

İlaç Endüstrisi Atık Sularından İzopropanolün Pervaporatif Geri Kazanımı

Muhammed Emre DEMİRDERE , Mürit AKAL , Derya ÜNLÜ* 

Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye.

Anahtar Kelimeler:

Atık su,
İlaç,
İzopropanol,
Membran,
Pervaporasyon

Özet

Bu çalışmada ilaç endüstrisi atık suyundan izopropanolün membran destekli ayırma prosesi pervaporasyon ile geri kazanımı amaçlanmıştır. Ağırlıkça % 12 su içeren bir izopropanol / su karışımının azeotrop bir karışım oluşturması, daha düşük su içeriğinde ise yakın kaynama noktalarına sahip ayrılması zor karışımların elde edilmesi izopropanolün ilaç endüstrisi atık sularından geri kazanımında karşılaşılan bazı zorluklardır. İzopropanolün bu tür atık sulardan geri kazanılmasında dehidrasyon önemli rol oynar. Bu çalışmada dehidrasyon işlemi için membran destekli ayırma prosesi olan pervaporasyon kullanılmıştır. Polivinilpirolidon/Selüloz asetat blend membranı kullanılarak suyun karışımından uzaklaştırılması sağlanmıştır. Polivinilpirolidon/Selüloz asetat membranın kimyasal bağ yapısı FTIR ve morfolojik yapıları SEM ile analiz edilmiştir. Blend membrandaki polivinilpirolidon miktarının ve besleme su konsantrasyonunun membranın ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Yüksek su adsorpsiyon kapasitesine sahip Polivinilpirolidon/Selüloz asetat blend membran ile daha yüksek oranda, başarılı bir dehidrasyon işleminin gerçekleştiği, atık sudan izopropanolün pervaporasyon prosesi ile başarılı bir şekilde geri kazanıldığı görülmüştür. Optimum proses koşulları %5 polivinilpirolidon yüklü membran ve ağırlıkça % 12 besleme su konsantrasyonu olarak belirlenmiş ve bu koşullar altında elde edilen akı ve ayırma faktörü değerleri ise sırasıyla 0.95 kg/m².h ve 104 olarak elde edilmiştir.

Pervaporative Recovery of Isopropanol from Pharmaceutical Industry Wastewater

Keywords:

Drug
Isopropanol
Membrane
Pervaporation
Wastewater

Abstract

In this study, it was aimed to recovery of isopropanol from pharmaceutical industry wastewater by membrane-assisted separation process pervaporation. The formation of azeotropic mixture in isopropanol/water mixture containing 12% water by weight and the obtainment of close boiling point mixtures in lower water content are some difficulties in the recovery of isopropanol from pharmaceutical industry wastewater. Dehydration plays an important role in the recovery of isopropanol from such wastewaters. In this study, a membrane assisted separation process pervaporation was used for the dehydration process. Water was removed from the mixture by using a Polyvinylpyrrolidone/Cellulose Acetate blend membrane. The chemical bond structure of the Polyvinylpyrrolidone/Cellulose Acetate membrane was analyzed by FTIR. The morphological structures of the membranes were determined by SEM analysis. The effects of the amount of polyvinylpyrrolidone in the blend membrane and the feed water concentration on the separation performance of the membrane were investigated. It was observed that the successful dehydration was achieved with the Polyvinylpyrrolidone/Cellulose Acetate blend membrane with high water adsorption capacity, and isopropanol was successfully recovered from the wastewater by the pervaporation process. Optimum process conditions were determined as 5% Polyvinyl pyrrolidone loaded membrane and 12 wt% feed water concentration, and the flux and separation factor values obtained under these conditions were 0.95 kg/m².h and 104, respectively.

1 GİRİŞ

İlaç endüstrisi atık su akımları genellikle orta ila yüksek konsantrasyonda solventler, inorganik tuzlar ve organik bileşiklerin varlığı ile karakterize edilir. İzopropil alkol (IPA), birçok ilaç sentezinde çözücü olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tip atık sulardan IPA'nın geri kazanılması, bileşenlerin çeşitliliği, ortam basıncı altında ağırlıkça %12 su varlığında IPA ve suyun azeotrop karışım oluşturması ve daha düşük su içeriğinde ise yakın kaynama noktasına sahip karışımların oluşması nedeniyle karmaşık ayırma adımları gerektirir. Bu tür atık su akımlarından IPA'nın geri kazanılmasında dehidrasyon önemli bir rol oynar [1-2].

