



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**ABE-FERMENTOINNIN TUOTTEIDEN  
TALTEENOTTO ZEOLIITIN JA POLYMEERIN  
SEOKSISTA VALMISTETUILLA KALVOILLA**

Joona Hast

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Toukokuu 2019



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**ABE-FERMENTOINNIN TUOTTEIDEN  
TALTEENOTTO ZEOLIITIN JA POLYMEERIN  
SEOKSISTA VALMISTETUILLA KALVOILLA**

Joona Hast

Ohjaajat: Jenna Hietaharju, Jani Kangas

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Toukokuu 2019

# TIIVISTELMÄ

## OPINNÄYTETYÖSTÄ Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Prosessitekniikka		Pääaineopintojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Hast, Joonas		Työn ohjaajat yliopistolla Kangas J, TkT Hietaharju J, DI	
Työn nimi ABE-fermentoinnin tuotteiden talteenotto zeoliitin ja polymeerin seoksista valmistetuilla kalvoilla			
Opintosuunta	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Toukokuu 2019	Sivumäärä 33 s.
Tiivistelmä			
<p>Asetonia, butanolia ja etanolia voidaan tuottaa fermentoinnilla (ABE-fermentointi), jossa bakteerit käyttävät monenlaista biomassaa ravinnon lähteenä. Näitä yhdisteitä valmistetaan pääasiassa fossiilisista luonnonvaroista erilaisten polttoaineiden jatkeaineiksi, koska petrokemianteollisuudessa saadaan korkea tuotantokapasiteetti suhteellisen alhaisilla kustannuksilla. Ehkä tärkeimmät syyt asetonin, butanolin ja etanolin tuottamiseksi fermentoinnilla ovat nimenomaan uusiutuvien raaka-aineiden käyttö ja kestävä kehitys. Fermentoinnin käyttöön ottaminen teollisessa mittakaavassa on vielä toistaiseksi alkuvaiheessa tuotteiden vähäisen saannon vuoksi.</p> <p>Fermentoinnin yhteydessä ollaan käytetty erilaisia <i>in situ</i>-erotusmenetelmiä, joista esimerkiksi pervaporaation avulla on saatu tuotteeseen korkeampi butanolipitoisuus sopivalla energiankulutuksella. Kalvomateriaalina pervaporaatioissa voidaan käyttää useita eri materiaaleja, joista yksi esimerkki ovat tässä työssä tarkastellut polymeereistä ja silikaateista valmistettavat seosmatriisimembraanit.</p> <p>Tässä kandidaatintyössä suoritettiin sarja pervaporaatiokokeita etanolin erottamiseksi puoliläpäisevällä kalvolla. Kokeiden tarkoituksena oli tutkia lämpötilan, permeaattipaineen ja syötteen koostumuksen muutosten vaikutuksia pervaporaation erotustehokkuuteen, jota havainnollistaa etanolin ja veden välinen erotustekijä.</p> <p>Koetulosten mukaan syötteen ja kalvon lämpötilalla oli keskeisin rooli erotustekijän muutoksissa. Kokeet suoritettiin 40 °C ja 60 °C lämpötiloissa. Korkein erotustekijä saatiin 1 %:n etanolin syöttöpitoisuudella 60 °C lämpötilassa. Korkeammassa lämpötilassa (60 °C) saavutettiin myös korkeampi vuo. Kokeellisessa osiossa on listattuna saavutetut permeaattikoostumukset, vuot ja erotustekijät kaikista koepisteistä, joista erotustekijän ja etanolin vuon muutoksia on havainnollistettu kuvaajien avulla.</p>			
Muita tietoja			

# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

MERKINNÄT JA LYHENTEET

1 JOHDANTO .....	7
2 ABE-FERMENTOINTIPROSESSI.....	9
2.1 ABE-fermentointi.....	9
2.2 Fermentoinnin tuotteiden talteenottomenetelmät.....	11
3 PERVAPORAATIO .....	16
3.1 Pervaporaation ominaisuudet .....	16
3.2 Eri kalvomateriaalien ominaisuudet ja saavutetut pervaporaatiotulokset.....	18
4 SEOSMATRIISIMEMBRAANIT .....	22
5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT .....	24
5.1 Kalvoerotuskokeet.....	24
5.2 Kalvoerotuskokeiden tulokset ja tulosten tarkastelu.....	27
6 YHTEENVETO .....	30
7 LÄHDELUETTELO.....	31

## MERKINNÄT JA LYHENTEET

<i>A</i>	Pinta-ala (m <sup>2</sup> )
<i>J</i>	Vuo (g/m <sup>2</sup> h)
<i>S</i>	Selektiivisyys
<i>t</i>	Aika (min)
<i>W</i>	Permeaattinäytteen massa (g)
<i>x<sub>i</sub></i>	Komponentin <i>i</i> massaosuus syötteessä
<i>y<sub>i</sub></i>	Komponentin <i>i</i> massaosuus permeaatissa

*α* Erotustekijä

MFI	Mordenite Framework Inverted
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
PDMS	Polydimetyylisiloksaani
PEBA	Polyeetterilohkoamidi
PTFE	Polytetrafluorieteeni
PUR	Polyuretaani
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5

# 1 JOHDANTO

Butanolin tuottamiseen uusiutuvasta biomassasta tarkoitettu ABE-fermentointi oli 1950-luvulle asti yksi laajimmin käytetyistä bioprosesseista, jonka jälkeen butanolin valmistuksessa siirryttiin vähitellen käyttämään raakaöljyä alhaisempien tuotantokustannusten vuoksi. Uusiutumattomien luonnonvarojen ehtyminen on kuitenkin kasvattanut biopohjaisten polttoaineiden suosiota uudelleen, joten vaihtoehtoisia prosesseja kehitetään ja tutkitaan parhaillaan paljon. Muiden mikrobeja hyödyntävien bioprosessien ohella ABE-fermentointi vaikuttaa potentiaaliselta ratkaisulta nestemäisten polttoaineiden valmistukseen, mutta sen keskeisiä haasteita ovat tuotteiden aiheuttama mikrobien toiminnan inhiboiminen ja sen myötä alhainen tuotteiden saanto. Tämän takia fermentointiin vaaditaan erillinen laitteisto tuotteiden erotukselle ja jälkikäsittelylle. Esimerkiksi tislaus ei ole kovin käytännöllinen vaihtoehto fermentoinnin tuotteiden erottamiseen, sillä butanolin haihtuvuus on pienempi kuin vedellä. Lisäksi tuotteen butanolipitoisuuden ollessa alle 5 %, erotusprosessiin tarvittava energiamäärä ylittää lopputuotteena saatavan butanolin energiasisällön, mikä ei ole kustannustehokasta. (F. Liu, Liu, & Feng, 2005)

Butanoli on ABE-fermentointiprosessin päätuote ja sen hyödyllisten ominaisuuksien vuoksi sitä pidetään mahdollisena vaihtoehtona fossiilisille polttoaineille. Muihin biopolttoaineisiin verrattuna butanolin etuja ovat sen matala haihtuvuus ja höyrynpaine, korkea lämpöarvo sekä erinomainen soveltuvuus polttoaineiden seosaineeksi korvaamaan fossiilia polttoaineita. (Xue et al., 2016a) Vielä tänä päivänä butanolin tuottaminen petrokemian teollisuudessa on kuitenkin taloudellisesti kannattavampaa, sillä fermentointiprosessissa butanolin saanto ja tuotantokapasiteetti jäivät alhaisiksi.

Tässä kandidaatintyössä tarkastellaan ABE-fermentoinnin mekanismeja, käyttömahdollisuuksia ja prosessiin soveltuvia erotusmenetelmiä. Erotusprosesseissa syvennyttään etenkin pervaporaation toimintaan ja työn kokeellisessa osiossa suoritetaan sarja kalvoerotuskokeita seosmatriisimembraanilla. Kokeiden tarkoituksena on selvittää eri olosuhteiden vaikutusta pervaporaation tehokkuuteen. Lämpötilan, paineen ja syötteen koostumuksen vaihtelulla saadaan käsitys tuotteen koostumuksen, vuon ja

erotustekijän muodostumisesta ja eri tekijöiden merkityksestä kalvoerotuksen toiminnan kannalta.

