosta johtuen käyttämään pienempää virtausta kuin muissa höyrypermeaatiokokeissa. Virtauksen suuruus vaikuttaa syötteen turbulentsuuteen ja siten siihen kuinka hyvin virtaus on sekoittunut. Tällöin saavutettu permeaatin etanolipitoisuus (31,3 m-%) ei ollut kovin hyvin linjassa muiden kokeiden tulosten kanssa. Myöhemmin suoritettussa kokeessa oli käytössä taulukossa 1 näkyvä virtaus, ja tällöin permeaatin etanolipitoisuudelle saatiin taulukkoon 2 merkitty arvo. Tämä arvo on muiden arvojen kanssa vertailukelpoisempi kuin ensimmäisessä kokeessa saatu.

Myöhemmin suoritettussa kokeessa jäätin kuitenkin kauas aiemmassa kokeessa saadusta permeaatin kokonaisvuon arvosta (6,4 kg/h * m²). Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että kalvolla oli tehty höyrypermeaatiokokeiden välissä muita kokeita, ja kalvon pinnalle oli

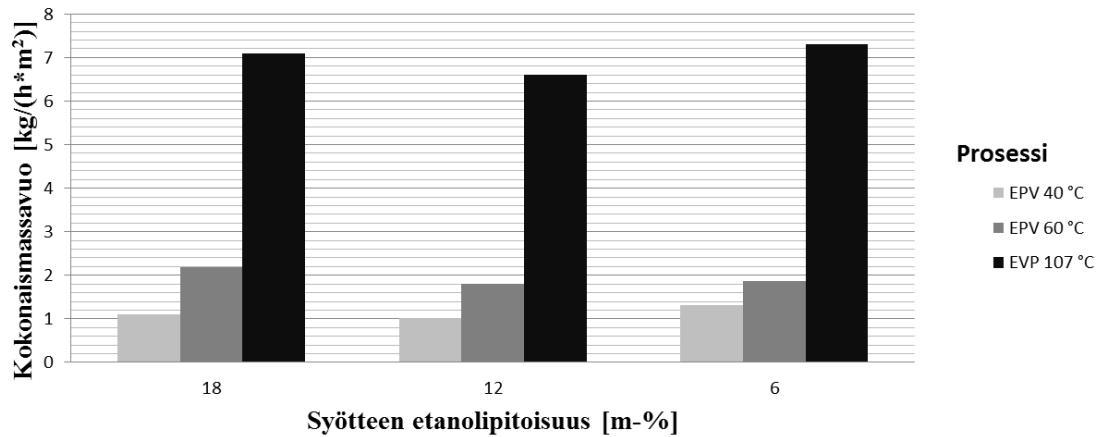
kertynyt näistä kokeista likaa (rasvaa ja nokea). Kalvon spesifinen pinta-ala oli siis pienentynyt vähentäen näin adsorptiopaikkojen määrää. On siis syytä olettaa, että ensimmäisessä kokeessa saatiin tulosten tulkinnan kannalta parempi arvo permeaatin kokonaisvuolle.

Taulukossa 2 esitetyistä tiedoista muodostettiin kuvaajat Microsoft Excel -ohjelmalla tulosten tulkinnan helpottamiseksi. Saadut tulokset ovat melko yhteneväisiä, ja selkeitä trendejä on nähtävissä.

Kuvassa 5 esitetty kokonaismassavuo kalvon läpi kasvaa pervaporaatiossa lämpötilan kasvaessa kaikilla syötepitoisuuksilla. Elyassi et al. (2015) ja Weyd et al. (2007) ovat raportoineet samankaltaisia tuloksia. Suurin kokonaisvuo saavutetaan kaikkien pitoisuuksien osalta höyrypermeaatiassa. Höyrypermeaation korkeampi lämpötila vaikuttaa syötepuolen fugasiteettiin lisäten syöte- ja permeaattipuolen fugasiteettiero. Lämpötilan noustessa komponentin saturaatiohöyrinpaine nousee ja lähestyttäessä kiehumispistettä saturaatiohöyrinpaine lähestyy vallitsevaa ilmanpainetta, mikä vaikuttaa suoraan fugasiteettiin. Myös sillä lienee vaikutusta, että höyrypermeaatiassa höyrymäisen syötteen tilavuusvirtaus on huomattavasti suurempi kuin pervaporaation nestemäisen syötteen.