IPA/su karışımlarının ayrılması için kullanılan geleneksel yöntemler, yüksek enerji tüketimi ve atık üretimi olan azeotropik damıtma ve ekstraksiyonlu damıtmadır. Azeotropik distilasyon uygulanırken, yardımcı madde olarak ya di-izopropil-eter ya da sikloheksan eklenir. Ekstraktif distilasyon uygulanırken ayırma ajanı olarak etilen glikol kullanılır. Her iki durumda da yüksek enerji tüketimi ve ilave kimyasal kullanımı yüksek maliyet anlamına gelmektedir [1-2]. Membran destekli ayırma prosesi olan pervaporasyon (PV), enerji verimliliği, çevre dostu olması ve kolay opere edilebilmesi nedeni ile geleneksel proseslere önemli bir alternatiftir [3-7]. Pervaporasyon, alkollerin dehidrasyonu için sıklıkla kullanılır [8].

Pervaporasyon, sıvı azeotropların ayrılmasında başlıca uygulamaları olan membran bazlı bir ayırma işlemidir. Pervaporasyonla ayırma, buhar-sıvı dengesinden neredeyse bağımsızdır, çünkü taşınım direnci, membrandan geçen bileşenlerin hareketliliğine ve sorpsiyon dengesine bağlıdır. IPA/su karışımlarının pervaporasyon ile ayrılması büyük ilgi görmektedir. IPA'nın dehidrasyonu için 16 endüstriyel pervaporasyon ünitesinin kurulduğu rapor edilmiştir [1].

Pervaporasyon, sıvı karışım içerisindeki bir bileşenin yoğun membran arasından seçici geçtiği prostedir. Kimyasal potansiyel gradyenti ile yürütülür. Sıvı, membranı buhar olarak terk eder ve yoğunlaştırılarak tekrar sıvı olarak elde edilir. Bu proses ekonomik, enerji ve çevre dostudur [9-11]. Pervaporasyonda yoğun homojen membran besleme ve geçen akım arasında bariyer olarak rol alır. Sıvı çözeltideki bileşenler membranda çözünerek ve difüze olarak farklı hızlarda membrandan geçer ve sonra membranın alt akımından buharlaşır. Geçen buhar akımı kondensere geçer ve çözelti yoğunlaştırılır. Pervaporasyonda kütle transferi bileşen ve membran etkileşimi temellidir ve bu yüzden kimyasal doğa ve membran malzemesinin yapısı, membranın performansını belirlemek için temel faktördür [12]. Yoğun polimerik membran arasından kütle transferi günümüzde çözünme difüzyon mekanizması ile tanımlanmaktadır. Bu mekanizmaya göre, yüksek kimyasal potansiyel tarafında polimerik membran yüzeyine türler çözünerek taşınır, sorplanan faz içinde polimerin serbest hacmi boyunca difüze olur ve düşük kimyasal potansiyelin olduğu tarafa membranın alt akımındaki akışkan faza geçer. Yoğun polimerik membran, polimer çözünme difüzyon proseslerinin her ikisinde de aktif rol oynar [13-17].

Pervaporasyon proseslerinde membran hayati önem taşımaktadır. Polimerik membranlar, üretim ve ölçek büyütme kolaylığı, düşük sermaye maliyetleri ve düşük ayak izi gibi avantajlarından dolayı günümüzde pervaporasyonda yaygın olarak kullanılmaktadır [18-19]. Selüloz asetat, doğal ve yenilenebilir özelliklerinin yanı sıra yüksek esneklik ve gerilme mukavemeti gibi üstün film oluşturma kabiliyeti nedeniyle son yıllarda pervaporasyon ile ayırmada da popüler bir malzeme haline gelmiştir. Çözücü olarak dimetilformamidin kullanıldığı selüloz asetat membranın pervaporasyon performansında genellikle düşük akı değeri sergilediği görülmüştür. Ayırma performansını arttırmak, daha yüksek akı ve seçicilik değerleri elde etmek için membranlar modifiye edilebilir. İki polimeri bir araya getirerek karıştırmak, blend yapmak membranların özelliklerini iyileştirmek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Uygun polimerlerin seçimi ile olumlu bir sinerjik etki elde edilebilir. Blend membranların pervaporasyon prosesinde ayırma performansı, bir araya getirilen polimerlerin uyumluluğuna, homojen bir şekilde karışabilirliğine ve ayrılması hedeflenen bileşenlerin membranda çözünürlüğü ve difüzyon davranışına bağlıdır [20]. Bu çalışmada selüloz asetata polivinilpirolidon polimeri eklenerek selüloz asetat/polivinilpirolidon blend membranı elde edilmiştir. Polivinilpirolidon polimeri hidrofilik bir karaktere sahiptir. Bu hidrofilik yapı sahip olduğu amid ve karbonil gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar, blend membran ile su arasında hidrojen bağı oluşumunu sağlar ve suya seçici özellik gösterir. Polivinilpirolidon ilavesi ile selüloz asetat membranın kristallik derecesi azalır, amorf yapı artar ve bu da suyun membrandan difüze olacağı difüzyon boşluklarını artırır. Selüloz asetata polivinilpirolidon ilavesi ile sorpsiyon ve difüzyon derecesi artar ve ayırma performansı iyileşir [21].