## 2 ABE-FERMENTOINTIPROSESSI

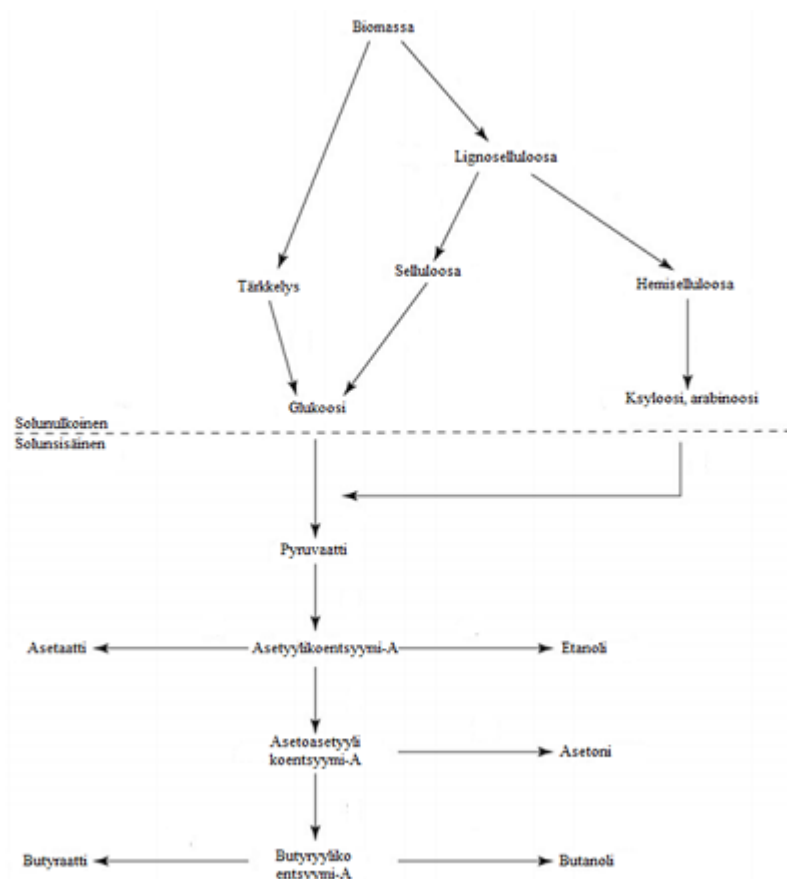
### 2.1 ABE-fermentointi

Asetoni-butanoli-etanoli (ABE)-fermentointi on solun aineenvaihduntaan perustuva prosessi, jossa anaerobiset bakteerit tuottavat biomassasta saatavien ravinteiden avulla asetonia, butanolia ja etanolia (Plaza et al., 2013). Yleisimmin fermentoinnissa käytettävät bakteerit ovat sokereita hajottavat tai pilkkovat *Clostridium*-sukuun kuuluvat *C. acetobutylicum* ja *C. beijerinckii*, joille ominainen metabolia mahdollistaa biomassasta saatavan hiilen käyttämisen substraattina. Näiden bakteerien lisäksi myös muut liukoiset klostridit ovat sisäitiöitä muodostavia, hapettomissa olosuhteissa toimivia mikrobeja, jotka kykenevät hajottamaan sekä yksinkertaisia että monimutkaisempia hiilihydraatteja, kuten tärkkelysaineita, glukoosia ja selluloosapohjaisia aineita. *Clostridium*-bakteerit erittävät useita entsyymejä, jotka edesauttavat polysakkaridien hajottamista monomeereiksi. Useimmat *Clostridium*-suvun bakteerit sisältävät selluloosaa pilkkovan biologisen järjestelmän lisäksi ksylaania hajottavia entsyymejä, joten selluloosapohjaisia substraatteja voidaan hyödyntää suoraan yhdessä tai useammassa fermentointivaiheessa. (Papoutsakis, 2008)

Fermentointi voidaan jakaa kahteen solun metabolian mukaiseen vaiheeseen. Ensimmäisessä metabolian vaiheessa (engl. acidogenesis) solut kasvavat nopeasti ja muodostavat etikka- ja voihappoa, vetyä, hiilidioksidia ja adensiinitrifosfaattia (ATP), jota solu tarvitsee energian välittämiseen ja varastointiin. (Yang et al., 2018) Solut vapauttavat tuotetut karboksyylihapot välittäjäaineeseen ja solun ulkoinen pH-arvo laskee hetkellisesti. Jälkimmäisessä metabolian vaiheessa (engl. solventogenesis) välittäjäaineessa olevat karboksyylihapot siirtyvät takaisin solun sisälle, mikä pysäyttää happojen tuottamisen ja solukasvun. pH-arvon laskiessa solut aloittavat itiöiden muodostamisen ja aineenvaihdunnan tuotteena syntyneet karboksyylihapot muodostavat substraatista saadun hiilen kanssa pääasiassa 1-butanolia, asetonia ja etanolia. (Patakova, Linhova, Rychtera, Paulova, & Melzoch, 2013) Lopputuotteena saadut liuotinaiset aiheuttavat inhibitiota solujen sisällä ja lopulta solujen aineenvaihdunta



pysähtyy. Solun sisäiset ja ulkoiset vaiheet ABE-fermentoinnin aikana on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Yksinkertaistetut *Clostridium*-bakteerin tuotteiden muodostumisen sekä biomassan esikäsittelyn vaiheet (T. C. Ezeji, Qureshi, & Blaschek, 2007).

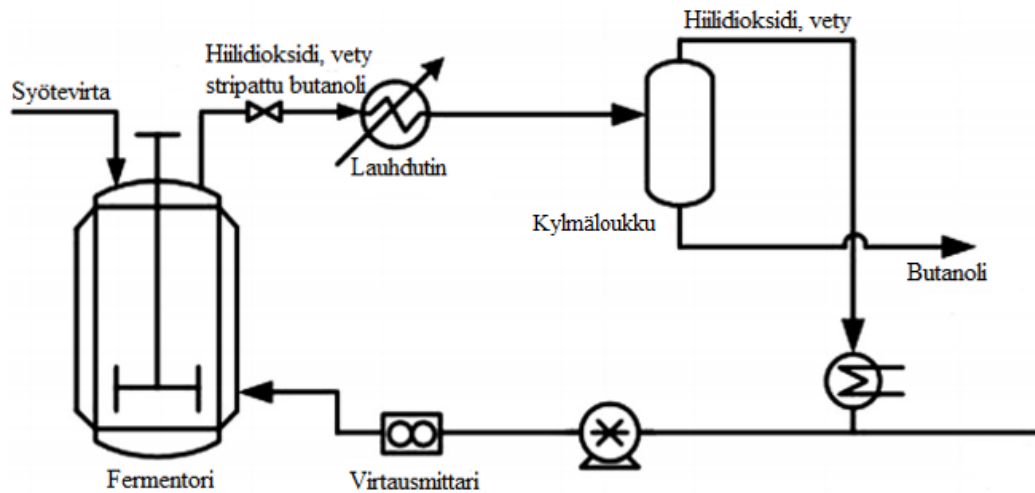
Butanolin saannon maksimoimiseksi fermentoinnissa tarvitaan erilaisia erotusmenetelmiä, jotka lisäävät kuitenkin prosessin energiakulutusta ja aiheuttavat näin lisäkustannuksia. Lupaavuudestaan huolimatta butanolin tuottaminen fermentoinnilla ja etenkin substratin konvertoitumisen butanoliksi parantaminen prosessissa asettaa monia haasteita. Muodostuvat liotinaineet ovat myrkyllisiä *Clostridium*-bakteereille ja muille fermentoinnissa esiintyville mikrobeille, mikä rajoittaa butanolin saantoa huomattavasti. (Abdehagh, Tezel, & Thibault, 2014; T. Ezeji, Milne, Price, & Blaschek, 2010; Xue et al., 2014)

## 2.2 Fermentoinnin tuotteiden talteenottomenetelmät

Butanolin erottaminen muista lopputuotteista ja sen talteenotto ovat ABE-fermentoinnin keskeisiä ongelmia taloudellisen kannattavuuden näkökulmasta. Erotusprosesseina tavanomaisen tislauksen sijasta suositetaan *in situ*-talteenottomenetelmiä, joista tutkituimpia ovat kaasustrippaus, neste-nesteutto, adsorptio ja pervaporaatio. Näiden menetelmien tarkoitus on poistaa butanolia reaktorista fermentoinnin aikana bakteereiden toimintaa inhiboivan vaikutuksen ehkäisemiseksi. (Xue et al., 2016a)

Kaasustrippaus on yksi tärkeimmistä *in situ*-menetelmistä butanolin talteen ottamiseksi fermentointiliemestä. Erotusmenetelmän hyviä ominaisuuksia ovat erotuksen toteuttamiseen vaadittavien laitteiden alhaiset kustannukset ja menetelmän perustuminen yksinkertaiseen toimintamekanismiin. Menetelmässä käymisastiaan syötetään fermentoinnin aikana kaasuja, kuten vetyä, hiilidioksidia ja typpeä, jotka absorboivat fermentointiseoksesta helposti haihtuvia liuotainaineita ja vettä höyryfaasiin. Muodostunut höyry lauhdutetaan osittain lauhduttimessa ja näin saadaan erotettua asetonia, butanolia ja etanolia sisältävää vesiliuosta. Lopputuotteita sitovien niin sanottujen kantokaasujen virta ohjataan takaisin fermentoriin, jossa niitä käytetään uudelleen fermentoinnin tuotteiden strippaukseen. (Abdehagh et al., 2014)

Kaasustrippauksen toiminnan kannalta yksi merkittävä tekijä on kaasun virtausnopeus. Valitsemalla sopiva kaasun virtausnopeus saadaan pidettyä käymisastiassa muodostuvien kuplien koko optimaalisena (0,5-5,0 mm), jolloin vaahtoutuminen on mahdollisimman vähäistä ja aineensiirto kaasukuplien ja nesteen välillä parantuu. Vaahtoamisen estoaineita pyritään käyttämään vähän tai välttämään kokonaan, sillä ne ovat haitallisia fermentointiin osallistuville mikrobeille ja toisaalta rajoittavat butanolin tuotantoa. (Kujawska, Kujawski, Bryjak, & Kujawski, 2015) Kuva 2 esittää fermentoriin kytkettyä kaasustrippauslaitteistoa

