

PERVAPORASYON MEMBRAN REAKTÖRLER İLE KİMYASAL PROSELERDE ENERJİ VERİMLİLİĞİ

Filiz Uğur Nigiz, Evra Bayazıtlı, İnsaf Damla Türkmen, Nilüfer Durmaz Hilmioğlu

Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Umuttepe / KOCAELİ

filiz.ugur@kocaeli.edu.tr

ÖZET

Kimyasal proseslerde enerji verimliliği önemli araştırma konularının başında gelmektedir. Enerji kaynaklarının tükenmesi, çevresel duyarlılıklar, mevcut proseslerdeki verimin yetersiz bulunması gibi birçok neden dünya çapında ticari olarak yeni proseslerin gelişmesini sağlamıştır. İstenilen, bir kimyasal reaksiyonun, en az proses kademesi, yan ürün, enerji tüketimi ile en yüksek dönüşüm ve verimde gerçekleşmesidir.

Pervaporasyon (PV), reaksiyon sonucu çıkan organik veya sulu bileşenleri yüksek verim, seçicilik ve düşük maliyet ile ayıran bir membran prosesidir. Pervaporasyon Membran Reaktör (PVMR) ise hem reaksiyonun hem de ayırmanın eş zamanlı gerçekleştiği bir sistemdir. Dolayısı ile PVMR’da reaksiyon olurken, oluşan ürünlerden biri sürekli ayrıldığı için reaksiyon verimi artar, reaksiyon süresi kısılır, işlem kademe sayısı azalır sonuç olarak çok daha ekonomik bir reaksiyon gerçekleşmiş olur.

Bu çalışmada teorik olarak PVMR’ı geleneksel ve alternatif sistemlerden ayıran faktörler incelenecek, deneysel olarak ise asetik asit ve etanolün esterleşme reaksiyonunu gerçekleştirmede ve reaksiyon sonucunda oluşan etil asetat-su çözeltisinden suyu ayırmada PVMR uygulanabilirliği incelenecektir.

Anahtar Kelimeler: Pervaporasyon membran reaktörler, esterleşme

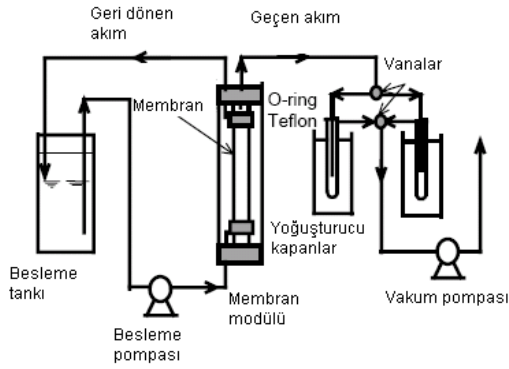
1. GİRİŞ

Membranlar ve membran prosesleri; karışım ayırma, enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, kimyasal reaksiyon ve biyoteknoloji gibi birçok alanda kullanılmaktadır[1]. Uygulama alanları işlemdeki itici güce göre çeşitlilik göstermektedir. Pervaporasyon; itici gücün konsantrasyon farkı olduğu bir membran ayırma prosesidir. Pervaporasyonu diğer membran proseslerinden ayıran en önemli faktör ayırma işlemi sırasında faz değişimi olmasıdır[2,3].

1.1 Pervaporasyon ve Pervaporasyon Membran Reaktörler

Şekil 1’de gösterildiği gibi standart vakumlu bir PV sisteminde besleme tankından membran hücresine gelen çözelti, membran ile temas eder ve membranın seçiciliğine göre maddelerden birinin sorpsiyonu gerçekleşir. Konsantrasyon farkına bağlı olarak membran içinde difüze olan madde, vakum basıncı etkisi ile diğer tarafa buhar olarak geçer ve buhar kapanlarda yoğunlaştırılarak sıvı olarak elde edilir. Dolayısı ile işlemin performansı membranın fiziksel ve kimyasal kararlılığına bağlıdır. Pervaporasyonda; inorganik, polimerik ve kompozit membranlar kullanılmaktadır. İlk ticarileşen; kimyasal, mekanik ve ısıl kararlılıklarından dolayı inorganik membranlardır ancak hazırlaması zor ve maliyetlidir. Polimerik membranlar; kolay süreçlendirilebilen, ucuz membranlardır ancak ısıl ve mekanik kararlılıkları düşüktür. Kompozit membranlar;

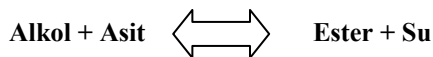
her iki membranın avantajlarını kapsayan kararlı ve uzun ömürlü membranlardır. Uygulanan her farklı ayırma işlemi için uygun membranların kullanılması pervaporasyonun etkinliğini arttıran en önemli faktördür. Ayırma esnasında herhangi bir ısıl işlem uygulanmaz, ek kimyasallar kullanılmaz, Sonuç olarak yüksek seçicilik değerinde verimli ve ekonomik bir ayırma işlemi gerçekleştirilir[4,5,6].