Bu çalışmada hazırlanan selüloz asetat/polivinilpirolidon blend membran ile ilaç endüstrisi atık sularından izopropanolün pervaporatif geri kazanımı incelenmiştir. Hazırlanan blend membranda kullanılan polimerlerin uyumluluğu SEM analizi ile görüntülenmiştir. Polivinilpirolidon/Selüloz asetat blend membranın kimyasal bağı

yapısı FTIR ile belirlenmiştir. Polivinilpirolidon yüklem oranının ve besleme konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi incelenmiştir.

2 MATERYAL VE METOD

2.1 Malzemeler

Çalışmada kullanılan polimerler ve solventlerin özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Malzeme Özellikleri

Malzeme	Marka	Özellikler
Selüloz asetat	Acros Organic	Molekül Ağırlığı: 100,000
Polivinilpirolidon	Sigma Aldrich	Molekül Ağırlığı: 40 k
N,N-Dimetilformamid	Isolab	≥ 99%, Ekstra saf
Izopropanol	Merck	≥99.8%, GC saflığı

2.2 Membran sentezi

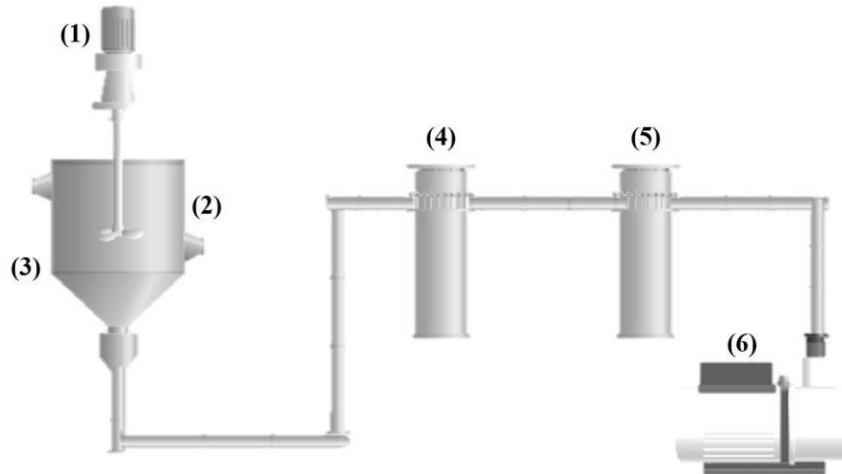
Membranlar çözeltiden döküm ve solvent buharlaştırma tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Ağırlıkça %10'luk selüloz asetat, N,N-Dimetilformamid içerisinde çözülerek homojen karışım elde edilmeye kadar oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiliye polimer ağırlığının %5, %10 ve %20'si kadar polivinilpirolidon eklenerek karıştırılmıştır. Elde edilen blend membran çözeltisi cam petri kabına dökülerek 90°C sıcaklıkta etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonrasında 100 µm kalınlığa sahip Polivinilpirolidon/Selüloz Asetat blend membran elde edilmiştir.

2.3 Membran karakterizasyonu

Polivinilpirolidon/Selüloz asetat blend membranın kimyasal bağ yapısı FTIR ile belirlenmiştir. FTIR analizi Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki Perkin Elmer-Spectrum Two marka cihaz ile yapılmıştır. Analiz 650-4000 cm⁻¹ aralığında 4 tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Polivinilpirolidon ve selüloz asetat polimerlerinin uyumluluğu ve karışabilirliği, membranların kesit görüntüleri alınarak SEM analizi ile belirlenmiştir. Membranların SEM analizleri Carl Zeiss / Gemini 300 model mikroskop ile Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Örnekler sıvı azot ile kırılarak hazırlanmıştır. Numuneler SEM'de incelenmeden önce iletkenliği sağlamak amaçlı karbon bant üzerine konulmuş ve altın-paladyum ile kaplanmıştır.