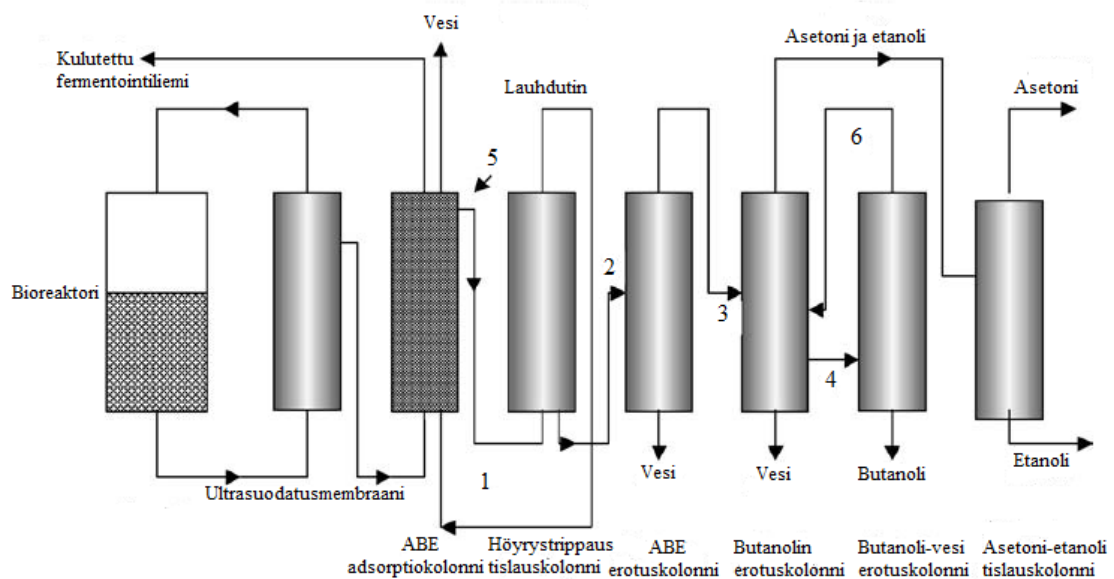


Kuva 2. Prosessikaavio butanolin erotuksesta fermentorista kaasustrippauksella (Abdehagh et al., 2014).

Neste-nesteuutossa käymisastiaan syötetään veteen liukenematon orgaaninen yhdiste, johon erottuvat butanoli ja muut liuotinaiset fermentointiliemestä. Butanoli liukenee paremmin uuttoaaineeseen kuin vesipohjaiseen fermentointiliemeen, joten sitä voidaan saada esimerkiksi erotettua jakeena sen rikastuessa uuttoon käytettävän uuttokolonnin rikastusosan höyryvirtaan. (T. C. Ezeji et al., 2007) Hyvä uuttoaaine on veteen sekoittumaton, vähäisesti mikrobeille myrkyllinen orgaaninen aine, joka kykenee erottamaan haluttuja komponentteja liemestä säästämällä seoksessa olevia substraatteja ja ravintoaineita. Tällaisia ovat esimerkiksi oleyylialkoholia ( $C_{18}H_{36}O$ ) ja dekanolia sisältävät seokset. Puhtaan dekanolin käytöllä saadaan korkea jakaantumiskerroin butanolin suhteen, mutta bakteerikantojen tuhoutuminen uuttoaineen vaikutuksesta heikentää saantoa. Tutkimuksissa on havaittu, että sekoittamalla dekanolia korkeintaan 40 tilavuusprosentin verran oleyylialkoholiin saadaan suhteellisen korkea jakaantumiskerroin ilman bakteerikasvun pysähtymistä yhdisteen myrkyllisyyden vuoksi. (Kujawska et al., 2015) Myös oleyylialkoholin ja bentsyylibentsoaatin seoksella ollaan saatu myönteisiä tuloksia (Kujawska et al., 2015). Roffler (1988) sai tutkimuksessaan parannettua glukoosin konversiota käyttämällä oleyylialkoholin ja bentsyylibentsoaatin sekoitusta, jolloin butanolia tuotettiin kaksi grammaa litraa kohden. Tuotantotehokkailla uuttoaineilla saadaan korkea selektiivisyys butanolille

muihin erotusmenetelmiin verrattuna. Suurimmat uuttoaaineiden käytön haittavaikutukset voivat olla emulsion muodostuminen reaktorissa ja uuttoaaineen likaantuminen, mikä voi aiheuttaa kontaminaatiota. (Kujawska et al., 2015)

Adsorptiossa yhdisteestä erotetaan selektiivisesti tiettyjä komponentteja sopivan kiintoaineen eli adsorbentin avulla. Neste- tai kaasufaasissa olevasta syötteestä kiinnittyy partikkeleita adsorbentin pinnalle, jonka jälkeen kiintoaineeseen adsorboituneet tuotteet otetaan talteen regeneroimalla adsorbentti joko lämpökäsittelyllä tai syrjäyttämällä lopputuotteet kiintoaineesta esimerkiksi metanolin avulla. (Abdehagh et al., 2014) Kuvassa 2 havainnollistetaan jatkuvatoimista fermentointia adsorptiolla sekä asetoni-butanoli-etanoli-erotuksen vaiheita.



Kuva 2. Prosessikaavio butanolin tuottamiseksi jatkuvatoimista fermentointia käyttäen, jossa tuotteiden *in situ*-talteenotto tapahtuu hyödyntämällä sekä ultrasuodatusta että adsorptiota. 1. Kuuma ilma veden ja ABE:n poistamista varten silikaattia sisältävästä kolonnista 2. ja 3. ABE-vesivirtaus 4. Butanoli-vesivirtaus 5. ABE-vesivirtaus 6. Butanoli-vesivirtaus (Qureshi, Hughes, Maddox, & Cotta, 2005).

ABE-fermentoinnissa adsorptiota voidaan käyttää sekä panoskasvatuksessa että jatkuvatoimisessa käymisprosessissa. Jatkuvatoimisessa fermentoinnissa reaktorin lisäksi tarvitaan adsorbenttia sisältäviä kolonneja ja mahdollisesti myös ultra- tai mikro-suodatukseen soveltuva membraani, joka estää bakteerisolujen kulkeutumista reaktorista adsorbentin pinnalle. (Qureshi et al., 2005) Adsorbentin kapasiteetti, adsorptionopeus, selektiivisyys halutun tuotteen suhteen ja regeneroitavuus desorption avulla ovat huomioitavia tekijöitä adsorptiota hyödyntävän prosessin suunnittelussa. Myös adsorptionopeudella on merkitystä, koska se vaikuttaa adsorboituvan aineen ja kiintoaineen pintavaikutukseen (engl. contact action) kuluvaan aikaan. Lyhyempi reaktioaika partikkeleiden välillä mahdollistaa korkeamman syötevirran nopeuden. Vastaavasti hitaammin reagoiva kiintoaine vaatii suuremman kapasiteetin, jotta adsorptionopeus pysyy kohtuullisena. (Abdehagh et al., 2014)

Tehokkaiksi havaittuja adsorbentteja butanolin erotuksessa ovat erilaiset aktiivihielet, zeoliitti, polyvinyylipyridiini, silikaatti ja luuhiili. Useimmat silikaatit ja zeoliitit kykenevät adsorboimaan lähes kaiken butanolin liuoksen konsentraation ollessa alle 10 grammaa litraa kohden. Näiden kiinteiden adsorbenttien regenerointi on myös vaivatonta desorboimalla kiinnittynyt butanoli, sillä adsorbentti voidaan regeneroida lämpökäsittämällä se. (Xue et al., 2016b) Havaintojen mukaan yli 80 prosenttia adsorboidusta butanolista saadaan otettua talteen. Aktiivihielet, kuten F-400, omaavat vielä korkeamman adsorptionopeuden ja –kapasiteetin kuin edellä mainitut adsorbentit. 1,5 massaprosenttia butanolia sisältävällä vesi-butanoliseoksella F-400:n adsorptiokapasiteetti oli jopa 300 milligrammaa butanolia jokaista adsorbenttigrammaa kohden. (Abdehagh, Gurnani, Tezel, & Thibault, 2015)

