

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK GAZ AKIMINDAN ÇÖZÜCÜ GERİ KAZANIMINA
YÖNELİK BİR MEMBRAN SİSTEMİN TASARIMI VE
BENZETİMİ

Ali KIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yavuz SALT

Haziran, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK GAZ AKIMINDAN ÇÖZÜCÜ GERİ KAZANIMINA
YÖNELİK BİR MEMBRAN SİSTEMİN TASARIMI VE
BENZETİMİ**

Ali KIRIM tarafından hazırlanan tez çalışması 21.06.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yavuz SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yavuz Salt, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. İlknur Küçük, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Selçuk Mert, Üye
Yalova Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Yavuz SALT sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Atık Gaz Akımından Çözücü Geri Kazanımına Yönelik Bir Membran Sistemin Tasarımı ve Benzetimi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ali KIRIM

İmza

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca değerli bilgileri, tecrübeleri ve fikirleri ile her daim bana destek olan danışman hocam Doç. Dr. Yavuz Salt’a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim sürecinde gösterdikleri anlayış ve desteklerinden dolayı bünyesinde çalıştığım Nitto Bento A.Ş’ye ve yöneticilerine teşekkür ederim.

Her daim benimle olan ve hiçbir zaman yardımlarını eksik etmeyen aileme teşekkür ederim.

Ali KIRIM



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	iii
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
2 MEMBRANLAR VE ÖZELLİKLERİ	5
2.1 Membranlarda Sürücü Kuvvetler.....	6
3 MEMBRAN MATERYALLERİ VE MEMBRAN TİPLERİ	8
3.1 Organik Membranlar.....	10
3.2 Yoğun ve Gözenekli Polimerik Membranlar.....	19
3.3 İnorganik Membranlar	20
4 MEMBRAN HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	25
4.1 Simetrik Membran Hazırlama Yöntemleri	25
4.2 Asimetrik Membran Hazırlama Yöntemleri	28
5 MEMBRAN ESASLI AYIRMA PROSESLERİ	31
6 MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA İŞLEMLERİ	32
6.1 Polimerik (Organik) Membranların Gaz Saflaştırmada Kullanımı	42
6.2. İnorganik Membranların Gaz Saflaştırmada Kullanımı	45
6.3. Karışık Matris Membranların (MMMs) Gaz Saflaştırmada Kullanımı	46
6.4 Membran Proseslerinin Avantajları	47
7 GAZ AYIRMA MEMBRANLARININ TAŞINIM MEKANİZMALARI	50
7.1 Knudsen Difüzyonu ve Poiseuille Akış Mekanizması.....	51
7.2 Moleküler Elek Mekanizması	52
7.3 Kısmi Yoğuşma Mekanizması.....	53
7.4 Seçici Adsorpsiyon Mekanizması.....	53
7.5 Çözünme-Difüzyon Mekanizması	54
8 MEMBRAN İLE GAZ AYIRMA UYGULAMA ALANLARI	55

8.1 Hidrokarbon Geri Kazanımı	55
8.2 Benzin Buharı Geri Kazanımı.....	57
8.3 Polivinil Klorür Üretim Tesisi Havalandırma Gazı	59
8.4 Etilen Oksit / Vinil Asetat Üretimindeki Etilenin Geri Kazanılması.....	60
8.5 Doğal Gaz İşleme / Yakıt Gazı Şartlandırma	62
8.6 Diğer Uygulamalar	63
9 POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI	65
9.1 Düz Levha Membranlar	67
9.2 İçi Boş Lif (Hollow Fiber) Membranlar	68
10 TOLÜEN	71
10.1 Tolüen Ve Özellikleri	71
10.2 Tolüen Geri Kazanımı	73
11 TASARIM ÇALIŞMASI	74
11.1 Kullanılan Programlar.....	74
11.2 Mevcut Proses ile Tolüen Geri Kazanımı	74
11.3 Membranlı Proses ile Tolüen Geri Kazanımı	75
11.4 Membran Sistemi ile Adsorpsiyon Sisteminin Karşılaştırılması	92
12 DUYARLILIK ANALİZİ	94
12.1 Besleme Konsantrasyonunun Etkisi	94
12.2 Besleme Akımı Basıncının Etkisi	95
12.3 Basınç Düşüşünün Etkisi	97
12.4 Lif Sayısının Etkisi	98
13 SONUÇ VE ÖNERİLER	100
KAYNAKÇA	102
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	107

SİMGE LİSTESİ

y_i	Aktivite Katsayısı
\$	Amerikan Doları
ΔP	Basınç Farkı
cP	Centipoise
S	Çözünürlük Katsayısı
°F	Derece Fahrenheit
K	Derece Kelvin
°C	Derece Santigrat
d_i	Difüzyon/Yayılm Katsayısı
$p_{i_{sat}}$	Doymuş Buhar Basıncı
ΔE	Elektriksel Potansiyel Farkı
P_i	Geçirgenlik Katsayısı
g	Gram
BTU	İngiliz Termal Birimi
J	Joule
cal	Kalori
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
kcal	Kilokalori
D_k	Knudsen Difüzyon Katsayısı
ΔC	Konsantrasyon Farkı
lb	Libre
y_{i_m}	Malzeme Özelliklerine Bağlı Katsayı
m ²	Metrekare
m ³	Metreküp
µm	Mikrometre
mg	Miligram
ml	Mililitre
mmHg	Milimetre Civa
M _w	Moleküler Kütle
nm	Nanometre

h	Saat
s	Saniye
ΔT	Sıcaklık Farkı
scf	Standart Fitküp



KISALTMA LİSTESİ

CA	Selüloz Asetat
CD	Selüloz Türevleri
CH ₄	Metan
CMS	Karbon Moleküllü Elek
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
C ₂ H ₄	Etilen
GS	Gaz Ayırma
GPU	Gaz Geçirgenlik Birimi
HCl	Hidroklorik Asit
HF	İçi Boş Lif
H ₂	Hidrojen
H ₂ O	Su
H ₂ S	Hidrojen Sülfür
MD	Membran Distilasyonu
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
N ₂	Azot
O ₂	Oksijen
PAN	Poliakrilonitril
PDMS	Polidimetilsiloksan
PE	Polietilen
PEBAX	Polieterblokamit
PEEK	Polietereterketon
PES	Polietersülfon
PFA	Polifurfural Alkol
PI	Poliimid
PP	Polipropilen
PS	Polisülfon
PTFE	Politetrafloroetilen
PV	Pervaporasyon
PVC	Polivinilklorür

PVDC	Polivinilidenklorür
PVDF	Polivinilidindiflorür
RO	Ters Ozmos
SO ₂	Kükürtdioksit
TNT	Trinitrotolüen
UF	Ultrafiltrasyon
VCM	Vinil Klorür Monomeri
ZIF	Zeolitik İmidazolat Çerçevesi



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Gaz ayırma membranı şematik gösterimi [6]	2
Şekil 1.2 Membran esaslı gaz ayırmanın tarihsel gelişimi [4,7,8]	3
Şekil 2.1 Membranların çalışma mekanizması [4]	6
Şekil 3.1 Selüloz asetat kimyasal formülü [9]	12
Şekil 3.2 Poliimid kimyasal formülü [9]	12
Şekil 3.3 Polisülfon kimyasal formülü [14]	13
Şekil 3.4 Polietersülfon kimyasal formülü [14]	13
Şekil 3.5 Poliakrilonitril kimyasal formülü [9]	13
Şekil 3.6 Polivinilidin florid kimyasal formülü [14]	14
Şekil 3.7 Polipropilen kimyasal formülü [9]	14
Şekil 3.8 Politetrafloroetilen kimyasal formülü [9]	14
Şekil 3.9 Polietilen kimyasal formülü [9]	15
Şekil 3.10 Polivinil klorür kimyasal formülü [9]	15
Şekil 3.11 Naylon 6 kimyasal formülü [9]	16
Şekil 3.12 Naylon 4-6 kimyasal formülü [9]	16
Şekil 3.13 Naylon 6-6 kimyasal formülü [9]	16
Şekil 3.14 Tipik membran morfolojilerinin sıralı gösterimi [4]	19
Şekil 4.1 Simetrik membranların yapısal gösterimi [7]	25
Şekil 4.2 Boşluk oluşturma yönteminin şematik gösterimi [7,30]	26
Şekil 4.3 (a)Genişletilmiş poliporpilen membranın imalatı (b) Tek yönlü film gerdirmesi esnasında oluşan mikro boyuttaki bozuklukların SEM görünümü [7,30] ...	27
Şekil 4.4 Ekstrüder sistem kullanılarak kalıp filtreleme yöntemi ile polipropilen membran üretiminin akış şeması [7]	28
Şekil 4.5 Asimetrik membranların kesit görüntülerinin şematik gösterimi [30]	28
Şekil 4.6 Difüzyonla başlatılmış faz ayrımı yönteminde faz dönüşümü şematik gösterimi [30]	30
Şekil 6.1 Membran esaslı gaz ayırma işleminin şematik gösterimi [50]	39
Şekil 6.2 Bilinen membranların O ₂ /N ₂ gaz ikilisi için ayırma özellikleri [42]	40
Şekil 6.3 CO ₂ /CH ₄ ayırımı için üst sınır çizgisi (Robeson, 1991/2008) [1,42]	44
Şekil 6.4 H ₂ /CH ₄ ayırımı için üst sınır çizgisi (Robeson, 1991/2008) [42]	44
Şekil 6.5 H ₂ /CO ₂ ayırımı için üst sınır çizgisi (Robeson, 1991/2008) [42]	45
Şekil 6.6 Karışık matris membranın (MMMs) şematik gösterimi [34]	47

Şekil 7.1 Gaz karışımların membranlardan geçiş mekanizmalarının şematik gösterimi [10].....	50
Şekil 7.2 Yoğun polimerik membranlarda çözünme-difüzyon mekanizmasının şematik gösterimi [10].....	54
Şekil 8.1 Membran esaslı polipropilen geri kazanım tesisi proses akış şeması [57].....	56
Şekil 8.2 Modern bir tesiste kurulu, membran prensibi esasına dayanan polipropilen geri kazanım sisteminin fotoğrafı [57].....	56
Şekil 8.3 Bir benzin istasyonunun membranlı tank havalandırma sistemine ait şematik gösterimi [3,57].....	59
Şekil 8.4 Örnek bir polivinilklorür tesisinde vinilklorür monomerlerinin geri kazanımının şematik gösterimi [57]	60
Şekil 8.5 Etilen oksit üretiminde bulunan etilen geri dönüşüm biriminin şematik gösterimi [57].....	61
Şekil 8.6 Ham doğal gazı yükseltmek amacıyla tasarlanan membran ünitesinin şematik gösterimi [57].....	63
Şekil 9.1 Üçlü faz diyagramı şeması (a); ani faz ayrımı, (b); gecikmeli faz ayrımı [44,53]	65
Şekil 9.2 Düz levha membranların çalışma prensibi [44]	67
Şekil 9.3 Membran modül tipleri [47]	68
Şekil 9.4 Farklı çaplara sahip içi boş lif (hollow fibre) membranlar [47]	69
Şekil 9.5 İçi boş lif (HF) membran modül [4,14]	70
Şekil 11.1 Mevcut tolüen geri kazanım prosesi blok akış diyagramı	74
Şekil 11.2 Membran temelli tolüen geri kazanım prosesi	76
Şekil 11.3 Besleme akımı kompresörleri.....	79
Şekil 11.4 Besleme akımı ısı değiştiricileri	80
Şekil 11.5 Birinci kademe membran modülleri.....	81
Şekil 11.6 İkinci kademe membran modülleri.....	82
Şekil 11.7 Üçüncü kademe membran modülleri	83
Şekil 11.8 Birinci kademe membran kompresörleri	84
Şekil 11.9 İkinci kademe membran kompresörleri.....	85
Şekil 11.10 Birinci kademe membran ısı değiştiricileri	85
Şekil 11.11 İlk iki kademe permeat akımları karıştırıcıları	86
Şekil 11.12 Üçüncü kademe membran kompresörleri.....	87
Şekil 11.13 İkinci kademe membran ürün akımları karıştırıcısı	87
Şekil 11.14 Tüm ürün akımları mikseri.....	88
Şekil 11.15 Tüm ürün akımları ısı değiştiricisi	88
Şekil 11.16 Atık akımı ısı değiştiricileri.....	89
Şekil 12.1 Besleme akımları tolüen konsantrasyonu ile verim/saflık ilişkisi.....	95

Şekil 12.2 Besleme akımı basınç değerleri ile verim/saflık ilişkisi.....	97
Şekil 12.3 Üçüncü kademe membran basınç düşüşü ile verim/saflık ilişkisi.....	98
Şekil 12.4 İkinci kademe membran lif sayısı ile saflık/verim ilişkisi	99



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Bazı membran proseslerde sürücü kuvvetler [4]	7
Tablo 3.1 Membranların gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması [9]	9
Tablo 3.2 Polimer yapılı bazı membranların avantajları ve dezavantajları [14]	11
Tablo 3.3 Bazı membran malzemeleri ve karakteristik özellikleri [3,14,19]	16
Tablo 3.4 Bazı membran malzeme çeşitleri ve bunlara göre kullanılabildiği prosesler [9]	18
Tablo 3.5 İnorganik membranların organik membranlarla kıyaslandığında avantajları ve dezavantajları [9,14]	21
Tablo 6.1 Basınç farkı sürücü kuvvetine sahip olan bazı membran prosesleri ve kullanılan membranların özellikleri [41]	32
Tablo 6.2 Konsantrasyon farkı sürücü kuvvetine sahip olan bazı membran prosesleri ve kullanılan membranların özellikleri [3,38]	33
Tablo 6.3 Termal ve/veya elektriksel potansiyel farkı sürücü kuvvetine sahip olan bazı membran prosesleri ve kullanılan membranların özellikleri [4,36]	34
Tablo 6.4 Gaz ayırma yöntemlerinin karşılaştırılması [4,7,22]	35
Tablo 6.5 Gaz ayırma membranlarının uygulamaları [3,4]	37
Tablo 7.1 Knudsen difüzyonu mekanizmasında bazı gaz çiftleri için hesaplanmış ayırma faktörü değerleri [10]	52
Tablo 8.1 Tipik bir reçine/hidrokarbon geri kazanım prosesi sistem performansı (1999 verileri) [57]	57
Tablo 8.2 Tipik bir benzin çıkış gazı bileşimi (% hacim) [57]	58
Tablo 8.3 Etilen oksit üretim tesisinde bulunan tipik bir etilen geri kazanım biriminin performansı [57]	61
Tablo 8.4 Vinil asetat üretim tesisindeki tipik bir etilen geri kazanım ünitesi performansı [57]	62
Tablo 8.5 Membran ile gaz ayırma teknolojisinin küçük ve gelişmekte olan uygulamaları [3,51,57]	64
Tablo 11.1 Besleme akımı kompresörlerinin çalışma parametreleri	79
Tablo 11.2 Besleme akımı ısı değiştiricilerine ait çalışma parametreleri	80
Tablo 11.3 Birinci kademe membran modüllerinin çalışma parametreleri	81
Tablo 11.4 İkinci kademe membranlar çalışma parametreleri	82
Tablo 11.5 Üçüncü kademe membranlar çalışma parametreleri	83
Tablo 11.6 Birinci kademe membran kompresörlerinin çalışma parametreleri	84
Tablo 11.7 İkinci kademe membran kompresörlerinin çalışma parametreleri	85
Tablo 11.8 Birinci kademe membran ısı değiştiricilerine ait çalışma parametreleri	86

Tablo 11.9 Üçüncü kademe membran kompresörlerinin çalışma parametreleri	87
Tablo 11.10 Tüm ürün akımları ısı değıştiricilerine ait çalışma parametreleri.....	88
Tablo 11.11 Atık akım ısı değıştiricilerine ait çalışma parametreleri	89
Tablo 11.12 Membran esaslı tolüen geri kazanım prosesi akım bilgileri	90
Tablo 11.13 Membran sistem ile adsorpsiyon sistem karşılaştırması.....	92
Tablo 12.1 Besleme akımı basıncının verim ve saflık üzerindeki etkisi.....	96



Atık Gaz Akımından Çözücü Geri Kazanımına Yönelik Bir Membran Sistemin Tasarımı Ve Benzetimi

Ali KIRIM

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yavuz Salt

Membran prosesleri, uzun yıllardır sıvı ve gaz fazındaki karışımların ayrılması amacıyla kullanılan önemli ayırma işlemi proseslerinden biridir. Membran uygulamaları çevreci olması, diğer uygulamalara kıyasla daha düşük maliyetli olabilmesi, daha düşük enerji tüketimine sahip olması, yüksek verimlilik ile işletilebilmesi özellikleri ile son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Günümüzde endüstriyel tesislerde oluşan atık gaz akımlarından organik çözücü geri kazanımı ekonomik ve çevresel faktörler açısından büyük öneme sahiptir. Bu gaz karışımlarından çözücünün uzaklaştırılması için membran esaslı ayırma proseslerinin kullanımı hem uygulamada kolaylık hem de işletimde avantajlar sağlayabilmektedir. Çözücü geri kazanımı için kullanılan membranın tipi endüstriyel tesisin özelliklerine göre değişiklik gösterebilmekle beraber çoğunlukla içi boş lif olarak öngörülmektedir. Aynı zamanda kullanılan membranın üretildiği malzeme gerçekleştirilecek olan ayırma işlemi için önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, tolüen ve havadan oluşan atık gaz akımından tolüenin geri kazanıldığı bir tesisin adsorpsiyon temelli prosesine alternatif olarak membran esaslı bir proses üzerinde çalışılmıştır ve CHEMCAD paket programı ile benzetimi yapılmıştır. Bu çalışmalar, PI içi boş lif membranlar kullanıldığı varsayımı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, membran

modülleri karşıt akışlı olarak simüle edilmiştir. Tolüenin atık gaz karışımından daha düşük enerji tüketimi, daha yüksek verim ve daha yüksek saflık oranı ile ayrılmasını sağlamak amacıyla yapılan bu çalışmada membran üniteleri basınç farkı prensibine dayandırılarak işleme tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon esaslı mevcut sistem ile membran esaslı sistem, ayırma performansı, elde edilen ürün saflı  ı ve verim açısından kar  ıla  tırılmı  tır.

Anahtar Kelimeler: Tolüen geri kazanımı, gaz ayırma, membran, ChemCad, benzetim, kar  t akı  .



Design and Simulation of a Membrane System for Solvent Recovery from Waste Gas Stream

Ali KIRIM

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yavuz SALT

Membrane processes are one of the important separation processes used for the separation of liquid and gas phase mixtures for many years. Membrane applications have come to fore in recent years with their environmental friendliness, lower cost and energy consumption compared to other applications, and high efficiency operation. Today, the organic solvent recovery from waste gas stream formed in industrial plants has great importance in terms of both economic and environmental factors. The use of membrane-based separation processes for the recovery of solvent from these gas mixtures can provide both convenience in practice and advantages in operation. Although the type of membrane module used for the solvent recovery may vary according to the characteristics of the industrial plants, hollow fiber membrane modules are widely used in different industrial applications. At the same time, the material from which the membrane is produced is crucial for the separation process to be carried out.

In this study, a membrane-based process was studied as an alternative to the adsorption-based process of a plant where toluene is recovered from the waste gas stream consisting of toluene and air, and it was simulated using the CHEMCAD package program. Simulation studies were carried out with the assumption that PI hollow fiber membranes modules were used. At the same time, the membrane modules were simulated as counter

current flow. Membrane units were run based on the pressure difference, recovering the toluene from the waste gas mixture with lower energy consumption, higher efficiency and higher purity. The adsorption-based system and the membrane-based system were compared in terms of separation performance, product purity and yield.

Keywords: Toluen recovery, gas separation, membrane, ChemCad, simulation, counter current flow.



