

## **Aceton-butanol-etanol (ABE) fermentációs termékek elválasztása pervaporáció segítségével**

Tóth, András József\*, Szilágyi, Botond, Fózser, Dániel, Do Thi Huyen Trang,  
Haáz, Enikő

BME-VBK Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, 1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3.

Corresponding author: \*ajtoth@envproceng.eu, +36 1 463 1494

*Beküldve: 2019. november 29.*

*Közlésre elfogadva: 2019. december 5.*

### **KIVONAT**

A kutatómunka témája az ún. ABE (aceton, butanol, etanol) fermentációs termékek elválasztásának vizsgálata organofil pervaporációval. A fermentációban a termékek kis koncentrációban keletkeznek vizes oldatban, ezért a fő cél a membrános elválasztás során a szerves komponensek víztől való elválasztása. Tesztoldatokat vizsgáltunk laboratóriumi pervaporációs készülékkel. Meghatároztuk a parciális és teljes fluxusokat, illetve a szeparációs faktorokat. A mérésekre szemiempírikus modellt illesztettünk és összehasonlítottuk a mért és modellezett parciális fluxusokat, amik jó egyezést mutattak. Az eredményekből megállapítottuk, hogy az organofil pervaporáció önmagában nem alkalmas az ABE fermentációs termékek vízből történő elválasztására.

### **ABSTRACT**

#### **Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation products by pervaporation**

The topic of the research is the investigation of the separation of ABE (Acetone, Butanol, Ethanol) fermentation products by organophilic pervaporation. The products are formed in small concentrations in aqueous solution during fermentation, so the main purpose in the membrane separation is to separate the organic components from the water. Test mixtures were examined with laboratory pervaporation apparatus. The partial, total fluxes and the separation factors were determined as well. In addition, semiempirical model was fitted to the measurements' results. The measured and modelled partial fluxes were compared, which showed good fitting. It was

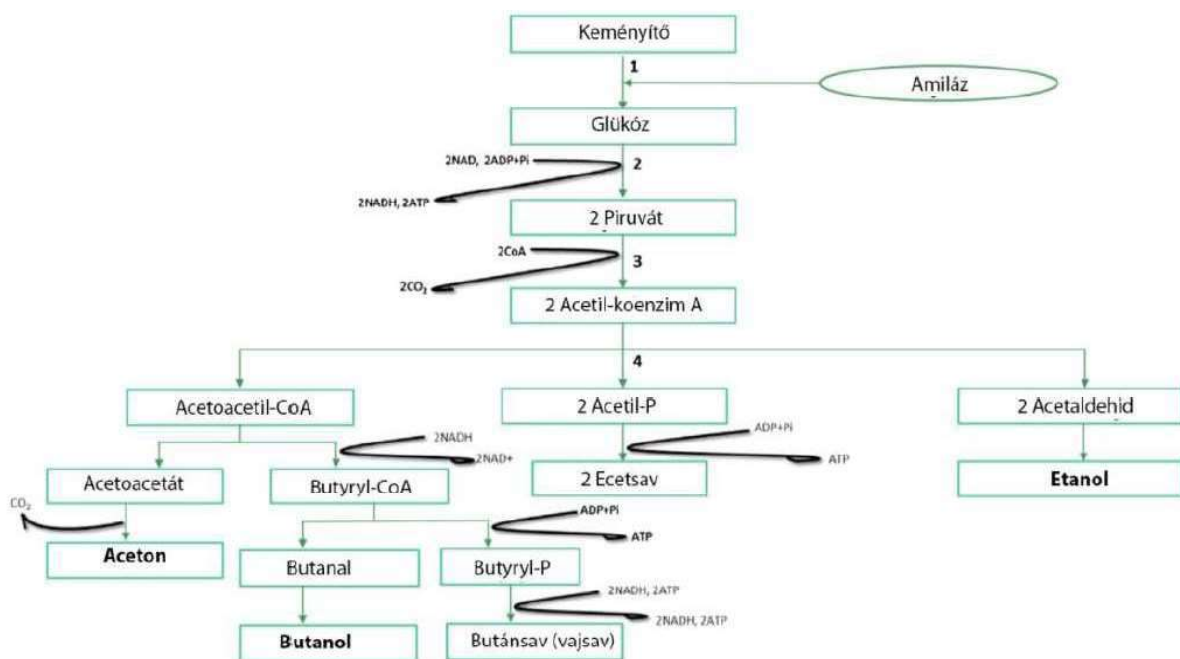
concluded that organophilic pervaporation alone is not suitable for the separation of ABE fermentation products from water.

## BEVEZETÉS, IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Az ABE fermentáció során főként acetont, *n*-butanol, és etanol, egyéb komponensként még pl. szerves savak (vajsav, ecetsav)

keletkeznek (Kollárik, C. (2018)). Az 1. ábra mutatja be az ABE fermentáció egyes biokémiai útvonalait.

Számos lehetőség adódik a fermentációs termékek elválasztására. A legelterjedtebb megoldások: desztilláció (Valentinyi, N. et al., (2018)), adszorpció, folyadék-folyadék extrakció, sztrippelés, fordított ozmózis, pervaporáció. Az utóbbi két módszer a membrános eljárások témakörébe tartozik.



1. ábra. ABE fermentáció biokémiai útvonalai (Kollárik, C. (2018); Ndaba, B., Chiyanzu, I. & Marx, S. (2015))

A membrános műveletek előnye, hogy általában energiahatékonyak, rugalmasak és használatuknál nem szükséges az elválasztás javítása céljából történő idegen

(szerves) anyagokat hozzáadni. A folyamat során fellépő esetleges lerakódást és eltömődést meg kell akadályozni. Továbbá, környezetvédelmi szempontból

előnyösek, mert nem termelnek további hulladékot (Bélafiné-Bakó, K. (2002); Tóth, A.J. et al. (2015-a).