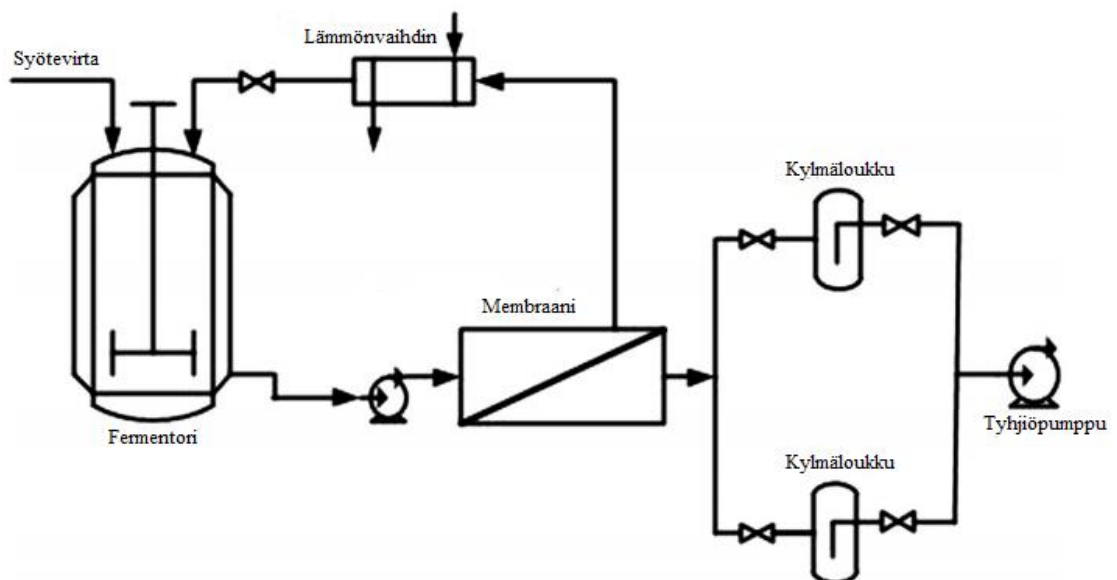
Kokonaisuudessaan adsorptio-desorptioprosessi kuluttaa energiaa suhteellisen vähän verrattuna muihin erotusmenetelmiin. Esimerkiksi kaasustrippaus kuluttaa energiaa 5,220 kilokaloria jokaista talteenotettua kilogrammaa butanolia kohden, kun taas adsorptio-desorptio –syklin vaiheet tarvitsevat vain 1,948 kcal/kg. (Qureshi et al., 2005) Muita adsorption etuja ovat erotusprosessin nopeus ja yksinkertaisuus. Pervaporaatio, kaasustrippaus ja uutto ovat hitaampia menetelmiä sekä vaativat isomman kapasiteetin ja pinta-alan kahden faasin välille, jotta aineensiirto olisi mahdollisimman tehokasta. Kuitenkin ilman ultra- tai mikro-suodattimen käyttöä ennen varsinaista adsorptio-

desorptio-vaihetta adsorbentti voi saastua joutuessaan suoraan kosketukseen fermentointiliuoksen kanssa ja tällöin sen adsorptiokyky voi heikentyä. (Xue et al., 2016b)

## 3 PERVAPORAATIO

### 3.1 Pervaporaation ominaisuudet

Pervaporaatio on kalvoerotusmenetelmä, jossa nestemäinen syötevirta permeoituu kalvon läpi kalvon retentaattipuolelle oltuaan kontaktissa kalvon kanssa. Kalvon läpi diffundoituva seos höyrystyy kalvon permeaattipuolella. Fermentoinnin tuotteiden talteenotossa voidaan käyttää hydrofobisia kalvoja, koska lähtökohtaisesti tämän tyyppisten kalvojen läpi diffusoituvat alkoholit ja muut orgaaniset aineet mielummin kuin vesi. Siten niillä voidaan saavuttaa korkea alkoholien, kuten butanolin ja etanolin, selektiivisyys verrattuna veteen. Permeaattipuolelle muodostunut höyry voidaan ottaa talteen lauhduttamalla se esimerkiksi nestemäisellä tyypellä jäähdytettävään kylmäloukkuun. Pervaporaatio erotusmenetelmänä perustuu aineiden välisten diffusiviteettien eroihin, joten se soveltuu erinomaisesti atseotroppeja muodostavien seosten komponenttien erottamiseen. (Abdehagh et al., 2014) Kuva 3 esittää fermentoriin kytkettyä pervaporaatiolaitteistoa ja permeaatin talteenottoon soveltuvia kylmäloukkuja.



Kuva 3. Pervaporaatioon ja höyrypermeaatin talteenottoon soveltuva laitteisto (Abdehagh et al., 2014).

Pervaporaation kannalta tärkeimmät parametrit ovat kalvon selektiivisyys ja vuo, jotka ovat riippuvaisia membraanin materiaalista, permeaatti- ja retentaattipuolen paineesta, lämpötilasta sekä syötevirran koostumuksesta (García, Päckilä, Ojamo, Muurinen, & Keiski, 2011). Vuo kalvon läpi on usein suhteellisen pieni, joten kalvolla tulee olla mahdollisimman suuri pinta-ala, jotta kaupallisesti järkevä kapasiteetti voitaisiin saavuttaa. Kalvon toiminnan kannalta keskeisiä indikaattoreita ovat sen selektiivisyys ja vuo kalvon läpi. Selektiivisyys,  $S$ , voidaan määrittää kaavalla:

$$S = \frac{\frac{y_i}{1-y_i}}{\frac{x_i}{1-x_i}}, \quad (1)$$

missä  $x_i$  on komponentin  $i$  massaosuus retentaatissa ja  $y_i$  on komponentin  $i$  massaosuus permeaatissa. Vuo kalvon läpi,  $J$  (g/m<sup>2</sup>h), voidaan puolestaan laskea kaavalla

$$J = \frac{W}{A \times t}, \quad (2)$$

missä  $W$  on permeaatin massa (g),  $A$  on membraanin pinta-ala (m<sup>2</sup>) ja  $t$  on aika (h). Myös kalvon paksuudella on merkitystä, sillä ohuemmalla kalvolla saadaan suurempi vuo permeaattiin, mutta yleensä selektiivisyys tällöin laskee. (Abdehagh et al., 2014)

Erotustekijä voidaan laskea yhtälöstä

$$\alpha = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}}, \quad (3)$$

missä  $y_1$  ja  $y_2$  ovat komponenttien 1 ja 2 massaosuudet permeaatissa ja  $x_1$  ja  $x_2$  vastaavien komponenttien syötteen massaosuudet. (Baker, Wijmans, & Huang, 2010)



### **3.2 Eri kalvomateriaalien ominaisuudet ja saavutetut pervaporaatiotulokset**

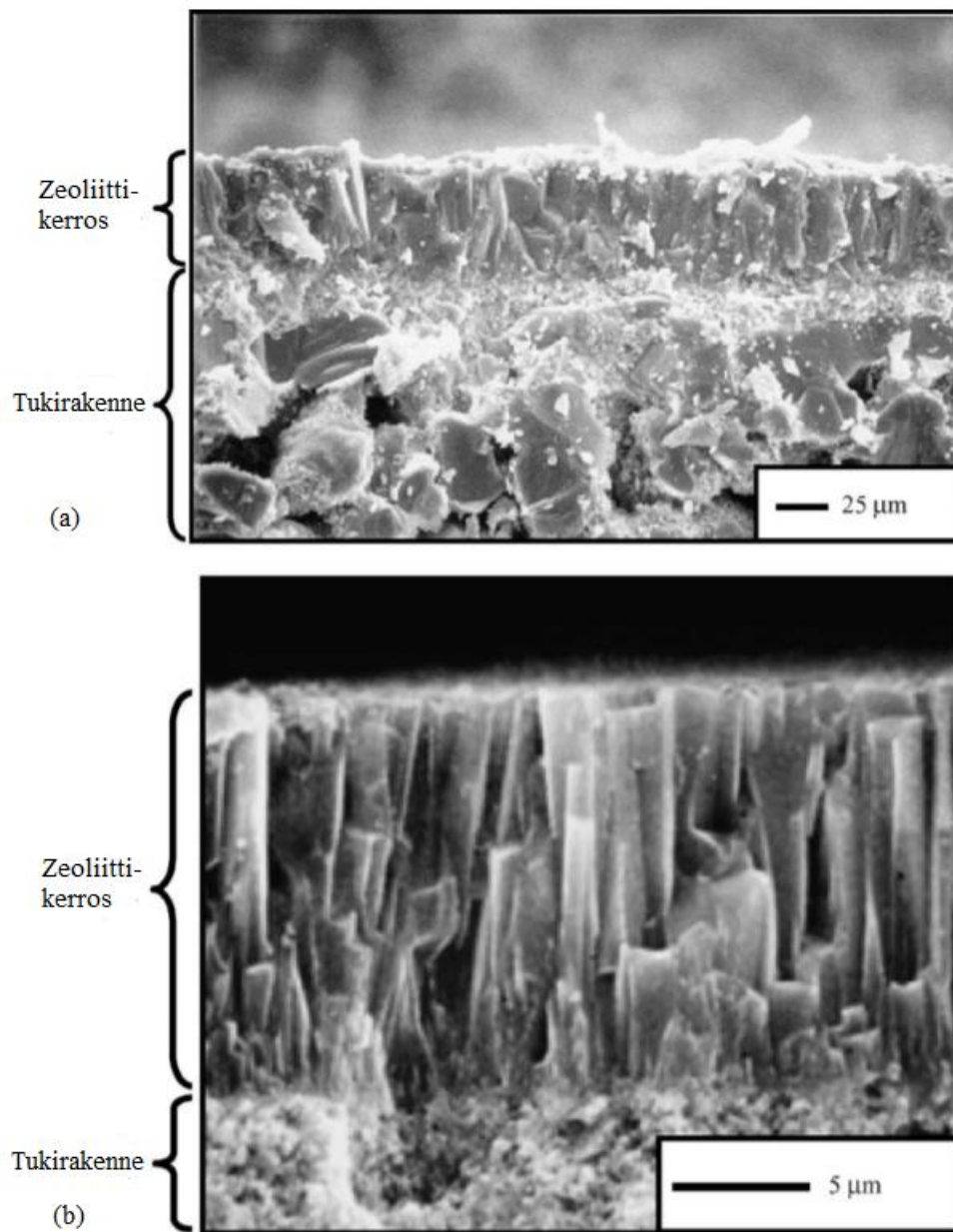
Hydrofobisten kalvojen materiaaleina käytetään pääasiassa erilaisia silikaatteja ja polymeereja, kuten polypropeenia ja polydimetyylisiloksaania (PDMS). Polymeereistä koostuvilla kalvoilla saadaan korkea selektiivisyys ja permeabiliteetti, lisäksi kalvot ovat helposti muotoiltavissa. Polypropeeni- ja polyvinyylideenifluoridikalvot ovat huokoisia ja niillä voidaan saavuttaa korkea vuo kalvon läpi, mutta ne läpäisevät hyvin myös vettä, mikä ei ole toivottu ominaisuus butanolin saannon kannalta. (Xue et al., 2015) Esimerkiksi 2 g/l butanolia sisältävällä syötevirralla polytetrafluorieteenistä (PTFE) valmistettu kalvo läpäisi 69,4 kg vettä vain yhtä kilogrammaa butanolia kohden, jolloin butanolin vuoksi saatiin 0,5 g/m<sup>2</sup>h. Samankaltaisia tuloksia saatiin polypropeenikalvolla, kun yhtä kilogrammaa butanolia kohti kalvo läpäisi 45,3 kg vettä. Tällöin butanolin vuo oli vain 30,2 g/m<sup>2</sup>h. Koska polymeerikalvot läpäisevät paljon vettä, tarvitaan jatkokäsittelyä butanolin saannon parantamiseksi, mikä puolestaan lisää prosessin energiankulutusta. Vesi voidaan erottaa butanolista joko tislaamalla permeaatti tai syöttämällä se toisen kalvon läpi. (Qureshi & Blaschek, 1999)