Kokonaisvuo ei kuitenkaan näyttäisi kasvavan syötepitoisuuden kasvaessa; jokaisen prosessin kokonaisvuo on 12 %:n pitoisuudella pienempi kuin vastaava arvo 6 %:n pitoisuudella. Suurin kokonaisvuo saavutetaan 6 %:n pitoisuudella höyrypermeaatiassa. Pervaporaatiossa suurin kokonaisvuo saavutetaan 18 %:n pitoisuudella 60 °C:n lämpötilassa. Neljäkymmenen celsiusasteen pervaporaation suurin kokonaisvuo saavutetaan puolestaan 6 %:n syötepitoisuudella.

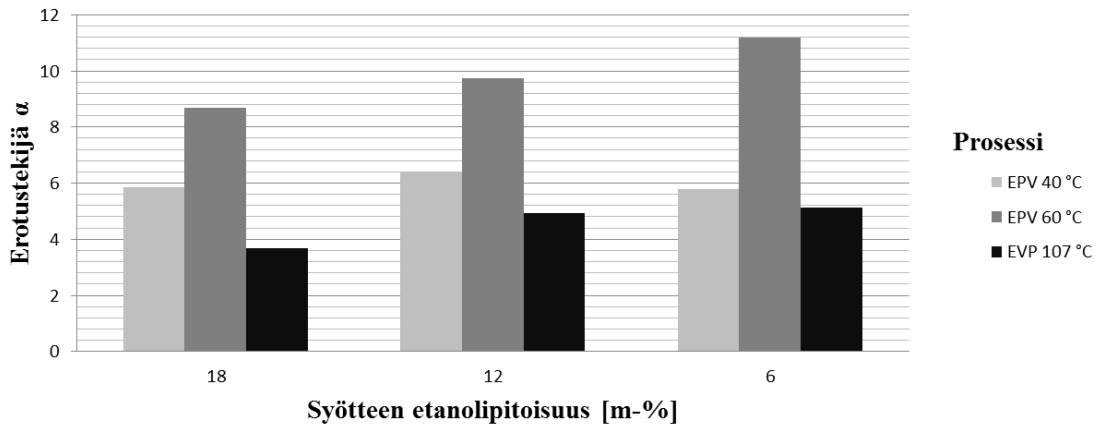
Weyd et al. (2007) on saanut jokseenkin samankaltaisia tuloksia pervaporaation osalta, tosin pienemmillä etanolipitoisuuksilla. Toisaalta Nomura et al. (2002) ja Elyassi et al. (2015) ovat raportoineet permeaatin kokonaisvuon kasvavan syötteen etanolipitoisuuden kasvaessa.



Kuva 5. Permeaatin keskimääräinen massavuo kalvon läpi syötteen etanolipitoisuuden ja prosessityypin funktiona.

Kuvassa 6 esitetty keskimääräinen erotustekijä noudattaa selkeää trendiä prosessityypin osalta. Jokaisella syötepitoisuudella korkein erotustekijä saavutetaan 60 °C:n pervaporaatiossa ja matalin höyrypermeaatiossa. Elyassi et al. (2015) on raportoinut hyvin samankaltaisia tuloksia.