A pervaporáció olyan membránművelet, melynek során az elválasztandó elegy átpárolog a membrán alacsony nyomású túloldalára és a komponensek közötti elválasztás a membránon keresztül szorpciós-diffúziós elven valósul meg. A permeátum oldali alacsony gőznyomás eléréséhez többnyire vákuumszivattyút használnak. A permeáló komponensről függően kétféle, hidrofil és organofil pervaporációt különböztetünk meg (Baker, R.W. (2012)). Az 'oldódás-diffúziós' modell a leginkább alkalmas a kétrétegű kompozit membránokban a pervaporáció leírására, ezért a pervaporáció elválasztási folyamatát az oldódás-diffúziós alapelvből származtathatjuk (Wijmans, J.G. & Baker, R.W. (1995)). Az utóbbi évtizedekben a pervaporáció ipari alkalmazása egyre inkább terjed, köszönhetően a hagyományos elválasztási technikákhoz (desztilláció, abszorpció stb.) viszonyított kisebb energia-felhasználásának (Haaz, E. et al. (2019); Mizsey, P. & Toth, A.J. (2012); Szabados, E. et al. (2018); Toth, A.J., Gergely, F. & Mizsey, P. (2011); Tóth, A.J. et al. (2015b).

Az ABE fermentáció termékeinek esetében aceton-butanol-etanol-víz kvaterner elegy elválasztásának problémájáról beszélhetünk. Csak az organofil típusú pervaporáció jöhet szóba, hidrofil nem, mert híg vizes oldatokat kell elválasztani. Az 1. és 2. táblázatok összefoglalják az ABE fermentáció termékeit kezelő organofil pervaporációs membránokat. A táblázatok jelzik, hogy a PDMS alapú membránok a legelterjedtebbek a gyakorlati alkalmazás terén.

## **ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK**

A méréseket CM Celfa Membrantechnik AG P-28 típusú membránszűrő berendezésen hajtottuk végre, melynek hasznos elválasztási felülete 28 cm<sup>2</sup>. A permeátum oldalon az állandó 10 Torr vákuumot VACUUMBRAND PC2003 VARIO típusú vákuumszivattyúval biztosítottuk. A méréseket izoterm körülmények között végeztük két különböző hőmérsékleten (40 és 60°C) Sulzer PERVAP 4060 típusú, organofil PDMS membránnal. A 0,5 liter térfogatú betáplálási elegyek kiindulási összetétele 0,45 tömeg% (m/m%) aceton, 0,9 m/m% *n*-butanol és 0,15 m/m% etanol volt. A

Membrán	Betáplálás, m/m%			Teljes fluxus, kg/m <sup>2</sup> h	Hivatkozás
	Aceton	<i>n</i> -butanol	Etanol		
1. PDMS/kerámia	0,6	1,2	0,2	1,21	Liu, G. et al. (2014)
2. PDMS	1,1	1,0	10,2	58,60	Liu, F., Liu, L. & Feng, X. (2005)
3. PERVAP 1060	1,0	1,0		0,34	Jonquières, A. & Fane, A. (1997)
4. PEBA	0,6	1,9	0,7	0,03	Liu, F., Liu, L. & Feng, X. (2005)
5. POMS				0,74–1,52	Van Hecke, W. & De Wever, H. (2017)
6. PDMS filled with s. (60 wt%)	7,0	15–20	1,0	0,91	Huang, J. & Meagher, M.M. (2001)
7. PDMS / kerámia	0,6	1,1	0,2	1,05	Liu, G. et al. (2011)
8. PDMS filled with s. (65 wt%)	0,5	1,0	0,2	0,28	Zhou, H. et al. (2011)
9. PDMS				0,54–0,77	Van Hecke, W. & De Wever, H. (2017)
10. PDMS filled with s. (50 wt%)	3,0	10,0	1,0	0,12	Qureshi, N. et al. (2001)
11. TOA LM with PP s.	0,8	1,5	0,5	0,02	Thongsukmak, A. & Sirkar, K.K. (2007)
12. PDMS	2,3	9,1	0,3	0,08	Qureshi, N. et al. (2001)
13. PDME/PE/Brass	0,5–7,5	2,8–9,7		0,06	Liu, G. et al. (2011)
14. SBR	0,6	1,0	0,1	0,04–0,12	Jitesh, K.D., Pangarkar, V.G. & Niranjana, K. (2000)
15. PDMS	0,6	1,0	0,1	0,05–0,1	Jitesh, K.D., Pangarkar, V.G. & Niranjana, K. (2000)
16. PDMS filled with s. (30wt%)	0,6	1,0	0,1	0,02–0,04	Jitesh, K.D., Pangarkar, V.G. & Niranjana, K. (2000)
17. PEBA 2533	0,6–1,1	1,0–1,9	0,6–10,2	0,03–0,04	Liu, F., Liu, L. & Feng, X. (2005)
18. EPDM	0,6	1,0	0,1	0,02–0,04	Jitesh, K.D., Pangarkar, V.G. & Niranjana, K. (2000)

**1. táblázat.** Az ABE fermentáció termékeit elválasztó organofil membránok (betáplálás és teljes fluxus értékek)

Membrán	Szeparációs faktor			Max. PSI, kg/m <sup>2</sup> h			Hivatkozás
	Aceton	<i>n</i> -butanol	Etanol	Aceton	<i>n</i> -butanol	Etanol	
1. PDMS/kerámia	34,6	20,0	6,5	1163	657	190	Liu, G. et al. (2014)
2. PDMS	4,7	11,6	2,7	217	621	100	Liu, F., Liu, L. & Feng, X. (2005)
3. PERVAP 1060	14,5	18,9		196	260		Jonquière, A. & Fane, A. (1997)
4. PEBA	5,1	12,4	3,5	20,9	58,1	12,8	Jonquière, A. & Fane, A. (1997)
5. POMS	27,2	19,7	7,8	52,9	34,8	13,9	Van Hecke, W. & De Wever, H. (2017)
6. PDMS filled with s. (60 wt%)	7,0	20,0	1,0	11,5	38,5	1,8	Huang, J. & Meagher, M.M. (2001)
7. PDMS/kerámia	30,0	18,0	5,0	30,5	17,9	4,2	Liu, G. et al. (2011)
8. PDMS filled with s. (65 wt%)	40,0	70,0	10,0	10,7	19,0	2,5	Zhou, H. et al. (2011)
9. PDMS	21,6	18,8	8,9	17,6	16,8	10,8	Van Hecke, W. & De Wever, H. (2017)
10. PDMS filled with s. (50 wt%)	44,0	70,0	5,2	5,2	8,2	0,5	Qureshi, N. et al. (2001)
11. TOA LM with PP s.	220,0	275,0	80,0	3,9	4,9	1,4	Thongsukmak, A. & Sirkar, K.K. (2007)
12. PDMS	44,0	16,0		3,6	1,3		Qureshi, N. et al. (2001)
13. PDME/PE/Brass		26,0			1,5		Liu, G. et al. (2011)
14. SBR	13,5	14,5		1,0	1,1		Jitesh, K.D., Pangarkar, V.G. & Niranjana, K. (2000)
15. PDMS	9,2	13,4		0,6	0,7		Jitesh, K.D., Pangarkar, V.G. & Niranjana, K. (2000)
16. PDMS filled with s. (30wt%)	14,4	26,9		0,5	0,7		Jitesh, K.D., Pangarkar, V.G. & Niranjana, K. (2000)
17. PEBA 2533	6,5	13,2	4,4	0,2	0,6	0,1	Liu, F., Liu, L. & Feng, X. (2005)
18. EPDM	3,5	6,0		0,04	0,1		Jitesh, K.D., Pangarkar, V.G. & Niranjana, K. (2000)