1.1 Literatür Özeti

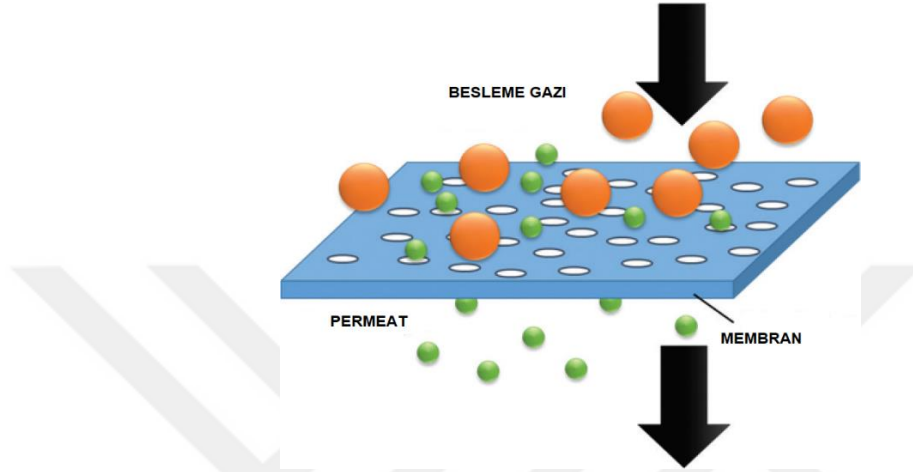
Günümüze kadar kullanılmış olan geleneksel gaz ayırma yöntemleri kriyojenik distilasyon, absorpsiyon ve adsorpsiyon olarak kabul edilmektedir. Bu prosesler ekonomik açıdan değerlendirildiğinde yüksek enerji tüketimi ve büyük ölçekli karmaşık ekipmanlara sahip olduğu söylenebilir. Aynı zamanda yüksek yatırım ve işletme maliyetleri de bu geleneksel sistemler için öne çıkan özellikler arasındadır. Bahsedilen bu yöntemlere karşılık olarak membran sistemlerin gaz ayırma işlemlerinde kullanılması bazı avantajlara sahiptir. Bu avantajlar başlıca kolay işletilebilme özelliği, yüksek kararlılık ve yüksek verimlilik, düşük yatırım ve işletme maliyetleri, düşük enerji gereksinimi, ayarlanabilir esnek boyutlara sahip olması ve çevre dostu olması olarak sıralanabilmektedir. Tüm bu özellikler göz önüne alındığında membran ile gaz ayırma işleminin geleneksel yöntemlere göre daha fazla tercih edilmesi kaçınılmaz olarak görülmektedir [1]. Günümüzde membranların gaz ayırma amacıyla kullanıldığı bazı uygulamalar mevcuttur ve hem yeni uygulamalar hem de mevcut uygulamalar üzerindeki geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Bu uygulamalardan bazıları şu şekilde sıralanabilir; havadan O_2 ya da inert gaz (N_2) üretimi, sentez gazından H_2 geri kazanımı, biogazdan ve doğalgazdan CO_2 ayrılması veya geri kazanımı, havadan CO_2 'nin tutulması ve atık gaz akımlarından uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması. [2,3]

Bu tez çalışmasında membranların özellikleri, üretimi, çalışma prensibi, çeşitleri, uygulama alanlarının yanı sıra membranlar ile gaz ayırma yöntemleri, örnekleri, avantajları, mevcut olarak işletilen bir gaz ayırma sisteminin membran sistemi ile geliştirilmesi konuları üzerinde durulmuştur. [4,5] Halihazırda işletilen bir tesiste mevcut bir gaz ayırma sistemi atık gaz akımından uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır ve mevcut sistem yerine membran sistemi adapte edilerek benzetim çalışmaları yapılmıştır.

1.1.1 Membran Esaslı Gaz Ayırma

Membran, en az iki bileşenden oluşan bir karışımı seçici geçirgenlik özelliği ile birbirinden ayıran ince bir bariyer olarak tanımlanabilir. Bu ayırma işleminde sürücü kuvvet konsantrasyon, basınç, elektriksel potansiyel veya sıcaklık farkı olabilir. Bu

farklardan uygun olan herhangi biri kullanılarak membran boyunca seçici taşınım sayesinde ayırma işlemi gerçekleşir. Günümüzde membran üretimi için polimerler, zeolitler, silika ve metaller olmak üzere çok sayıda malzeme kullanılabilmektedir. Membran modül tipi genel olarak plaka-çerçeve (plate-and-frame), spiral sargı (spiral-wound), borusal (tubular) ve içi boş lif (hollow fiber) olarak sınıflandırılabilir [2,3]. Membran gaz ayırma yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.1’de gösterilmiştir.

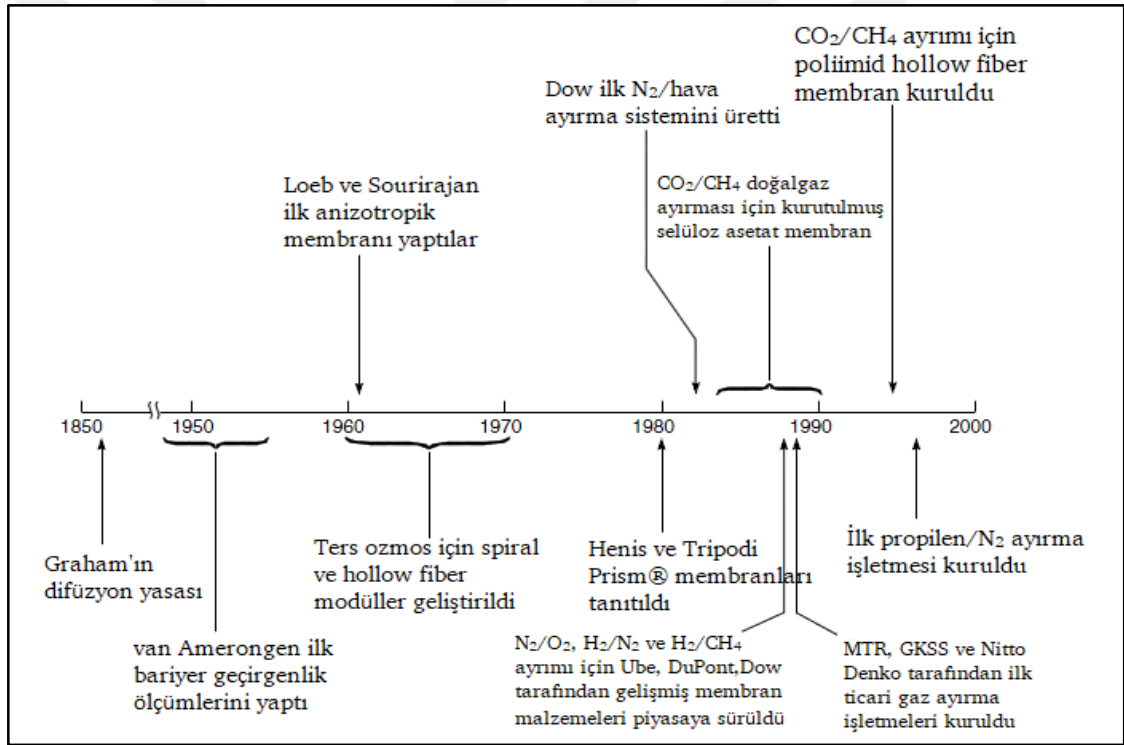


Şekil 1.1 Gaz ayırma membranı şematik gösterimi [6]

Membran bazlı gaz ayırma, endüstriyel uygulamalar için 1980'lerden beri yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu teknolojinin geçmişi yaklaşık olarak iki yüz yıla dayandırılabilir. 1829'da İskoç kimyager Thomas Graham, ıslak bir domuz mesanesinden hava-karbon dioksit sistemi için gaz ayırma bulguları gözlemlemiş ve ilk kaydedilen deneyleri gerçekleştirmiştir. 1866'da, polimerik membranlarda gaz taşınması için hala kabul edilen model olan "çözünme-difüzyon" teorisi önerilmiştir. Daha sonra, 1879'da Von Wroblewski, Graham'ın modelini değerlendirmiş ve geçirgenlik katsayısı için penetrant akısına ve membran kalınlığına bağlı bir formül geliştirmiştir. Ayrıca bir gazın geçirgenliğini, difüzyon ve çözünürlük katsayılarının ürünü olarak tanımlamıştır. Kayser, 1891'de doğal kauçukta karbondioksitin sorpsiyonu için Henry yasasının geçerliliğini ortaya koymuştur. Membran bazlı gaz ayırmanın gelişimi ile ilgili diğer temel bilimsel çalışmalar ve katkılar da yirminci yüzyılda birkaç farklı bilim adamı (diğerleri arasında Knudsen, Shakespear, Daynes ve Barrer) tarafından gerçekleştirilmiştir. [4,7,8]

Membran bazlı gaz ayırmanın ilk pratik uygulaması, Manhattan Projesi'nin bir parçası olarak 1943 ve 1945 yılları arasında ortaya çıkmıştır. Bu projede, Tennessee, ABD'de inşa edilmiş bir ayırma tesisinde $U^{235}F_6$ 'yı $U^{238}F_6$ 'dan ayırmak için ince mikro gözenekli metal membranlar kullanılmıştır. Bu tesis, gaz ayırma membranlarının ilk büyük ölçekli

kullanımını temsil etmiş ve sonraki 40 yıl boyunca dünyanın en büyük membran ayırma tesisi olarak işletilmeye devam etmiştir. Bununla beraber, proje benzersiz ve gizli olması nedeniyle bu uygulamanın membran bazlı gaz ayırmanın uzun vadeli gelişimi üzerinde temelde bir etkisi olmamıştır. Membran biliminin altın çağı, 1960 yılında Loeb ve Sourirajan tarafından selüloz asetatın yapılan asimetric membranların icadıyla başlamıştır. Daha sonra 1980'de Permea, Prism® olarak piyasaya sürülen bir hidrojen ayırma membranı olan ve ticari olarak uygulanabilir ilk gaz ayırma membranını üretmiştir. Bu başarılı uygulama, farklı gaz karışımlarının ayırma uygulamaları için önemli bir alternatif sunmuş ve yeni membran malzemelerinin gelişimini hızlandırmıştır. Membran esaslı gaz ayırma teknolojisinin kronolojik gelişimindeki önemli kilometre taşları Şekil 1.2'de gösterildiği gibidir [4,7,8].



Şekil 1.2 Membran esaslı gaz ayırmanın tarihsel gelişimi [4,7,8]

Günümüzde gaz ayırma membranları çeşitli uygulama alanlarında ve geniş ölçeklerde kullanılmaya devam etmektedir. Endüstrideki birçok farklı sektörde gaz ayırma işlemi için membranlar kullanılmaktadır. Membran ile gaz ayırma yöntemi sahip olduğu özellikler ile geleneksel gaz ayırma yöntemleri ile rekabet etmeyi başarmış, öncelikle geleneksel yöntemlerle beraber kullanılmış ve günümüzde ise daha çok talep gören/kullanılan yöntem olarak ön plana çıkmıştır. [8]

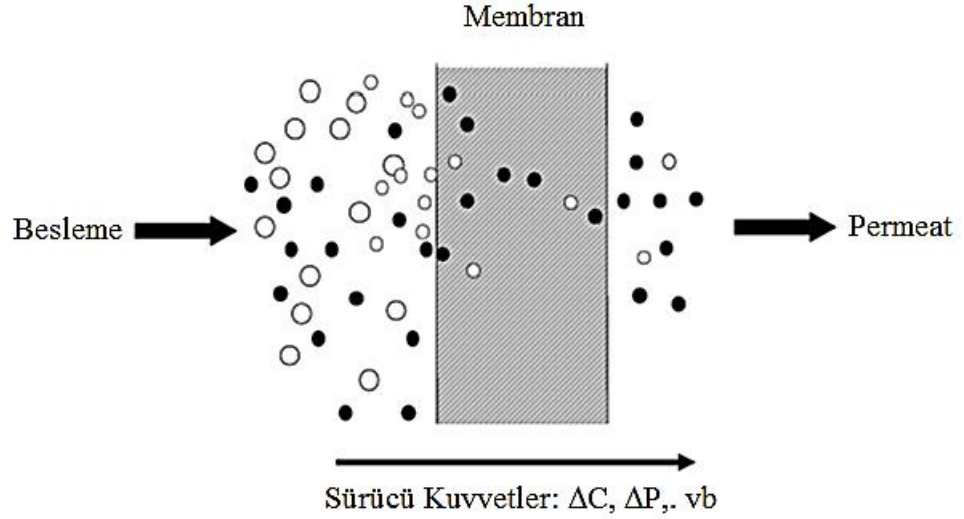
1.2 Tezin Amacı

Güncel uygulamalarda ve çalışmalarda çoğunlukla polimerlerden üretilmiş olan membranlar kullanılmaktadır. Aynı zamanda gaz ayırma işlemlerinde içi boş lif membran tipi diğer membran çeşitlerine göre daha çok tercih edilmektedir. Bu çalışmada da polimer esaslı içi boş lif yapısındaki membranlar kullanılarak gaz akımından çözücü geri kazanımına yönelik bir membran sistemi önerilmiştir. Gaz ayırma işlemi esnasında geleneksel yöntemlerin yerine membran esaslı sistemleri kullanarak muhtemel performansını ortaya koyabilmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Mevcut adsorpsiyon işlemi ile atık gazdan tolüeni ayıran bir geri kazanım sisteminde adsorpsiyon sistemleri yerine membran modüllerinin kullanılmasıyla gaz akımından yüksek verimlilikte ve yüksek saflıkta tolüen geri kazanımına yönelik ne gibi iyileştirmeler yapılabileceğinin gösterilmesi amaçlanmıştır. Tüm bu çalışmalar esnasında ChemCad paket programı kullanılarak membran bazlı proses simüle edilmiş ve karşılaştırılmalı değerlendirmeler yapılmıştır.

Membranlar, seçicilik esas alınarak taşınım olayının ve ayırma işleminin gerçekleştiği yarı geçirgenlik özelliğine sahip bariyerler şeklinde tanımlanabilmektedir. Yani, membranlar yapısal özelliklerine göre bileşenleri ayırtıran ara bir fazdır. Gerçekleştirilecek olan ayırma işlemi membranın hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerine göre belirlenmektedir. Ayırma işlemi, konsantrasyon farkı, basınç farkı, sıcaklık farkı ve elektriksel potansiyel farklarından biri veya birkaçının sürücü kuvvet olarak kullanılması ile gerçekleştirilmektedir. [9]

Yapılacak ayırma işlemi gözenekli membranlar yük, boyut ve şekil ayırımına göre gözeneksiz membranlar ise çözünme-difüzyon modeline göre kontrol altında tutarlar. Bilinen klasik filtrasyon uygulaması ile sıvı ve gaz karışımlarındaki partikül ve tozlar ayırtılabılırken membran filtrasyonu ile bu teknoloji geliştirilerek sıvı çözeltilerdeki ve gaz karışımlarındaki çözünmüş bileşenlerin ayırtılması sağlanabilmektedir [3,10]. Sorpsiyon/difüzyon ve desorpsiyon mekanizması temelinde bir sıvıdaki ya da gaz karışımındaki belli maddelerin veya moleküllerin ayrılmasını sağlarken, istenmeyen maddeler veya moleküller de membran tarafından tutulabilir. [10,11]

Membran, iki faz arasındaki süreksizlik rejimi veya membran yüzeyinde biriken bileşen hareketine karşı bariyer gibi davranan, fakat bir veya daha fazla türün sınırlı ve düzenli geçişine izin veren fazdır. Membran proseslerde, üç faz vardır. Bunlar besleme (Faz I), süzüntü (permeat) akımları (Faz II) ve konsantre veya başka bir deyişle alıkonulan (retentat) (Faz III) fazdır. [12,13] Şekil 2.1’de bir membrandaki fazların şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1 Membranların çalışma mekanizması [4]

2.1 Membranlarda Sürücü Kuvvetler

Membran boyunca bir yandan ayırma işlemi gerçekleşirken bir yandan da ayrılan bileşenin membrandan geçip permeat tarafına doğru transfer olması için bir itici kuvvete ihtiyaç vardır. Dünya genelinde ayırma teknolojilerinde kullanılan hemen her membran, geçişin sağlanması amacıyla bir/birkaç itici kuvvet ve istenmeyen bileşenlerin membrandan geçişini engelleyecek ya da yavaşlatacak ayırma faktörü presiplerine sahiptir. Kullanılan membranın yapısına ve özelliklerine bağlı olarak membranlar sıvı/gaz karışımı içerisinde bulunan bileşenlerin bazılarını tercih ederken bazı bileşenleri tercih etmeyerek membran üzerinde ve/veya gözeneklerde tutunmasına neden olmaktadır. Bu ayırma işleminin gerçekleşebilmesi için bu bileşenlerin membrandan geçişini sağlayıp permeat tarafına geçmesini sağlayan bir itici güç uygulamak gerekmektedir. Uygulanacak olan itici güç belirlenirken tutulması istenen bileşen ve kullanılan membranın özellikleri göz önünde bulundurulur. Günümüz uygulamalarında çoğunlukla kullanılan sürücü kuvvetler aşağıda sıralanmıştır [4,14];

- Konsantrasyon farkı (ΔC)
- Elektriksel potansiyel farkı (ΔE)
- Basınç farkı (ΔP)
- Sıcaklık farkı (ΔT)

Yukarıdaki maddelerde verilen sürücü kuvvetlerden en yaygın olanı basınç farkıdır. Bazı membran proseslerine göre bileşenlerin faz özellikleri ve kullanılan sürücü kuvvet çeşitleri Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

Tablo 2.1 Bazı membran proseslerde sürücü kuvvetler [4]

Membran Proses	Faz I	Faz II	Sürücü Kuvvet
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	Kimyasal potansiyel farkı
Dializ	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon farkı
Elektrodializ	Sıvı	Sıvı	Elektriksel potansiyel farkı
Gaz ayırma	Gaz	Gaz	Basınç farkı
Osmoz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon farkı
Termo-osmoz	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/ Basınç farkı
Membran distilasyonu	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/ Basınç farkı
Nanofiltrasyon (NF)	Sıvı	Sıvı	Basınç farkı
Ultrafiltrasyon (UF)	Sıvı	Sıvı	Basınç farkı
Mikrofiltrasyon (MF)	Sıvı	Sıvı	Basınç farkı
Ters osmoz (RO)	Sıvı	Sıvı	Basınç farkı

MEMBRAN MATERYALLERİ VE MEMBRAN TİPLERİ

Membranlar çok sayıda farklı malzemeden üretilirler. Öncelikle üretildikleri malzemeye bağlı olarak doğal ve sentetik membranlar şeklinde iki gruba ayrılabilirler. Sentetik membranlar organik (polimerik) ve inorganik (zeolit, seramik, metalik gibi) olarak ikiye ayrılabilirler. Polimerik membranlar yaygın olarak 10-300°C aralığında işletilebilirler [15,16]. Bir membran kendisi ile temas halinde olan kimyasal bileşenlerin ayrılmasını sağlayan ince yarı geçirgen bir ara yüzeye sahiptir. Bu ara yüzey moleküler olarak homojen olabilir. Yani kompozisyonu ve yapısı tam olarak uniform dağılım gösterebilir. Fiziksel veya kimyasal olarak heterojen olabilir. Ayrıca, ince veya kalın, doğal veya sentetik olabilir. Membran içerisinden geçiş ve taşınma aktif veya pasif, ayrıca membran yapısı ise nötr veya elektriksel yüklere sahip olabilir. Normal bir filtre belli gözenek çapına sahiptir ve süzme işlemini yapar. Membranlar ise gözeneksiz veya daha küçük gözenek boyutlarına sahip oldukları için farklı mekanizmalar da etkili olur. [16,17,18]

Membranın yapılmasında kullanılacak olan hammadde seçilirken bu hammaddenin kimyasal stabilitesine, sorpsiyon/adsorpsiyon performansı ve temizlenebilme özelliklerine de dikkat edilmektedir. Özellikle sürücü kuvvet olarak basınç farkının kullanıldığı mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz işlemlerini gerçekleştiren membran proseslerinde gözlemlenen büyük problemlerden biri gözeneklerin tıkanması ve membranın kirlenmesine bağlı olarak akıda görülen düşüştür. Bu nedenlerden dolayı, membran üretimi için seçilen materyalin kirlenme ve tıkanma özellikleri ile birlikte yeniden kullanılabilir ve temizlenme özellikleri de önemlidir. Membran üretiminde kullanılacak polimer malzemesinin seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı hususlar aşağıda verilmiştir;

- Kolay üretilir
- Maliyetin düşük olması
- Kuvvetli kimyasallara karşı dayanıklılık
- Hidrofilik özelliklerin kalıcı olması
- Mekanik özelliklerinin uygun olması

- Birim hacime düşen gözenek sayısının yüksek olması ve homojen dağılım
- Porozitenin yüksek olması
- Polimer dayanıklılığının yüksek olması
- Geniş aralıktaki sıcaklık ve pH değerlerinde çalışabilme
- Basıncın yüksek olduğu uygulamalarda basınca karşı dayanıklılık [18]

Simetrik membran: Simetrik membranlar boşluksuz ya da boşluklu olabilmektedir. Simetrik membranların kalınlığı 10-200 μm arasında değişebilir. [19]

Asimetrik membranlar: Yapıları üniform değildir. 10-200 μm arasında kalınlık değerine sahip olabilirler. Asimetrik membranlarda yarı geçirgen ve boşluklu bir alt tabaka mevcuttur ve bu alt tabaka yoğun bir üst tabaka ile kaplanmış haldedir. Bahsedilen alt tabakanın kalınlığı 50-150 μm , üst tabakanın kalınlığı ise 0,1-0,5 μm arasında olabilir. Bu tip membranlarda üst tabakada ayırma olayı gerçekleşir. [19]

Kompozit membranlar: Kompozit membranlar, ince bir ek tabakanın asimetrik membranların üst kısmına ilave edilmesi ile üretilen membran çeşididir. Bahsedilen bu tabakanın eklenmesi ile tabakalı bir membran elde edilmiş olur. Kompozit membran elde etmek için eklenen en üst katmandaki bu ince tabakanın kalınlığı membranın toplam kalınlığının %1-3'ü kadar olabilmektedir [19]. Aynı zamanda membranlar sahip oldukları gözeneklerin boyutlarına göre de sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmada membranlar 3 ana gruba ayrılmaktadır. Bu gruplardan ve gruplara ait gözenek boyutlarından Tablo 3.1'de bahsedilmiştir.

