



Yeşil Biyorefineri için Alternatif Alt Akım Prosesi: Pervaporasyon

Esra IMAMOĞLU^{1*}

Fazilet VARDAR SUKAN¹

¹Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

*Sorumlu Yazar:

E-posta: esraimamoglu@yahoo.com

Geliş Tarihi: 01 Mart 2015

Kabul Tarihi: 12 Nisan 2015

Özet

Günümüzde yürütülen akademik ve endüstriyel araştırma-geliştirme çalışmaları, üretim aşamasında olduğu kadar, alt-akım işlemlerinde de enerji verimliliklerini iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Klasik alt akım işlemlerinin kimyasal ve fiziksel darboğazlara sahip olmaları araştırmacıları etkili, ekonomik, çevre dostu, güvenli ve hızlı alternatif yöntemlere yöneltmiştir. Pervaporasyon, etkili ve enerji tasarruflu bir membran ayırma işlemidir. Azeotropik karışımlar, isomerler, organik-organik karışımlar ve yakın kaynama noktasına sahip komponentleri içeren karışımlar bu yöntem ile ayrılabilir. Pervaporasyon verimliliğinde, membran materyali ve besleme türü birincil etkenler olarak rol alırken, besleme sıcaklığı, besleme kompozisyonu, permeat basıncı ve permeat akışı ikincil etkenlerdir. Özellikle akış, membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Proses sıcaklıkları, hem membran seçiciliğini hem de permeat akışını etkiler. Pervaporasyon uygulamalarında hidrofilik, hidrofobik ve organofilik membranlar kullanılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Alternatif alt akım işlemi, difüzyon, membran, pervaporasyon.

Alternative Downstream Process for Green Biorefinery: Pervaporation

Abstract

Today, the target of the research and development activities is to improve the energy efficiencies both in upstream and downstream processes. Researchers investigate the efficient, economical, safe and environmental friendly alternative downstream techniques to overcome the physical and chemical bottlenecks of the classic downstream processes. Pervaporation is an effective and energy saving membrane separation process to separate azeotrope mixtures, close boiling mixtures or isomers. It is also applied to remove the volatile organic compounds from water or to separate organic-organic mixtures. The separation efficiency by a pervaporation system is primarily a function of the membrane material and the feed species. Feed temperature, feed composition, and permeate pressure have secondary effects. Permeation rate is inversely proportional to membrane thickness but selectivity is said to be independent of thickness. Process temperatures affect both pervaporation membrane selectivity and permeant flux. Hydrophilic, hydrophobic and organophilic membranes are used in pervaporation applications.

Keywords: Alternative downstream process, diffusion, membrane, pervaporation.

GİRİŞ

Yeşil teknoloji doğayı korumayı ve insanların doğa üzerindeki olumsuz etkisini sınırlamaya ve/veya azaltmayı amaçlamaktadır. Distilasyon, ekstraksiyon ve filtrasyon gibi klasik alt akım işlemlerinin kimyasal ve fiziksel darboğazlara sahip olmaları araştırmacıları değişik modifikasyonları geliştirme ve proses enerji denkliliğini iyileştirme çabalarına yöneltmiştir. Bu sebeple bu problemleri ortadan kaldıracak etkili, ekonomik, çevre dostu, güvenli ve hızlı alternatif bir yönteme ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde yürütülen akademik ve endüstriyel Ar-Ge çalışmaları, üretim aşamasının olduğu kadar, alt-akım işlemlerinin de enerji verimliliklerini iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Özellikle alternatif ayırma ve saflaştırma tekniklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça önemlidir.

Pervaporasyon, sıvı karışımları ayırmak için kullanılan membran ayırma tekniğidir [1]. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon gibi birçok membran prosesleri uzun yıllardan beri kullanılmasına rağmen, pervaporasyon son on yıldır gündemde olan bir sistemdir. Çünkü pervaporasyon, büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda ve ticari önemi olan biyoyürünlerin (protein, enzim, hormon gibi) ayrılmasında değil de sadece uçucu bileşiklerin ayırımı gibi sınırlı biyoyürünler için kullanılmaktadır [2]. Bu çalışmada genel

olarak alternatif alt akım proseslerinden biri olan pervaporasyon işlemi hakkında bilgi sunulmaktadır.