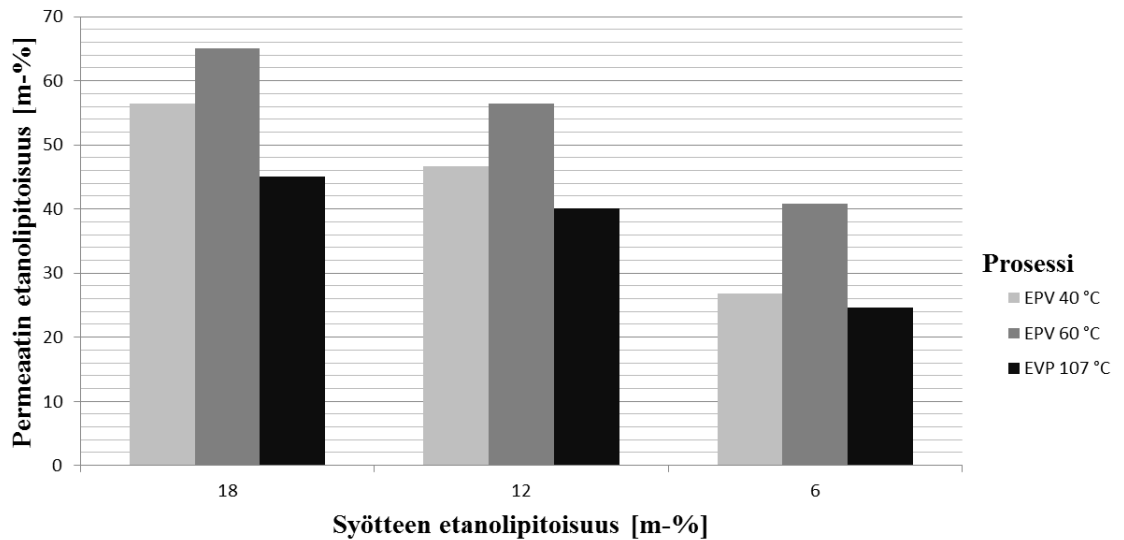
Sen sijaan pitoisuuden mukaan tarkasteltuna tulokset eivät ole aivan yhtä hyvin linjassa. Höyrypermeaatiossa ja 60 °C:n pervaporaatiossa erotustekijä on kääntäen verrannollinen syötepitoisuuteen. Nomura et al. (2002) on raportoinut erotustekijän käyttäytyvän pervaporaation osalta juurikin näin. Neljänkymmenen celsiusasteen pervaporaatiossa erotustekijä kyllä kasvaa syötepitoisuuden pudotessa 18 %:sta 12 %:iin mutta saavuttaa pienimmän arvonsa 6 %:n pitoisuudella.



Kuva 6. Keskimääräinen erotustekijä syötteen etanolipitoisuuden ja prosessityypin funktiona.

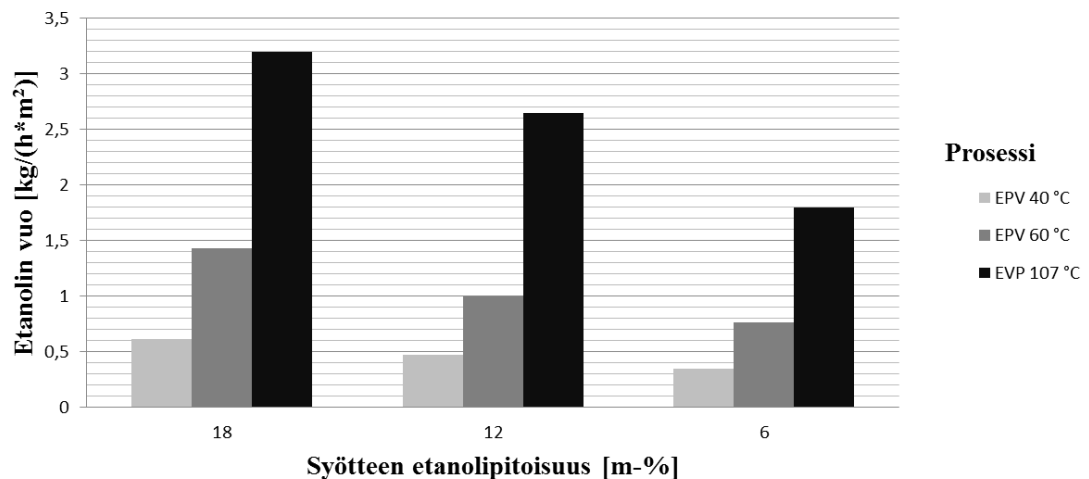
Kuvassa 7 näkyvä keskimääräinen permeaatin etanolipitoisuus noudattaa selkeää kaavaa sekä pitoisuuden että prosessityypin osalta. Kaikilla syötepitoisuuksilla suurin permeaatin etanolipitoisuus saavutetaan 60 °C:n pervaporaatiossa ja pienin höyrypermeaatiossa. Permeaatin etanolipitoisuus 40 °C:n pervaporaatiossa asettuu kaikilla syötepitoisuuksilla 60 °C:n pervaporaation ja höyrypermeaation väliin. Prosessityypistä riippumatta permeaatin etanolipitoisuus kasvaa syötteen etanolipitoisuuden kasvaessa.