Tablo 3.1 Membranların gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması [9]

Membran Tipi	Gözenek Boyutu
Mikro gözenekli membran	<2 nm
Mezo gözenekli membran	2 nm – 50 nm aralığında
Makro gözenekli membran	>50 nm

Membranlar ayırma özelliklerine, geometrik yapılarına ve kimyasal yapılarına göre de farklı sınıflandırmalara tabi tutulabilirler. Özellikle kimyasal yapılarına göre organik,

inorganik ve kompozit olarak sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma membranlar için en önemli sınıflandırma çeşitlerinden biridir. [9,20]

Membran esaslı ayırma proseslerinde kullanılan membranların tipinin seçilmesinde aşağıda belirtilen parametreler dikkate alınmaktadır;

- Membranın yüksek performansta çalışma ömrü
- Seçicilik ve geçirgenlik
- İşletme şartları
- Maliyet
- Verim

3.1 Organik Membranlar

Endüstriyel amaçlı kullanılan membranların ve günümüzde bilinen organik membranların çoğunluğu doğal ya da sentetik polimerlerden üretilmektedir. Membran üretiminde kullanılan sentetik polimerler polistiren, politetrafloroetilen (Teflon), poliimid ve benzeri polimerler şeklinde sıralanabilir. Doğal polimerlerden ise selüloz ve kauçuk, membran üretiminde kullanılabilir. Günümüz membran teknolojisinde organik membranlar önemli bir yer tutmaktadır ve polimerler organik membranların üretiminde kullanılan temel malzemelerden birisidir. Membran üretiminde kullanılacak olan polimerin seçiminde bu polimerin yapısal faktörlerinden kaynaklı olarak sahip olduğu spesifik özellikler dikkate alınmalıdır.

Teorik olarak mevcut olan tüm polimerler membran üretiminde kullanılabilir ve belirli bir performans gösterirler ancak fiziksel ve kimyasal özellikleri göz önüne alınıp gerekli değerlendirmeler yapıldığında aralarındaki ciddi performans farkından dolayı sınırlı sayıda polimerler pratikte kullanılabilir. [21,22]

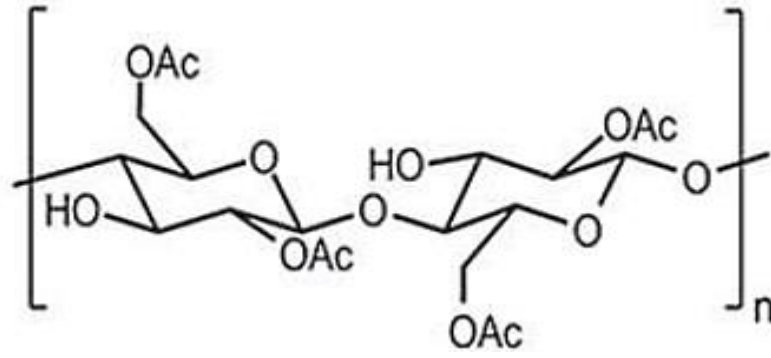
Polimer yapılı bazı membranların sahip olduğu avantajlar ve dezavantajlar Tablo 3.2’de belirtilmiştir.

Tablo 3.2 Polimer yapılı bazı membranların avantajları ve dezavantajları [14]

Polimer	Avantaj	Dezavantaj
Poliimid (PI)	Termal ve kimyasal dayanıklılık	Klora karşı hassasiyet
Polipropilen (PP)	Kimyasal dayanıklılık	Hidrofobik özellikler gösterebilmesi
Politetrafloroetilen (PTFE)	Kararlı yapıda olması ve kimyasal dayanıklılık	Yüksek maliyetli olması
Selüloz asetat (CA)	Düşük maliyetli olması, klora karşı dayanıklılık	Kimyasal, termal ve mekanik kararlılığın düşük olması
Polisülfon (PS)	Akımı stabilize etme özelliği, geniş pH değerlerinde çalışabilir	Hidrokarbonlara karşı düşük dayanıklılık

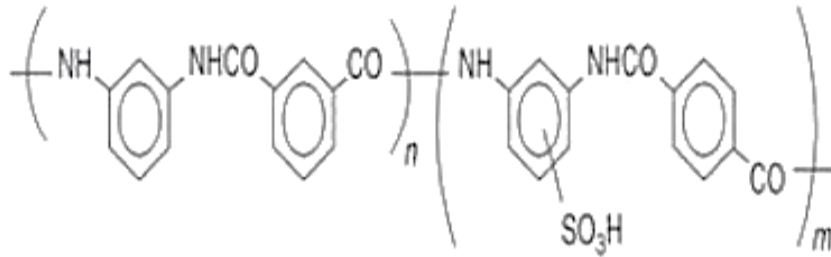
Membran malzemesi olarak belirlenecek olan polimerin seçimi belirli bazı kriterlere bağlıdır. Bu yüzden polimerler orijinlerine bağlı olarak sahip oldukları karakteristik özelliklerine göre seçilir. Bununla birlikte Tablo 3.2’de belirtilen dezavantajlar ve avantajlar da değerlendirilir. Yüksek sıcaklık değerlerinin söz konusu olduğu proseslerde polimerik membranların kullanılması uygun olmayabilir. Bu nedenle yüksek sıcaklık değerlerinde işletilen proseslerde inorganik yapılı membranlar tercih edilebilmektedir. Bu uygulamalarda kullanılabilecek sınırlı çeşitte inorganik membran mevcuttur [14,23]. Organik membran üretiminde en çok kullanılan polimerler ve bu polimerlerden üretilen membranlar aşağıda sıralanmıştır.

- **Selüloz asetat membranlar:** Selüloz ve selüloz türevlerinden üretilen membranlardır. Adsorblama özellikleri diğer organik membranlara kıyasla iyi değildir. Üretim maliyetleri nispeten düşüktür ve üretimleri kolaydır. Yüksek sıcaklık değerlerinde işletilmeleri uygun değildir. Aşındırıcı olabilecek kimyasallar karşısında dayanıklılıkları yüksektir. pH değeri olarak 3-8 aralığında kullanılabilirler [9]. Selüloz asetatın kimyasal formülü Şekil 3.1’de gösterilmiştir;



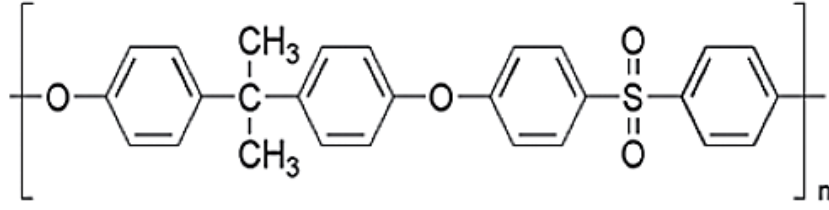
Şekil 3.1 Selüloz asetat kimyasal formülü [9]

- **Poliimid membranlar:** Poliimid membranlar aromatik poliimidlerden üretilmektedir. Poliimid membranlar selüloz asetatlar ile kıyaslandığında daha iyi kimyasal ve termal özelliklere sahiptirler. Membran üretiminde selüloz diasetatın sonra en fazla kullanılan polimer poliimiddir. Bununla birlikte yine selüloz asetat membranlar ile kıyaslandığında daha geniş pH aralığında işlev görebilmektedir. Poliimid membranlar 2-10 pH aralığında kullanılabilir. Poliimidler simetrik ya da asimetrik membran üretiminde kullanılabilir gibi kompozit membran üretiminde en üst tabaka malzemesi olarak da kullanılabilirler [9,14]. Kimyasal formülü Şekil 3.2’de verilmiştir;



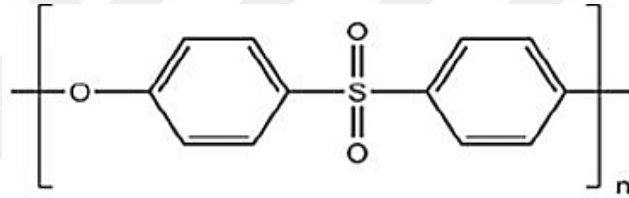
Şekil 3.2 Poliimid kimyasal formülü [9]

- **Polisülfon membranlar:** Polisülfon membranlar, selüloz asetat ve poliimid organik membran türlerine göre daha az hidrofiliktir. Fiziksel ve kimyasal koşullara karşı daha karardır. Sıcaklık aralığı geniştir (75°C’ye kadar dayanırlar). 1-13 pH aralıklarında işletilebilmektedir. Diğer membranlarla kıyaslandığında, aşındırıcı kimyasallara karşı dirençleri yüksektir. İmal edilmeleri kolaydır [14,24]. Kimyasal formülü Şekil 3.3’te verilmiştir;



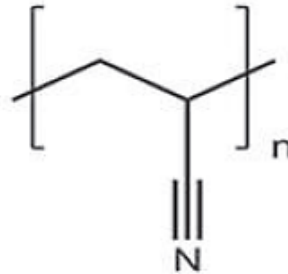
Şekil 3.3 Polisülfon kimyasal formülü [14]

- **Polietersülfon membranlar:** Aşındırıcı kimyasallara ve çözücülere karşı yüksek direnç özelliğine sahiptir. Hidrofobik özelliktedirler. pH değeri olarak 1-12 gibi geniş bir aralıkta işletilebilmektedir. Kimyasal yapıları üzerinde değişim yapılması nispeten zordur. Sıvı fazdaki karışımların ayrılması için uygulanan yöntemlerden biri olan mikrofiltrasyon işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır [9,14]. Kimyasal formülü Şekil 3.4'te verilmiştir;



Şekil 3.4 Polietersülfon kimyasal formülü [14]

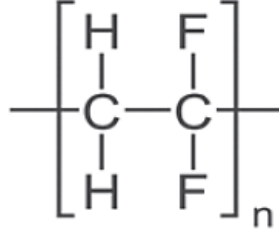
- **Poliakrilonitril membranlar:** Geniş uygulama alanlarına sahip olan ve yaygın biçimde kullanılan polimerlerden biridir. Hidrofobik özelliği düşüktür. Metil metakrilat ya da vinil asetat komonomerlerinden biri ilave edilerek üretilebilir. Bu sayede hidrofobiklik ve esneklik özelliklerinin daha yüksek olması amaçlanmaktadır. Poliakrilonitril polimerinin kimyasal formülü Şekil 3.5'te-gösterilmiştir;



Şekil 3.5 Poliakrilonitril kimyasal formülü [9]

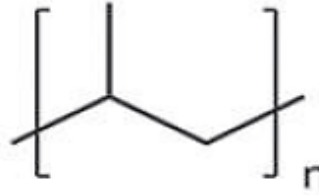
- **Polivinilidin florid membranlar:** Polivinilidin florür polimeri karakteristik olarak hidrofobik özellik göstermektedir. Mekanik özellikler bakımından en iyi performansa

sahip polimerlerden biridir. Yüksek sıcaklık değerlerinde çalışabilirler. Termal stabilizasyon özelliklerinin gelişmiş olması ile birlikte aşındırıcı kimyasallara karşı yüksek direnç gösterirler. Gerilme kuvvetleri oldukça yüksektir bu nedenle süper fiberler olarak isimlendirilirler [9,14]. Polivinilidin florid kimyasal formülü Şekil 3.6’da gösterilmiştir;



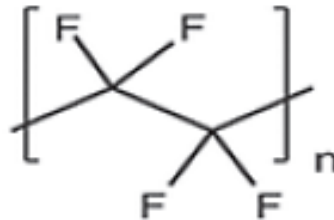
Şekil 3.6 Polivinilidin florid kimyasal formülü [14]

- **Polipropilen membranlar:** Poliprolen (Şekil 3.7), çözücülere karşı yüksek direnç gösterme özelliğine sahiptir. Hidrofobik özelliktedirler. Karakteristik olarak gerilme kuvvetleri yüksektir. Oksidantlara karşı toleransları düşüktür. Fiberlerin biraraya gelmesiyle oluşurlar. [9,25]



Şekil 3.7 Polipropilen kimyasal formülü [9]

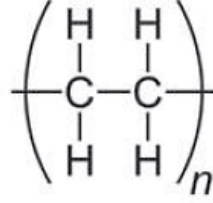
- **Politetrafloroetilen (Teflon) membranlar:** Doğal yapıları gereği hidrofobik özellik gösterirler ve asitler ve aşındırıcı kimyasallara karşı yüksek dirence sahiptirler. Geniş aralık içerisindeki pH değerlerinde ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler. PTFE’nin kimyasal formülü Şekil 3.8’de verilmiştir;



Şekil 3.8 Politetrafloroetilen kimyasal formülü [9]

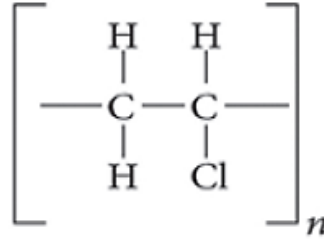
- **Polietilen membranlar:** Korozyon maddelere karşı yüksek direnç gösterirler. Analitik filtreleme işlemlerinin tamamı için kullanılabilen bir filtreleme malzemesidir. Sıvı

fazdaki korozyon organik karışımların ayrılması işleminde kullanılabilirler [9]. Polietilenin kimyasal formülü Şekil 3.9’da verilmiştir;



Şekil 3.9 Polietilen kimyasal formülü [9]

- **Polivinil klorür membranlar:** Mekanik ve kimyasal özellikleri açısından nispeten iyi özelliklere sahiptir. Asitlere ve korozyon maddelere karşı dirençleri yüksektir. Bununla birlikte süzuntu akısının yüksek olduğu membran proseslerinde kullanılabilir. Hem maliyet olarak diğer membran materyallerine göre daha ucuzken hem de membran üretimine oldukça uygun bir polimerdir. PVC’nin kimyasal formülü Şekil 3.10’da verilmiştir;

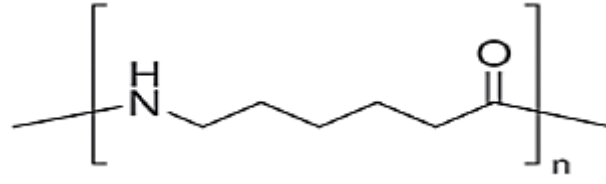


Şekil 3.10 Polivinil klorür kimyasal formülü [9]

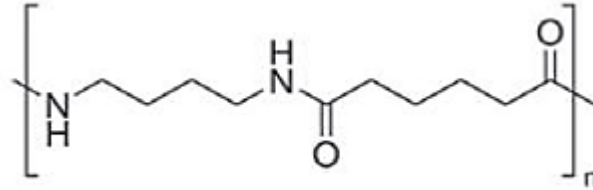
- **Naylon bazlı membranlar:** Doğal yapıları gereği hidrofilik özellik gösterirler. Kimyasal uyumluluk skalaları oldukça geniştir, ancak termal açıdan kararlılık göstermezler ve yüksek sıcaklık değerlerinde kullanılamazlar. Naylonlardan üretilen membranların diğer malzemelerden üretilen membranlara göre kirlenme özellikleri düşüktür. Ancak bununla birlikte en büyük dezavantajları diğer membran çeşitleri gibi buhar ile sterilize edilememeleridir.

Naylonlar kendi içerisinde farklı türevlere sahiptir. Bunlardan bazıları; Nylon 6, Nylon 4-6, Nylon 6-6 olarak sıralanabilir. Termal direnç bakımından Nylon 4-6 diğer nylon çeşitlerine göre daha yüksek performans gösterir. Bu nedenle buhar ile sterilizasyon işlemine diğer naylonlara oranla daha uygundur ve kısmen de olsa buhar ile sterilize edilebilir. Naylonlar çoğunlukla ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon işlemleri için üretilen membranların imalatında kullanılır. Gaz geçirgenliklerinin çok düşük olması nedeniyle gaz ayırma membran uygulamalarına uygun değildir [24,25]. Nylon 6, Nylon 4-6 ve

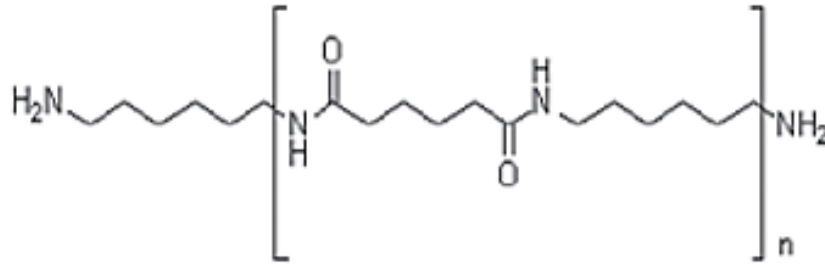
Naylon 6-6 'nın kimyasal formülleri sırasıyla Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te verilmiştir;



Şekil 3.11 Naylon 6 kimyasal formülü [9]



Şekil 3.12 Naylon 4-6 kimyasal formülü [9]



Şekil 3.13 Naylon 6-6 kimyasal formülü [9]

Bazı polimerik membranların özellikleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3 Bazı membran malzemeleri ve karakteristik özellikleri [3,14,19]

Membran Materyali	Karakteristik Özellikleri
Poliakrilonitril, Selüloz türevi	• Membran kirlenme miktarının düşük olduğu durumlarda hidrofilik özellik gösterirler • Asitlere ve korozyon kimyasallar karşısında orta derecede aşınma direnci gösterirler • Kimyasal dirençleri orta/düşüktür • Mekanik dirençleri düşüktür • Oksidantlara karşı toleransları orta derecededir • Dar bir pH aralığında (4-8) ve düşük sıcaklık değerlerinde (<35°C) kullanılabilirler

Tablo 3.3 Bazı membran malzemeleri ve karakteristik özellikleri (devamı)

Membran Materyali	Karakteristik Özellikleri
Poliakrilonitril, Selüloz türevi	• Membran kirlenme miktarının düşük olduğu durumlarda hidrofilik özellik gösterirler • Asitlere ve korozyif kimyasallar karşısında orta derecede aşınma direnci gösterirler • Kimyasal dirençler orta/düşüktür • Mekanik dirençleri düşüktür • Oksidantlara karşı toleransları orta derecededir • Dar bi pH aralığında (4-8) ve düşük sıcaklık değerlerinde (<35°C) kullanılabilirler
Polieter sülfon, Polietilen	• Mikrofiltrasyon membranları için uygun özelliklere sahiptir • Oksidantlar karşısındaki toleransları yüksektir • pH değeri olarak 1-12 gibi geniş bir aralıkta kullanılabilirler • Hidrofobik özelliklere sahiptir • En uygun oldukları uygulama alanları ultrafiltrasyondur • Kimyasallar ve organik çözücüler ile temas ettiğinde yüksek direnç gösteremezler • Yağlar ve greslere karşı yüksek dirence sahiptirler
Polipropilen	• Geçirgenlik özellikleri yüksektir • Mekanik özellikleri gelişmiştir • Dar pH aralığı içerisinde işletilebilmektedir • Kimyasallara karşı düşük direnç gösterir • Oksidantlar karşısındaki toleransı düşüktür
Polivinilidin florür, Polisülfon	• Hidrofobik karaktere sahiptirler • Hidrofilik özellikleri üzerinde değişiklik yapılması basittir • Kimyasal açıdan modifikasyonları nispeten zordur • Orta seviyedeki sıcaklıklarda kullanılabilirler (30-45°C) • Mikrofiltrasyon membranları üretiminde kullanımları yaygındır • Oksidantlar karşısında yüksek direnç gösterirler • Geniş pH aralığında işlev görebilirler (1-13) • Korozyif kimyasallara ve çözücülere karşı çok iyi derecede direnç gösterme özelliğine sahiptirler • Uygulamalar için esnek özelliklere sahiptir

Ayrıca bu polimer membranların kullanıldığı bazı prosesler Tablo 3.4’de verilmiştir.