Aikaisemmissa tutkimuksissa kalvomateriaaleina butanolin erotukseen on käytetty myös silikonia ja silikaatteja, joilla on saatu korkea vuo butanolille ja konsentraatio permeaattiin. Nämä materiaalit ovat paljon hydrofobisempia kuin polymeerit, joten veden diffuusio permeaattipuolelle on vähäistä. Edellä mainituista kalvomateriaaleista parhaita tuloksia on saatu silikaatilla, jolla butanolin vuoksi muodostui 71,2 g/m<sup>2</sup>h. Kalvo läpäisi vettä vain 263,7 grammaa yhtä kilogrammaa butanolia kohti. (Qureshi & Blaschek, 1999) Taulukossa 1 on esitetty eri kalvomateriaaleilla kirjallisuudessa saatuja kokonaisvuon ja selektiivisyyskertoimen arvoja.

Taulukko 1. Polymeerisekoitekalvojen suorituskykyjä pervaporaatiossa (Qureshi & Blaschek, 1999).

Membranin materiaali	Kokonaisvuo (g/m <sup>2</sup> h)	Selektiivisyyskerroin
Polydimetyylisiloksaani (PDMS)	282-1000	15-35
Polytetrafluorieteeni (PTFE)	35-2100	2,7-4,8
Polyeetterilohkoamidi (PEBA)	60-800	20
Polyuretaani (PUR)	88	9
Zeoliitti-polydimetyylisiloksaani (seosmatriisimembraani)	100-230	36,3

Silikaattimineraaleista etenkin alumiinipohjainen zeoliitti kykenee adsorboimaan tehokkaasti lyhyen hiiliketjun omaavia primäärisiä alkoholeja vesipohjaisesta liuksesta. Zeoliittikalvot käsitellään yleensä hydrotermisesti, jossa zeoliittikerros kiteytetään huokoiseen tukirakenteeseen veden, amorfisen piioksidin ja jonkin mineralisoivan aineen, kuten natriumhydroksidin avulla. Kalvojen tukirakenteena käytetään paljon alumiinioksidia, ruostumatonta terästä ja keraamisia aineita. Kuvassa 4 on läpileikkaus kahdesta erilaisesta zeoliittikalvosta, joiden tukirakenteena on käytetty alumiinioksidia ja piioksidipäällystettä.



Kuva 4. SEM-valokuvia zeoliittikalvojen läpileikkauksista. (a) B-ZSM-5 zeoliittia ja alumiinioksidia sisältävä kalvo (Muokattu alkuperäisestä lähteestä Bowen, Noble, & Falconer (2004)), (b) Silikaatti-1:stä valmistettu kalvo, jonka tukirakenne on pii- ja alumiinioksidia (Muokattu alkuperäisestä lähteestä Lai et al. (2003)).

Zeoliitit ovat kiteisiä, mikrohuokoisia mineraaleja, joiden epäorgaanisen rakenteen ansiosta ne soveltuvat erinomaisesti adsorbenteiksi ja katalyyteiksi. Suurimmalla osalla membraaneissa käytettävistä zeoliiteista on MFI-rakenne (engl. Mordenite Framework Inverted), joka sisältää puhdasta piioksidia, alumiinia ja piitä. Zeoliiteilla on

tetraedrinen rakenne, jossa tietyt alkuaineet muodostavat huokosia happimolekyylien kanssa. Piin ja alumiinin lisäksi zeoliiteissa esiintyy myös booria, germaniumia, rautaa ja fosforia. Huokosten koko riippuu happiatomien lukumäärästä. Tetraedrinen rakenteen erilaisilla atomeilla ja kationeilla on erisuuruisia varauksia, jotka myös aiheuttavat muutoksia huokosten koossa ja adsorptiokyvyssä. (Bowen, Noble, & Falconer, 2004)

## 4 SEOSMATRIISIMEMBRAANIT

Seosmatriisimembraanit (engl. mixed matrix membranes) ovat rakenteeltaan polymeereistä valmistettuja muotteja, joihin on lisätty täyteaineeksi huokoisia, epäorgaanisia partikkeleita. Polymeerit antavat kalvoille helposti muotoiltavan ja lujan rakenteen, kun taas täytepartikkelit lisäävät kalvojen hydrofobisia ominaisuuksia. Yleisesti käytettyjä epäorgaanisia aineita alkoholien erotuksessa ovat zeoliitti, silikaatti, piioksidi ja hiilipohjaiset partikkelit. (S. Liu, Liu, Zhao, & Jin, 2013)

Seosmatriisimembraaneja valmistettaessa zeoliittikiteet pyritään sijoittamaan mahdollisimman satunnaisesti polymeereistä koostuvan kerroksen/matriisin sisälle. Tällöin muodostuva rakenne on joustava ja sitä on helpompi käsitellä kuin pelkästään zeoliittia sisältävää kalvoa. Yhtenäisestä, huokoisesta rakenteesta sekä zeoliitin adsorptio-ominaisuuksista johtuen eri kokoisten ja muilta ominaisuuksiltaan erilaisten molekyylien välille syntyy eroja niiden aineensiirron nopeuksissa, joten molekyylien seulominen on mahdollista. Retentaattipuolella molekyylit aluksi diffusoituvat syötevirrasta zeoliittikerroksen pinnalle, jonka jälkeen ne adsorboituvat huokosiin ja lopulta diffusoituvat huokosissa kemiallisen potentiaalin gradientin vaikutuksesta permeaattipuolta kohti. Permeaattipuolella molekyylit desorboituvat zeoliittihuokosista ja lopulta diffusoituvat permeaattiin. Toisin kuin polymeerikalvoissa, zeoliittia sisältävissä membraaneissa ei tapahdu paisumista (engl. swelling) pervaporaation aikana. Lisäksi zeoliitti on kemiallisesti stabiili materiaali, koska syötevirran pH-arvojen kohtalaisilla muutoksilla ei ole haitallisia vaikutuksia pervaporaatiossa. (Bowen et al., 2004)

Polydimetyylisiloksaanista ja silikaatista voidaan valmistaa edelleen seosmatriisimembraaneja, sillä materiaalit ovat selektiivisiä samankaltaisille molekyyilleille. Shao ja Kumar (2009) käyttivät tutkimuksessaan PDMS-kalvoa, johon sekoitettiin eri osuuksia zeoliittia aina 80 massaprosenttiin asti. Lisättäessä esimerkiksi 80 massaprosenttia zeoliittia kalvon lämpötilan ollessa 37 celsiusastetta lisäyksen seurauksena butanolin tiitteri (engl. titer) nousi 101,6 grammasta litraa kohden 203,1 grammaan. Myös selektiivisyyskerroin kohosi huomattavasti; alussa kerroin oli 7,4 ja lopussa 16,7. Kokonaisvuo kuitenkin laski arviolta 40 prosenttia, johtuen zeoliitin

aiheuttamasta paisumisen vähentymisestä kalvossa. (Xue et al., 2015) Taulukossa 2 vertaillaan puhtaan PDMS-kalvon ja PDMS:n ja zeoliitin seoskalvojen suorituskykyjä.

Taulukko 2. PDMS- ja zeoliittikalvojen suorituskyky eri zeoliittipitoisuuksilla ja lämpötiloilla (Xue et al., 2015).