Şekil 1: Pervaporasyon ünitesi

Pervaporasyon Membran Reaktörler ayırma ve reaksiyon sisteminin birlikte kullanıldığı yeni bir teknolojidir. Geleneksel reaksiyon sistemlerinde reaksiyon gerçekleşikten sonra ayırma ve saflaştırma işlemine geçilir ve proses maliyetinin büyük bir kısmını bu kademe oluşturur. Özellikle sıvı-sıvı ürünlerin elde edildiği reaksiyon sonrasında kullanılan geleneksel distilasyon yönteminde seçicilik ve sıcaklık ürün verimini sınırlayıcı bileşenlerdir[7,8].

PVMR'da reaksiyon membran hücresinde gerçekleşip normal pervaporasyon koşullarında ayrışabileceği gibi kesikli olarak farklı bir bölmede de gerçekleşebilmektedir. Aşağıda standart esterleşme tepkimesi görülmektedir. PVMR'da bir taraftan tepkime olurken diğer taraftan hidrofilik olan membran sürekli olarak suyu çektiği için denge sağa doğru kayar ve tepkime verimi artar



Avantajları

- Sürekli bir dönüşüm ve verim sağlanır
- Reaksiyon süresi kısaldır.
- Ayırma ve tepkime aynı hücre içinde olduğu için ayrıca bir ayırma prosesine ihtiyaç duyulmaz.
- Ayırma işlemi vakum basıncı düşürülüp seçilen maddenin buharlaşarak geçmesini sağladığından dolayı ısıl bozunmalar gerçekleşmez.
- Reaksiyon kabına veya membranın içine tepkime için katalizör olan kimyasallar kolayca yerleştirilebilir.
- Ayırma işleminde ek kimyasallar kullanılmaz[9,10,11].

Geleneksel proseslere alternatif olarak kullanılan bir diğer sistem ise reaksiyon ve distilasyonun aynı kolonda gerçekleştiği 'Katalitik Distilasyon' ya da diğer adı ile 'Reaktif distilasyon (RD)' dur. 1980 yılından beri birçok ticari kimyasal reaksiyonda kullanılmaktadır. PVMR gibi, -ürünler oluştuğu an ayırma işleminin yapılması-olgusuna dayanmaktadır. Yüksek seçicilik ve düşük maliyetlidir ancak ısıl işlemler içerdiğinden dolayı sıcaklık hassasiyeti bulunan maddelerin reaktan veya ürün olduğu durumlarda kullanılamaz. Her iki sistemin avantajı kullanılarak yapılan PVMR-RD sistemleri vardır ancak bunların maliyetinin yüksek olduğu öngörüsü yapılmıştır[12,13,14,15]

Özellikle esterleşme reaksiyonu üzerine yapılan akademik çalışmalar; PVMR ile yapılan reaksiyonlarda, tepkenlerden birinin fazla beslenmesine gerek kalmadan çok daha iyi verim alındığını ve belli bir süre sonunda % 100 dönüşüm elde edildiğini göstermektedir. Yapılan maliyet analizlerinde ise distilasyonun kullanıldığı iki kademeli bir reaksiyon sistemi ve PVMR karşılaştırılmış, sonuç olarak PVMR sisteminin enerji sarfiyatını % 75 oranında, toplam maliyeti % 50 oranından fazla azalttığı görülmüştür[16].

Bu çalışmada kimya endüstrisinde ham madde ve katkı maddesi olarak kullanılan etil asetatın kesikli PVMR da, etanol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonu ile üretilip, reaksiyon gerçekleşirken oluşan su hidrofilik 'Kitosan' membran tarafından sürekli çekilerek etil asetat dönüşümünün artırılması amaçlanmıştır[7,8].

2. METERYAL VE METOT

2.1 Membran Hazırlanması

Membran; çözeltiden dökme ve buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Bunun için öncelikle kütürece % 1 lik kitosan çözeltisi hazırlanmıştır. Çözücü olarak asetik asit ve su kullanılmıştır. Oda koşullarında 24 saat karıştırılan polimer çözeltisi melamin yüzeye dökülmüş ve kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işleminden sonra membran, sodyum hidroksit, su, etanol ve sülfürik asit ile çapraz bağlanıp tekrar kurutulmuştur.

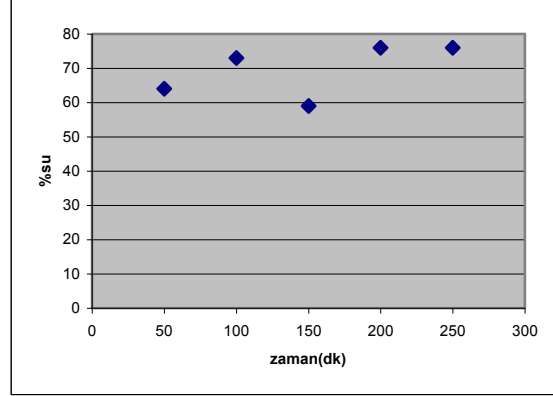
2.2 PVMR Uygulama

Reaksiyon 60 C° de, sülfürik asit katalizörü eşliğinde, asit mol/alkol mol =1 oranında ve 80 mbar vakum altında gerçekleşmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan çözeltiden sürekli olarak su çekilmiştir. Membranı buhar olarak terk eden sulu çözelti, sıvı azot bulunan soğutma kapanlarında yoğunlaştırılarak analiz edilmiştir. Beş saat süren işlem sonunda kararlı koşullar sağlanmış ve dönüşümün %100 olduğu varsayılmıştır.