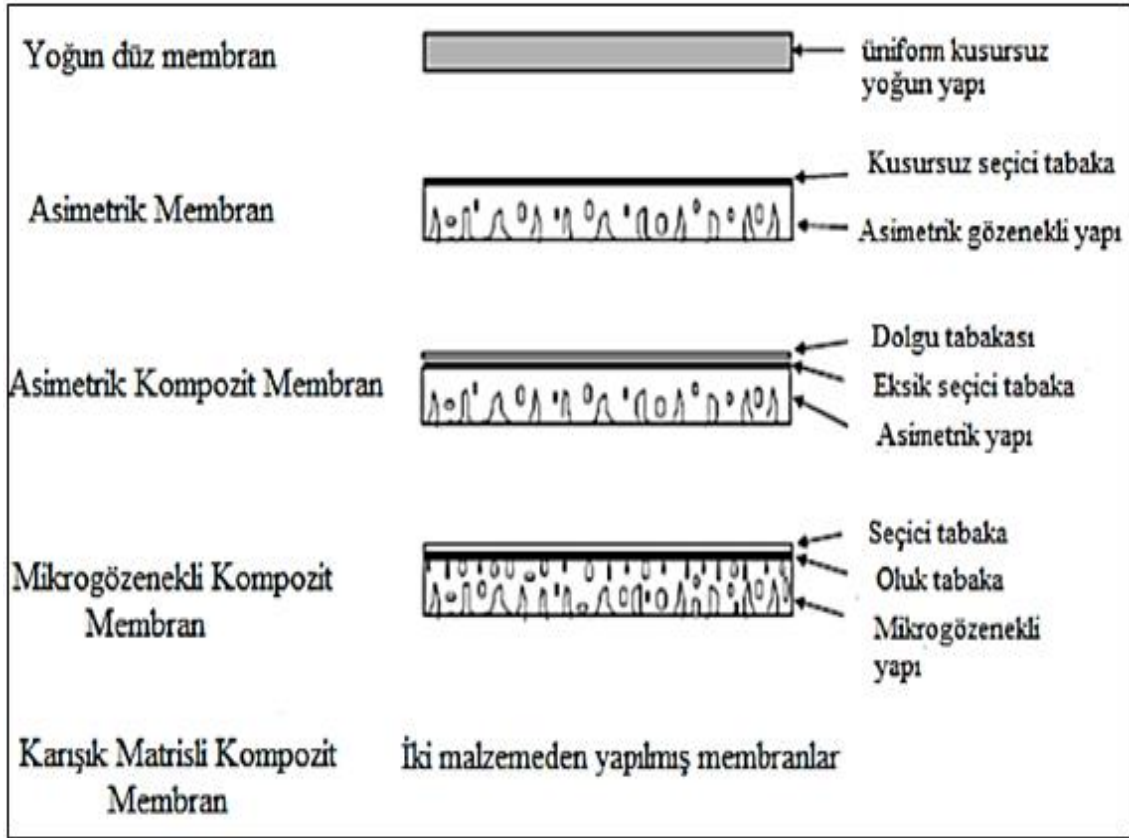
Tablo 3.4 Bazı membran malzeme çeşitleri ve bunlara göre kullanılabildiği prosesler

[9]

Malzeme	Ayırma Yöntemi					
	PV	MD	GS	NF/RO	UF	MF
Polivinilklorür						×
Polivinilklorür kopolimer						×
Poliimid			×	×	×	×
Polisülfon					×	×
Polidimetilsiloksan	×		×			
Poliester						×
Polikarbonat					×	×
Alifatik poliamit					×	×
Aromatik poliamit				×	×	×
Selüloz asetat	×		×	×	×	×
Polivinilalkol						×
Selüloz nitrat						×
Polietereterketon			×		×	×
Polipropilen	×	×				×
Selüloz ester						×
Politetrafloroetilen	×				×	×
Polietilen	×	×				×
Poliakrilonitril	×				×	
Polivinilidınflorür	×	×			×	×

3.2 Yoğun ve Gözenekli Polimerik Membranlar

Gaz karışımların ayrılması amacı ile kullanılan membranlar olan gözenekli membranlar ve yoğun polimerik membranlar farklı özelliklere ve çalışma prensiplerine sahiptir [11]. Tipik membran morfolojileri Şekil 3.14'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14 Tipik membran morfolojilerinin sıralı gösterimi [4]

Yoğun polimerik membranlarda taşınım mekanizması çoğunlukla çözünme-difüzyon modeli ile açıklanabilmektedir. Yoğun membranların gözenekli membranlara kıyasla en önemli özelliği ayırma işlemi esnasında farklı permeat türlerinin geçirgenlik oranını kontrol edebilmeleridir. Çözünme-difüzyon mekanizmasında öncelikle besleme karışımı bileşenleri membran malzemesi içerisinde çözünür ve sonrasında membran boyunca difüze olurlar. [11,12]

Çözünme-difüzyon mekanizması genel anlamda üç ana basamakta gerçekleşir. Birinci basamak; üst akım sınırlarında sorpsiyonun gerçekleşmesi. İkinci adım; kullanılan membran boyunca difüzyon. Üçüncü ve son basamak ise desorpsiyon. [12]

Ayırma işleminde kullanılan membranın üst akım ve alt akım yüzeylerinde bulunan termodinamik aktivitelerin farkı ile çözünme-difüzyon mekanizması gerçekleşir.

Bahsedilen termodinamik aktivite farkı bir konsantrasyon farkına neden olur ve bu konsantrasyon farkı da difüzyonun daha az aktiviteye sahip olan tarafa doğru kaymasına yol açar. Yoğun polimerik membranlarda geçirgenlik gözenekli membranlarda olduğu gibi membranın yapısından geçecek olan gazların fizikokimyasal özelliklerine de bağlıdır. Çözünme-difüzyon mekanizması ile işletilen membranlarda basınç sabit olarak varsayılır. Ayrıca membranın sahip olduğu kimyasal potansiyel gradientinin ifade edilmesi yalnızca konsantrasyon gradiyenti ile gerçekleştirilir. [12,27,28]

Çözünürlük katsayısı, çözünme-difüzyon mekanizması için en kritik parametre olarak tanımlanmaktadır. Geçirgenlik, difüzyon katsayısı ve çözünürlük katsayısının çarpımı ile bağlantılıdır ve aralarındaki ilişki (3.1) denkleminde verilmiştir. [28]

$$P = D * S \quad (3.1)$$

P; geçirgenlik katsayısı, S; çözünürlük katsayısı, D; difüzyon katsayısı şeklinde tanımlanır. Bununla birlikte geçirgenlik katsayısını ifade eden bir diğer denklem de (3.2) denkleminde gösterilmiştir.

$$P_i^G = \frac{d_i y_i}{y_{i_m} p_{i_{sat}}} \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2’de, P_i ; geçirgenlik katsayısı, y_i ; gaz fazı aktivite sayısı, d_i ; difüzyon katsayısı, $p_{i_{sat}}$; doymuş buhar basıncını, y_{i_m} ; malzeme özelliklerine bağlı katsayıyı ifade etmektedir. Ayrıca bu eşitlik, membran geçirgenliğinin difüzyon katsayısı, membrandan geçen gazların özellikleri, membranın yapıldığı malzeme, buhar basıncı gibi özellikler ile ilişkili olduğunu ifade etmektedir. Örneğin; gaz basıncı açısından doygunluğa yakın olunan noktalarda gaz basıncı arttıkça geçirgenlik artmaktadır. [28]

3.3 İnorganik Membranlar

Zeolit, seramik, silika, karbon, paladyum, çeşitli oksitler (zirkonyum, titanyum, alüminyum), gümüş ve alaşımları gibi metallerden üretilmiş olan membranlar inorganik membranlar sınıfını oluşturmaktadır. İnorganik membranlar gözenek yapısı bakımından gözeneksiz (yoğun) veya mikro gözenekli membranlar olarak iki grupta ele alınır. Gözeneksiz (yoğun) yapıdaki membranlar metallerden ya da polikristal seramiklerden üretilmektedir. Gözenek yapısı olarak mikro gözenekli yapıda olan inorganik membranlar ise kristal seramik ve amorf membran çeşitlerine sahiptir. Mikro gözenekli membranlar her zaman inorganik yapıdaki bir gözenekli yapı tarafından desteklenecek bir film

şeklinde üretilirler. Aynı zamanda yoğun metalik membranlardan bazıları da bu prensip ile kullanılabilir. [28,29]

İnorganik membranların en önemli özelliklerinden biri organik membranlara kıyasla daha yüksek sıcaklık değerlerinde işlev görebiliyor olmasıdır. Bu membranların işletilme sıcaklıkları 1996 senesinde Van Veen tarafından 300-1000°C aralığı olarak ifade edilmiştir. İnorganik membranların bir diğer önemli özelliği ise kimyasallara karşı dirençlerinin oldukça yüksek olması ve kimyasal ayrışmalara müsaade etmemesidir. Bilinen dezavantajları içerisinde en önemli olanı ise maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bununla beraber, ilerleyen dönemlerde bu maliyet dezavantajı konusunda iyileştirmeler yapılabilirse endüstride oldukça fazla kullanım alanına ve miktarına sahip olması beklenmektedir [29]. Tablo 3.5’de inorganik membranların organik membranlar ile kıyaslandığında avantajları ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 3.5 İnorganik membranların organik membranlarla kıyaslandığında avantajları ve dezavantajları [9,14]

Avantajlar	Dezavantajlar
Basınca karşı dayanıklılığı yüksektir	Yüksek akılar ile yüksek performansta çalışamazlar
Kirlenen membranların temizlenmesi kolaydır	Üretim ve işletim maliyetleri yüksektir
Katalitik aktiflik	Membran yüzey alanları modül hacimlerine göre düşüktür
Yüksek sıcaklıklara karşısında uzun süreli dayanıklılık gösterirler	Kirlenme ve tıkanma miktarları yüksektir
pH, kimyasal ayrışma, toksik kimyasallar gibi koşullara karşı dayanıklıdırlar	Mikro gözenekli membranlarda özellikle boyut büyüdükçe seçicilik performansı düşmektedir
Mikrobiyolojik bozunma oranları düşüktür	Yapıları gereği kırılğandırılar

İnorganik membranlar polimerik membranlardan çok daha maliyetli olmalarına rağmen, yüksek sıcaklık değerlerinde işletme, yüksek mekanik stabilite, iyi tanımlanmış stabil

gözenek yapısı, solvent ve aşındırıcı kimyasallara karşı yüksek direnç gösterme gibi avantajlara sahiptir. [13]

3.3.1 Seramik Membranlar

Seramik membranlar alüminyum, titanyum ve silisyum oksitlerinden imal edilebilirler. Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısı kararlılığının gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında kullanılırlar. Yüksek sıcaklığa ve kimyasallara karşı dirençlidirler. Bu stabilite, seramik membranların kullanıldığı MF ve UF proseslerinin gıda, biyoteknoloji ve eczacılık gibi sektörlerde kullanımını cazip kılar. Seramik membranlar gaz ayırma proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bazı çözülmesi gereken sorunları mevcuttur. Bunlar;

- Yüksek sıcaklıklara aşırı hassasiyet,
- Bazı türlerinde stabilizasyon eksikliği,
- Membran kırılma ve çatlamaları,
- Yüksek sıcaklıklarda son derece hassas seçicilik,
- Düşük permeasyon olarak sıralanabilir. [11]

3.3.2 Metalik Membranlar

Özellikle paladyum membranlar olmak üzere ticari olarak kullanılan metalik membranlar hidrojenin gaz karışımlarından ayrılması işlemi için kullanılabilmektedir. Gaz fazından hidrojenin ayrılması için çoğunlukla paladyum ve alaşımlarından üretilmiş membranlar kullanılır. Bu tip membranlarda bir katalizör yatağına bitişik şekilde konumlandırılan paladyum/kompozit paladyum membran katalitik reaksiyon ünitesinden hidrojenin ayrıştırılmasını sağlar. Metalik membranların kullanım amaçlarından bir diğeri de istenen çözelti içerisindeki hidrojen miktarını arttırmaktır. [18,30]

Metalik membranların en önemli dezavantajı yüzeylerinin kolay zarar görebilmesidir. Bu dezavantajın temelinde metal yüzeyin bozunması ve aşınması yatmaktadır. Paladyum ve/veya kompozitlerinden üretilmiş membranlarda H₂S ve CO gibi toksik kimyasalların zararlı etkisi ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Bununla birlikte, paladyum membran üretiminde kullanılmak için pahalı bir hammadDEDİR. Fakat platin kullanılarak bu sorun minimum seviyelere indirilebilir. Bunun örneklerinden biri olarak son yıllarda metalik membranlar seramik membranlar ile desteklenmekte ve sonrasında ince bir paladyum tabakası ile kaplanarak üretilmektedir. Bu üretim yöntemi tamamen paladyum ve alaşımlarından üretilen membranlara göre daha düşük maliyetlidir. [22]

Metalik membranlarda moleküler taşınım çözünme-difüzyon mekanizması temelinde gerçekleşir. Özellikle yoğun paladyum yapıli metalik membranlarda ayrıştırılacak olan gaz karışımları ve hidrojen paladyum ile etkileşime girebilir. Metalik membranlar boyunca gazların ve hidrojenin taşınımı karmaşık bir süreç içerisinde birkaç adımda gerçekleşir. Bu adımlar;

- 1- Moleküler yapıdaki hidrojen metal/gaz etkileşimi sırasında ayrılır,
- 2- Atomik hidrojen membran yüzeyinde adsorbe edilir,
- 3- Atomik hidrojen paladyum matriksi içinde çözünür,
- 4- Atomik hidrojen zıt tarafa difüze olur,
- 5- Metal/gaz etkileşimi sırasında moleküler hidrojen tekrar moleküler hidrojen ile birleşir,
- 6- Desorpsiyonu gerçekleşen hidrojen uzaklaşır. [22,31]

3.3.3 Karbon Membranlar

Selüloz triasetat, fenol formaldehit, poliakrilonitril, polifurfural alkol poliviniliden klorür gibi termosetlerin pirolizi ile karbon moleküler elek membranlar üretilir. Karbon yapıli elek membranlar, yüksek dayanıklılıkları ve gazlar için sahip oldukları optimum ayırma özellikleri ile gaz karışımlarının ayrılması işlemi için gelişime ve kullanıma açıktır. Karbon moleküler elek membranları çoğunlukla küçük gözenekler olmak üzere katı gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu katı ve küçük gözenekler, gazların ayrılması işleminde gaz moleküllerinin difüzyonu için uygun özelliklere sahiptir. Bu ayırma işleminde yalnızca küçük boyutlardaki moleküller küçük gözeneklerden difüze olur ve ayırma işlemi gerçekleşir.

Karbon membranlar iki grup altında incelenmektedir. Bunlar destekli karbon membranlar ve desteksiz karbon membranlardır. Destekli karbon membranlar düz ve borusal olmak üzere kendi içinde iki gruba ayrılır. Desteksiz karbon membranlar ise içi boş lif, kapiler ve plaka-çerçeve olmak üzere üç farklı grup olarak ele alınır. Polimerik membranlarda olduğu gibi karbon membranlar da simetrik veya asimetrik olarak üretilebilirler. [18,32]

3.3.4 Zeolit Membranlar

Zeolit olarak adlandırılan yapılar alüminyum silikat kristallerinin biraraya gelmesi ile oluşan gözenekli malzemelerdir. Zeolitler genellikle absorbant ya da katalizör olarak

kullanılmak üzere milimetrik ölçekli granüllerde veya daha küçük kristallerde konumlandırılmaktadır. Zeolit tipli membranlar içerisinde en sık üretilen ve kullanılan MFI tipi membranlardır. MFI tipi membranların Si/Al oranı 20- ∞ aralığındadır ve hidrofobik özellik gösterirler. Gözenek boyutları gereği ticari değeri yüksek olan bazı hafif hidrokarbonların ve ksilen izomerlerinin ayrılması için elverişlidir.

Zeolit membranlar bilinen diğer inorganik membranlara kıyasla düşük gaz geçirgenliğine sahiptir. Bunun temel sebeplerinden biri deliksiz ve çatlaksız bir yapıya sahip olmasıdır. Dezavantajlarından bir diğeri de termal dayanıklılıklarının düşük olmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda zeolit membranların yapısında büzölmeler meydana gelebilir. Fakat zeolit katmanda termak sorunların minimum seviyelere indirilmesi için zeolit yapı desteklenebilir. Ayrıca, zeolit membranların gözenekleri çözücüler ve kirleticiler gibi maddeler ile tıkanmaya müsaittir. [17,31]

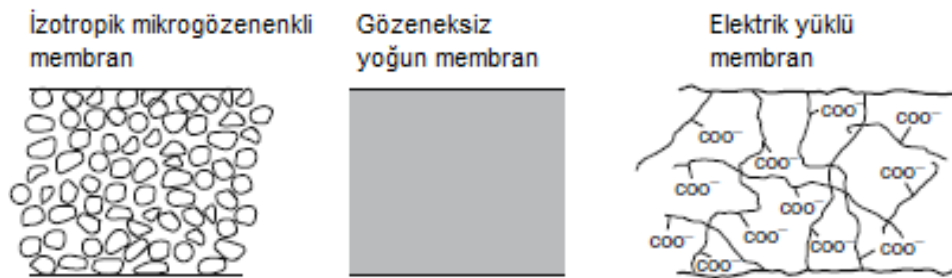
MEMBRAN HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Membranlar sahip oldukları özelliklere göre sınıflandırılmaktadır. Morfolojilerine göre doğal ya da sentetik, asimetric ya da simetrik, boşluksuz ya da boşluklu, inorganik ya da organik membran çeşitleri olarak sınıflandırılabilirler. Sentetik membranlar üretim yöntemi açısından iki farklı gruba ayrılabilir; düz tabaka membranlar ve silindirik membranlar. [33,34]

Membranlar metal, seramik, zeolit ve polimer gibi malzemelerden üretilebilirler. Özellikle seramik membranlar polimerik membranlara göre daha yüksek kimyasal ve termal dirence sahip olmasına rağmen polimerik membranların kullanım alanı ve uygulamalardaki kullanım yüzdesi seramik membranlara göre oldukça yüksektir. Polimerik membranların daha düşük maliyetli olması ve çok daha basit işletme şartlarına sahip olması diğer membran çeşitlerine göre daha fazla tercih edilmesine neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı uygulamalarda büyük oranda polimerik membranlar kullanılmaktadır. [35]

4.1 Simetrik Membran Hazırlama Yöntemleri

Asimetric membranlar uygulama esnasında daha avantajlı olduğu için yüksek oranlarda tercih edilmektedir. Ancak bazı özel koşullar ve kullanımlar için simetrik membranların uygulanması da gerekmektedir [30]. Şekil 4.1’de simetrik membranların yapısı gösterilmiştir.