	Zeoliitin pitoisuus (massa-%)							
	0		20		50		80	
Lämpötila (°C)	37	80	37	80	37	80	37	80
Kokonaisvuo (g/m <sup>2</sup> h)	160,3	435,4	152,4	413,6	133,6	386,2	99,8	377,2
Butanolin vuo (g/m <sup>2</sup> h)	16,3	96,4	18,5	96,0	22,1	106,3	20,3	126,2
Butanolipitoisuus permeaatissa (g/L)	101,6	221,4	121,5	232,1	165,2	275,3	203,1	334,6
Erotustekijä	7,4	18,7	9,1	19,8	13,0	24,9	16,7	33,0

Kuten taulukosta 2 voidaan nähdä, butanolin vuo suurenee kalvon zeoliittipitoisuuden kasvaessa, vaikka kokonaisvuo laskee. Korkeampi kalvon toimintalämpötila parantaa vuota, permeaatin tiitteriä ja selektiivisyyskerrointa. Yleisesti ottaen butanolin erottaminen fermentointiliuoksesta pervaporaation avulla on taloudellisesti kannattavaa. Energiaa kuluu suurimmaksi osaksi vain kalvon ja syötevirran lämmittämiseen haluttuun lämpötilaan, permeaattihöyryn kondensointiin ja alipaineen muodostamiseen vakuumpumpulla kalvon permeaattipuolelle. Ongelmana permeaattihöyryn lauhduttamisessa on jäätyneen aineen kerääminen kylmäloukusta ja sen sulattaminen, mikä vaatii lisää energiaa. (Qureshi & Blaschek, 1999)

## 5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

### 5.1 Kalvoerotuskokeet

Tähän kandidaatintyöhön on sisällytetty kalvoerotuskokeita, joiden tarkoituksena on havainnollistaa seosmatriisimembraanin suorituskykyä veden ja etanolin erotuksessa toteuttamalla pervaporaatiokokeita eri olosuhteissa Fraunhofer IKTS:ltä (Saksa) hankitulla kalvolla. Kalvo on putkimainen ja sen pituus on 250 mm, sisähalkaisija 7 mm, ulkohalkaisija 10 mm ja sillä on aktiivista pinta-alaa  $0,005 \text{ m}^2$ . Itse kalvon paksuutta ei ole tarkasti mitattu, mutta se on arviolta noin  $100 \mu\text{m}$ . Kalvo koostuu polydimetyylisiloksaanista, jossa on 60 massaprosenttia silikaatti-1:stä valmistettuja zeoliittipartikkeleita. Tukirakenteena kalvossa on käytetty alumiinioksidia ja tukiainekerroksen paksuus on 1,5 mm. Kokeiden tavoitteena on selvittää lämpötilan, permeaattipaineen ja syötevirran pitoisuuden muutosten vaikutusta eri komponenttien voihin ja havaittuun saantoon. Kokeet suoritettiin Oulun yliopiston Kemiallisen prosessitekniiikan tutkimusyksikön pervaporaatiolaboratoriossa (kuva 5).



Kuva 5. Pervaporaatiolaboratorion laitekoonpano.

Kuvassa 5 esitettyyn pervaporaatiokokeissa käytetyn laitekoonpanon päälaitteet ovat sekoitussäiliö, alipainepumppu, kaksi kylmäloukkua sekä lämmityslaitteistot säiliölle ja membraanille. Pumpun tarkoituksena on muodostaa haluttu paine permeaattipuolelle. Nestetyypiaستioihin asetetut kylmäloukut jäädyttävät kalvosta desorboituvan höyryn nesteeksi astian pohjalle. Jotta permeaattihöyryn lauhtuminen olisi mahdollisimman tehokasta, käytimme kylmäloukkujen jäädytykseen nestemäistä tyyppiä. Membraani oli sijoitettuna lämpökaappiin, jolla pystyttiin säätämään kalvon lämpötilaa. Pervaporaatiokokeita varten muotoiltu koesuunnitelma on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Koesuunnitelman olosuhteet.

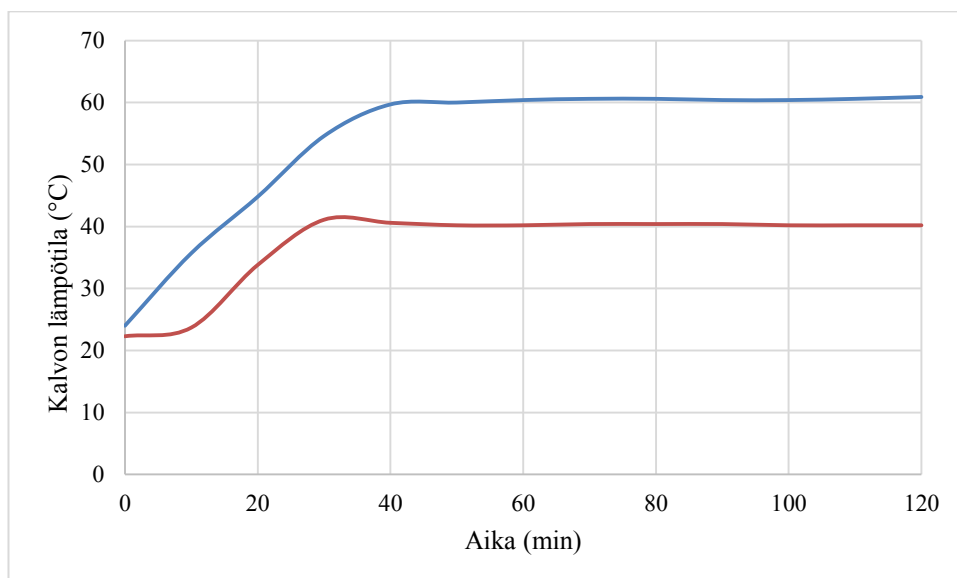
Etanolin syöttöpitoisuus (massa-%)	Lämpötilatasot		Painetasot	
	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	P <sub>PERM,1</sub> (mbar)	P <sub>PERM,2</sub> (mbar)
1	40	60	2	20
5	40	60	2	20

Taulukossa 3 esitetyn koesuunnitelman mukaisesti toteutetuissa kokeissa kerättiin molemmilla syöttöpitoisuuksilla saaduista permeaattivirtauksista kolme onnistunutta näytettä jokaista lämpötilaa ja permeaattipainetta kohti. Kolmesta samassa lämpötilassa ja permeaattipaineessa kerätystä näytteestä voidaan laskea massaosuuksien ja ainekohtaisten voiden keskiarvot etanolille ja vedelle.

Jokaisen koepäivän alussa pyrittiin saavuttamaan stationääritila (steady state -tila). Laitteiston stationääritilan pääasialliset seurattavat suureet olivat kalvon ja syötteen lämpötilat, joiden tasaantumista seurattiin etenkin kunkin alkuvaiheessa. Syöttösäiliöstä otettiin alkunäyte ennen varsinaisten permeaattinäytteiden keräämistä syötteen kierrätyksen ollessa päällä. Punnitsemalla permeaattinäytteiden massojen perusteella saatiin selville permeaattivirtauksen virtausmäärä ja tarkka syöttöliuoksen etanolipitoisuus saatiin käyttämällä tiheysmittaria. Kokeiden loppuvaiheessa otettiin toinen virtausnäyte varmistukseksi, että systeemin virtaus ja liuoksen pitoisuudet ovat pysyneet suunnilleen samana. Tiheyden mittaamiseen käytettiin Anton Paar DSA 5000-mittalaitetta. Kylmäloukut punnittiin aina ennen näytteen keräystä, jotta permeaatin massa voitiin määrittää tarkasti. Ensimmäinen permeaattinäyte kerättiin



ylösajovaiheessa ja jätettiin aina huomiotta koetulosten analysoimisessa, sillä lämpötila ei yleensä ollut tuolloin vielä tasaantunut ja edeltävän syöteliuoksen jäämät kalvossa antavat epätarkan kuvan vuon muodostumisesta. Varsinaiset näytteet kerättiin stationääritilassa, jonka aikana seurattiin lämpötilan ja permeaattipaineen pysymistä asetusravoissa. Permeaattinäytteiden etanolipitoisuus mitattiin Agilent 1200 Series-nestekromatografilla (HPLC), jota varten näytteistä tehtiin 15-kertainen laimennos sekoittamalla 100 µl näytettä ja 1400 µl suodatettua MilliQ-vettä. Näytteen ja veden osuudet punnittiin, jotta saatiin massaperusteinen laimennos. Massaosuuksina laimennossuhde oli noin 16-kertainen. Koelaitteiston ja kalvon lämpötilan tasaantumista kokeiden aikana voi tarkastella kuvan 6 pohjalta.



Kuva 6. Kalvon lämpötilan muutos 40 °C (punainen) ja 60 °C (sininen) lämpötilassa tehdyissä kokeissa ajan funktiona 5 massa-% syöteliuoksen etanolipitoisuudella.

Kuten kuvasta 6 nähdään, lämpötila asettui tavoitteena olleeseen lämpötilaan alle tunnin kuluessa jokaisella koekerralla. Korkeammassa lämpötilassa lämpötila vaihtelee hieman enemmän tavoitelämpötilan ympärillä.