2.4 İzopropanolün pervaporatif geri kazanımı

İzopropanolün pervaporatif geri kazanımı Şekil 1'de şeması verilen laboratuvar ölçekli pervaporasyon sisteminde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Pervaporasyon şeması: (1) mekanik karıştırıcı, (2) membran hücresi, (3) membran, (4,5) soğutucu tuzaklar, (6) vakum pompası

Sistem, membranın ve besleme karışımının yer aldığı membran hücresi, karışımın homojenizasyonu için mekanik karıştırıcı, alt akımda düşük basıncı sağlamak için vakum pompası ve membrandan geçen akımın toplandığı soğutucu kaparlardan oluşmaktadır. Membran, membran hücresine yerleştirilmiştir. Besleme karışımı membran hücresinin içerisine bir besleme pompası aracılığıyla beslenmiştir ve karışım, bir mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Hidrofilik özellikte membranlar kullanılması sebebiyle karışımındaki su membrandan geçerek saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. IPA ise membrandan geçemeyerek besleme karışımında kalmıştır. Pervaporasyon prosesinde membranın bir yanı sıvı fazla temas ederken, diğer yanında vakum bulunmaktadır. Su membrandan mükemmelce geçmiş ve geçen akım tarafında düşük basınçta buharlaşmıştır. Daha sonra soğutucu kaparlarda buhar olarak elde edilen su, sıvı azot ile yoğunlaştırılıp sıvı fazda elde edilmiştir. Membranın ayırma performansı akı ve ayırma faktörü ile belirlenmiştir. Akı ve ayırma sırasıyla Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{y_{su} / y_{IPA}}{x_{su} / x_{IPA}} \quad (2)$$

Eşitlik 1'de m geçen akımda toplanan numune miktarını, A membran alanını, t ise süreyi ifade etmektedir. Eşitlik 2'de ise y geçen akımdaki, x ise beslemedeki ağırlıkça yüzdeyi göstermektedir.

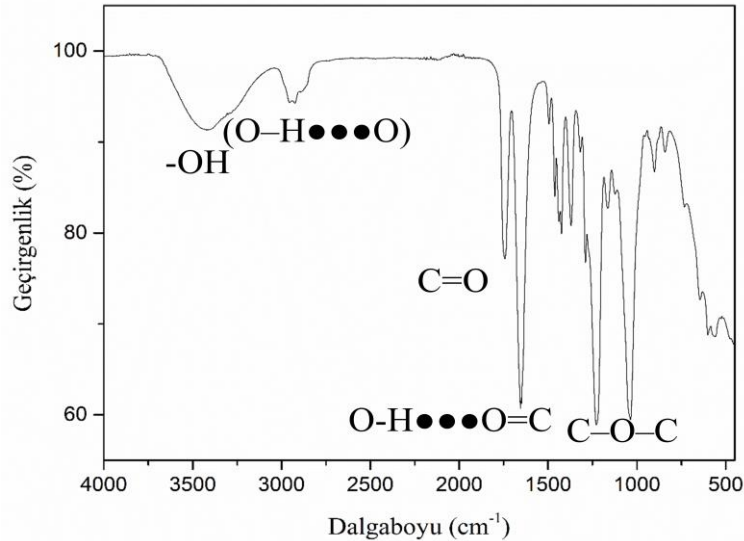
Izopropanol konsantrasyonu refraktometre ile belirlenmiştir.

3 BULGULAR

3.1 Karakterizasyon sonuçları

3.1.1 FTIR analizi

Polivinilpirolidon/Selüloz asetat blend membranının FTIR spektrumu Şekil 2'de verilmiştir.