**2. táblázat.** Termékeltválasztó organofil membránok (szeperációs faktor és PSI-értékek)

teszteleg többi része víz volt, így a valós fermentlének megfelelő 3:6:1-es A:B:E arányú oldatot használtunk (Kollárik, C. (2018)). A permeátumot folyékony nitrogénnel hűtött csapdáknál gyűjtöttük, az összetételeket SHIMADZU GCMS-QP2010 típusú gázkromatográfjal és Hanna HI 904 típusú coulometriás Karl Fischer titrátorral elemeztük (Tóth, A.J. et al. (2015a)).

Az elválasztási folyamatok megtervezéséhez és optimalizálásához elengedhetetlen eszköz a megfelelő számítógépes modellezés, melyhez a folyamatokat minél jobban leíró modellek szükségesek (Nagy, J., Kaljunen, J. & Toth, A.J. (2019); Toth, A.J. (2019); Toth, A.J. et al. (2015a); Toth, A.J. & Mizsey, P. (2015); Toth, A.J. et al. (2019)). A szakirodalomban fellelhető pervaporációs modellek közül munkánk során Rautenbach oldódás-diffúziós modelljét

$$J_i = \frac{1}{1 + \left( \frac{\bar{D}_i}{Q_0 \cdot p_{i0} \cdot \gamma_i} \right)} \bar{D}_i \left( \frac{p_{i1} - p_{i3}}{p_{i0}} \right), i=(1, \dots, k)$$

ahol  $p_{i1}$  és  $p_{i3}$   $i$  komponens nyomása a betáplálási és a permeát oldalon (bar),  $p_{i0}$  a tiszta  $i$  komponens tenziója,  $Q_0$  a porózus támasztórétegre vonatkozó permeabilitási tényező ( $\text{kmol/m}^2\text{hbar}$ ),  $\bar{\gamma}_i$  a közepes

vettük alapul. A modell a pervaporáció folyamatát a következő lépésekben definiálja (Rautenbach, R., Herion, C. & Meyer-Blumentoth, U. (1990)):

- a komponens adszorpciója a membrán szelektív rétegében,
- a komponens diffúziója a membrán anyagán keresztül, és
- a célkomponens deszorpciója a gőzoldalon.

A modell szerint a folyamat hajtóereje a kémiai potenciálkülönbség a membrán két oldala között, mely koncentrációkülönbségre egyszerűsíthető a membránon belüli állandó nyomásérték feltételezésével. A modell alkalmazható kétrétegű kompozit membránokra, ez esetben a porózus támasztórétegben a nyomáskülönbség elhanyagolható (Tóth, A.J. et al. (2015b)). A fluxus a következőképp fejezhető ki a modell szerint:

aktivitási koefficiens (-),  $\bar{D}_i$  pedig a transzportkoefficiens ( $\text{kmol/m}^2\text{h}$ ), melynek koncentráció-függését Rautenbach elhanyagolhatónak feltételezte. Az aktivitási koefficiens különböző, pl. UNIQUAC, Wilson modellekkel

határozható meg. Ezt a modellt (továbbiakban Modell I) alkalmazva különböző alkoholok vízmentesítésére, megfigyelhető, hogy bár alacsony betáplálási szerves anyag-, illetve vízkoncentrációknál a számított fluxusok jó egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel, magasabb kezdeti célkomponens-tartalmak esetében jelentősen különböznek a mért és számított értékek (Cséfalvay, E. et al. (2008)).

$$J_i = \frac{1}{1 + \left\{ \frac{[\overline{D}_i \cdot \exp(B \cdot x_{i1})]}{Q_0 \cdot p_{i0} \cdot \gamma_i} \right\}} \cdot \frac{[\overline{D}_i \cdot \exp(B \cdot x_{i1})]}{\gamma_i} \cdot \left( \frac{p_{i1} - p_{i3}}{p_{i0}} \right), i=(1, \dots, k)$$

Mivel mind a két modell félempirikus, az adott elegyre és az adott membrán anyagára vonatkozó megbízható kísérleti eredmények szükségesek a különböző paraméterek meghatározásához. A  $Q_0$ ,  $\overline{D}_i$ ,  $E_i$  és  $B$  paramétereket Statistica® programmal végzett paraméter-illesztéssel kaphatjuk meg (Valentinyi, N., Cséfalvay, E. & Mizsey, P. (2013)).

## EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### Laboratóriumi eredmények

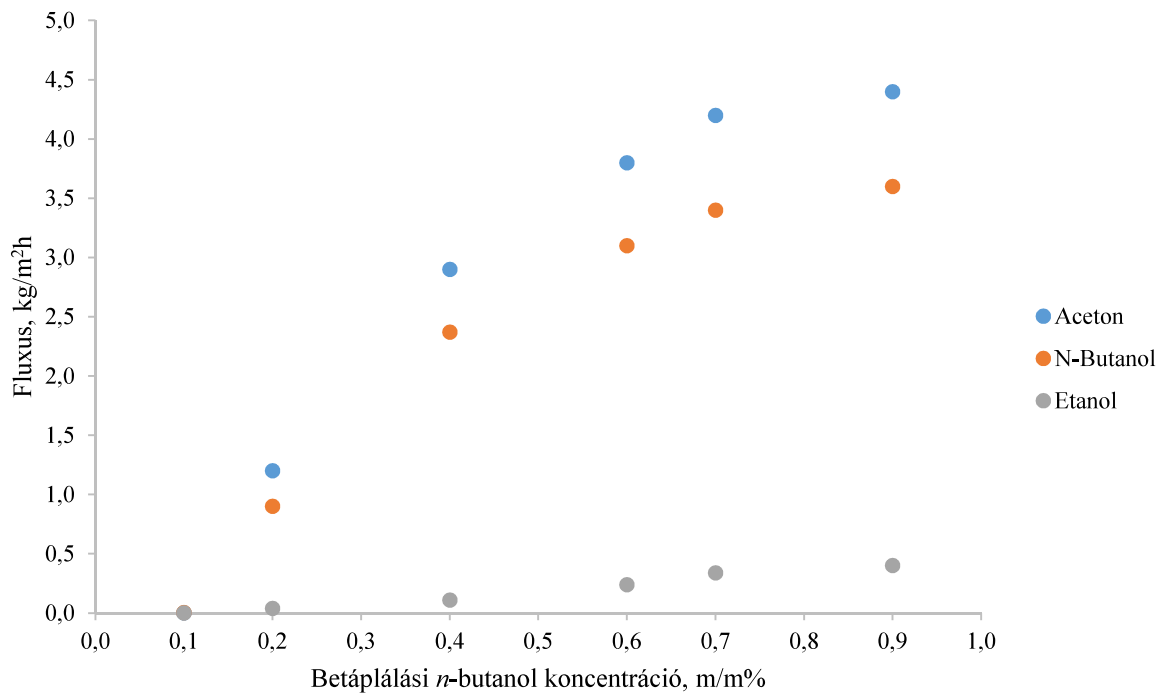
A legértékesebb komponensnek az elválasztás során az *n*-butanol tekinthető (Kollárik, C. (2018)), ezért ennek a függvényében ábrázoltuk az elválasztást értékelő paramétereket. A 2–4. ábrák a

Tekintetbe véve, hogy az iparban magasabb kiindulási koncentrációk is előfordulhatnak, a meglévő modell fejlesztése vált szükségessé (Tóth, A.J. et al. (2015)).

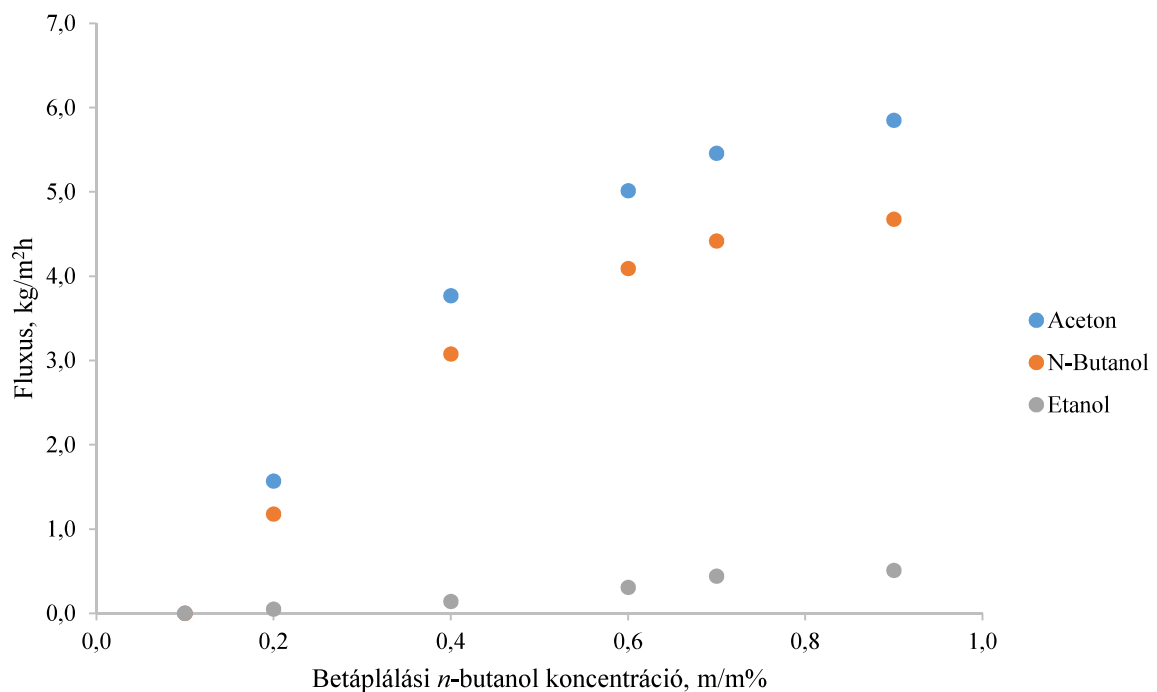
Valentinyi és munkatársai (Valentinyi, N., Cséfalvay, E. & Mizsey, P. (2013)) Rautenbach modelljét kiegészítették egy exponenciális faktorialis  $(B)$ , mely tartalmazza az  $i$  komponens betáplálási koncentrációját (Modell II).

fluxusokat, az 5. és a 6. ábra pedig a szeparációs faktorokat mutatják be.

Az ábrákon látható, hogy a fluxusok a szeparációs faktorokkal fordított irányba változnak a betáplálási *n*-butanol koncentráció függvényében. A magasabb hőmérséklet nagyobb fluxust, illetve szeparációs faktor értékeket eredményezett. Nagyságot tekintve a sorrend: etanol < *n*-butanol < aceton, ami összhangban van a szakirodalomban leírtakkal (Kujawska, A. et al., (2015)). A szeparációs faktor kis értéke jelzi, hogy az organofil pervaporáció önmagában nem alkalmas az ABE fermentációs termékek elválasztására.