## 5.2 Kalvoerotuskokeiden tulokset ja tulosten tarkastelu

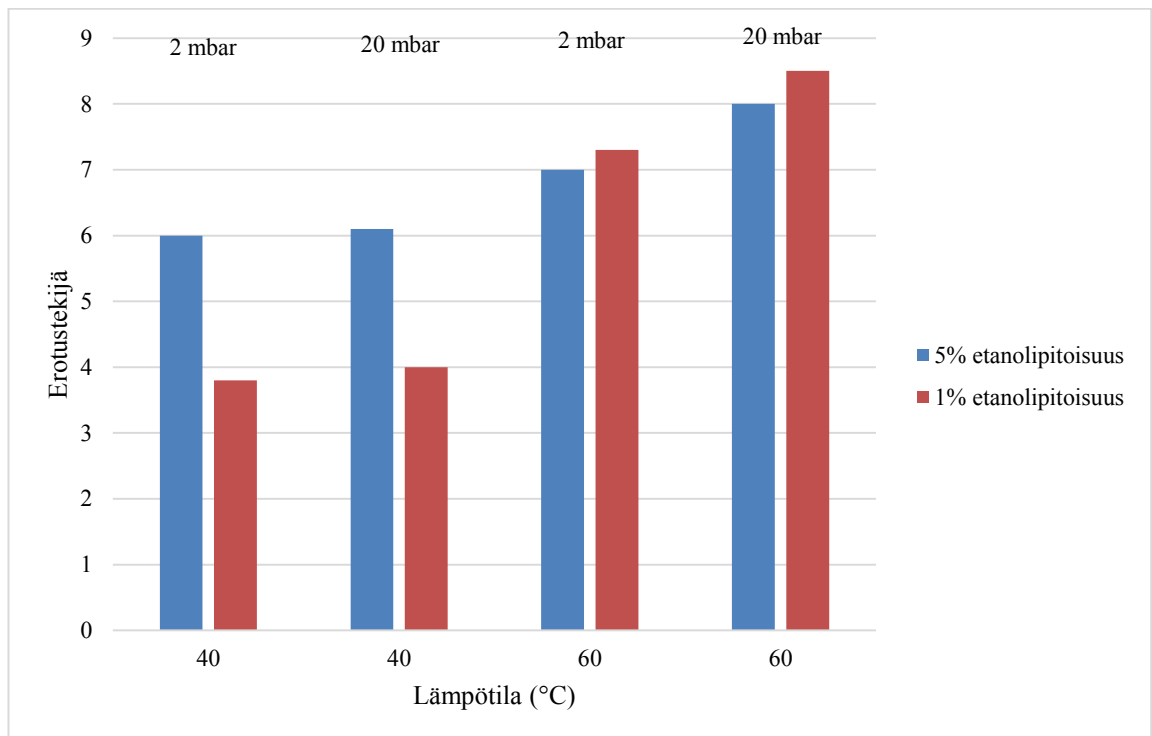
Kun tiedetään etanolin ja veden massaosuudet syötteessä ja permeaatissa, saadaan selville olosuhteissa saavutettu erotustekijä, joka laskettiin käyttäen yhtälöä (3). Taulukkoon 4 on esitetty eri permeaattipaineilla, lämpötiloilla ja syötteen etanolipitoisuuksilla muodostetut ainekohtaiset vuot, permeaatin massaosuudet ja kokonaisvuot.

Taulukko 4. Havaitut permeaatin pitoisuudet, ainekohtaiset vuot ja erotustekijät eri lämpötiloissa, permeaattipaineissa ja syötteen etanolipitoisuuksissa.

Permeaatti-paine (mbar)	Lämpötila (°C)	Etanolin pitoisuus (massa-%)		Kokonais-vuo (g/m <sup>2</sup> h)	Etanolin vuo (g/m <sup>2</sup> h)	Erotus-tekijä
		Syöte	Permeaatti			
2	40	5	24,1	42	10,1	6,0
20	40	5	24,2	36	8,7	6,1
2	60	4,9	26,2	82	21,5	7,0
20	60	4,9	29,1	79	23	8,0
2	40	1,05	3,9	41	1,6	3,8
20	40	1,05	4,1	31	1,3	4,0
2	60	1	6,8	80	5,5	7,3
20	60	1	7,9	67	5,3	8,5

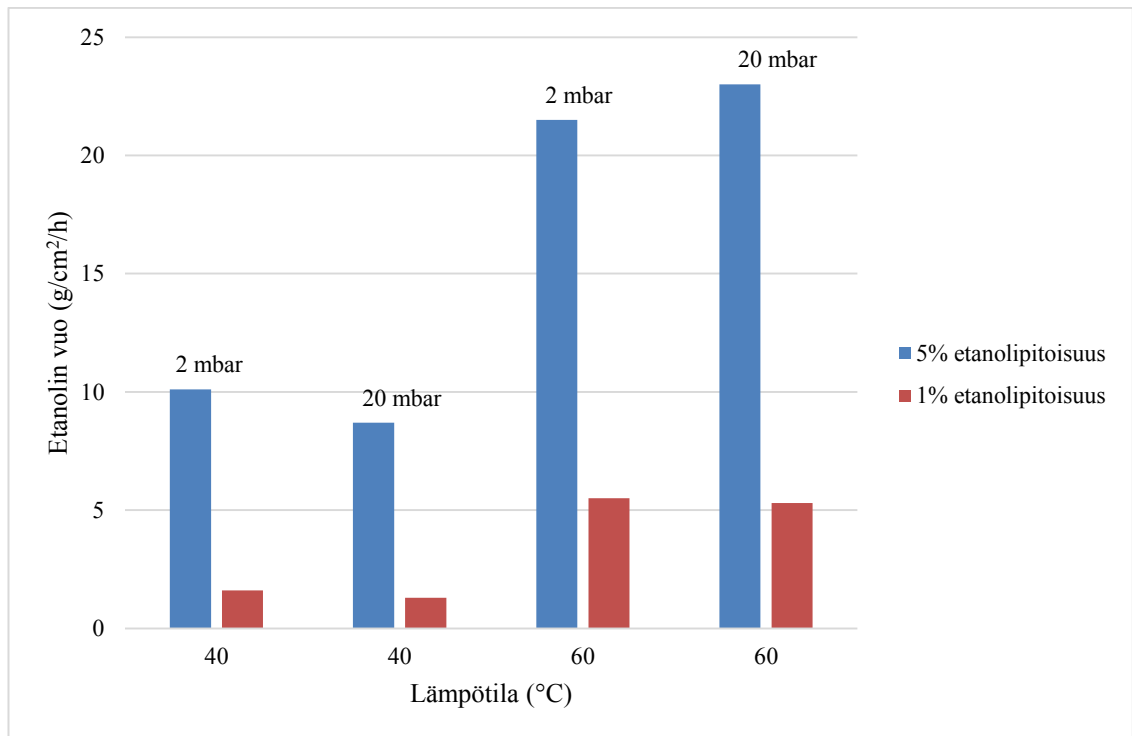
Taulukon 4 arvoista voidaan todeta, että permeaattipaineen ollessa pienempi saadaan suurempi kokonaisvuo. Toisaalta korkeammalla syötteen ja kalvon lämpötilalla havaitaan suurempi erotustekijä, etenkin 1 massa-%:n syöttöliuoksella. Myös permeaatin etanolipitoisuus kasvaa lämpötilaa nostettaessa. Alkoholin vuon maksimoimiseksi voidaan suositella mahdollisimman alhaista permeaattipainetta ja korkeaa lämpötilaa. Koetulosten perusteella permeaattipaineen muutoksilla ei ollut selkeää kaavamaisista vaikutusta erotustekijään; erotustekijän arvot eri

permeaattipaineissa olivat joko samat tai erosivat hyvin vähän toisistaan. Kuvan 7 pohjalta voidaan vertailla muodostuneita erotustekijöitä eri koeolosuhteissa.



Kuva 7. Keskiarvoiset erotustekijät eri pervaporaatiokokeissa.

Kuten kuvasta 7 voidaan nähdä, korkein erotustekijä saatiin 1 %:n syöttöliuoksella 60 °C lämpötilassa, permeaattipaineen ollessa 20 mbar. Sama pätee myös korkeammalla syöttöpitoisuudella eli korkein erotustekijä saavutetaan korkealla lämpötilalla ja korkealla permeaattipaineella. Toisaalta kuvan mukaan lämpötilan nostaminen kasvattaa aina merkittävästi erotustekijää tarkastellulla koeolosuhtealueella. Kuvaan 8 on merkitty etanolin vuon muutokset.



Kuva 8. Keskiarvoiset etanolin vuot eri pervaporaatiokokeissa.

Kuva 8 esittää muutoksia etanolin vuossa eri kalvoerotuskokeissa. Tässäkin voidaan huomata vuon merkittävä kasvu lämpötilaa nostettaessa. Vuo on suurempi korkeammalla syötteen etanolipitoisuudella. Permeaattipaineen muutoksella ei ole kovin merkittävää vaikutusta etanolin vuohon, joten sen pohjalta ei voi tehdä kovin konkreettisia johtopäätöksiä. Erotustekijän ja etanolin vuon kannalta optimaalisin olosuhde olisi korkea lämpötila, kun taas muiden tekijöiden vaikutukset ovat keskenään osittain vastakkaiset. Siten optimaalista syöttöpitoisuutta ja permeaattipainetta ei voi määrittellä kokeiden tulosten perusteella.

## 6 YHTEENVETO

ABE-fermentointi on lupaava menetelmä tuottaa nestemäisiä polttoaineita uusiutuvista luonnonvaroista, vaikka tuotteiden saanto ei ole vielä kovin merkittävällä tasolla tuotannollista kapasiteettia ajatellen. Suurin ongelma fermentoinnissa on muodostuvien tuotteiden aiheuttama inhibitio butanolia tuottavissa bakteereissa, mikä johtaa solukasvun pysähtymiseen ja lopulta kuolemaan. Tästä johtuen tuotteita pitäisi poistaa jatkuvatoimisesti bakteereista ja fermentointiliuoksesta.