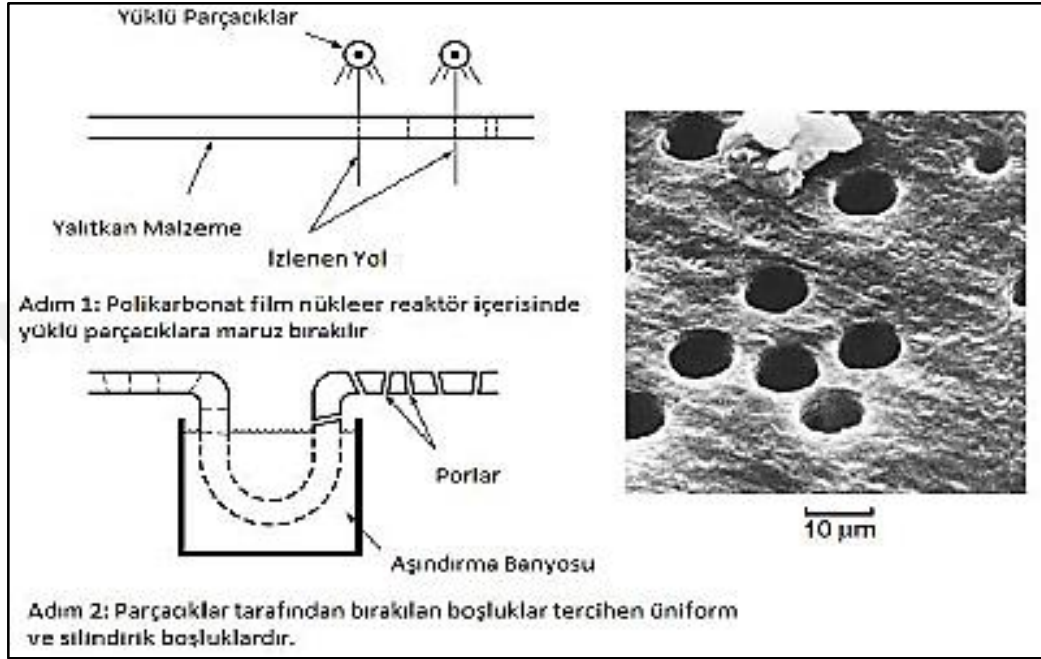


Şekil 4.1 Simetrik membranların yapısal gösterimi [7]

4.1.1 Track Etching (Boşluk Oluşturma)

Polimerik yapıya sahip bir film tabakası radyasyona maruz kalması için bir radyasyon kaynağının etki alanına yerleştirilir. Enerjisi yüksek olan partiküller ile bombardımana

maruz bırakılır. Bu bombardıman esnasında yüksek enerjili olan bu partiküller film tabakasına hasar verir ya da kimyasal olarak bir değişim oluşturur. Bu işlemler sonrasında film tabakası hidrojen peroksit çözeltisi veya alkalin içine daldırılırsa enerjisi yüksek olan partiküllerin filmden geçiş yaptıkları yol boyunca gözenekler ortaya çıkacaktır. Ortaya çıkan bu gözenekler çoğu zaman üniform olarak dağılır ve silindirik yapıdadırlar. Şekil 4.2’de boşluk oluşturma yöntemi şematik olarak gösterilmiştir. [30]

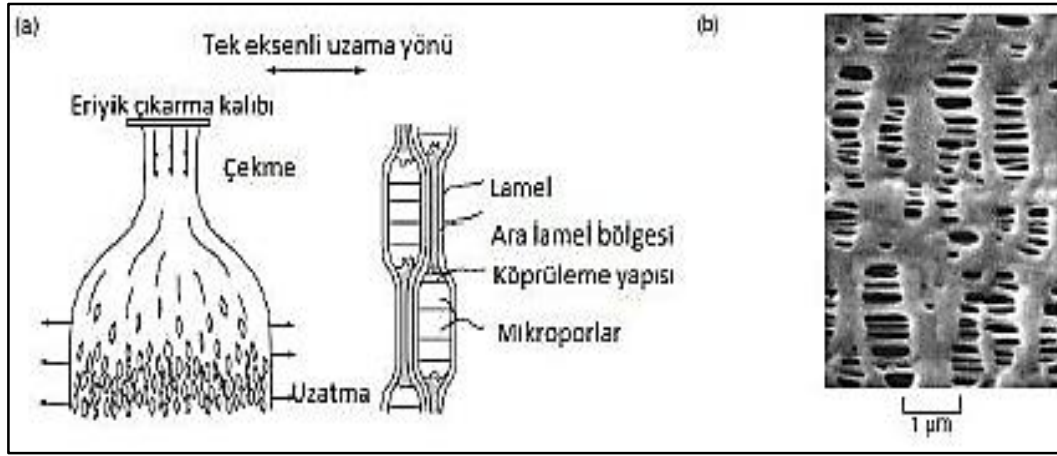


Şekil 4.2 Boşluk oluşturma yönteminin şematik gösterimi [7,30]

4.1.2 Gerdirme

Simetrik membran elde etme yöntemlerinden biri de gerdirme yöntemidir. Gerdirme ve sertleştirme işlemleri ile kristalin haldeki polimerlerden (polipropilen, polietilen) simetrik membranlar üretilmektedir. Sürecin başında erime noktasına çok yakın bir sıcaklıkta bulunan polipropileni çok seri şekilde çekip uzatarak gerdirme uygulanmaktadır. Bu işlemten sonra ise yarı kristalin haldeki polimer içerisinde bulunan kristaller gerdirme yönünde hizalanır. [7,30]

Soğutma ve arkasından gelen sertleştirme işlemlerinin ardından film bir kez daha gerdirilir. Bu gerdirme %300’e kadar olabilmektedir. Bu ikinci gerdirme işlemi sırasında kristaller arasında var olan amorf yapı değiştiğinden polimer kristalleri arasında uzun ve ince gözenekler oluşur. Gerdirme yöntemi ile elde edilen membranların porozitesi %90 civarında olabilmektedir [7,36]. Şekil 4.3’te gerdirme yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.3 (a) Genişletilmiş poliporpolen membranın imalatı. (b) Tek yönlü film gerdirmesi esnasında oluşan mikro boyuttaki bozuklukların SEM görünümü [7,30]

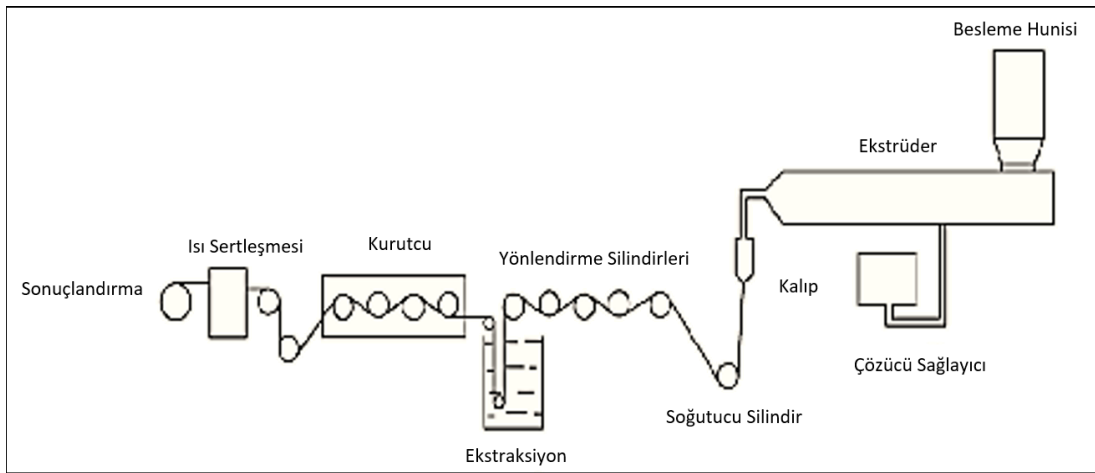
4.1.3 Sinterleme

Sinterleme yöntemi seramik membranların hazırlanmasında ve simetrik yapıdaki membranların elde edilmesi için kullanılabilir. Termal ve kimyasal direncin yüksek olmasının istendiği membranların üretimine elverişli bir yöntemdir. Çünkü sinterleme yöntemi, çözücüde çözünmeyen malzemeye yüksek basınç ve sıcaklık şartlarında film meydana getirilecek şekilde baskı uygulanması prensibine dayanır. Sinterleme yöntemi ile $0,1\ \mu\text{m}$ 'den büyük gözenek çapına sahip membranlar üretilebilir. [30,37]

4.1.4 Kalıp Filtreleme

Kalıp filtreleme yöntemi polipropilen, politetrafloroetilen, polietilen vb. çözünmeyen polimerlerden mikrogözenekli simetrik membran üretmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde homojen haldeki eriyik malzeme, yıkanabilir özellikteki bileşen ve polimer yapıdaki matris materyali kullanılarak hazırlanır. Kullanılan yıkanabilir özellikli bileşeni, polimer matris içerisinde çok iyi şekilde dağıtabilmek amacıyla karışım ince bir film tabakası formuna dönüştürülmeden sık sık homojenize edilir, yoğurulur ve sıkılır.

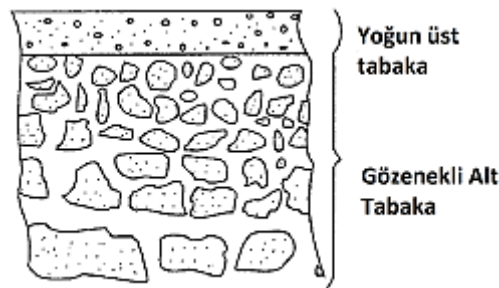
Elde edilen filme istenilen şekil verildikten sonra ise yıkanabilir bileşen uygun bir çözücü yardımı ile çözünerek filmde uzaklaştırılır ve membran elde edilmiş olur. Kalıp filtreleme yönteminde kullanılan yıkanabilir bileşen sıvı parafin gibi bir sıvı, düşük molekül ağırlıklı bir katı, polistiren benzeri polimerik bir malzeme veya çözünebilir bir madde olabilir [7,37]. Kalıp filtreleme yöntemine ait şematik gösterim Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Ekstrüder sistem kullanılarak kalıp filtreleme yöntemi ile polipropilen membran üretiminin akış şeması [7]

4.2 Asimetrik Membran Hazırlama Yöntemleri

Endüstride kullanılan membranların önemli çoğunluğu asimetrik yapıli membranlardır. Şekil 4.5’de bir asimetrik membran örneğine ait kesit görüntüsü gösterilmiştir. Asimetrik membranlarda membran yapısını iki farklı kısım oluşturur. Bu iki kısımdan biri olan alt tabaka kısmı gözenekli destek tabaka olarak bilinmektedir, üst kısmı ise aktif tabaka olarak bilinen, seçici ve ince bir tabaka oluşturur. Asimetrik membranlarda alt tabaka kısmı membranın mekanik dayanımını ve mekanik özelliklerini, üst tabaka kısmı ise membranın seçicilik/geçirgenlik özelliklerine dayalı olarak performansını belirler [9,30]. Simetrik membranlarda ise durum böyle değildir. Simetrik membranlar iki farklı tabakadan oluşmaz, üst tabakaya sahip değillerdir.



Şekil 4.5 Asimetrik membranların kesit görüntülerinin şematik gösterimi [30]

Gözenekli alt tabakanın ve üst tabakanın aynı materyalden üretildiği membranlar asimetrik membranlar olarak adlandırılır. Aynı zamanda üst tabaka ve gözenekli alt tabaka farklı materyallerden üretilmişse “kompozit membran” olarak adlandırılabilir. Kompozit membranların kullanımı, asimetrik membranların kullanımına göre daha avantajlıdır. Bunun nedeni kompozit membranlarda tabakalar farklı malzemelerden üretildikleri için membranın toplam performansı en yüksek

seviyelere çıkarılırken iki kısım ayrı ayrı optimize edilebilir [30,38]. Günümüzde bilinen dört farklı asimetrik membran vardır;

- Faz değişim membranları
- Çözelti kaplamalı membranlar
- Arayüzey polimerizasyon membranları
- Diğer anizotropik membranlar

4.2.1 Faz Değişim Yöntemiyle Üretilen Membranlar

Dünya genelinde ticari işletmelerde kullanılmak amacıyla imal edilen membranların büyük çoğunluğu faz değişim yöntemiyle üretilmiştir. Birbirinden farklı yapılardaki membranların hazırlanmasında tercih edilen çok amaçlı bir membran üretim yöntemidir. Bu yöntem ile üretilen membranın morfolojik özellikleri sistemin kinetik ve termodinamik parametrelerinin değişimi ile bağlantılıdır. Hammadde olarak kullanılan polimer, bir çözücü içerisinde çözündükten sonra film formunda çekilir. Bu işlemin sonrasında elde edilen polimer çözeltisi, bir faz değiştiricinin sıcaklık değişimi veya çözelti kompozisyonunun değişimi ile çöktürülür. Bu işlem ile sıvı halden katı hale geçiş yapılarak polimerik membran film elde edilmiş olur. [30,39]

Faz değişimi iki farklı yol ile gerçekleştirilebilir;

- 1- Termal olarak
- 2- Difüzyonla

Faz ayrımının termal olarak başlatılması

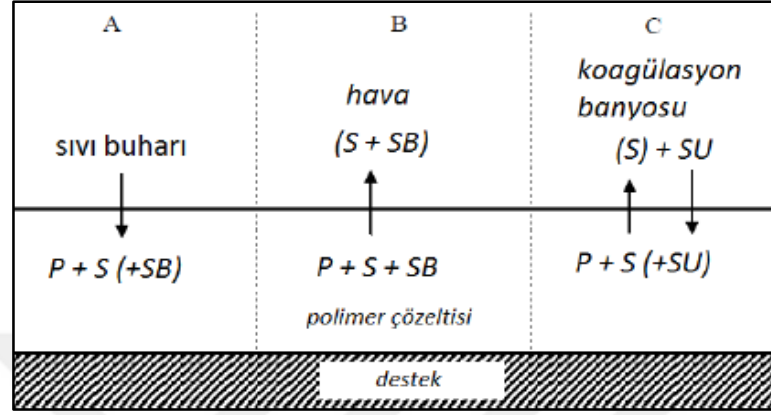
Bu faz değişim yönteminde membran üretiminde kullanılacak olan polimer çözeltisi yüksek sıcaklıklarda hazırlanır ve sonrasında soğuması için bırakılır. Bu yöntemde çözücünün buharlaşması esnasında üst tabakadaki polimer konsantrasyonunda bir artış olursa işlem sonucunda asimetrik yapılı membran üretilmiş olur. [7,39,40]

Faz ayrımının difüzyon ile başlatılması

Faz değişim yöntemi ile membran üretiminin bir diğer çeşidi olan difüzyon ile başlatılmış faz ayrımı işleminde kullanılacak olan polimer çözeltisi özel olarak seçilmiş bir sıvı veya su buharı ile temas ettirilir. Burada amaç; polimer filmin lokal bileşiminde difüzyonel değişim meydana getirmektir. Bu yöntemle polimer çöktürülerek filmin katılaşması sağlanır. Kullanılan sıvı çözeltideki çözücü ile yer değiştirirken sıvı buharı ise çözelti içerisine doğru difüze olur [7,39,40]. Bu yöntem üç farklı şekilde uygulanabilir;

- Çöktürmenin buhar faz ile gerçekleşmesi (çözücü özelliği bulunmayan bir sıvının buharına yapılan temas)
- Çözücü buharlaştırması
- Çözücü özelliği bulunmayan bir sıvıya daldırmak.

Şekil 4.6’da difüzyon ve çözücü/sıvı değişimi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.6 Difüzyonla başlatılmış faz ayrımı yönteminde faz dönüşümü şematik gösterimi [30]

MEMBRAN ESASLI AYIRMA PROSESLERİ

Membran esaslı ayırma işlemleri, besleme karışımının membran malzemesi ile fiziksel ya da kimyasal etkileşimi esasına dayanır. Membran bazlı prosesler verimliliklerinin yüksek olması, operasyonlarının daha basit olması ve maliyetlerinin düşük olması nedeni ile endüstride gaz karışımlarının ayrılması için yaygın biçimde kullanılan yöntemler olarak dikkat çekmektedir. Membran esaslı ayırma prosesleri gaz karışımlarında olduğu gibi sıvı karışımların ayrılması konusunda da kendine yer bulmaktadır. [41]

Membran ile karışımların ayrılması olayının temel prensibi, membranın iki faz arasında seçici geçirgen özellik göstererek bir veya birden fazla maddenin karışımdan ayrılmasıdır. Membranlar genellikle katı film formunda olmakla beraber sıvı yapıda olanları da kullanılmaktadır. Seçicilik ve akı özellikleri membranı karakterize etmektedir.

Membran boyunca gerçekleşen taşınım olayı, besleme akımındaki bileşenlere bir sürücü kuvvet uygulanması prensibine dayanmaktadır. Membran proseslerinin genelinde bu sürücü güç basınç farkı veya konsantrasyon farkıdır. Basınç, konsantrasyon ve sıcaklık gibi parametreler membran yapısındaki taşınım işleminin hızını ve kalitesini etkileyebilir. Membran esaslı ayırma işlemlerinde bir diğer sürücü güç ise elektriksel potansiyel farkıdır. Bu sürücü güç yalnızca yüklü parçacıkların veya moleküllerin taşınımını etkiler. [19,28,41]

MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA İŞLEMLERİ

Gaz karışımların ayrılması, gaz fazındaki bir veya daha fazla bileşenin saf halde elde edilebilmesi amacıyla gerçekleştirilir. Gaz karışımlarının ayrılması prosesinin dünya genelinde büyük ölçekli veya küçük ölçekli olmak üzere birçok uygulaması mevcuttur. Bu ayırma işlemi, gaz karışımı içerisindeki bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre çeşitli yöntemler ile uygulanabilir. Tablo 6.1, 6.2 ve 6.3’de sürücü kuvvetlere ve farklı ayırma prensiplerine göre membran prosesleri, kullanılan membranlar ve özellikleri gösterilmektedir. Gaz ayırma işlemi için konsantrasyon farkı esaslı membran prosesleri tablosunda gösterilmiş olsa da daha önce belirtildiği gibi farklı özellikler temel alınarak da membranlar ile gaz ayırma işlemi gerçekleştirilebilir. [36,41]

Tablo 6.1 Basınç farkı sürücü kuvvetine sahip olan bazı membran prosesleri ve kullanılan membranların özellikleri [41]

Proses	MF	UF	NF	RO
Membran	Simetrik veya asimetrik gözenekli	Asimetrik gözenekli	Kompozit	Asimetrik gözenekli veya kompozit
Membran kalınlığı	$\approx 10\text{-}150\ \mu\text{m}$	$\approx 150\ \mu\text{m}$	Alt katman $\approx 150\ \mu\text{m}$ Üst katman $< 1\ \mu\text{m}$	Alt katman $\approx 150\ \mu\text{m}$ Üst katman $< 1\ \mu\text{m}$
Membran gözenek genişliği	$\approx 0,05\text{-}10\ \mu\text{m}$	$\approx 1\text{-}100\text{nm}$	$\approx 2\ \text{nm}$	$< 2\ \text{nm}$
Ayırma prensibi	Eleme mekanizması	Eleme mekanizması	Eleme ve elektrostatik itme kuvveti	Sterik ve elektrostatik itme kuvveti
Membran malzemesi	Polimerik, seramik	Polimerik, seramik	Poliamit	Selüloz triasetat, Aromatik poliamit, poliimid ve polieter üre

Tablo 6.2 Konsantrasyon farkı sürücü kuvvetine sahip olan bazı membran prosesleri ve kullanılan membranların özellikleri [3,38]

Proses	GS	PV	Taşıyıcı aracılı taşıma	Diyaliz	Difüzyon diyalizi
Membran	Elastomerik veya camsı polimerik bir üst tabakaya sahip asimetrik veya kompozit membranlar	Elastomerik veya camsı polimerik bir üst tabakaya sahip kompozit membranlar	Destekli sıvı membran, emülsiyon sıvı membran, sabit taşıyıcı membranlar, çözücü şişmiş membran	Homojen	İyon değişim membranları
Membran kalınlığı	$\approx 0,1 \mu\text{m}$ 'den birkaç μm 'ye kadar (üst katman için)	$\approx 0,1 \mu\text{m}$ 'den birkaç μm 'ye kadar (üst katman için)	$\approx 20-150 \mu\text{m}$ (destekli sıvı membran için) $\approx 0,1-1 \mu\text{m}$ (emülsiyon sıvı membran için)	$\approx 10-100 \mu\text{m}$	$\approx$ birkaç yüz μm (100- 500 μm)
Membran gözenek genişliği	Gözeneksiz (ya da $< 1 \mu\text{m}$)	Gözeneksiz	Gözeneksiz		
Ayırma prensibi	Çözünme/ difüzyon (gözeneksiz membran) Knudsen prensibi (gözenekli membran)	Çözünme / difüzyon	Taşıyıcıya yakınlık	Difüzyon hızı farkı, çözünme/ difüzyon	Donnan dışa aktarım mekanizması
Membran malzemesi	Elastomerik ve camsı polimer	Elastomerik ve camsı polimer	Hidrofobik gözenekli membran	Hidrofilik polimerler	İyon değiştirici

Tablo 6.3 Termal ve/veya elektriksel potansiyel farkı sürücü kuvvetine sahip olan bazı membran prosesleri ve kullanılan membranların özellikleri [4,36]

Proses	Membran distilasyonu (Termal esasl)	Elektrodiyaliz (Elektrik esasl)
Membran	Simetrik veya asimetrik gözenekli	Anyon değişim veya katyon değişim membranları
Membran kalınlığı	$\approx 20-100 \mu\text{m}$	$\approx 100-500 \mu\text{m}$
Membran gözenek genişliği	$\approx 0,2-1 \mu\text{m}$	Gözeneksiz
Ayırma prensibi	Gaz-sıvı dengesi	Donnan dışa aktarım mekanizması
Membran malzemesi	Hidrofobik (Politetrafloroetilen, polipropilen)	Hidrofobik (Politetrafloroetilen, polipropilen)

Gaz karışımların ayrılması amacıyla kullanılan dört ana yöntem bulunmaktadır. Bunlar; absorpsiyon, adsorpsiyon, kriyojenik distilasyon ve membran prosesidir. Bu yöntemlerden hangisinin kullanılacağı, uygulama yapılacak olan proses, bu süreçte bulunan kimyasallar, ekonomik kriterler gibi parametrelere göre değişkenlik gösterebilmektedir.

Seçici gaz geçirgenliği prensibi ile uygulanan membran prosesler diğer üç yöntem ile rekabet edebilecek özelliklere ve etkinliğe sahiptir. Membranlar, diğer yöntemlere göre çok yönlülük ve basitlik gibi avantajlar sunmaktadır.