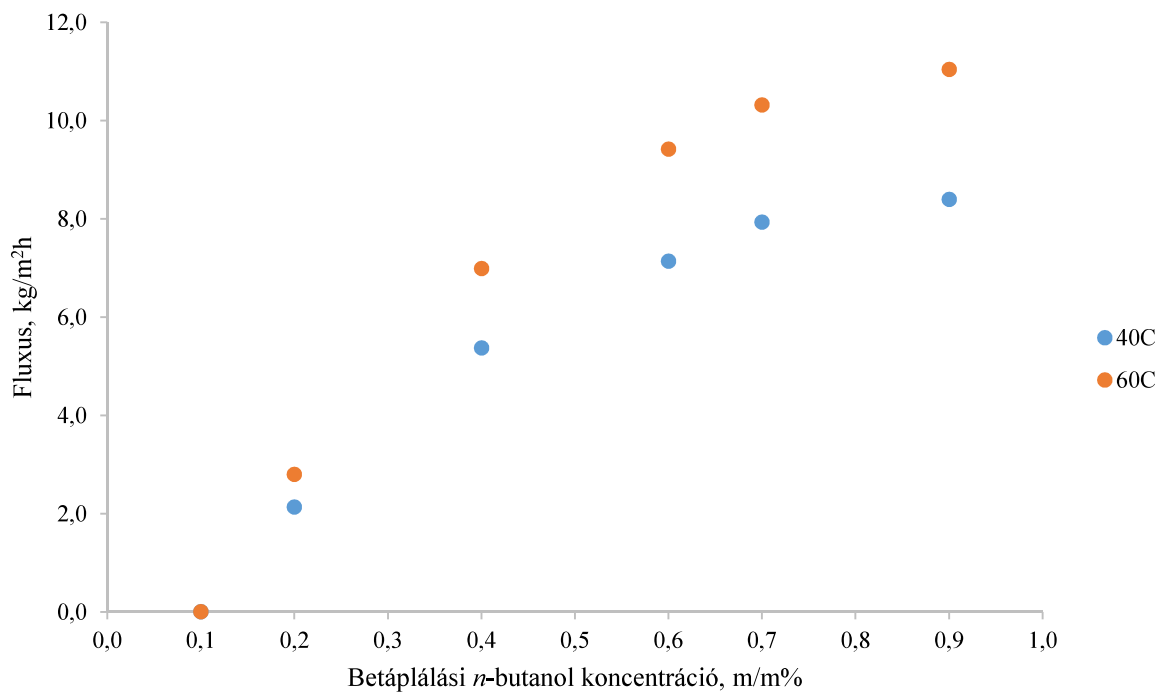


2. ábra. Parciális fluxusok 40°C hőmérsékleten

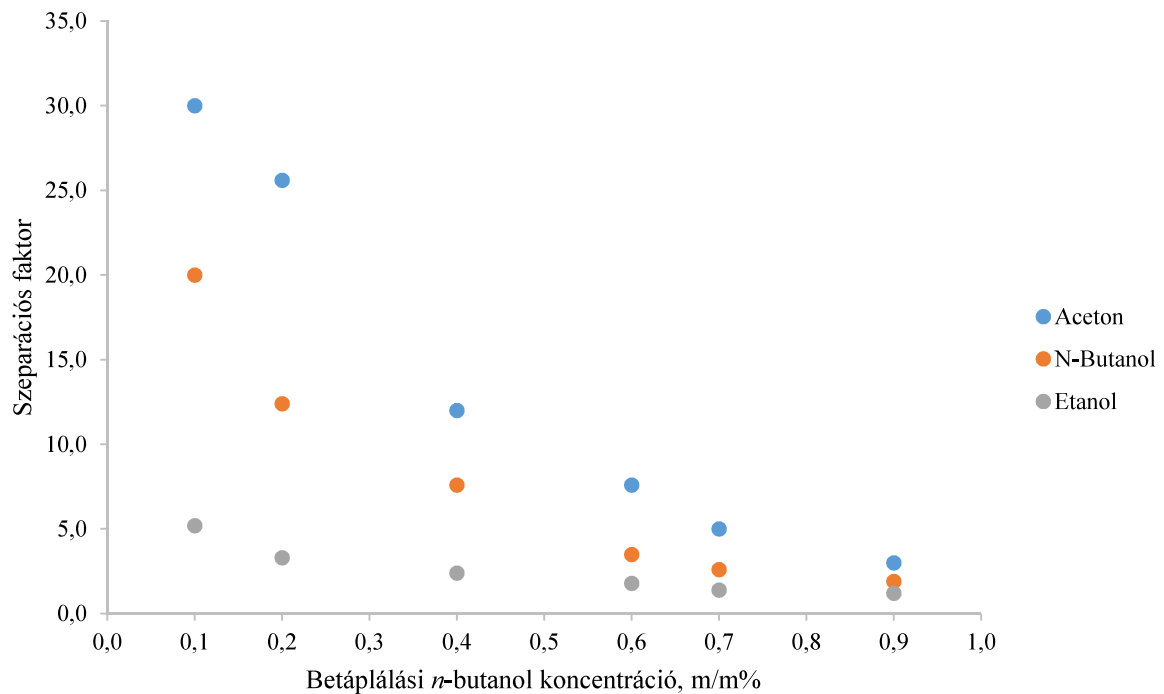


3. ábra. Parciális fluxusok 60°C hőmérsékleten

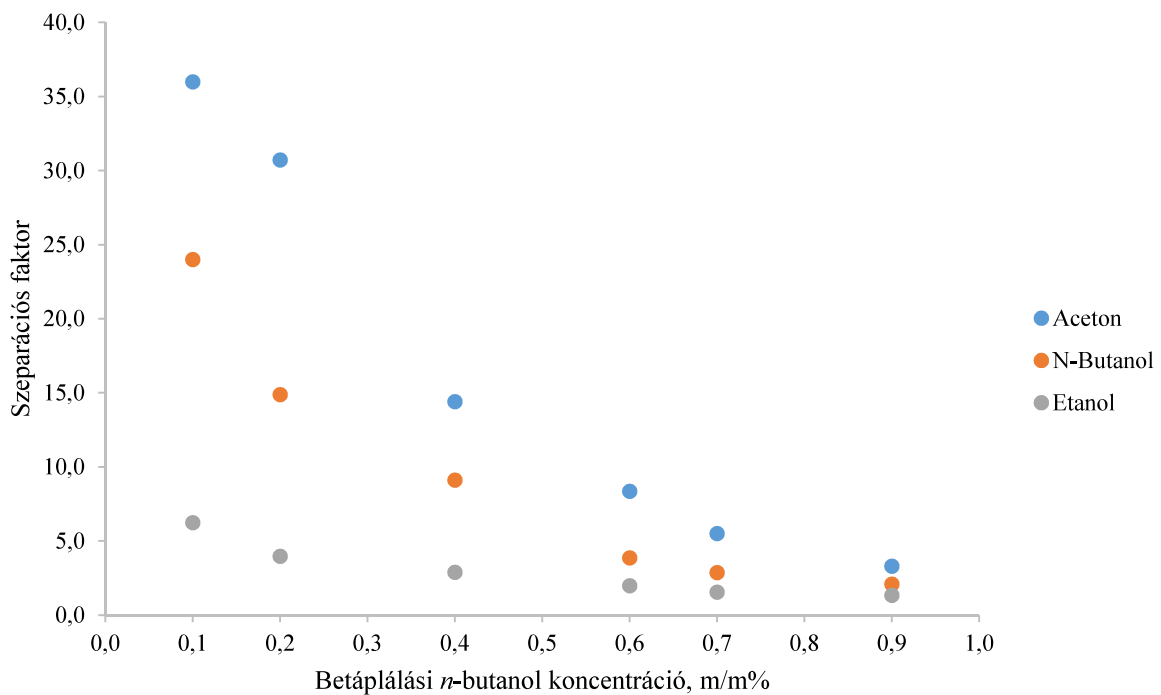




4. ábra. Teljes fluxusok



5. ábra. Szeparációs faktorok 40°C hőmérsékleten