Perinteisen tislauksen sijasta pervaporaatiota suositetaan ABE-fermentoinnin erotusmenetelmänä, koska se on energiatehokkaampi ja laitekustannuksiltaan alhaisempi vaihtoehto butanolin erottamiseen jatkuvatoimisen prosessin aikana. Pervaporaatio on myös parempi keino atseotrooppisten seosten erotuksessa. Pervaporaatiossa nestemäinen syötevirta ohjataan puoliläpäisevän kalvon läpi, joka desorboituu höyrynä kalvon permeaattipuolelle.

Pervaporaatiossa käytetään yleensä seosmatriisimembraaneja, jotka koostuvat polymeereistä ja epäorgaanisista aineista. Polymeerirakenteeseen upotetut epäorgaaniset partikkelit, kuten zeoliitti, antavat kalvolle hydrofobisia ominaisuuksia ohjaamalla aineensiirron nopeuksia huokoisen rakenteen läpi. Edeltävissä tutkimuksissa on havaittu, että korkeammalla kalvon zeoliittipitoisuudella saadaan butanolille parempi saanto.

Kalvoerotuskokeissa tutkittiin zeoliittia sisältävän seosmatriisimembraanin pervaporaatiokykyä etanoli-vesiseoksen erotuksessa eri olosuhteissa. Eri lämpötiloissa, permeaattipaineilla ja syötteen pitoisuuksilla toteutetut kokeet onnistuivat hyvin. Tuloksista määritettiin erotustekijä, permeaatin massaosuudet sekä ainekohtaiset ja kokonaiset vuot. Koetuloksista kävi ilmi, että lämpötila oli tärkein vaikuttava tekijä erotustekijän ja voiden muodostumisessa; koesarjan parhaat tulokset saavutettiin korkeammassa 60 °C lämpötilassa. Kokeissa valituilla permeaattipaineilla ei ollut merkittävää vaikutusta voihin tai erotustekijään. Mahdollisissa jatkotutkimuksissa voitaisiin kokeilla eri kalvon syöttövirtauksia ja eri kalvon zeoliittipitoisuuksia.

## 7 LÄHDELUETTELO

Abdehagh, N., Gurnani, P., Tezel, F. H., & Thibault, J. (2015). Adsorptive separation and recovery of biobutanol from ABE model solutions doi:10.1007/s10450-015-9661-0

Abdehagh, N., Tezel, F. H., & Thibault, J. (2014). Separation techniques in butanol production: Challenges and developments doi:10.1016/j.biombioe.2013.10.003

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

Bowen, T. C., Noble, R. D., & Falconer, J. L. (2004). Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes doi:10.1016/j.memsci.2004.06.059

Ezeji, T. C., Qureshi, N., & Blaschek, H. P. (2007). Bioproduction of butanol from biomass: From genes to bioreactors doi:10.1016/j.copbio.2007.04.002

Ezeji, T., Milne, C., Price, N. D., & Blaschek, H. P. (2010). Achievements and perspectives to overcome the poor solvent resistance in acetone and butanol-producing microorganisms. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 85(6), 1697-1712. doi:10.1007/s00253-009-2390-0

García, V., Pääkilä, J., Ojamo, H., Muurinen, E., & Keiski, R. L. (2011). Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), 964-980. doi:10.1016/j.rser.2010.11.008

Gheshlaghi, R., Scharer, J. M., Moo-Young, M., & Chou, C. P. (2009). Metabolic pathways of clostridia for producing butanol doi:10.1016/j.biotechadv.2009.06.002

Kujawska, A., Kujawski, J., Bryjak, M., & Kujawski, W. (2015). ABE fermentation products recovery methods - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 648-661. doi:10.1016/j.rser.2015.04.028

Lai, Z., Bonilla, G., Diaz, I., Nery, J. G., Sujaoti, K., Amat, M. A., . . . Vlachos, D. G. (2003). Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. *Science*, 300(5618), 456-460. doi:10.1126/science.1082169

Liu, F., Liu, L., & Feng, X. (2005). Separation of acetone–butanol–ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation doi: 10.1016/j.seppur.2004.08.005

Liu, G., Wei, W., Wu, H., Dong, X., Jiang, M., & Jin, W. (2011). Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone butanol ethanol (ABE) fermentation-PV coupled process. *Journal of Membrane Science*, 373(1-2), 121-129. doi:10.1016/j.memsci.2011.02.042

Liu, S., Liu, G., Zhao, X., & Jin, W. (2013). Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed matrix membranes for recovery of biobutanol via pervaporation doi: 10.1016/j.memsci.2013.06.025

Papoutsakis, E. T. (2008). Engineering solventogenic clostridia. *Current Opinion in Biotechnology*, 19(5), 420-429. doi:10.1016/j.copbio.2008.08.003

Patakova, P., Linhova, M., Rychtera, M., Paulova, L., & Melzoch, K. (2013). Novel and neglected issues of acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation by clostridia: Clostridium metabolic diversity, tools for process mapping and continuous fermentation systems. *Biotechnology Advances*, 31(1), 58-67. doi:10.1016/j.biotechadv.2012.01.010

Plaza, A., Merlet, G., Hasanoglu, A., Isaacs, M., Sanchez, J., & Romero, J. (2013). Separation of butanol from ABE mixtures by sweep gas pervaporation using a supported gelled ionic liquid membrane: Analysis of transport phenomena and selectivity doi: 10.1016/j.memsci.2013.04.034

Qureshi, N., & Blaschek, H. P. (1999). Butanol recovery from model solution/fermentation broth by pervaporation: Evaluation of membrane performance doi: 10.1016/S0961-9534(99)00030-6

Qureshi, N., Meagher, M. M., Huang, J., & Hutkins, R. W. (2001). Acetone butanol ethanol (ABE) recovery by pervaporation using silicalite-silicone composite membrane from fed-batch reactor of *Clostridium acetobutylicum*. *Journal of Membrane Science*, 187(1-2), 93-102. doi:10.1016/S0376-7388(00)00667-0

Qureshi, N., Meagher, M. M., & Hutkins, R. W. (1999). Recovery of butanol from model solutions and fermentation broth using a silicalite/silicone membrane. *Journal of Membrane Science*, 158(1-2), 115-125. doi:10.1016/S0376-7388(99)00010-1

Qureshi, N., Hughes, S., Maddox, I., & Cotta, M. (2005). Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 27(4), 215-222. doi:10.1007/s00449-005-0402-8

Roffler, S. R., Blanch, H. W., & Wilke, C. R. (1988). In situ extractive fermentation of acetone and butanol. *Biotechnology and Bioengineering*, 31(2), 135-143. doi:10.1002/bit.260310207

Shao, P., & Kumar, A. (2009). Separation of 1-butanol/2,3-butanediol using ZSM-5 zeolite-filled polydimethylsiloxane membranes doi:10.1016/j.memsci.2009.04.042

Xue, C., Liu, F., Xu, M., Zhao, J., Chen, L., Ren, J., Yang, S. (2016). A novel in situ gas stripping-pervaporation process integrated with acetone-butanol-ethanol fermentation for hyper n-butanol production. *Biotechnology and Bioengineering*, 113(1), 120-129. doi:10.1002/bit.25666

Xue, C., Yang, D., Du, G., Chen, L., Ren, J., & Bai, F. (2015). Evaluation of hydrophobic micro-zeolite-mixed matrix membrane and integrated with acetone-butanol-ethanol fermentation for enhanced butanol production. *Biotechnology for Biofuels*, 8(1) doi:10.1186/s13068-015-0288-x

Xue, C., Zhao, J., Chen, L., Bai, F. -, Yang, S., & Sun, J. (2014). Integrated butanol recovery for an advanced biofuel: Current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(8), 3463-3474. doi:10.1007/s00253-014-5561-6



Xue, C., Du, G., Chen, L., Ren, J., & Bai, F. (2014). Evaluation of asymmetric polydimethylsiloxane-polyvinylidene fluoride composite membrane and incorporated with acetone-butanol-ethanol fermentation for butanol recovery doi:10.1016/j.jbiotec.2014.08.010

Xue, C., Liu, F., Xu, M., Tang, I., Zhao, J., Bai, F., & Yang, S. (2016). Butanol production in acetone-butanol-ethanol fermentation with in situ product recovery by adsorption. *Bioresource Technology*, 219, 158-168. doi:10.1016/j.biortech.2016.07.111

Xue, C., Yang, D., Du, G., Chen, L., Ren, J., & Bai, F. (2015). Evaluation of hydrophobic micro-zeolite-mixed matrix membrane and integrated with acetone-butanol-ethanol fermentation for enhanced butanol production. *Biotechnology for Biofuels*, 8(1) doi:10.1186/s13068-015-0288-x

Yang, Y., Nie, X., Jiang, Y., Yang, C., Gu, Y., & Jiang, W. (2018). Metabolic regulation in solventogenic clostridia: Regulators, mechanisms and engineering. *Biotechnology Advances*, 36(4), 905-914. doi:10.1016/j.biotechadv.2018.02.012