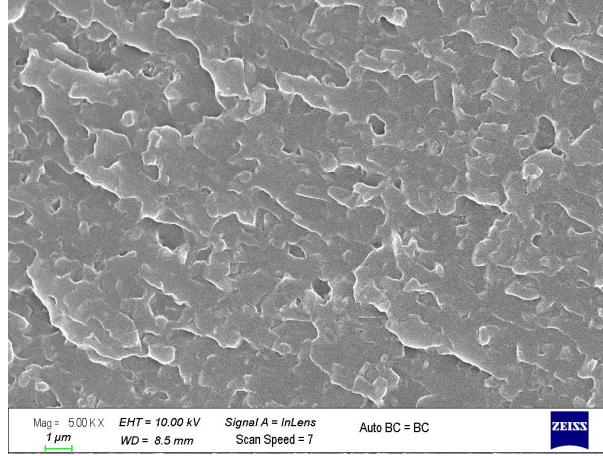


Şekil 2. Polivinilpirolidon/Selüloz asetat blend membranının FTIR analizi

3483 cm^{-1} 'de görülen pik selüloz asetat membranındaki OH gruplarının varlığını gösterir. Selüloz asetat ve polivinilpirolidon arasındaki moleküler etkileşim hidrojen bağlarının varlığı ile sağlandığından 3000 cm^{-1} 'de hidrojen bağlı hidroksiller (O-H...O) görülmektedir. 1039–1066 cm^{-1} ve 1213–1259 cm^{-1} 'de görülen iki güçlü pik C–O–C bağlarının titreşimini ifade eder. 1736–1759 cm^{-1} 'deki diğer güçlü pik C=O bağı ifade etmektedir. 1662 cm^{-1} 'de görülen pik pirolidon halkasındaki amid karbonil grubunu ifade etmektedir. Bu tür O-H...O=C etkileşimlerinin varlığı, blend membranda selüloz asetat ve polivinilpirolidonun iyi karışabilirliğini ifade eder [20].

3.1.2 SEM analizi

SEM analizi, selüloz asetat/ polivinilpirolidon blend membranından alınan örnekler ile yapılmıştır. Şekil 3'te selüloz asetat/ polivinilpirolidon blend membranın kesit görüntüsü verilmiştir.



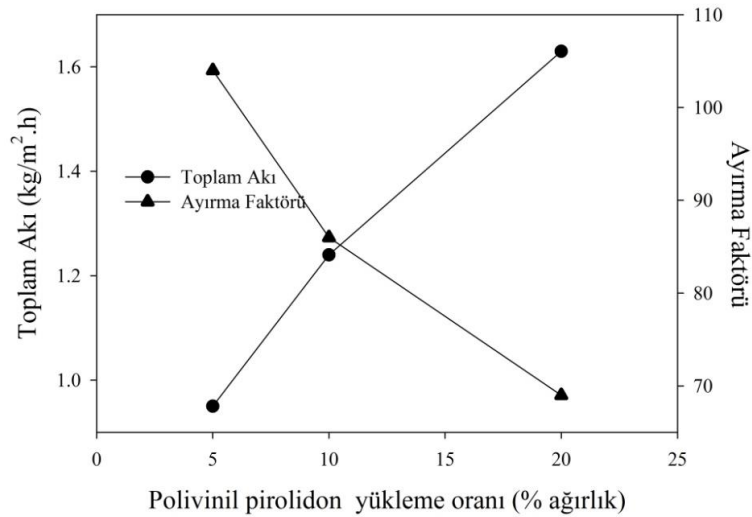
Şekil 3. Selüloz Asetat/Polivinilpirolidon Blend Membranın Kesit Görüntüsü

SEM görüntüleri iki polimerinde çok iyi karıştığını, faz ayrımı gözlenmediğini ve uyumlu polimerik hareket sergilediğini göstermiştir. Tüm bunlar polimerler arası gerçekleşen moleküler etkileşimin sonucudur. Selüloz Asetatın Polivinilpirolidon ile karışabilmesi için belirli sayıda hidroksil grubu gereklidir. Bu nedenle, hidroksil gruplarının katıldığı moleküller arası bir etkileşim söz konusudur. Selüloz asetat ve polivinilpirolidon arasında polimerler arası kuvvetli etkileşim oluşmuştur ve böylece faz ayrımı oluşmamıştır. Sonuç olarak homojen blend filmler elde edilmiştir [22].

3.2 İzopropanolün pervaporatif geri kazanımı sonuçları

3.2.1 Polivinilpirolidon miktarının membranın ayırma performansına etkisi

İzopropanolün pervaporatif geri kazanımı için yürütülen deneysel çalışmada üç farklı Polivinilpirolidon yükleme oranına (%5, %10 ve %20 PVP) sahip membranlar kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında %12 su içeren izopropanol-su karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polivinilpirolidon miktarının membranın ayırma performansına etkisi Şekil 4'te verilmiştir.