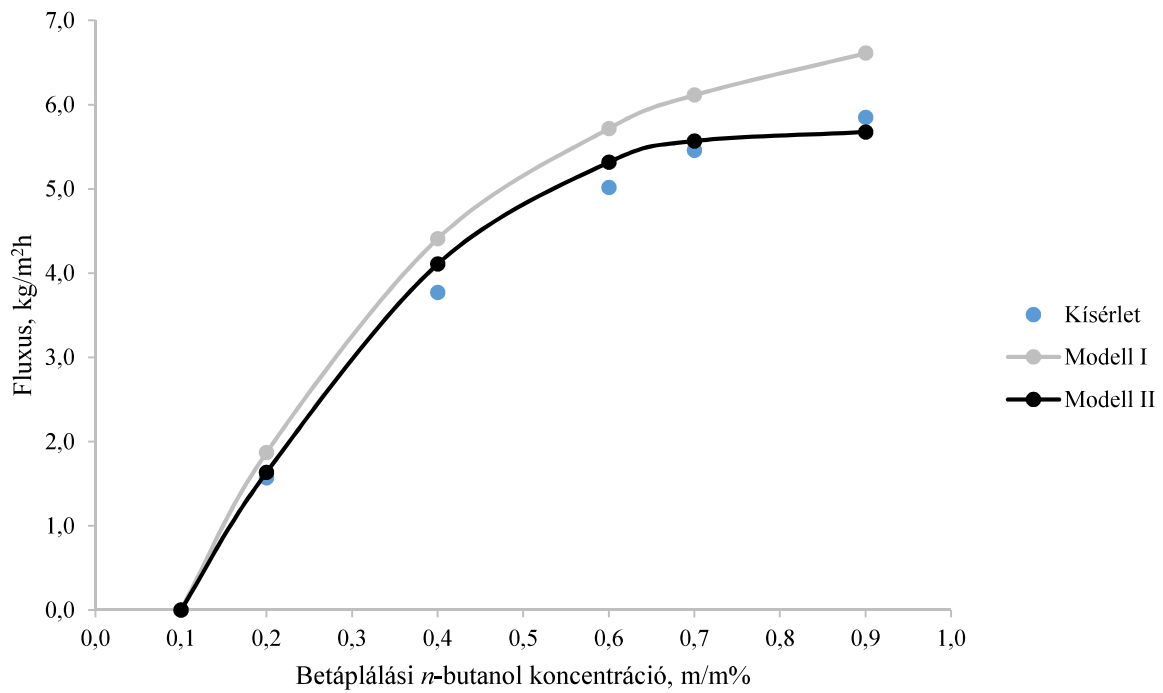
**6. ábra.** Szeparációs faktorok 60°C hőmérsékleten

### A modellezés eredményei

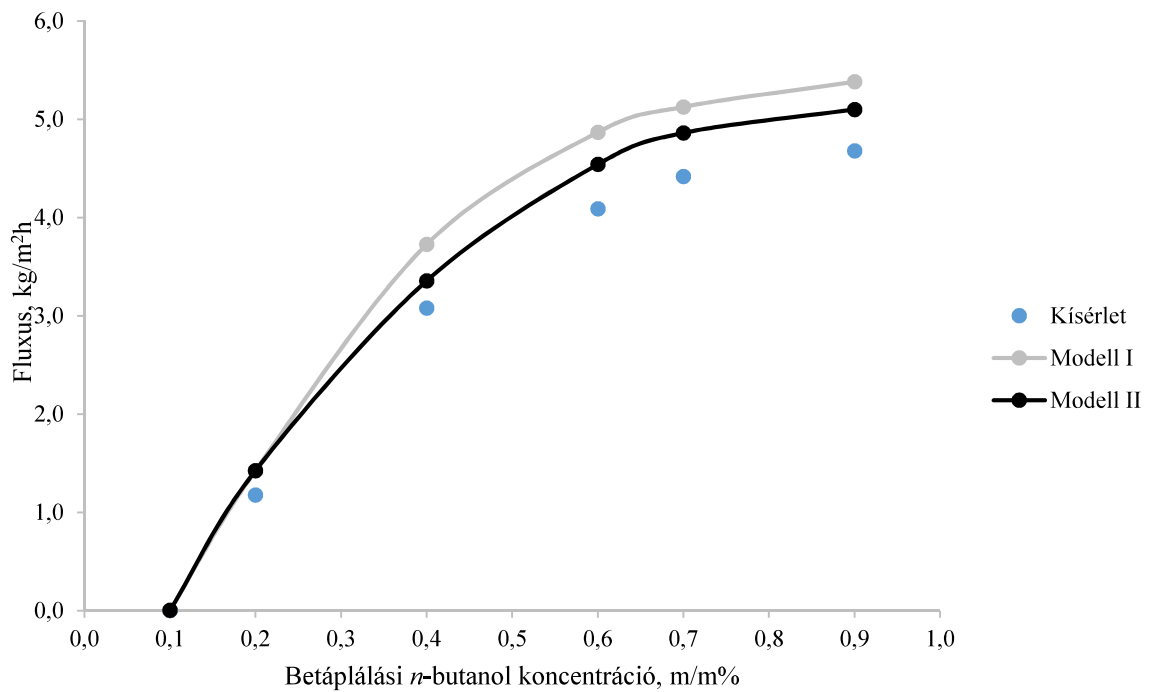
A 7–9. ábrákon láthatók az elegy esetén mért és a kétféle modellel modellezett parciális fluxusok összehasonlításai 60°C hőmérsékleten.