Pervaporasyon Tarihi

Pervaporasyon tekniği ilk kez 1917 yılında Kober tarafından tanımlanmıştır; sıkı kolloidon çanta içerisinden sıvıyı buharlaştırdığını bildirmiştir [3]. 1935 yılında Farber, pervaporasyon terimini protein ve enzim solüsyonlarını ayırma ve konsantr etme işlemi olarak ifade etmiştir.

Pervaporasyon üzerine ilk bilinen niceliksel çalışma 1956 yılında Heisler tarafından gerçekleştirilmiştir. Heisler et al. [4]'de yaptığı çalışmada 45 °C'lik fırında selofan çanta içerisinde % 50 v/v su/etanol karışımını ayırmıştır. Permeat akışı 0.206 g/cm²sa (1.33 g/in²sa), ve permeat buharındaki su içeriğini %66 olarak bulmuştur. Bu araştırmaları, benzoik asitin, hidrokinonun ve sitrik asidin sulu çözeltiden ayırımları takip etmiştir [5].

Binning et al. [6]'da, pervaporasyon tanımlanmasında homojen polimerik membran boyunca "çözelti-difüzyon" modelini kullanan ilk kişidir. Binning et al. [6]'a göre; kütle transportu 3 aşamada gerçekleşmektedir:

- Membran yüzeyindeki sıvı çözelti sıvı yüklü karışım ile temas halindedir;
- Difüzyon membran boyunca olur;
- Alt akımda permeat kısmı buharlaşır [5].

Pervaporasyon İşlemi

Pervaporasyon, etkili ve enerji tasarruflu bir membran ayırma işlemidir. Azeotropik karışımlar, isomerler, organik-organik karışımlar ve yakın kaynama noktasına sahip bileşenleri içeren karışımlar bu yöntem ile ayrılabilir. Pervaporasyon işleminin avantajları; düşük enerji tüketimi, entrainer (kimyasal ajan) kullanılmaz, kontaminasyon yoktur, işlem buhar/sıvı dengesinden bağımsızdır, maliyet azdır. Diğer taraftan, zaman alıcı bir işlemdir. Permeat buharını yoğuşturma işlemi çok düşük sıcaklıklarda (-196 °C) gerçekleşir [7,8].

Pervaporasyon işleminde çalışılan konular Çizelge 1'de verilmiştir [9]. Yakıt etanol üretim tanımlamaları genellikle ağırlıkça % 0.5 ya da daha azdır. Basit distilasyon işlemi ile bu tanımlama gerçekleştirilemez, çünkü bu işlem ile azeotropik nokta (% 4.4 su) geçilemez. Üçlü distilasyon, vakum distilasyon ve moleküler elek adsorpsiyon metotları ile düşük su konsantrasyonlarına ulaşılabilirken, bu teknolojilere alternatif olarak işlem maliyetini azaltan ve enerji tasarrufu sağlayan pervaporasyon işlemi giderek önem kazanmaktadır [10].

Pervaporasyon işleminde 3 yaygın uygulama vardır [11,12]:

- Hidrofilik membran kullanılarak organik solventlerin dehidrasyonu (örn:su-alkol, -eterler, -ketonlar, -karboksilik asitler),
- Hidrofobik membran kullanılarak sulu çözeltilerden organik bileşikleri uzaklaştırma (örn: su-klorlu hidrokarbonlar, -fenol),
- Organo-seçici (organofobik) membran kullanılarak susuz organik karışımları ayırma (örn: MTBE/metanol) [5].