Tüm membran ayırma işlemlerinin ortak yönü anahtar bileşenin membran olmasıdır. Membran ile ayırma işlemi; farklı uygulama alanlarında adsorpsiyon, absorpsiyon ve kriyojenik distilasyonu alternatifleri ile rekabet etmektedir. Diğer yöntemler ile kıyaslandığında membran prosesleri; kurulumunun kolay olması, düşük işçilik, düşük bakım gereksinimi, düşük enerji gereksinimi ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir. [36,42]

Gaz karışımlarının ayrılmasına yönelik olarak kullanılabilen bazı ayırma yöntemleri ve karşılaştırılması Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4 Gaz ayırma yöntemlerinin karşılaştırılması [4,7,22]

YÖNTEM	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Kriyojenik (Distilasyonsuz)	• Ürün geri kazanımı yüksektir. • Hafif ürünler orta derece saflık ile ayrıştırılabilir (örn. %98'e kadar H₂ kazanımı). • Yüksek basınçta çalışılabilir • Maliyet düşüktür. • Hafif ürünlerin ayrılması sırasında basınç kaybı düşüktür.	• Hafif ürünlerin ayrıştırılması çok yüksek saflıkta gerçekleştirilemez.
Kriyojenik (Distilasyonlu)	• Ürün geri kazanımı yüksektir. • Özellikle hidrokarbon yıkama proseslerinde hafif ürünler yüksek saflıkta ayrıştırılabilir (örn. %99,5'e kadar H₂ kazanımı). • Yüksek basınçta çalışılabilir. • Ağır ürünler için yüksek saflık elde edilebilir. • Hafif ürünlerde düşük basınç kaybı.	• Yüksek maliyet • Yüksek enerji kazanımı
Absorpsiyon	• Basit proses edilebilme özelliği. • Hafif ürünlerde düşük basınç kaybı.	• Ayırma verimi düşüktür ve nispeten yüksek saflıkta ürünler elde edilemez.
Adsorpsiyon (Basınç dayanımlı)	• Basit proses edilebilme özelliği. • Hafif ürünler çok yüksek saflıkta ayrıştırılabilir (örn. %99,99 H₂ kazanımı).	• Geri dönüşüm oranı düşüktür. • Nispeten daha düşük basınçlarda optimum verim (20-30 bar).
Adsorpsiyon (Termal dayanımlı)	• Yüzde oranı küçük bileşenleri neredeyse tamamen kaldırarak çok yüksek saflık oranı elde edilebilir.	• Safsızlaştırma maliyeti çok yüksektir.

Polimerlerden veya kopolimerlerden üretilen düz film ya da içi boş lif formundaki membranlar gaz ayırma işlemi için kullanılmaktadır. Genel anlamda gözenekli ve gözeneksiz membranlar gaz ayırma işleminde iki ana grubu oluşturur. Bu iki tür membranlarda gerçekleşen taşınma mekanizmaları birbirinden tamamen farklıdır. Gözenekli membranlarda gaz transferi viskoz akış ile gerçekleştiğinde gaz moleküllerinin ortalama boyutu gözenek çapından daha küçük olduğu için ayırma işlemi gerçekleştirilemez. Membranlardaki gözeneklerin gözenek çapı küçültülerek gaz

moleküllerinin boyutu gözenek çapından daha büyük hale getirilebilir. Bu akış çeşidine “Knudsen akışı” denilmektedir. İki farklı gazın bir Knudsen akış mekanizması ile ayrılması moleküler ağırlıkları karekök oranına bağlıdır. Gaz taşınımının gözeneksiz membranlar ile gerçekleştiği durumlarda Knudsen akışı söz konusu değildir. Bununla birlikte, gözeneksiz membranlar, yoğun bir üst tabakanın gözenekli bir alt yapı ile desteklendiği kompozit bir yapıda olması durumunda, Knudsen akışı, alt tabakadaki gözenek boyutlarına bağlı olarak toplam akışa katkıda bulunabilir. Gözeneksiz membranlar kullanılarak gerçekleştirilen gaz ayırma işlemi belirli bir membrandan geçirilen çeşitli gazların geçirgenliklerindeki farklara bağlıdır. İdeal gaz ayırma membranları yüksek akıya ve seçiciliğe sahiptir. Yüksek akılar/geçirgenlikler düşük seçicilikler ile ilişkilidir. Yüksek seçicilik gerekmiyorsa yüksek geçirgenliğe sahip malzemeler kullanılabilir. Eğer orta düzeyde bir seçiciliğe ihtiyaç duyulursa camı polimer bazlı düşük geçirgen malzemeler kullanılabilir. Bununla birlikte uygulama esnasında seçicilik ve geçirgenlik arasında bir uyum ve denge bulunmalıdır. [36,43,44]

Petrokimya sektöründeki en önemli işlemlerden biri olefin ve parafin gazlarının ayrıştırılmasıdır. Petrokimya sektöründeki proseslerde bulunan çeşitli akımlar olefin ve diğer bazı hidrokarbonları içermektedir. Bu akımlar genellikle etilen üretimindeki buhar parçalama birimleri, motor benzini üretimindeki katalitik parçalama birimleri, parafinlerin dehidrojenasyonunda bulunur. Olefin-parafin gaz karışımlarının ayrıştırılması için yıllar boyunca düşük sıcaklık distilasyonu, ekstraktif distilasyon, fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel veya kimyasal absorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır. [37,45]

Gaz karışımların ayrılması işleminin her geçen yıl kullanımı genişlemekte ve endüstride kendine daha fazla kullanım alanı bulmaktadır. Gaz karışımların ayrıştırılması işleminin kullanım alanlarından bazıları şu şekildedir; havadan He, N₂ ve O₂ gibi saf veya zenginleştirilmiş maddelerin ayrılması, CO₂ ve H₂S gibi asit gazlarının ayrılması, petrokimya ve kimya endüstrisinde H₂ gazının ayrılması ve daha küçük boyutta diğer kullanım alanları.

Tablo 6.5’te membran ile gaz ayırma yönteminin uygulama alanları gösterilmektedir.

Tablo 6.5 Gaz ayırma membranlarının uygulamaları [3,4]

GAZ KARIŞIMI	UYGULAMA ALANI
O ₂ /N ₂	Azot üretimi, oksijen zenginleştirme
H ₂ /Hidrokarbonlar	Hidrojen geri dönüşüm rafinerisi
H ₂ /CO	Sentez gazı bileşenlerinin oran ayarlaması
H ₂ /N ₂	Amonyak temizleme gazı
CO ₂ /Hidrokarbon	Asit gazı işletme, gelişmiş petrol geri kazanım tesisleri, çöp gazı iyileştirme.
H ₂ S/Hidrokarbon	Önemli miktarda H ₂ S içeren doğal gazın işlenmesinde.
H ₂ O/Hidrokarbon	Doğalgaz dehidrasyonu.
H ₂ O/Hava	Hava dehidrasyonu.
Hidrokarbon/Hava	Kirlilik kontrolü, hidrokarbon geri kazanımı
Proses akımlarında gelen hidrokarbon	Organik çözücü geri kazanımı, monomer geri kazanımı.

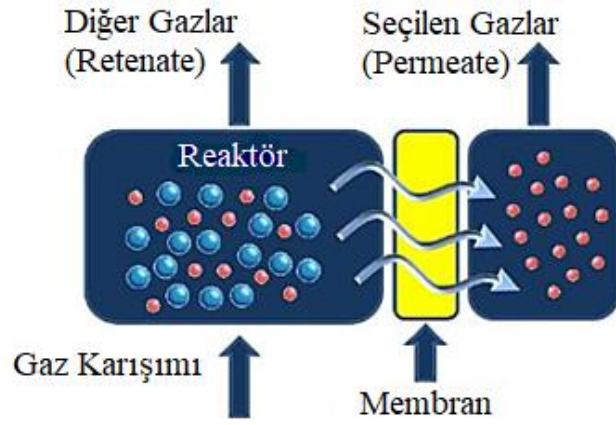
Son yıllarda olefin – parafin gaz karışımının ayrılması işlemi için gereken kriyojenik sıcaklıklar ve bileşenlerin düşük uçuculuk değerleri nedeniyle oldukça yoğun enerji gerektiren kriyojenik distilasyon işlemi kullanılmaktadır. Bu işlem amacı ile kullanılan distilasyon kolonları 90 m yüksekliğe kadar ulaşabilmekte ve distilasyon kolonlarının tepsi sayısı 200’ün üzerine çıkabilmektedir. Distilasyon işleminde riflaks (geri dönüş) oranının 10’dan büyük olduğu durumlarda distilasyon işlemi için çok yüksek enerji gereksinimi ortaya çıkmaktadır. Bu büyük sermaye gideri ve enerji maliyeti bu ayırma işlemi alanında kapsamlı araştırmaları teşvik etmiş ve gaz karışımlarının membran ile ayrılması önemli bir alternatif olarak kabul edilmiştir. Bu işlem için kullanılacak olan membran malzemesi araştırılırken genellikle sadece hedeflenen geçirgenliğin ve seçiciliğin uygun kombinasyonu aranmamakta, aynı zamanda membranın mekanik özellikleri de incelenmektedir. [37,45,46]

Membranlar ile gaz karışımlarının ayrılması gaz karışımı içerisindeki bileşenlerin membran gözeneklerinden geçiş hızındaki farklılıklar baz alınarak gerçekleştirilir. Seçici ve geçirgen özellikteki membran çoğunlukla polimer malzemelerden üretilir. İlk kez

Graham ve Mitchell 1886 yılında membranların gaz ayırma özelliğine sahip olduğunu gözlemiştir. Mitchell, doğal kauçuktan üretilmiş olan balonların hidrojen ile doldurulduktan bir süre sonra kendi kendine söndüğünü fark etmiştir ve bu olayı hidrojen gazının balonun duvarlarından difüze olarak dış ortama geçtiği şeklinde yorumlamıştır. İlerleyen zamanlarda Graham doğal kauçuk filmler ile çalışmalar yaparak bunların gaz geçirgenlik ölçümlerini ele almıştır. Bu gelişmelere rağmen membranlar ile gaz karışımlarının ayrılması işleminin ticarileşmesi Graham'ın çalışmalarından sonra 100 yıl kadar bir zaman almıştır. [46,47]

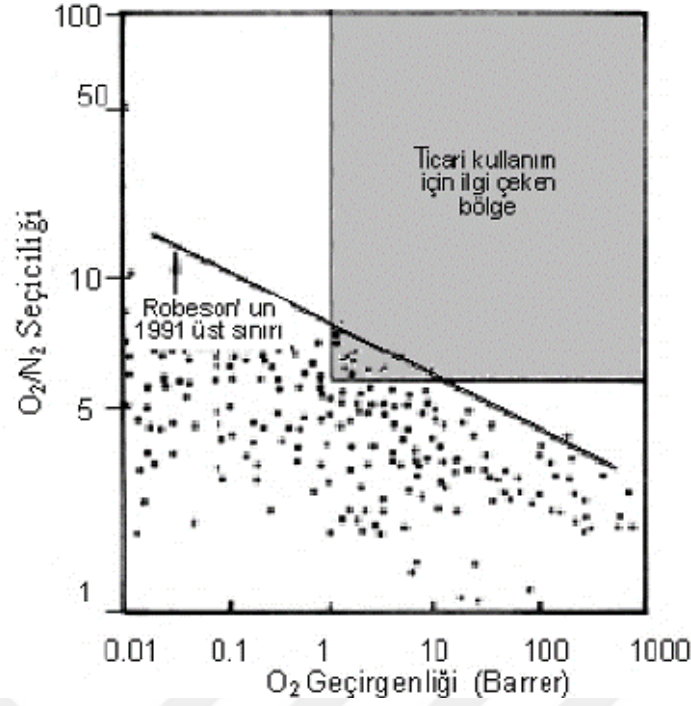
Gaz karışımlarının membran ile ayrılmasında karışım içerisindeki gaz bileşenlerinin membran malzemesi ile farklı etkileşimlerde bulunarak bir bileşenin diğerlerinden daha hızlı (ya da daha yavaş) nüfuz etmesi prensibi göz önüne alınır. Gaz karışımlarının ayrılması için son yıllarda en fazla gelişme kaydedilen yöntemdir. Membranlar mikro gözenekli organik polimer, zeolit, seramik ve metal içeren malzemeler içerebilir. Gaz karışımı bir tanka aktarılır ve başka bir tank ile ara yüzeyde bulunan membran malzemesine temas ettirilmektedir. Karışım daha yavaş olan gazı daha hızlı olan gazdan ayıran membran boyunca bir kütle taşınımıyla ikinci tanka yayılmaktadır. [46,48]

Gaz karışımlarının membran ile ayrılmasının avantajı yüksek maliyet verimliliğidir (hem sistemin mekanik sadeliği hem de düşük enerji gereksinimi). Klasik yöntemler ile karşılaştırıldığında düşük az yer kaplarlar, ilk yatırım maliyetleri düşüktür, basittirler, enerji tüketimleri düşüktür. Bu özellikler membranları gaz ayırma işlemi için avantajlı hale getirmektedir. Gaz karışımlarını ayrılmasında kullanılan membranlar genellikle polimerik yapıdadır ve ticari anlamda bu amaç için kullanılan membranlar 8-9 çeşit polimerden imal edilmektedir. Yüksek seçicilik ve geçirgenlik özelliklerine sahip olmalarına rağmen birçok polimer ticari anlamda membran üretiminde kullanılamamaktadır [45,49]. Gaz karışımlarının membran ile ayrılması yönteminde sınırlayıcı etkenlerden biri seçicilik ve geçirgenlik arasındaki ilişkidir. Bu da şu anlama gelmektedir; yüksek geçirgenliğe sahip bir membran düşük seçiciliğe, yüksek seçiciliğe sahip olan membran ise düşük bir geçirgenliğe sahip olabilir. [37,49]



Şekil 6.1 Membran esaslı gaz ayırma işleminin şematik gösterimi [50]

Membranların çalışma şekilleri incelediğinde genellikle seçicilik ve geçirgenlik özelliklerinin ters orantılı olduğu görünmektedir. Herhangi bir polimer yüksek seçicilik gösteriyorsa geçirgenlik özelliği düşüktür. Robeson, ticari olarak önem gösteren gaz ikilileri için bilinen polimerlerin seçicilik ve geçirgenlikleri üzerinde bazı çalışmalar yapmıştır. 1991 yılında, bu gaz ikilileri için seçicilik/geçirgenlik grafiklerini çizmiştir ve çalışmaları esnasında her gaz ikilisi için bir üst sınır doğrusu bulunduğunu gözlemlemiştir. O_2/N_2 gazları için polimerlerin ayırma özelliklerini veren Robeson grafiği Şekil 6.2’de gösterilmiştir. Herhangi bir polimer çeşidinden üretilen membranın ticari işletmelerde kullanılabilmesi için belirlenen gaz çifti için seçicilik/geçirgenlik verisinin ticari bölge içerisinde olması gereklidir. Bu membranın verilerinin üst sınır doğrusu üzerinde olması yeterli değildir, kararlı ve ucuz da olması gerekmektedir.



Şekil 6.2 Bilinen membranların O₂/N₂ gaz ikilisi için ayırma özellikleri [42]

Çeşitli ayırma uygulamalarında kullanılmak üzere üst sınır doğrusunun üzerinde değerlere sahip membranlar imal edebilmek için bazı yöntemler ele alınmıştır. Bu yöntemlerden ilki yeni polimerler sentezleyerek bu polimerler ile istenen özelliklerde membranlar üretmektir. Diğer bir yöntem ise üst sınır doğrusunun altında kalan polimerlerin belirli işlemlere tabi tutularak sınır doğrusu üzerine çıkartılmasıdır. Yapılabilecek işlemlerden biri polimerik membranların içerisine membran üretiminde kullanılamayan ancak geçirgenlik özelliği yüksek olan inorganik malzemeler ilave etmektir. Bu işlem de bahsedilen inorganik malzemeye örnek olarak zeolit verilebilir. Buna karşın, ilerleyen zamanlarda zeolit yerine karbon moleküler elek malzemelerin kullanımı da göz önünde bulundurulmuştur. Bununla birlikte polimer moleküllerinin çapraz bağlanma miktarlarını arttırarak performansını iyileştirmek ve polimer yapıli membranları ısıli işleme ya da radyasyona maruz bırakmak da polimerlere uygulanabilecek diğer bazı işlemlerdendir. İhtiyaç duyulan ayırma özelliklerine sahip membranları imal etmenin bir yolu da membran üretiminde kopolimerler kullanmaktır. Kopolimerler iki ya da daha fazla çeşitte monomerin birleşmesi ile oluşan polimerlerdir. Robeson grafiği üzerinde uç noktalarda özellik gösteren iki çeşit polimerden oluşan kopolimerler ile üst sınır doğrusunun üzerine çıkma ihtimali olabilir. [42,51,52]

Poliimidler gaz ayırma işlemleri için üzerinde en çok çalışılan ve en çok tercih edilen polimerlerden birisidir. Poliimidler gaz ayırma işlemi için yüksek kimyasal ve yapısal özelliklere sahip olmasının yanı sıra kararlı ve dayanıklıdır. Bununla birlikte bazı

poliimid membranlar Robeson grafiğinde ticari bölgeye ve üst sınır doğrusuna yakın özellik göstermektedir. Bilinen en önemli dezavantajı; geçirgenlik özelliği yüksek olan poliimidlerin pahalı olmasıdır.

Membran esaslı gaz ayırma işlemi birden fazla bileşeni bulunan gaz karışımının ayrılması ya da gaz formunda bulunan tek bir bileşenin safsızlaştırılması amacı ile kullanılabilir. Bir gaz, içinde bulunduğu kabın şeklini alır, yerçekimi ve gazın yoğunluğuna bakılmaksızın bu kabın her noktasına dağılır. Bir kabın içerisinde bulunmadığı takdirde ise doğaya karışır. Gaz formundaki maddenin atomları ve bileşenleri birbiri arasında rahatça dolaşabilirler ve yoğunlukla sıvı, katı formundaki durumlara göre daha rahat hareket edebilirler. Bu bağlamda, membran esaslı gaz ayırma işlemleri için gazların bazı özellikleri önem kazanmaktadır ve şu şekilde sıralanabilir;

- Yüksek sıkıştırılabilirlik; belirli bir bölgede tutulan gaza dışarıdan yapılacak olan kuvvetler bu gazı sıkıştırabilir ve hacmini azaltabilir. Aynı şekilde bu kuvvetin ortadan kaldırılması gaz hacminin artmasına neden olacaktır.
- Termal genleşebilirlik; gaz formundaki herhangi bir maddenin ısıtıldığı takdirde hacmi artar, soğutulduğunda ise hacmi azalır.
- Düşük viskozite; gaz halindeki maddeler sıvılardan çok daha kolay akar.
- Düşük yoğunluk; katı, sıvı ve gaz formları düşünüldüğünde, gaz formundaki daha geniş alana yayıldıkları için yüksek oranda yoğunlukları daha düşüktür.
- Sonsuz karışabilirlik; gaz halindeki maddeler birbirleri ile herhangi bir oranda ve herhangi bir kombinasyonda karışabilirler. [42]

Bir gaz karışımının göstermiş olduğu davranış biçimi gaz moleküllerinin özelliklerine değil miktarına bağlıdır. İdeal gaz denklemi hem her bir gaz için ayrı ayrı geçerlidir hem de gaz karışımları için geçerlidir. Ayrıca bir gaz karışımındaki tüm moleküller aynı karakteristik davranış özelliklerine sahiptir. [42,53]

Membranlar, gaz ayırma işlemi amacı ile aşağıdaki uygulamalarda kullanılabilir;

- Oksijenin ya da azotun havadan ayrılması
- Hidrojenin, azot ve metan gibi gazlardan ayrılması
- Amonyak proseslerinin ürün akımından hidrojenin geri kazanılması
- Petrol rafinerisi proseslerinde hidrojenin geri kazanılması
- Biyogaz içerisinden metanın ayrılması
- Metalürjik ya da tıbbi amaçlar için havanın oksijenle zenginleştirilmesi

- Yakıt depolarındaki patlamaları önlemek için dizayn edilmiş inertleme sistemlerinde boşluk kısmın azot ile zenginleştirilmesi
- Başta doğal gaz olmak üzere bazı gazlardan suyun uzaklaştırılması
- Doğal gazdan karbondioksitin uzaklaştırılması
- Doğalgazdan hidrojen sülfürün (H_2S) uzaklaştırılması.