Látható, hogy míg kisebb *n*-butanol tartalom esetén a Modell I szerint modellezett fluxusok jól közelítik a mért értékeket, addig nagyobb koncentrációnál jelentős eltérés tapasztalható. A Modell II esetében jó egyezés tapasztalható a mért és számított értékek között, magasabb betáplálási *n*-butanol tartalomnál is. A kiegészített modell jobb illeszkedésének oka valószínűsíthetően a transzport-koeffi-

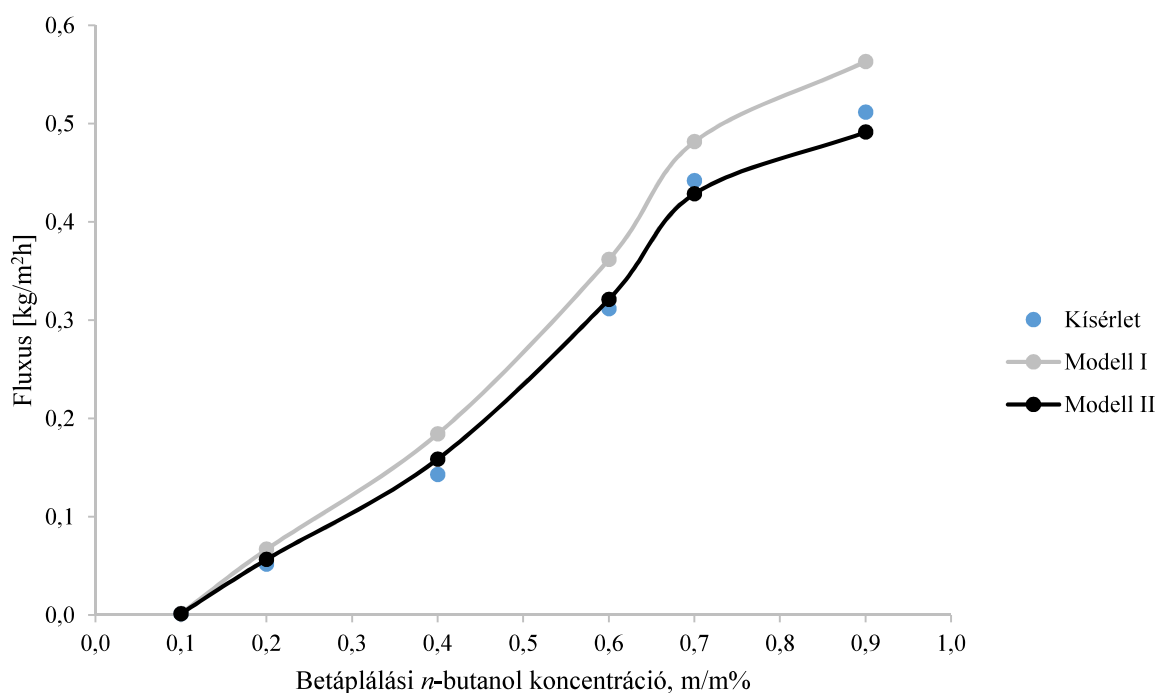
ciens koncentráció-függésében rejlik. Rautenbach szerint a transzport-koefficiens elhanyagolható mértékben függ a kezdeti koncentrációtól. Az általunk végzett laboratóriumi mérések eredményei arra engednek következtetni, hogy a transzport-koefficiens is koncentráció-függő.



7. ábra. Aceton modellek 60°C hőmérsékleten



8. ábra. *n*-butanol modellek 60°C hőmérsékleten



9. ábra. Etanol modellek 60°C hőmérsékleten

## ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánkban összefoglaltuk az ABE fermentációs termékek szeparációja kapcsán a szakirodalomban található organofil pervaporációs munkákat. Laboratóriumi kísérleteket végeztünk két különböző hőmérsékleten. Megállapítottuk, hogy a betáplálási butanol koncentráció függvényében nézve a szeparációs faktor és a fluxusok egymással fordítottan arányosak. Az eredmények összhangban vannak a szakirodalmi vizsgálatokkal. Megfigyelhető, hogy az exponenciális kitevőjű Rautenbach-modell pontosan írja

le az organofil pervaporáció transzportfolyamatát. Általánosan elmondható, hogy az organofil pervaporáció önmagában nem bizonyult elég hatékony elválasztási módszernek a fermentációs termékek elválasztására, azonban desztilláció kombinálásával a hatások jelentősen javítható lehet.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A publikáció az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-4-BME-416 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Program, a Bolyai János

Kutatási Ösztöndíj, a  
TUDFO/51757/2019-ITM kódszámú  
Tématerületi Kiválósági Program, az  
112699-es, az 128543-as és az 131586-os  
számú OTKA pályázatok támogatásával  
készült. A kutatómunka az Európai Unió  
és a magyar állam támogatásával, az  
Európai Regionális Fejlesztési Alap  
társfinanszírozásával, a GINOP-2.3.4-15-  
2016-00004 projekt keretében valósult  
meg, a felsőoktatás és az ipar  
együttműködésének elősegítése céljából.