3. SONUÇLAR

PVMR deneylerinden elde edilen numunelerden yapılan analiz sonuçlarında Şekil'2 de görüldüğü gibi reaksiyon süresince oluşan suyun büyük bir

kısmı membran tarafından seçici olarak geçirilmiştir. Zamana bağlı su miktarındaki artış reaksiyonun dönüşümünün arttığını göstermektedir.



Şeki

12. Zamana bağlı ürünlerden çekilen su konsantrasyonu

Kesikli olarak hazırlanan deney sisteminde reaksiyon olurken membran hücresine besleme işlemi gerçekleşmiştir. Aynı koşullarda membran hücresi içinde reaksiyonu gerçekleştirmek de mümkündür. Bu sonuçlara bakarak esterleşme reaksiyonlarında PVMR'ın ticari olarak kullanımının uygun olduğu görüşüne varılabilir.

Sonuç olarak; tüm dünyada araştırmacıların yaptığı çalışmalar, PVMR'ın geleneksel proseslerden daha verimli ve enerjiyi daha etkin kullanan bir teknoloji olduğunu kanıtlamaktadır. Araştırmalar; operasyon koşullarını iyileştirmekten çok daha seçici ve uzun ömürlü membranların geliştirilmesi yönündedir. Çünkü teknolojinin yaygınlaşması, her reaksiyon için en uygun membranı geliştirmeye bağlıdır. Uygun koşullar sağlandıktan ve gerekli fizibilite çalışmaları yapıldıktan sonra PVMR'ların yakın gelecekte kimyasal proseslerin birçoğunda kullanılacağını söylemek mümkündür.

4. KAYNAKLAR

1. H. Strathmann, 'Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities' AICHE Journal, 2001

2. M.A. Pacheco, C.L. Marshall, "Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive", *Energy Fuels* 11 (1997) 2–29

3. R. Jiratananon, A. Chanachai, R.Y.M. Huang, D. Uttapap, "Pervaporation dehydration of ethanol–water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes I. Effect of operating conditions", *Journal of Membrane Science* 195 (2002) 143–151

4. Jose A. González-Marcos, Cristina Lopez-Dehesa, Juan R. González-Velasco, "Effect of Operation Conditions in the Pervaporation of Ethanol–Water Mixtures with Poly(1 Trimethylsilyl-1- Propyne) Membranes", Wiley Inter, May 2004

5. Sumesh, P.T., Bhattacharya, P.K., ' Analysis of phase change during pervaporation with single component permeation ', *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 290 (2006) 263–272 , 2006

6. Shah, M., Noble, R.D., Clough, D.E., "Measurement of sorption and diffusion in nonporous membranes by transient permeation experiments", *Journal of Membrane Science* 287 (2007) 111–118, 2006

7 . A.Hasanođlu, Y. Salt, S. Keleşer, S. Dincer , 'The esterification of acetic acid with ethanol in a pervaporation membrane reactor' , *Desalination* 245 (2009) 662–669

8 . S. Y. Lima, B. Parkb, F. Hunga, M. Sahimia, T. T. Tsotsisa, 'Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification', *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 4933 – 4946

9 . Y. Zhu, R. G. Minet , T. T. Tsotsis, 'A continuous pervaporation membrane reactor for the study of esterification reactions using a composite polymeric/ceramic membrane', *PII: S0009-2509(96)00252-7*

10. Q. Liu, Z. Zhang , H. Chenb, 'Study on the coupling of esterification with pervaporation' , *Journal of Membrane Science* 182 (2001) 173–181

11. K. C. S. Figueiredo, V. M. M. Salim, C. P. Borges, 'Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors', *Catalysis Today* 133–135 (2008) 809–814

12. G. J. Harmsen, 'Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation' *Chemical Engineering and Processing*, 46 (2007) 774–780

13. O. S. Pavlov, , N. N. Kulov, , S. Y-. Pavlov, 'New Design of Reactive Distillation Processes',

Theoretical foundations of chemical engineering Vol. 43 No. 6, 2009

14. A. Arpornwichanop, U. Sahapatsombud, Y. Patcharavorachot and S. Assabumrungrat, 'Hybrid Process of Reactive Distillation and Pervaporation for the Production of *Tert*-amyl Ethyl Ether', *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(1) 100–103 (2008)

15. F. Aiouache, S. Goto, 'Reactive distillation–pervaporation hybrid column for *tert*-amyl alcohol etherification with ethanol', *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 2465 – 2477

16. Raoul M., Fritz Widmer, ' Membrane reactors in chemical production processes and the application to the pervaporation-assisted esterification', *Chemical engineering and technology* 19(2) 117-126 1996)