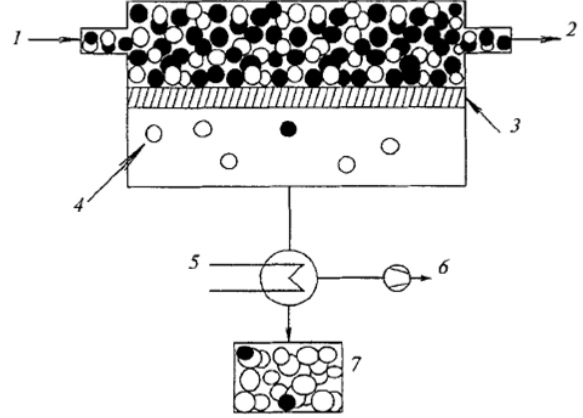
Pervaporasyon İşlem İlkesi

Bu metotta, besleme gözeneksiz polimerik membranın bir tarafı ile temas halinde iken membranın diğer tarafından vakum uygulaması ile permeat buhar olarak alınır [13, 14]. Gözeneksiz membranda buhar ve sıvı ayırma işlemi, membranın polimerik materyal kısmındaki bileşenlerin difüzyon ve sorpsiyon farklılıkları sonucudur [15-17]. Pervaporasyon işlemi Şekil 1'de gösterilmiştir.

Pervaporasyon işlem verimliliğinde, membran materyali ve besleme türü birincil etkenler olarak rol alırken, besleme sıcaklığı, besleme kompozisyonu, permeat basıncı ve permeat akışı ikincil etkenlerdir. Özellikle akış, membran kalınlığı ile ters orantılıdır [9]. Eğer temiz besleme karışımı ile çalışılıyorsa, besleme sıcaklığının artışı permeat akışını artırır, buda daha hızlı ürün eldesi ve daha etkili ayırma demektir [18].

Yüksek besleme sıcaklıklarında permeat akışı hızlıdır ve gerekli membran alanı daha azdır. Bu durum, ekonomik açıdan önemlidir, çünkü daha hızlı ürün eldesi ve daha düşük yatırım maliyetine neden olur. Ancak yüksek besleme sıcaklıklarında membranın ayırma verimliliği azalır. Böylece,

permeat oluşumu daha hızlı olurken hedeflenen ürün eldesi daha az olur [18]. Maksimum yürütme kuvveti (membrandaki maksimum akış); maksimum besleme konsantrasyonunda, maksimum besleme sıcaklığında ve minimum permeat kısmi basıncında gerçekleşir. Çizelge 2'de, maksimum sıcaklıkta gerçekleşen pervaporasyon işleminin avantaj ve dezavantajları gösterilmiştir [9].



Şekil 1. Pervaporasyon şeması: 1-sıvı besleme; 2-retentate; 3-membran; 4-permeat buharı; 5-kondensör; 6-vakum pompası; 7-sıvı permeat.

Pervaporasyon işlemi ile azeotropik karışımlar ayrılabilir. Pervaporasyon membranının geçirgenliği yüksek, su seçiciliği yüksek ve üretimi kolay olmalıdır. Solvent dehidrasyon işlemi için birçok polimerik, inorganik ve kompozit membranlar geliştirilmiştir. Polimerik membranların üretimi kolay ve ekonomiktir. Ancak, polimerik membranların geçirgenlik ve seçicilik ilişkisi terstir. Yani membran arzu edilen geçirgenliği sağlarken seçicilik kriterini karşılayamaz. Ayrıca, çoğu polimerik su seçici membranların performansı, su konsantrasyonuna bağlıdır. Yüksek su konsantrasyonu membranın şişmesine ve dolayısıyla daha yüksek geçirgenliğe ve daha düşük seçiciliğe neden olur. Diğer taraftan da, düşük su konsantrasyonlarında membrandaki yürütme kuvveti oldukça azdır ve bu durum düşük su akışına neden olur. Örneğin, % 0.5 su içeren etanol ile denk olan 70 °C sıcaklıktaki suyun kısmi buhar basıncı 7.5 Torr (1 kPa, 10 mbar)'dur. Bu koşullar altında pervaporasyon işleminin uygulanması sorundur. Bu nedenlerden dolayı etanolün pervaporasyon işlemi ile dehidrasyonu ile ilgili birçok literatür çalışması standart azeotropik kompozisyonununa (% 4.4 su) ya da üzerindeki su konsantrasyonlarına odaklanmıştır [10].