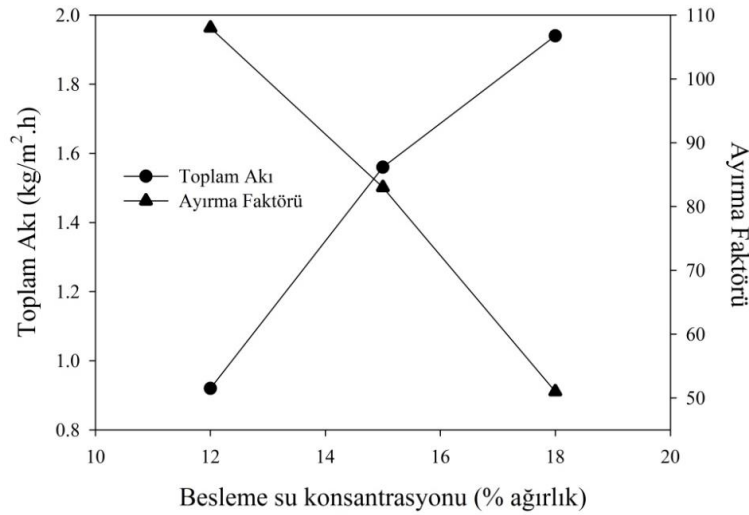
Şekil 4. Polivinilpirolidon yükleme oranının ayırma performansına etkisi

Polimerlerin karışım haline getirilerek blend membran hazırlama, membran modifikasyonu için etkili bir yöntemdir. Bu çalışmada, selüloz asetat membranları modifiye etmek için polivinilpirolidon polimeri ilave edilmiştir. Polivinilpirolidon içeriğinin artmasıyla akının arttığı, buna karşın ayırma faktörünün azaldığı görülmüştür. Diğer yandan, polivinilpirolidonun, selüloz asetata eklenmesi, selüloz asetat zincirlerinin dizilimini

bozarak, membranın yoğunluğunda azalmaya ve membranların şişme derecesinde bir artışa neden olmuştur. Sonuç olarak, selüloz asetatın kristalinitesi azalmış ve polivinilpirolidon miktarının artmasıyla membranların amorf bölgesi, dolayısıyla serbest hacmi artış göstermiştir. Öte yandan, polivinil pirolidonun eklenmesi, güçlü polaritesi ve sahip olduğu hidrofilik gruplardan dolayı, membranların hidrofilikliğini önemli ölçüde arttırmıştır. Buna bağlı olarak membranlar ve su arasında hidrojen bağı oluşumu da artış göstermiş, su ve membranlar arasındaki afinite de artmıştır. Bütün bunlar, suyun sorpsiyonunda bir artışa neden olur. Bu da şişme derecesinin artması ile sonuçlanır. Bu artan şişme derecesi, membranların serbest hacminde bir artışa yol açarak izopropanolün difüzyonunda bir artışa yol açar. Serbest hacmin etkisi, artan polivinilpirolidon içeriği ile daha da artmıştır. Artan serbest hacmin izopropanolün difüzyonunu kolaylaştırması difüzyon seçiciliğinde azalma ile sonuçlanmıştır. Bir başka ifade ile difüzyon seçiciliği, polivinilpirolidon içeriğinin artmasıyla önemli ölçüde azalmıştır. Sonuç olarak, artan polivinilpirolidon içeriği ile hem afinite hem de yüksek şişme derecesinden kaynaklı olarak ayırma faktörü azalmış ve geçirgenlik akısı artmıştır [21, 23-24]. Ağırlıkça %5 polivinilpirolidon yüklenmiş blend membranın akı ve ayırma faktörü 0.95 kg/m².h ve 104 iken; polivinilpirolidon oranı %20'ye çıkarıldığında akı ve ayırma faktörü değeri sırasıyla 1.63 kg/m².h ve 69 olmuştur.

3.2.2 Besleme su konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi

Ağırlıkça %5 polivinilpirolidon içeren selüloz asetat-polivinilpirolidon blend membranı kullanılarak oda sıcaklığında test edilen izopropanolün pervaporatif geri kazanımı sonuçları Şekil 5'te gösterilmektedir.