INNOVÁCIÓS ÉS TECHNOLÓGIAI  
MINISZTERIUM



Új Nemzeti  
Kiválóság Program

**Kulcsszavak:** organofil pervaporáció,  
aceton-butanol-etanol fermentáció,  
membrán művelet

**Keywords:** organophilic pervaporation,  
acetone-butanol-etanol fermentation,  
membrane operation

## FELHASZNÁLT IRODALOM

- Baker, R.W. (2012). *Membrane Technology and Applications*, 3rd edition, Wiley.
- Bélafiné-Bakó, K. (2002). *Membrános műveletek*. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém.
- Cséfalvay, E., Szitkai, Z., Mizsey, P. & Fonyó, Z. (2008). Experimental data based modelling and simulation of isopropanol dehydration by pervaporation. *Desalination*, 229, pp. 94–108.
- Haaz, E., Fózer, D., Nagy, T., Valentinyi, N., Andre, A., Matyasi, J., Balla, J., Mizsey, P. & Toth, A.J. (2019). Vacuum evaporation and reverse osmosis treatment of process wastewaters containing surfactant material: COD reduction and water reuse, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 21, pp. 861–870.
- Huang, J. & Meagher, M.M. (2001). Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 192, pp. 231–242.
- Jitesh, K.D., Pangarkar, V.G. & Niranjana, K. (2000). Pervaporative stripping of acetone, butanol and ethanol to improve ABE fermentation, *Bioseparation*, 9, pp. 145–154.
- Jonquière, A. & Fane, A. (1997). Filled and unfilled composite GFT PDMS membranes for the recovery of butanols from dilute aqueous solutions: Influence of alcohol polarity, *Journal of Membrane Science*, 125, 245–255.
- Kollárik, C. (2018). *Kvaterner elegyek vizsgálata - ABE fermentációs termékek szeparációja pervaporáció segítségével*, MSc. Diplomamunka, BME, Budapest.
- Kujawska, A., Kujawski, J., Bryjak, M. & Kujawski, W. (2015). ABE fermentation products recovery methods—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, pp. 648–661.

- Liu, F., Liu, L. & Feng, X. (2005). Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation, *Separation and Purification Technology*, 42, pp. 273–282.
- Liu, G., Gan, L., Liu, S., Zhou, H., Wei, W. & Jin, W. (2014). PDMS/ceramic composite membrane for pervaporation separation of acetone–butanol–ethanol (ABE) aqueous solutions and its application in intensification of ABE fermentation process, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 86, pp. 162–172.
- 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, pp. 121–129.
- Mizsey, P. & Toth, A.J. (2012). Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél. *Ipari Ökológia*, 1, pp. 101–125.
- Nagy, J., Kaljunen, J. & Toth, A.J. (2019). Nitrogen recovery from wastewater and human urine with hydrophobic gas separation membrane: experiments and modelling, *Chemical Papers*, 73, pp. 1903–1915.
- Ndaba, B., Chiyanzu, I. & Marx, S. (2015). n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review. *Biotechnology Reports*, 8, pp. 1–9.
- 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, pp. 93–102.
- Rautenbach, R., Herion, C. & Meyer-Blumentoth, U. (1990). Pervaporation membrane separation processes, *Membrane Science and Technology Series 1*, pp. 181–191.
- Szabados, E., Jobbágy, A., Tóth, A.J., Mizsey, P., Tardy, G., Pulgarin, C., Giannakis, S., Takács, E., Wojnárovits, L., Makó, M., Trócsányi, Z. & Tungler, A. (2018). Complex Treatment for the Disposal and Utilization of Process Wastewaters of the Pharmaceutical Industry. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 62, pp. 76 – 90.
- Thongsukmak, A. & Sirkar, K.K. (2007). Pervaporation membranes highly selective for solvents present in fermentation broths, *Journal of Membrane Science*, 302, pp. 45–58.
- Toth, A.J. (2019). Comprehensive evaluation and comparison of advanced separation methods on the separation of ethyl acetate-ethanol-water highly non-ideal mixture, *Separation and Purification Technology*, 224, pp. 490–508.
- Toth, A.J., Andre, A., Haaz, E. & Mizsey, P. (2015a). New horizon for the membrane separation: Combination of organophilic and hydrophilic pervaporations, *Separation and Purification Technology*, 156, pp. 432–443.
- Toth, A.J., Gergely, F. & Mizsey, P. (2011). Physicochemical treatment of pharmaceutical wastewater: distillation and membrane processes. *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering*, 55, pp. 59–67.
- Tóth, A.J., Haáz, E., André, A. & Mizsey, P., (2015b). Alkoholok kinyerése technológiai hulladékvizekből organofil és hidrofil pervaporációval, II. Soós Ernő Tudományos Konferencia –Víz- és szennyvízkezelés az iparban, Nagykanizsa, pp. 81–87.
- Toth, A.J. & Mizsey, P. (2015). Methanol removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: Experiments and modelling, *Chemical Engineering Research and Design*, 98, pp. 123–135.
- Toth, A.J., Szilagy, B., Haaz, E., Solti, S., Nagy, T., Szanyi, A., Nagy, J. & Mizsey, P. (2019). Enhanced separation of maximum boiling azeotropic mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation, *Chemical Engineering Research and Design*, 147, pp. 55– 62.

- Valentínyi, N., Cséfalvay, E. & Mizsey, P. (2013). Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development, *Chemical Engineering Research and Design*, 91, pp. 174–183.
- Valentínyi, N., Marton, G., Toth, A.J., Haaz, E., Andre, A. & Mizsey, P. (2018). Investigation of process alternatives for the separation of ethanol, n-butanol and water ternary mixture. *Chemical Engineering Transactions*, 69, pp. 607–612.
- Van Hecke, W. & De Wever, H. (2017). High-flux POMS organophilic pervaporation for ABE recovery applied in fed-batch and continuous set-ups, *Journal of Membrane Science*, 540, pp. 321–332.
- Wijmans, J.G. & Baker, R.W. (1995). The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science* 107, pp. 1–21.
- Zhou, H., Su, Y., Chen, X. & Wan, Y. (2011). Separation of acetone, butanol and ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membranes, *Separation and Purification Technology*, 79, pp. 375–384.