Çizelge 1. Pervaporasyon işleminde çalışılan konular

Hedef	Uygulama
Enerji verimliliğini arttırmak	Etanol-su ayırma faktörünü arttırmak Isı entegrasyonu/Enerji eldesi
Pervaporasyon sistemleri için sermaye maliyetini azaltmak	Birim alan başına membran/modül maliyetini azaltmak Gerekli alanı azaltmak için membrandaki akışı arttırmak
Pervaporasyon-fermentör entegrasyonunun optimizasyonu	Fermentördeki hücre yoğunluğunu arttırmak ve daha yüksek pervaporasyon sıcaklıklarına izin verebilmek için filtrasyon uygulaması İnhibitörlerin uzaklaşması/engellenmesi
Pervaporasyon işlemi için ekonomik analizleri güncelleme	

Çizelge 2. Maksimum sıcaklıkta gerçekleşen pervaporasyon işleminin avantaj ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Yüksek akış	Sıcaklığa duyarlı bileşikler ve mikroorganizmalar için zararlı
Yüksek permeat basıncı (Vakum gereksinimi azalır)	Tortu (çökelti) oluşumu yüksek
Permeat yoğunlaştırma maliyeti azalır	Ayırma faktörü değeri azalır
Gerekli membran alanı azalır	

Pervaporasyon Verimliliğini Etkileyen Faktörler Çözelti-Difüzyon Modeli

1866 yılında Graham tarafından tanımlanan çözelti-difüzyon modeli yarı-deneyimsel bir modeldir. Pervaporasyon işlemi dışında bu model, ters ozmoz ve gaz ayırımı işlemlerinde de kullanılmaktadır [19]. Komponent sorpsiyon hızı, membran polimeri içerisindeki componentin çözünmesi için gerekli olan toplam enerji ile ilişkilidir. Sorpsiyon işlemi için düşük enerji gereksinimli componentler tercih edilmektedir. Membranda geçiş; besleme componentlerine, membran polimerine ve proses parametrelerine bağlıdır [5].

Yürütme Kuvveti

Pervaporasyon işlemindeki yürütme kuvveti permeat ve besleme tarafları arasındaki kısmi basıncın neden olduğu kimyasal potansiyel farkıdır [19]. Besleme componentleri membran boyunca farklı sorpsiyon ve difüzyon hızlarına sahiptir ki, bu özellikleri membran seçiciliği ve permeasyon hızı üzerine etki eder [5].

Seçicilik

Seçicilik (veya ayırma faktörü), pervaporasyon işleminin ayırma kapasitesini tanımlamada kullanılır. Seçicilik, membran/komponent çözülebilirliğinden, beslemenin hidrodinamik koşullarından, kısmi basınca karşı permeat direncinden ve membranın şişmesinden dolayı değişen difüzyon hızlarından etkilenmektedir [20]. Dolayısıyla, pervaporasyon işleminde kritik faktör uygun afiniteye sahip membran seçimidir. Proses sıcaklıkları, hem membran seçiciliğini hem de permeat akışını etkiler. Birçok araştırmacı, sıcaklık artışının membran geçirgenliğini arttırdığını ve seçiciliği azalttığını göstermişlerdir [5].

Membran Afinitesi

Yüksek afiniteye sahip polimer yüksek seçicilik gösterir. Ancak, afinite çok yüksek olduğunda membran çok fazla şişer ve bu da membran bütünlüğünü bozar, dolayısıyla da seçicilik kaybolur. Sonuç olarak, şişme derecesini kontrol etmek önemli bir konudur [5].

Basınç Farkı

Membranın permeat ve besleme kısımları arasındaki basınç farkı, doğrudan permeat kısmındaki componentlerin aktivitesi ile ilişkilidir. Sıvının buhar basıncına yakın olan basınç diferansiyelinde, permeat basıncı pervaporasyon karakterinin etkiler [5, 20].

Besleme Konsantrasyonu ve Kompozisyonu

Teorik olarak pervaporasyon işlemi, farklı konsantrasyon aralıklarındaki her bir sıvı karışımlarını ayırmak amacı ile kullanılabilir. Ancak, özellikle organik/organik azeotropiklerin, yakın kaynama noktasına sahip karışımların veya isomerik karışımların minor componentlerini ayırmada kullanılabilmektedir [5,13]. Pervaporasyon membranlarının yarı-seçici özellikleri, membranda ayrılacak componentlerin sorpsiyonu ve difüzyonu olarak tanımlanır. Çünkü hem sorpsiyon hem de difüzyon olguları sıvı karışım kompozisyonuna bağlıdır ve besleme kompozisyonu, membran permeasyon özellikleri üzerine çok etkilidir [5].