Şekil 5. Besleme su konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi

İzopropanol su karışımının ağırlıkça % 12 su içeriğinde azeotrop karışım sergilediği bilinmektedir. Besleme su konsantrasyonunun etkisi ağırlıkça %12, %15 ve %18 su içeren izopropanol-su karışımlarında incelenmiştir. Beklendiği gibi, su konsantrasyonunun artmasıyla, suyun sözde "plastikleştirici etkisi" nedeniyle toplam akı artar, bu da moleküllerin membrandan daha kolay geçmesini sağlayan membranın serbest hacminin artmasına neden olur. Ayrıca, membranın hidrofilik polar grupları ile besleme karışımındaki su arasında daha yüksek su konsantrasyonlarında daha fazla hidrojen bağları oluşturulabilir, bu da daha yüksek akıya ve buna bağlı olarak daha düşük ayırma faktörüne neden olur. Suyun plastikleştirici ve şişirici etkilerinin membranın ayırma faktörü üzerinde olumsuz bir etkisi olmuştur; polimer zincirleri hızlı ve kolay bir şekilde hareket edebildiğinden, ortaya çıkan serbest hacim, düşük konsantrasyonlu IPA karışımlarında daha düşük ayırma faktörü ile sonuçlanır. Besleme karışımındaki su konsantrasyonu %12'den %18'e arttıkça toplam akı değerinin 0.92 kg/m².h'den 1.94 kg/m².h'ye yükseldiği, seçiciliğin ise 108'den 51'e düştüğü görülmektedir [21, 23-26].

4 SONUÇLAR

Bu çalışmada izopropanolün dehidrasyonu için yenilikçi bir ayırma prosesi olan pervaporasyon prosesi önerilmiştir. Selüloz asetat ve polivinilpirolidon blend membranı kullanılmıştır. Ayırma performansına selüloz asetata ilave edilen polivinilpirolidon miktarının ve besleme konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Polivinilpirolidonun miktarının artması ile membranın hidrofilitesi ve buna bağlı olarak şişme derecesi artmıştır. Artan şişme derecesi ile birlikte genişleyen difüzyon kanallarından suyun geçişi kolaylaşmış bu da akının artışı ile sonuçlanmıştır. Ancak difüzyon kanallarının genişlemesi ile membranın difüzyon seçiciliği azalmış, su ile birlikte izopropanolde membrandan sürüklenmiş ve ayırma faktörü azalmıştır. Beslemedeki su

konsantrasyonunun artışı ise membran ile suyun temasının artmasını sağlayarak membranın serbest hacmini arttırmış ve buna bağlı olarak da akı artarken, ayırma faktörünün azaldığı görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum çalışma koşullarının %5 Polivinilpirolidon yüklü membran ile oda sıcaklığında ağırlıkça % 12 besleme su konsantrasyonunda elde edildiği görülmüştür. En iyi ayırma performansının %12 su konsantrasyonunda elde edilmesi bu konsantrasyonda azeotrop oluşturan su ve izopropanol için önerilen ayırma prosesi pervaporasyonun uygunluğunu göstermektedir. Optimum koşullarda elde edilen akı ve ayırma faktörü değerleri ise sırasıyla 0.95 kg/m².h ve 104'tür.