Günümüzde gaz ayırma işlemlerinde kullanılması amacı ile inorganik membranlar organik membranlara göre daha fazla araştırılmaktadır. Bunun başlıca nedeni inorganik membranların çok daha yüksek gaz akışına sahip olmasıdır. Bunun yanı sıra, inorganik membranlar termal ve kimyasal anlamda organik membranlara göre çok daha karardır. [18]

6.1 Polimerik (Organik) Membranların Gaz Saflaştırmada Kullanımı

Günümüz teknolojisinde gaz karışımlarının ayrıştırılması/gaz safsızlaştırılması işlemi kriyojenik distilasyon, adsorpsiyon ve membran yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. Basınç ilkeli adsorpsiyon işlemi; yüksek basınç ile gaz karışımını absorbana uygulamak suretiyle karışımdan ayrıştırılmak istenen gaz/gazların absorbana sorpsiyonu ve sonrasında düşük basınç uygulayarak desorpsiyonunu gerçekleştirmek prensibi ile gaz karışımının ayrıştırılmasıdır. Adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken genel olarak kullanılan absorbanlar aktif karbon, silika jel, zeolit ve alüminadır. Basınç dayanımlı adsorpsiyon işleminin en önemli avantajı istenmeyen safsızlıkların çok düşük oranlara indirilebilmesidir. Ayrıca bu işlem yüksek saflıkta (%99,99) H_2 üretimine uygundur. Ancak adsorpsiyon yöntemi işletilebilmesi çok yüksek enerji gerektiren bir prosestir. [20,34]

Kriyojenik distilasyon işlemin çalışma prensibi şu şekilde açıklanabilir; gaz karışımı içerisinde bulunan bileşenlerin kaynama noktası farkından yararlanarak düşük sıcaklıklarda işletilen gaz ayırma yöntemi. Enerji gereksiniminin yüksek olması, yüksek saflıklarda H_2 üretimi gerçekleştirememesi ve bu yöntemle gaz üretiminin pratik olmaması gibi nedenlerden dolayı diğer ayırma yöntemleri ile ilgili çalışmaların artmasına neden olmuştur. [34,54]

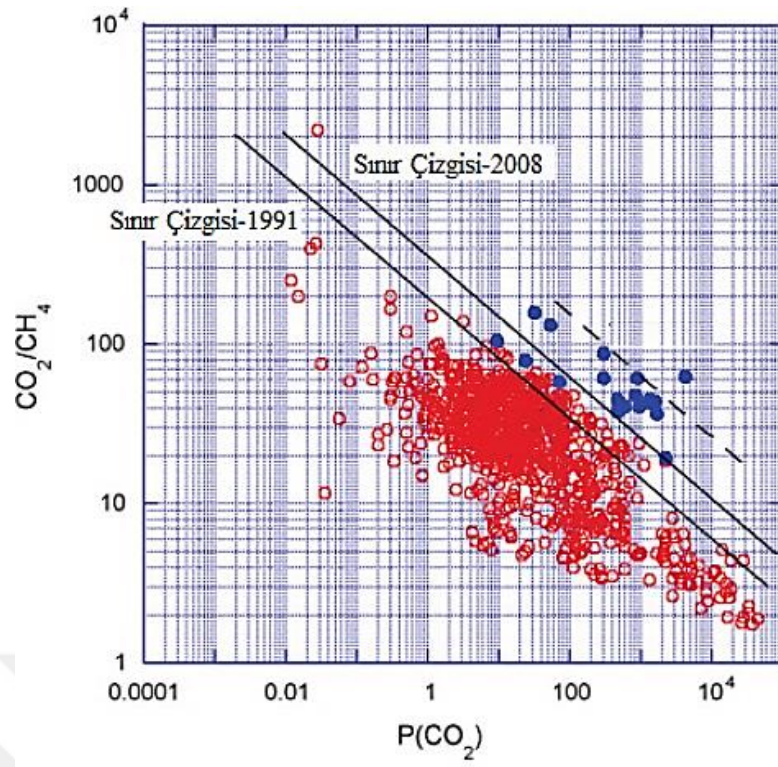
H_2 saflaştırma ve gaz üretimi teknikleri içerisinde membran prosesi yöntemi, pratik işletme koşulları, düşük enerji gereksinimi, düşük yatırım maliyeti, çevre dostu olması gibi nedenlerden dolayı dikkatleri üzerine çekmektedir. Gaz ayırma, gaz üretimi, gaz saflaştırma işlemlerinde kullanılan membranlar; üretildiği malzemeye göre polimerik

(organik) membran, inorganik membran ve karışık matris membran olarak sınıflandırılabilir. [30,42]

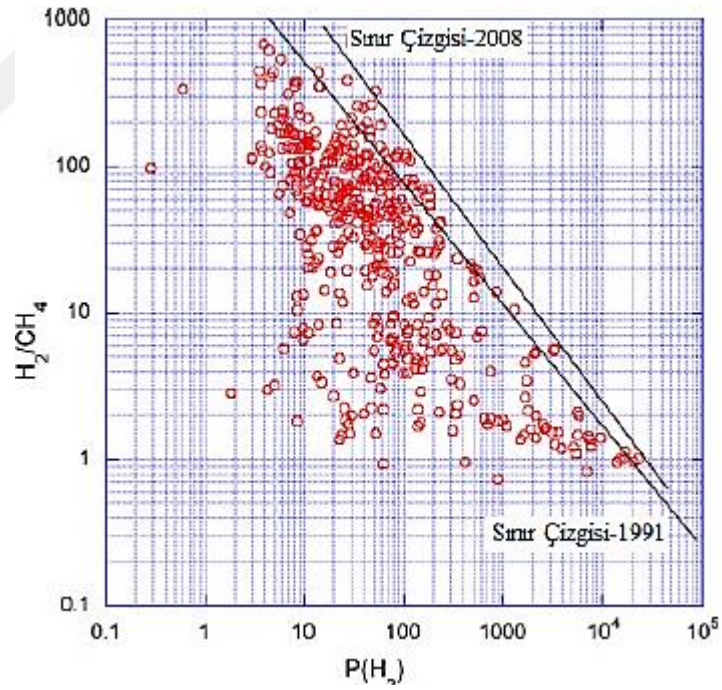
Polimerik gaz ayırma membranları, yaygın olarak üretilen ve gaz ayırma proseslerinde ticari olarak kullanılan membranlardır. Polimerik membranların sahip olduğu alternatif yöntemlere göre düşük yatırım maliyeti, düşük enerji gereksinimi, basınca karşı dayanım, kolay üretilme ve ölçeklendirilebilirlik gibi özellikler dünya genelindeki kullanımını yaygınlaştırmaktadır. Polimerik gaz ayırma membranları boyunca gaz taşınımı çözünme-difüzyon mekanizması ile açıklanabilmektedir. [30,42]

Polimerik membranlar kauçuk ve camsı membranlar olarak iki gruba ayrılır. Kauçuk membranların zincir dizilimi serbest olduğu için bu membranlar yüksek geçirgenlik özelliğine sahiptir. Bu nedenle de seçicilik özellikleri iyi değildir. Bununla birlikte camsı polimerler tam tersi özellik göstermektedir. Yani camsı polimerler düşük geçirgenlik özelliğine sahipken yüksek seçicilik özelliği bulunmaktadır. Bu durumun nedeni de yine zincir diziliminden kaynaklanmaktadır.

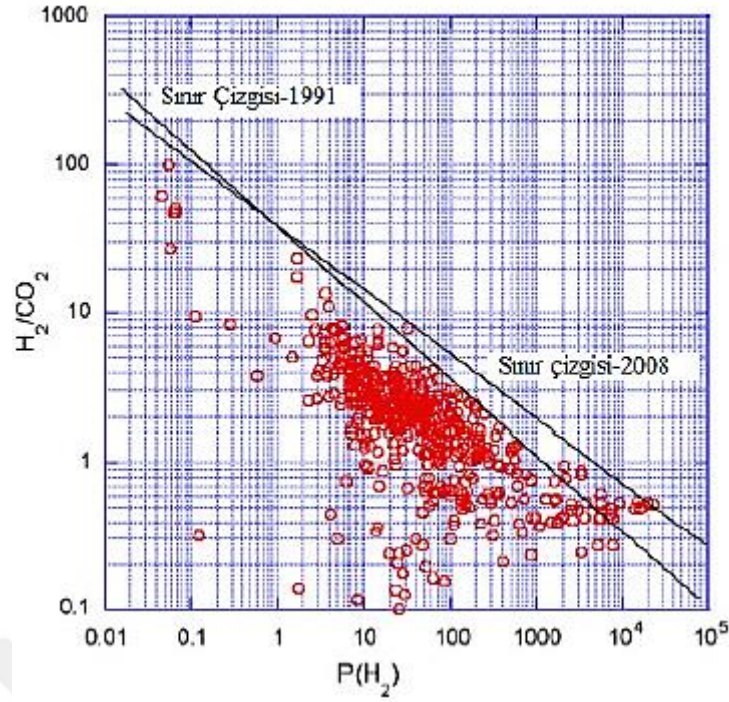
Polimerik membranlarda seçicilik ve geçirgenlik membranın performansını belirleyen iki ana özelliktir. Seçicilik ve geçirgenlik özellikleri arasındaki ilişkiyi açıklamak için çalışmalarda bulunan Robeson, farklı gaz çiftleri için üst sınır çizgileri belirleyerek bu gaz karışımlarının ticari olarak kullanımı ile ilgili grafikler ortaya koymuştur. Robeson polimerik membranların ticari kullanımı ile ilgili yaptığı bu çalışmayı 2008 yılında güncellemiş güncel verilerini de grafiklerine eklemiştir [30,42]. (Robeson, 2008) Robeson'a ait CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 ve H_2/CO_2 çiftleri için seçicilik/geçirgenlik ilişkili grafikler sırasıyla Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.3 CO_2/CH_4 ayırımı için üst sınır çizgisi (Robeson, 1991/2008) [1,42]



Şekil 6.4 H_2/CH_4 ayırımı için üst sınır çizgisi (Robeson, 1991/2008) [42]



Şekil 6.5 H₂/CO₂ ayırımı için üst sınır çizgisi (Robeson, 1991/2008) [42]

Polimerik gaz ayırma membranları düşük maliyetleri ve yüksek basınca karşı dayanımları ile cazip gözükseler de mekanik dayanıklılığının düşük olması, sıkıştırma ve şişmeye karşı hassas olması HCl, SO_x, CO₂ gibi bazı kimyasallara karşı duyarlı olması gibi olumsuz özellikleri tercih edilmesini azaltmaktadır. Saf polimerik membranların bilinen en önemli problemi işletme esnasında yüksek sıcaklık ve basınç altında kaldığı durumlarda plastikleşmesidir. Ayrıca karbondioksit gibi bazı gazlar da polimerim membranları plastikleşmesini etkilemektedir. Karbondioksit molekülleri, polimer membranın yapısındaki boşluk hacminin artmasına neden olur ve polimerin plastikleşmesi ile yapısında şişme ve polimer zincirlerinde artan bir hareketlilik oluşur. Polimer membranın yapısında oluşan bu değişim seçiciliğin azalmasına neden olur. Bu olumsuzluğun yaşanmaması adına son yıllarda polimerik membranların yerini alabilecek membran malzemeleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. [20,51]

6.2. İnorganik Membranların Gaz Saflaştırmada Kullanımı

Seçicilik, geçirgenlik ve gaz ayırma özelliklerinin iyileştirilmesiyle inorganik membranlar gaz saflaştırma konusunda polimerik membranlara alternatif oluşturmaktadır. İnorganik membranlar iki ana grup altında incelenmektedir. Bunlar; gözenekli inorganik membranlar ve gözeneksiz inorganik membranlardır. Alümina, silika gibi seramik membranlar; paslanmaz çelik, gümüş gibi metaller; zeolitler ve karbon membranlar günümüzde ticari amaçla kullanılan inorganik membran çeşitleridir. Bu

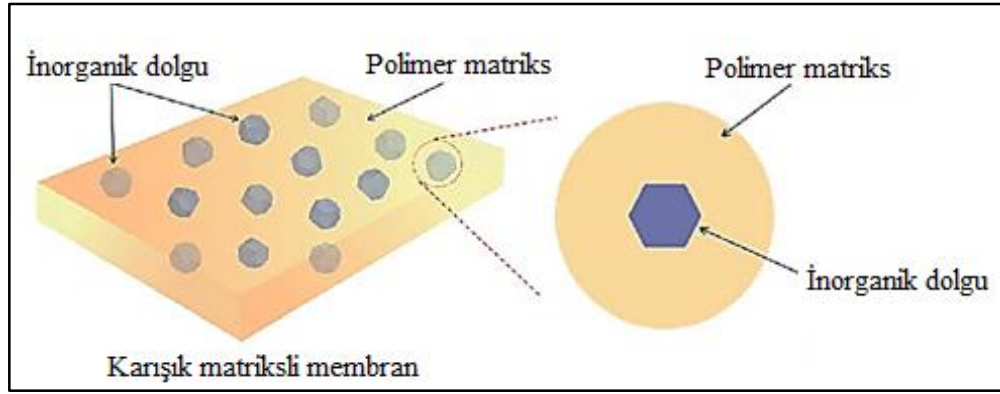
tipteki membranlar genellikle yüksek geçirgenlik özelliğine sahiptir fakat seçicilik özellikleri iyi değildir. Gözenekli olmayan membranlar ise daha iyi seçiciliğe sahipken daha düşük geçirgenlik özelliği göstermektedir. Bu nedenlerden dünya genelinde ticari amaçla daha çok gözenekli inorganik membranlar kullanılmıştır. [31]

Zeolitler hem yüksek seçicilik hem de yüksek geçirgenlik özelliklerine sahiptir. Bunun başlıca nedeni zeolitlerin iyi tanımlanmış gözenekli yapılara ve iyi derecede gözenekliliğe sahip olmalarıdır. Yüksek gözeneklilik ya da spesifik gözenek büyüklüğüne sahip olmaları gazların ayrılmasında önemli avantaj sağlayabilmektedir. Bununla birlikte zeolitler üzerine yapılmış olan sayısız araştırma ve çalışma olmasına rağmen zeolitlerin endüstride kullanımı sınırlıdır. İnce tabaka üzerindeki gözenek tanelerinin sınırlanması ve iç içe büyüme zeolit membranların ayırma performansını düşürmekte ve ticari kullanımını sınırlandırmaktadır. Ayrıca, zeolit membranların sentezlenmesinde zorluklar yaşanması, üretim proseslerinin karmaşıklığı, düşük mekanik dayanıma sahip olması, yüksek üretim maliyetlerinin olması gibi özellikleri zeolitlerin kullanımını kısıtlamaktadır ve üretim prosesini polimerik membranlara göre oldukça zorlaştırmaktadır. [31,36]

6.3. Karışık Matris Membranların (MMMs) Gaz Saflaştırmada Kullanımı

Polimerik membranların düşük maliyet, yüksek dayanıklılık, kolay üretilibilme özelliklerine sahip olmasına rağmen yüksek sıcaklık ve kimyasallara karşı dayanıklı olmaması ve seçicilik/geçirgenlik özellikleri arasında ters orantı olması kullanımlarını zorlaştırmaktadır. İnorganik membranlar Robeson'un grafiklerinde polimerik membranlara göre çok daha iyi performans göstermesine ve çok iyi sıcaklık ve kimyasal dayanımına sahip olmasına rağmen kolay üretilmemeleri ve kırılgan olmaları dezavantajlarına sahiptirler. Polimerik ve inorganik membranlardan daha iyi performans gösterebilecek bir membran çeşidi arayışı ile yola çıkılarak karışık matris membranlar geliştirilmiştir. [29,30]

Karışık matris membranlar, polimerik membranların bünyesine inorganik malzemelerin eklenmesi ile ortaya çıkmıştır. Daha iyi tanımlanmış gözenek çapları, porozitelerinin ve termal dayanıklılığının yüksek olması nedenlerinden dolayı polimerik membranlara kıyasla daha yüksek seçicilik özelliğine sahiptirler. Bu yüzden polimer-inorganik membran kombinasyonunun saf polimerlerden üretilen membranlara göre daha iyi gaz ayırma performansı ortaya koyması beklenmektedir. [18,34]



Şekil 6.6 Karışık matris membranının (MMMs) şematik gösterimi [34]

6.4 Membran Proseslerinin Avantajları

Geleneksel gaz ayırma yöntemleri ile kıyaslandığında membran ile gaz ayırma yönteminin en temel avantajları enerji tüketimlerinin düşük olması, az yer kaplamaları, basit işletme şartlarına sahip olmaları, ilk yatırım maliyetlerinin düşük olması olarak sıralanabilir. Ticari olarak kullanılan membranların çoğunluğu polimerler kullanılarak hazırlanmaktadır. Bilinen birçok polimer yüksek seçicilik ve geçirgenlik özelliği göstermesine rağmen ticari işletmelerde gaz ayırma işlemi için kullanılmamaktadır. Çünkü membranlar yüksek seçicilik ve geçirgenlik özelliklerinin yanında ekonomik, ince ve kararlı olmalıdır. Ayrıca çok fazla alan kaplamayacak şekilde modüller içine yerleştirilebilmelidir. Teknolojinin ilerlemesiyle membranların alan ve kalınlık problemlerine çözüm bulunmuştur. 1960 yılında asimetrik membranların keşfedilmesi ile kalınlık problemi çözülmüş, içi boş lif membranların ve modüllerin üretilmesi ile alan problemi ortadan kalkmıştır. Fakat seçicilik, geçirgenlik, maliyet, dayanıklılık, kararlılık gibi özellikler membranın üretildiği polimerin yapısına göre değişmektedir. [28]

Endüstriyel sistemlerde membran kullanımının birçok avantajı bulunmaktadır. Özellikle gaz ayırma işlemlerinde kullanılan membran sistemler için bu avantajlardan bazıları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Prosesi geliştirmek amaçlı kullanılan kimyasal katkı maddelerinin kullanılmaması veya daha az kullanılması
- Çalışma mekanizmasının ve kullanımının basit olması
- İstenilen boyutta ölçeklendirilmesinin kolay olması
- Hammaddelerin daha verimli kullanılması
- Yan ürünler için geri dönüşüm potansiyelinin yüksek olması
- Ekipman boyutunun azaltılabilir olması

- Kolay kurulum ve işletim
- Düşük yatırım maliyeti ve düşük enerji gereksinimi
- Alan ve ağırlık verimliliği
- Ölçeği büyültme veya küçültmenin uygulanabilirliği (esnek olma)
- Hafif koşullarda çalışma
- Hibrit sistemler için diğer ekipmanlar ile birlikte çalışabilmesi
- Çevre dostu olması [40,55].

Gaz ayırma işlemleri için membranların sürekli sabit durum koşulları altında çalışmaları ayrıca bir avantaj sağlamaktadır. Gaz karışımlarının ayrılması işleminde membran kullanılmasının uygun olacağı bazı durumlar bulunmaktadır. Bunlar;

- Orta dereceli saflıktaki geri kazanım yeterli olduğunda
- Ayrılacak bileşenler büyük ölçekli olduğunda
- Besleme gazının membran için zararlı olmadığı durumda
- Yeterli seçiciliğe sahip bir membran bulunduğunda. [55]

Gaz karışımlarının ayrılması uygulamaları için membran malzemelerinin seçimi belirli fiziksel ve kimyasal özelliklere dayanmaktadır. Gaz karışımlarının ayrılması işlemi için seçilen membranın uzun ömürlü ve bozulmaya karşı dirençli olması gerekmektedir. Gaz ayırma işleminde kullanılan membranların özellikleri şunlara bağlıdır;

- Membran malzemesinin geçirgenlik ve ayırma faktörleri
- Membran yapısı ve kalınlığı
- Membran konfigürasyonu
- Modül ve sistem tasarımı [48].

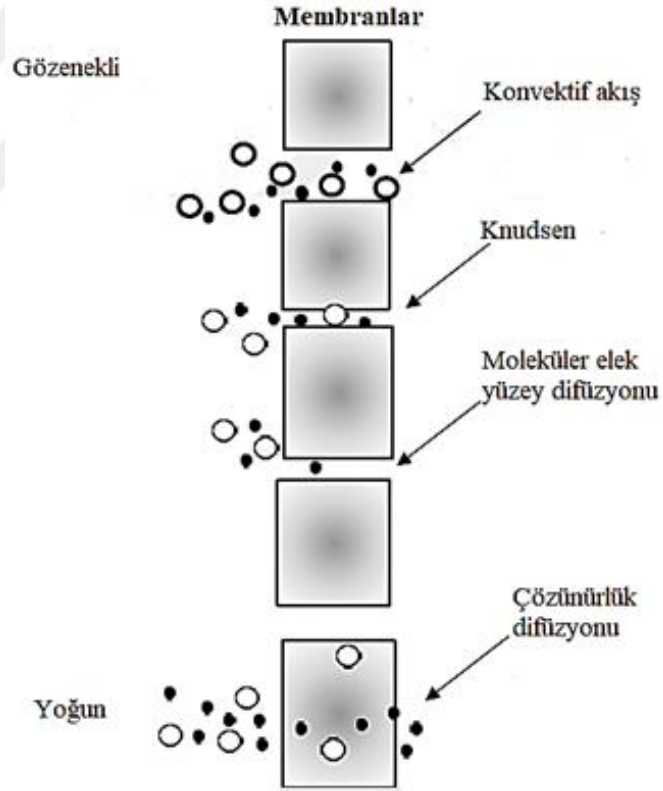
Bununla beraber membranlarla ilgili bazı problemler ve zayıf noktalar da mevcuttur. Çoğunlukla membran performansı zamanla düşüş gösterir. Bu düşüş konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenmeden kaynaklanabilmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu, belirli türlerin sınırlı nüfuz etmesi sonucunda ortaya çıkar. Konsantrasyon polarizasyonu sorunu gaz ayırma membranları için çok ciddi bir problem değildir. Kirlenme, membranın yüzeyinde ve gözeneklerinin içinde adsorbe edilen maddelerden kaynaklanmaktadır. Bu kirlenmeler, gaz fazındaki maddelerin membrandan geçişini sınırlayabilir ve hatta tamamen engelleyebilir. Gaz ayırma membranları için kükürt içeren H_2S ve SO_2 maddeleri ciddi bir kirlenme problemi oluşturma potansiyeline sahiptir. [48,49]. Ayrıca sıkıştırma ya da basınçlandırma gibi işlemler sonucunda membranların gözenek

boyutunda bir azalma söz konusu olabilir. Bu durum da membranların bozulma nedenlerinden biri olabilir.