Membran Kalınlığı

Permeasyon hızı, membran kalınlığı ile ters orantılıdır, fakat seçicilik membran kalınlığından bağımsızdır. Pervaporasyon verimini etkileyen faktörler Çizelge 3'de verilmiştir [5].

Pervaporasyon İşleminde Kullanılan Membranlar

Hidrofilik membranlar

Ayırıcı tabaka materyali suya karşı yüksek afinite gösterir. Membrandan su kolayca çözünerek geçerken organik moleküller gibi polar olmayan maddeler geçemez. Bu hidrofilik membranlar; alkol, ester, eter, keton, hidrokarbon gibi organik solventlerden suyun uzaklaştırılmasında kullanılır. Bu membranlar, yüksek seçiciliklerine göre tanımlanırlar [21].

Organofilik membranlar

Ayırıcı tabaka materyali polar olmayan organik moleküllere karşı yüksek afinite gösterir. Bu moleküller membrandan kolayca çözünerek geçerken su gibi polar moleküller geçemez. Bu organofilik membranlar; sulu karışımdan uçucu organik moleküllerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Organofilik membranların seçiciliği hidrofilik membranlara göre daha düşüktür [21].

Organik-organik ayırma membranları

Ayırıcı tabaka materyali organik moleküllerin bir grubuna karşı yüksek afinite gösterir. Organik moleküllerin bir grubu membrandan kolayca çözünerek geçerken diğer gruplar geçemez. Bu membranlar; etanol-metanol karışımların ayırımında ve daha az polar organiklerin ayırımında kullanılır. Bu membranların seçiciliği, hidrofilik membranların seçiciliğine yakındır [21].

Çizelge 3. Pervaporasyon verimini etkileyen faktörler

Faktör	Majör Etki	Minör Etki
Besleme basıncı	-	20 atm
Permeat basıncı	$P_p > 10\text{kPa}$	$P_p < 10\text{kPa}$
Proses Sıcaklığı	Polimer kaynama noktasına yakın değerler	Polimerin normal çalışma sıcaklığına yakın değerler
Besleme kompozisyonu ve konsantrasyonu	Polimeri componentlerden biri çok etkiliyorsa	Komponentler polimeri az etkiliyorsa
Konsantrasyon polarizasyonu	Partikül veya hücre varlığında	Temiz organik sıvı karışımı
Besleme türbilansı	-	Alt türbüleant akış hızlarında

Pervaporasyon İşleminde Sanayii Uygulamaları

İlk ticari pervaporasyon sistemi Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) şirketi tarafından uygulanmış ve 1984 ile 1996 yılları arasında günlük kapasitesi 1000 ile 150.000 L arasında değişen 63 tane ticari sistem kurulmuştur [22, 23]. Bu ticari sistemlerin 22 ünitesi etanol dehidrasyonu için, 16 ünitesi iso-propanol dehidrasyonu için ve 12 ünitesi de çok fonksiyonlu organik solvent prosesleri için kullanılmıştır [23]. Fransız Petrol şirketi, ETBE saflaştırmasında ilk kez organoselektif membran (PERVAP® 2256 1 ve PERVAP® 2256 2) kullanarak pilot ölçekli hibrit distilasyon/PV prosesinde %10-30 enerji tasarrufu sağlamıştır [5, 23].

SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde yürütülen akademik ve endüstriyel araştırma-geliştirme çalışmaları, üretim aşamasında olduğu kadar, altakım işlemlerinde de enerji verimliliğini iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Özellikle alternatif ayırma ve saflaştırma tekniklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça yenidir. Ülkemizde, alternatif ayırma saflaştırma proseslerinde ekonomik/endüstriyel alanda beklenen etkiyi yapabilmesi için, mevcut üretim tesislerinin entegre biçimde ele alınıp, modern teknolojik gelişmeler ışığında yeniden değerlendirilmeleri ve modifiye edilmeleri gereklidir.