Kaynakça

- [1] A. Urriaga, E. Gorri and I. Ortiz, "Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents," *Sep. Purif. Technol.*, vol.49, pp.245–252, May. 2006.
- [2] Y. Congli, L. Yanmei, C. Gangling, G. Xuehong and X. Weihong, "Pretreatment of Isopropanol Solution from Pharmaceutical Industry and Pervaporation Dehydration by NaA Zeolite Membranes," *Chin. J. Chem. Eng.*, vol.19, pp.904–910, Dec. 2011.
- [3] X.W. Liu, Y. Cao, Y.X. Li, Z.L. Xu, Z. Li, M. Wang and X.H. Ma, "High-performance polyamide/ceramic hollow fiber TFC membranes with TiO₂ interlayer for pervaporation dehydration of isopropanol solution," *J. Membr. Sci.*, vol.576, pp.26-35, Apr. 2019.
- [4] T.A Peters, Catalytic pervaporation membranes for close integration of reaction and separation, Phd Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2006.
- [5] S. Assabumrungrat, J. Phongpatthanapanich, P. Praserttham, T. Tagawa, S. Goto, "Theoretical study on the synthesis of methyl acetate from methanol and acetic acid in pervaporation membrane reactors: effect of continuous flow modes," *Chem. Eng. J.* vol. 95, pp.57–65, Sep. 2003.
- [6] B. G. Park, T.T. Tsotsis, "Models and experiments with pervaporation membrane reactors integrated with an adsorbent system," *Chem. Eng. Process*, vol. 43, pp.1171–1180, Sep. 2004.
- [7] D. Unlu, N.D. Hilmioglu, "Pervaporation catalytic membrane reactor study for the production of ethyl acetate using Zr(SO₄)₂.4H₂O coated chitosan membrane," *J. Chem. Technol. Biotechnol.* vol. 91, pp.122–130, Jan. 2016.
- [8] A.I. Kuzminova, M.E. Dmitrenko, D.Y. Poloneeva, A.A. Selyutin, A.S. Mazur, A.V. Emeline, V.Y. Mikhailovskii, N.D. Solovyev, S.S. Ermakov and A.A. Penkova, "Sustainable composite pervaporation membranes based on sodium alginate modified by metal organic frameworks for dehydration of isopropanol," *J. Membr. Sci.*, vol.626, 119194, May. 2021.
- [9] R. W. Baker, "Membrane separation," in *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, 2000, pp. 205-209.
- [10] A. Basile, M.D. Marcello De Falco, G. Centi and G. Iaquaniello, *Membrane Reactor Engineering: Applications for a Greener Process Industry*. United Kingdom: Wiley, 2016.
- [11] P. Salehian, T.S. Chung, "Two-dimensional (2D) particle coating on membranes for pervaporation dehydration of isopropanol: A new approach to seal defects and enhance separation performance," *J. Membr. Sci.*, vol.544, pp. 378–387, Dec. 2017.
- [12] A. Basile, A. Figoli and M. Khayet, *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications*. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2015.
- [13] E. Drioli and L. Giorno, *Comprehensive Membrane Science and Engineering Volume 1 Basic Aspects Of Membrane Science And Engineering*. United Kingdom: Elsevier, 2010.
- [14] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, M. Ramakrishna, Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review, *J. Memb. Sci.* 241 (2004) 1–21.
- [15] J.G. Wijmans, R.W. Baker, "The solution-diffusion model: a review," *J. Membr. Sci.* vol.107, pp.1–21 Nov.1995.
- [16] R.Y.M. Huang, *Pervaporation Membrane Separation Processes*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV, 1991.
- [17] H.E.A Brüsckke and N.P. Wynn, *Membrane separations/pervaporation*. in: I. D. Wilson, E. D. Adlard, M. Cooke, C. F. Poole (Eds.), *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, Germany, 2000, pp.1776–1778.

- [18] Y. M. Xu, N. L. Le, J. Zuo and T.S. Chung, "Aromatic polyimide and crosslinked thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes for isopropanol dehydration via pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol.499, pp.317–325, Feb. 2016.
- [19] D. Ünlü, "Biyoyakıt Bütanolün Metal Organik Kafes (MOF) içeren Karışık Matrisli UiO-66/PVA Membranlar Kullanılarak Pervaporasyon Prosesi ile Dehidrasyonu," *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol.10, pp.275-285, 2020.
- [20] H. Wu, X. Fang, X. Zhang, Z. Jiang, B. Li and X. Ma, "Cellulose acetate–poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend membrane for pervaporation separation of methanol/MTBE mixtures," *Sep. Purif. Technol.*, vol.64, pp.183–191, Dec.2008.
- [21] X.H. Zhang, Q.L. Liu, Y. Xiong, A.M. Zhu, Y. Chen and Q.G. Zhang, Pervaporation Dehydration of Ethyl Acetate/Ethanol/Water Azeotrope Using Chitosan/Poly (vinyl pyrrolidone) Blend Membranes. *J. Membr. Sci.*, vol. 327, pp.274–280, Feb. 2009.
- [22] Y. Miyashita, T. Suzuki and Y. Nishio, "Miscibility of cellulose acetate with vinyl polymers," *Cellulose*, vol.9, pp.215–223, Sept. 2002.
- [23] J. Lu, Q. Nguyen, J. Zhou and Z.H. Ping, "Poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) interpenetrating polymer network: Synthesis and pervaporation properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.89, pp.2808–2814, Sept. 2003.
- [24] K. Sunitha, Y.V.L.R. Kumar and S. Sridhar, "Effect of PVP loading on pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membranes for THF/water mixtures," *J. Mater. Sci.*, vol.44, pp.6280–6285, Jan. 2009.
- [25] Z. Raeisi, A. Moheb, M. Sadeghi, A. Abdolmaleki and M. Alibouri, "Titanate nanotubes–incorporated poly(vinyl alcohol) mixed matrix membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures," *Chem Eng Res Des.*, vol.145, pp.99-111, May. 2019.
- [26] T. Zhu, Y. Luo, Y. Lin, Q. Li, P. Yu and M. Zeng, "Study of pervaporation for dehydration of caprolactam through blend NaAlg–poly(vinyl pyrrolidone) membranes on PAN supports," *Sep. Purif. Technol.*, vol.74, pp.242–252, Dec. 2010.