Permeaatin etanolipitoisuuden selkeästi alempi arvo höyrypermeaatiossa johtunee höyrypermeaatiokokeiden selvästi korkeammasta kokonaisvuosta pervaporaatiokokeisiin verrattuna. Kun vielä höyrypermeaatiokokeiden erotustekijät ovat huomattavasti pienempiä kuin pervaporaatiokokeiden, voidaan päätellä että höyrypermeaatiossa kalvon läpi pääsee suhteessa enemmän vettä kuin pervaporaatiossa.



Kuva 7. Permeaatin keskimääräinen etanolipitoisuus syötteen etanolipitoisuuden ja prosessityypin funktiona.

Kuvassa 8 esitetty keskimääräinen etanolivuo kalvon läpi on myös selkeän trendin mukainen. Syötepitoisuuden kasvaessa etanolivuo kasvaa kaikissa prosesseissa. Etanolivuo kasvaa myös lämpötilan kasvaessa pervaporaatiossa. Suurimmat etanolivuot kaikilla pitoisuuksilla saavutetaan höyrypermeaatiossa, mikä on suora seuraus höyrypermeaatiokokeiden pervaporaatiokokeita korkeammasta kokonaisvuosta.



Kuva 8. Etanolin keskimääräinen osuus permeaatin massavuosta kalvon läpi syötteen etanolipitoisuuden ja prosessityypin funktiona.

5 YHTEENVETO

Suoritetut laboratoriokokeet onnistuivat pääasiassa hyvin eikä merkittäviä ongelmia esiintynyt. Tosin etenkin höyrypermeaatiokokeissa tasaisten prosessiolosuhteiden saavuttamiseen kului joskus pitkiäkin aikoja johtuen prosessin korkeasta lämpötilasta. Myös lämpötilan pitäminen tavoitearvossa höyrystimen jälkeen ennen lämmitysuunia oli aluksi hieman hankalaa, sillä käytössä olleelle lämpönauhalle ei heti löydetty sopivaa asetusarvoa.

Kuten jo aiemmin todettiin, saadut tulokset ovat melko huonosti vertailtavissa muiden samankaltaisten tutkimusten kanssa johtuen käytetyistä kalvomoduulin arviointimenetelmistä. Tuloksia voikin pitää korkeintaan suuntaa antavina mahdollisia tulevia tutkimuksia varten.

Jos lähdetäisiin valitsemaan parasta mahdollista erotusprosessia vesi-etanoliseoksille edellä esiteltyjen kokeiden ja niistä saatujen tulosten perusteella, niin päädyttäisiin todennäköisesti erilaisiin vaihtoehtoihin lähtötilanteesta riippuen. Haluttaessa mahdollisimman korkeaa erotusastetta vedelle ja etanolille pervaporaatio 60 °C:ssa olisi paras vaihtoehto sekä matalille että korkeille syötepitoisuuksille, koska sillä saavutettiin korkein erotustekijä kaikissa kokeissa.

Toisaalta erotustekijöiden ero näyttäisi kaventuvan 40 °C:n ja 60 °C:n pervaporaation välillä syötepitoisuuden kasvaessa. Korkeilla syötepitoisuuksilla voisikin näin ollen olla järkevämpää ajaa pervaporaatiota alemmassa lämpötilassa lämmitysenergian tarpeen vähentämiseksi.