KAYNAKLAR

[1] Lewandowska M, Kujawski W. 2007. Ethanol production from lactose in a fermentation/pervaporation system. *Journal of Food Engineering*. 79:430-437.

[2] Strathmann H. 1991. Pervaporation in Biotechnology. *Nato ASI*. 204:267-286.

[3] Karlsson HOE, Tragardh G. 1996. Applications of pervaporation in food processing. *Trends in Food Science and Technology*. 7(33):78-83.

[4] Heisler EG, Hunter AS, Siciliano J, Treadway RH. 1956. Solute and temperature effects in the pervaporation of aqueous alcoholic solutions. *Science*. 124:77-78.

[5] Overington A. 2008. Concentration of Dairy Flours using Pervaporation, Ph.D. Thesis, Massey University Food Technology, Auckland, New Zealand.

[6] Binning RC, Lee RJ, Jennings JF, Martin EC. 1961. Separation of liquid mixtures by pervaporation. *Industrial and Engineering Chemistry*. 53(1):45-50.

[7] Kujawski W, Capala W, Palczewska-Tulinska M, Ratajczak W, Linkiewicz D, Michalak B. 2002. Application of Membrane Pervaporation Process to the Enhanced Separation of Fusel Oils. *Chemical Papers*. 56(1):3-6.

[8] Kujawski W, Krajewski SR. 2004. Sweeping gas pervaporation with hollow-fiber ion-exchange membranes. *Desalination*. 162:129-135.

[9] Vane LM. 2005. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 80:603-629.

[10] Namboodiri VV, Vane LM. 2007. High permeability membranes for the dehydration of low water content ethanol by pervaporation. *Journal of Membrane Science*. 306(1-2): 209-215.

[11] Koops GH, Smolders CA. 1991. Estimation and evaluation of polymeric materials for pervaporation membranes, In: *Pervaporation membrane separation processes* (ed. Huang RYM), pp. 253-278. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands.

[12] Feng XS, Huang RYM. 1997. Liquid separation by membrane pervaporation: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 36(4):1048-1066.

[13] Bøddeker KW. 1990. Terminology in pervaporation. *Journal of Membrane Science*. 51(3):259-272.

[14] Neel J. 1991. Introduction to pervaporation, In: *Pervaporation membrane separation processes* (ed. Huang RYM), pp. 1-110. Elsevier Science Publishers. Amsterdam, Netherlands.

[15] O'Brien D, Roth L, McAloon A. 2000. Ethanol production by continuous fermentation-pervaporation: a preliminary economic analysis. *Journal of Membrane Science*. 166:105-111.

[16] Kujawski W, Lewandowska M. 2005. Application of pervaporation in the fermentation industry-properties of polymeric and ceramic membranes in the process of ethanol concentration and dehydration. In: *Aktualne Problemy Gorzelnictwa Rolniczego*. (ed. Czupryn' ski, B.), pp. 61-82. *Ekonomika Produkcji*. IBPRR, Bydgoszcz, Poland.

[17] Staniszewski M, Kujawski W, Lewandowska M. 2009. Semi-continuous ethanol production in bioreactor from whey with co-immobilized enzyme and yeast cells followed by pervaporative recovery of product-Kinetic model predictions considering glucose repression. *Journal of Food Engineering*. 91:240-249.

[18] Takacs L, Gyula V, Kornel K. 2007. Production of alcohol free wine by pervaporation. *Journal of Food Engineering*. 78:118-125.

[19] Lipnizki F, Hausmanns S, Ten PK, Field RW, Laufenberg G. 1999. Organophilic pervaporation: Prospects and Performance. *Chemical Engineering Journal*. 73(2):113-129.

[20] Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, Ramakrishna M. 2004. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation-A review. *Journal of Membrane Science*. 241(1):1-21.

[21] Sulzer Co. 2008. Handbook of Sulzer Pervaporation Bench Test Unit. 45 pp. Germany.

[22] Drioli E, Romano M. 2001. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40:1277-1300.

[23] Jonquieres A, Clement R, Lochon P, Neel J, Dresch M, Chretien B. 2002. Industrial state of the art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *Journal of Membrane Science*. 206(1-2):87-117.