Jos taas halutaan korkeaa etanolivuota, ylivoimaisesti paras vaihtoehto kaikilla tutkituilla pitoisuuksilla on höyrypermeaatio. Sillä saavutetaan lähes 2,5-kertainen etanolivuo seuraavaksi korkeimpaan eli 60 °C:n pervaporaatioon nähden. Täytyy kuitenkin pitää mielessä höyrypermeaation korkea kokonaisvuo kaikissa kokeissa, mikä tarkoittaa sitä, etteivät vesi ja etanoli erotu toisistaan kovin tehokkaasti. Lisäksi höyrypermeaatio vaatii aina komponenttien höyrystämisen, mikä puolestaan vaatii paljon lämpöenergiaa ja kestävämpiä prosessi-instrumentteja. Höyrypermeaatio voisi olla järkevä tapauksissa, joissa syöte on valmiiksi höyrynä eikä vaadita tarkkaa erotusta.

6 LÄHTEET

Baker R. W., Wijmans J. G. & Huang Y., 2010. Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. *Journal of Membrane Science*, 348 (1–2), S. 346–352, DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.022

Binning R. C., Lee R. J., Jennings J. F. & Martin E. C., 1961. Separation of Liquid Mixtures by Permeation. *Industrial and Engineering Chemistry*, 53 (1), S. 45–50

Bird R. B., Stewart W. E. & Lightfoot E. N., 1960. *Transport Phenomena*. New York: John Wiley & Sons, 780 s. ISBN 0 471 07392 X

Cen Y. & Lichtenthaler R. N., 1995. Vapor permeation. Teoksessa: Noble R. D. ja Stern S. A. (toim.) *Membrane Science and Technology, Volume 2: Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, S. 85–112, ISBN 9780080536187

Elyassi B., Jeon M. Y., Tsapatsis M., Narasimharao K., Basahel S. N. & Al-Thabaiti S., 2015. Ethanol/Water Mixture Pervaporation Performance of b-Oriented Silicalite-1 Membranes Made by Gel-Free Secondary Growth. *American Institute of Chemical Engineers AIChE J*, 62, S. 556–563, DOI: 10.1002/aic.15124

Leppäjärvi T. & Tanskanen J., (2008). Zeolite membranes, pervaporation and distillation-pervaporation hybrid processes. Oulu: University of Oulu, Teknillinen tiedekunta, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, Raportti 331, 87 s. ISBN 978-951-42-8832-6

Mulder M. H. V., 1995. Polarization phenomena and membrane fouling. Teoksessa: Noble R. D. ja Stern S. A. (toim.) *Membrane Science and Technology, Volume 2: Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, S. 45–84, ISBN 9780080536187

Néel J., 1995. Pervaporation. Teoksessa: Noble R. D. ja Stern S. A. (toim.) *Membrane Science and Technology, Volume 2: Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, S. 143–211, ISBN 9780080536187

Nomura M., Bin T. & Nakao S., 2002. Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane. *Separation and Purification Technology*, 27, S. 59–66

Nurmi J., 2016. Pervaporaatio ja höyrypermeaatio – laboratoriotyöt.

Perry R. H., & Green D. W., 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. painos. New York: McGraw-Hill, 2640 s. ISBN 9780070498419

REN21, 2012. *Renewables 2012 Global Status Report*. Paris, REN21 Secretariat.

Sandell E. B., 1968. Meaning of the term "separation factor". *Analytical Chemistry*, 40 (4), S. 834–835, DOI: 10.1021/ac60260a010

Vane L. M., 2013. Pervaporation and Vapor Permeation Tutorial: Membrane Processes for the Selective Separation of Liquid and Vapor Mixtures. *Separation Science and Technology*, 48 (3), S. 429–437, DOI: 10.1080/01496395.2012.725792

Weyd M., Richter H., Puhlfürß P., Voigt I., Hamel C. & Morgenstern-Seidel A., 2007. Transport of binary water–ethanol mixtures through a multilayer hydrophobic zeolite membrane. *Journal of Membrane Science*, 307 (2), S. 239–248