GAZ AYIRMA MEMBRANLARININ TAŞINIM MEKANİZMALARI

Membranlar yardımı ile gaz karışımlarının ayrılması işlemi için kullanılacak olan membranın özelliklerine göre farklı mekanizmalar öngörülmektedir. Bu mekanizmalar genel olarak şu şekilde sıralanabilir; Knudsen difüzyonu, Poiseuille akışı, moleküler elek etkisi ve çözünme-difüzyon mekanizması. Bu mekanizma modellerinin büyük bir kısmı sınırlı sayıda gaz/malzeme kombinasyonları için uygulanabilmektedir. Membranlar yapısal özelliklerine göre ve ayırma işlemlerindeki performanslarına bağlı olarak gözenekli membranlar ve gözeneksiz (yoğun) membranlar olarak iki gruba ayrılabilir. Bu iki farklı grup membran arasındaki farklılıklar elektron mikroskobu altında belirlenebilir [10,28,56]. Şekil 7.1’de hem gözenekli membranların hem de yoğun membranların gaz geçirgenlik sistematiği gösterilmektedir.



Şekil 7.1 Gaz karışımların membranlardan geçiş mekanizmalarının şematik gösterimi [10]

Yoğun membranların performansı, gaz karışımı içerisindeki bileşenlerin etkili şekilde ayrılması ve bu bileşenlerin membran ile doğrudan etkileşimi sonucunda oluşan malzeme içi özelliklere dayanır. Yoğun membranların yapısal olarak kusursuz ve üniform olmaları gerekmektedir. Gözenekli membranlar hazırlanma şekillerine göre birbirinden farklı mikro ölçekli yapılara sahip olabilirler. Gözenekli membranların yapısı genellikle kıvrımlı yollarda iç içe tutunmuş gözeneklere sahiptir. Gözenekli membran boyunca gaz taşınımı için farklı mekanizmalar kullanılabilmektedir [10].

7.1 Knudsen Difüzyonu ve Poiseuille Akış Mekanizması

Gaz karışımının ayrılması işlemi, gözenekli membran için viskoz akış ya da Knudsen difüzyonu prensibi ile gerçekleşmektedir ve ayırma işlemi boyut ve/veya şekil farklılıkları ile gerçekleşir. Eğer membrandan geçecek olan molekülün boyutu membranın gözenek boyutundan büyükse Knudsen difüzyonu geçerlidir. Membrandan geçecek olan molekülün boyutu membranın gözenek boyutundan küçükse Poiseuille akış geçerli olacaktır. Bu durumda gaz molekülleri birbiri ile sadece çarpışır ve ayırma işlemi gerçekleştirilemez. [20,22]

Knudsen difüzyonu esnasında gaz molekülleri membranın gözenek duvarları ile çok fazla etkileşim halindedir ve gaz ayırımının gerçekleşmesi için kısmen daha hafif olan maddelerin difüzyonuna izin verilir. Knudsen difüzyonu genellikle 0,005-0,01 μm aralığında gözenek boyutuna sahip olan membranlar ile gerçekleştirilmektedir.

Knudsen difüzyonu mekanizmasında membrandan geçen gaz bileşenleri neredeyse birbirinden tamamen farklı koşullarda bu geçişi gerçekleştirirler. Bu nedenle Knudsen difüzyon katsayısı olan D_k (m^2/s) katsayısının basınç ile ilişkisi yoktur. Örnek olarak düşünülebilecek olan eş molar besleme şartları için, Knudsen difüzyonu her bileşen için molekül ağırlığının karekökü ile ters orantılıdır. [10]

$$D = 0.667rv = 97r \sqrt{\frac{T}{M_w}} \quad (7.1)$$

Bu denklemde “ v ” ortalama moleküler hızı (m/s), “ T ” işletme sıcaklığını, “ r ” ortalama gözenek yarıçapını (m) temsil etmektedir. Knudsen difüzyonu prensibi için, iki bileşenli gaz karışımlarının ayırma faktörü veya seçicilik oranı molekül ağırlıkları oranının karekökü ile belirlenir.

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\frac{M_{wj}}{M_{wi}}} \quad (7.2)$$

Bazı gaz ikili sistemlerin ayırma faktörleri hesaplanmıştır ve bu değerler ideal ayırma faktörlerini temsil etmektedir. Tablo 7.1’de çeşitli ikili gaz karışımlarının ayırma faktörleri gösterilmiştir. Pratikte gerçek ayırma faktörleri daha düşük gözlemlenebilir. Bunun nedeni tabloda verilen değerlerin ideal değerler olmasıdır. Pratikte ideal ayırma faktörü değerlerinin bulunamamasına yol açabilecek olan durumlar; ayırıcı olmayan difüzyon, permeat ya da besleme tarafındaki konsantrasyon polarizasyonu, ters difüzyon, viskoz akış oluşumu olarak sıralanabilir [10,52].

Tablo 7.1 Knudsen difüzyonu mekanizmasında bazı gaz çiftleri için hesaplanmış ayırma faktörü değerleri [10]

Gaz çifti	Ayırma faktörü
H ₂ /N ₂	3,73
H ₂ /CO	3,73
H ₂ /H ₂ S	4,11
H ₂ /CO ₂	4,67
H ₂ /SO ₂	5,64
N ₂ /O ₂	1,07
O ₂ /CO ₂	1,17

7.2 Moleküler Elek Mekanizması

Gaz karışımının ayrılması işlemi esnasında kullanılan membranın moleküler elek görevi görebilmesi için, membran gözenek büyüklüğünün ayrılacak olan gaz molekülerinin büyükleri arasındaki bir değere sahip olması gerekir. Membran gözenek büyüklüğü 0,0005 µm değerinden küçük ise ayırma faktörü 10’un üzerine çıkabilir. Eğer membran, büyük ve küçük gaz moleküllerinin büyüklüğü arasında bir gözenek büyüklüğüne sahipse küçük molekül özelliğine sahip olan gaz difüze olurken, büyük molekül özelliğine sahip olan gaz membran gözeneklerinden geçemez. Böylece yüksek verimli bir ayırma işlemi gerçekleşmiş olur. Bununla birlikte, pratik uygulamalarda kullanılan membranların yapısında gözenek yapısı dağılımı bulunmaktadır ve gaz geçirgenliği, taşınım

mekanizmalarından etkilenmektedir. Genel olarak, membranın gözenek boyutu küçüldükçe gözenekliliğinin de azalması beklenmektedir ve bu doğrultuda membranda düşük gaz akışı gerçekleşmesi öngörülmektedir. Bu yüzden ayırma işlemi konusunda yüksek verimli bir membran elde edebilmek için gözenek boyutu ve gözeneklilik özelliklerinin dengesine dikkat edilmesi gerekmektedir. [36,46]

7.3 Kısmi Yoğuşma Mekanizması

Gaz karışımların ayrılması işlemi, difüzyon esnasında membran gözenekleri içerisinde bulunan bazı gaz bileşenlerinin yoğuşmasından ve yoğuşan bu moleküllerin gözenek boyunca taşınımının oluşturabileceği olumsuz durumlardan etkilenebilir. [10]

7.4 Seçici Adsorpsiyon Mekanizması

Ayrıştırılacak olan gaz karışımının bünyesindeki bazı bileşenler gözenek yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe olurlar. Bu bileşenlerin seçici adsorpsiyonu sonrasında adsorplanan moleküllerin membran gözenegindeki yüzey difüzyonuyla ayırma işlemi gerçekleşir.

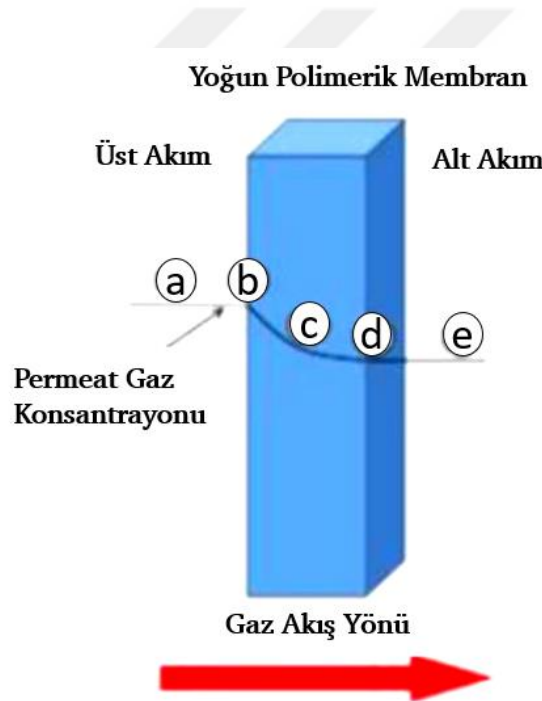
Şekil 7.1’de gösterilen mekanizmalardan, ilk mekanizma (Knudsen difüzyonu) ile uygulanan ayırma işleminin seçicilik oranı epey düşüktür. İkinci mekanizma ise gaz karışımlarının ayrıştırılmasında küçük boyuttaki bileşenlere karşı oldukça yüksek geçirgenlik ve seçicilik gösterir. Üçüncü mekanizma ise mezo seviyede membran gözenek boyutu gerekliliğine sahiptir. Bu nedenle gaz karışımının bileşenlerinden birisinin yoğuşması gerçekleşebilir. Yoğuşan bu bileşenin ayrılması bu yöntem yardımı ile gerçekleştirilebilir. Fakat belirlenen bileşenin işletme sıcaklığı altındaki kısmi basınçlı yoğuşması, membranın gözenek geometrisi ve gözenek boyutu gibi etkiler nedeniyle bu bileşenin gaz karışımı içerisinde uzaklaştırılması sınırlı durumdadır. Şekilde bulunan dördüncü mekanizma gaz karışımlarının ayrılabilmesi için en esnek aynı zamanda en etkili yolunu göstermektedir. Çünkü bu yöntemde ayırmanın seçiciliği, difüzyon esnasında membran gözeneklerinin yüzeyinde bulunan gaz karışımının belirlenmiş olan bileşenlerinin tercihli adsorpsiyonu ve yine adsorbe olan moleküllerin seçici difüzyonu söz konusudur. [10,36,46]

$$P_i^G = \frac{d_i y_i}{y_{lm} \cdot p_{i,sat}} \quad (7.3)$$

d_i ; difüzyon katsayısı, P_i ; geçirgenlik katsayısı, y_i ; malzemenin özelliklerine dayalı katsayı, y_i ; gaz fazı aktivite sayısı, $p_{i,sat}$; doymuş buhar basıncını ifade etmektedir. Ayrıca bu eşitlik, membran geçirgenliğinin difüzyon katsayısı, membrandan geçen gazların özellikleri, membranın yapıldığı malzeme, buhar basıncı gibi özelliklere göre değişebileceğini ifade etmektedir. Bir örnek olarak; doyumluğa yakın noktalardaki kısmi basınç değerlerinde gaz basıncının artması geçirgenlik özelliğinin artmasına neden olacaktır. [38,42]

7.5 Çözünme-Difüzyon Mekanizması

Yoğun polimerik membranlar kullanıldığında ve kararlı ortam şartları oluştuğunda membran bünyesindeki gaz taşınımı “Çözünme-Difüzyon Mekanizması” prensibi ile açıklanabilmektedir.



Şekil 7.2 Yoğun polimerik membranlarda çözünme-difüzyon mekanizmasının şematik gösterimi [10]

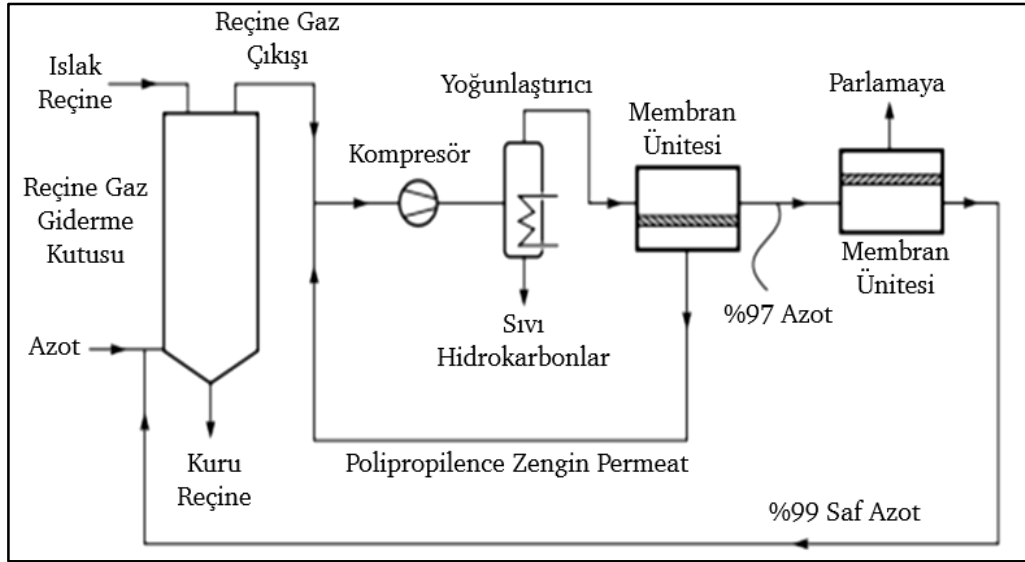
- Yüksek konsantrasyona sahip fazdan gaz karışımının membrana difüze olması,
 - Yoğun polimer membran yüzeyinde gazın sorpsiyonu,
 - Gaz karışımının membran boyunca taşınımı,
 - Yoğun polimer membranın diğer yüzeyinden ayrılmak üzere olan gazın yüzeyden desorpsiyonu,
 - Gazın membran yüzeyinden uzaklaşarak düşük konsantrasyonlu faza difüzyonu
- [10]

MEMBRAN İLE GAZ AYIRMA UYGULAMA ALANLARI

8.1 Hidrokarbon Geri Kazanımı

Günümüzde membran ile gaz ayırma işleminin en önemli uygulama alanlarından biri etilen/polietilen/polipropilen tesislerinden hidrokarbon monomerlerinin geri kazanılması olarak görülmektedir. Özellikle poliolefin reçinesi üretildikten sonra, üretilen reçine tozu içerisinde çözünmüş, reaksiyona girmemiş hidrokarbon çözücüler bulunmaktadır. Çözünmüş halde bulunan bu hidrokarbon reçine bünyesinden uzaklaştırılmalıdır ve bu işlem gaz uzaklaştırma ekipmanı olarak bilinen bir kolonda sıcak azot ile sıyırma yoluyla yapılır. Bilinen ilk poliolefin reçine üretim tesislerinde gaz arındırma işlemi sonrasında gelen ve %10-20 mol hidrokarbon içeren gaz karışımı kazan yakıtı olarak kullanılmıştır. Gaz ayırma membranlarının geliştirilmesi ile birlikte poliolefin reçine üretim tesislerinin çoğunda hidrokarbon geri kazanım tesisleri kurulmuştur. Bu geri kazanım tesislerinin kurulması ile ticari üretim yapan fabrikalar ciddi mali kazanımlar elde ederken aynı zamanda çevreye salınan kimyasal oranında azalmalar meydana gelmiştir. [41,57]

Şekil 8.1'deki proses akış şeması ve Şekil 8.2'deki fotoğrafta, poliolefin reçine üreten bir tesis için gazdan arındırma ünitesine entegre edilen tipik bir membran ünitesi gösterilmiştir. Reçine gaz giderme kutusundan çıkan çıkış gazı 200 psi'ye sıkıştırılmakta, kurutulmakta ve -30°C'ye soğutulmaktadır. Kondenser üst akımı (propilen ve azot) hızlı bir şekilde iki adet membran birimi içeren membran ünitesine aktarılmaktadır. Proseste bulunan ilk membran birimi, propilen açısından zengin bir permeat akımı ve aynı zamanda %97-98 civarında azot içeren bir retentat akımı üretir. Propilence zenginleştirilmiş akım kompresörle geri döndürülür. Azot açısından zengin olan retentat akımı daha fazla işlem uygulanmadan gaz giderme haznesine geri aktarılabilir ya da gösterilen proseste olduğu gibi %99 ve daha yüksek bir saflığa ulaşılabilmesi amacıyla ikinci bir membran birimine gönderilebilir. İkinci membran biriminden elde edilen yüksek saflıktaki azot proses içerisinde tekrar tekrar kullanılır, oluşan atık hidrokarbon akımı ise alevlenmeye gönderilir [40]. Bu prosesin performansı proses akış şemasını takip eden Tablo 8.1'de özetlenmiştir. Hidrokarbon geri kazanımı ile ilgili bu sistem son yıllarda dünya çapında kullanım alanına sahiptir ve oldukça tercih edilmektedir.



Şekil 8.1 Membran esaslı polipropilen geri kazanım tesisi proses akış şeması [57]



Şekil 8.2 Modern bir tesiste kurulu, membran prensibi esasına dayanan polipropilen geri kazanım sisteminin fotoğrafı [57]

Şekil 8.2’de gösterilen hidrokarbon geri kazanım tesisi örneğinde, spiral sargılı membran modülleri kompresörün üstündeki ve arkasındaki yatay borularda bulunmaktadır. Ayrıca bu geri kazanım tesisinde yaklaşık olarak 453 kg/saat hidrokarbon geri kazanılabilmektedir.

Geçmiş yıllarda yapılan hesaplamalar ve araştırmalar göz önüne alındığında bu sistemin performansı ile ilgili olarak Tablo 8.1’de bulunan veriler ortaya çıkmıştır.

Tablo 8.1 Tipik bir reçine/hidrokarbon geri kazanım prosesi sistem performansı (1999 verileri) [57]

Besleme Akış Hızı (kg/saat)	~2268
Besleme Gazı Bileşimi (%hacim)	
Hidrojen	1
Azot	84,4
Propan	0,3
Propilen	14
Su	0,3
Hidrokarbon Geri Kazanımı ~ 453 kg/saat	91%
Azot Geri Kazanımı ~ 907 kg/saat	50%
Geri Kazanılan Hidrokarbon Değeri*	1,75 milyon \$/yıl
Geri Kazanılan Azot Değeri*	0,6 milyon \$/yıl
Yatırım Maliyeti	2,7 milyon \$

*Geri kazanılan azot değeri 75\$/ton, hidrokarbon değeri 400\$/ton

8.2 Benzin Buharı Geri Kazanımı

Membran ile gaz ayırma işleminin ilk ve önemli uygulama alanlarından biri de petrol ve benzin tesislerinde atık gaz karışımlarından benzin gazının geri kazanılmasıdır. Tankerlerde bekletilen hidrokarbonların bekleme tanklarına ve kamyonlara transfer edilmesi sırasında bazı gazlar üretilir ve bu gazlara çıkış gazı adı verilmektedir. Çıkış gaz akımının hacmi ve buhar konsantrasyonu değişkenlik gösterebilmektedir. Ancak genel olarak işlem sırasında transfer edilen hidrokarbon miktarının %0,03 ile %0,05'i kadar büyüklüğe sahiptir. [40,41]

Çıkış gazının hidrokarbon konsantrasyonu hidrokarbon tipine ve transfer tipine bağlı olmak üzere %10 ile %30 aralığındadır, bu değer oldukça yüksek bir değerdir. Benzin yükleme ve boşaltma işlemleri için tipik bir çıkış gazı bileşimi Tablo 8.2'de gösterilmiştir. Tüm bunlarla birlikte çıkış gazı olarak adlandırılan gaz, bir hidrokarbon-hava karışımı olduğu için membran buhar geri kazanım sisteminin tasarımında patlayıcı bir bileşen oluşturma potansiyelinin göz önüne alınması gerekmektedir.

Tablo 8.2 Tipik bir benzin çıkış gazı bileşimi (% hacim) [57]

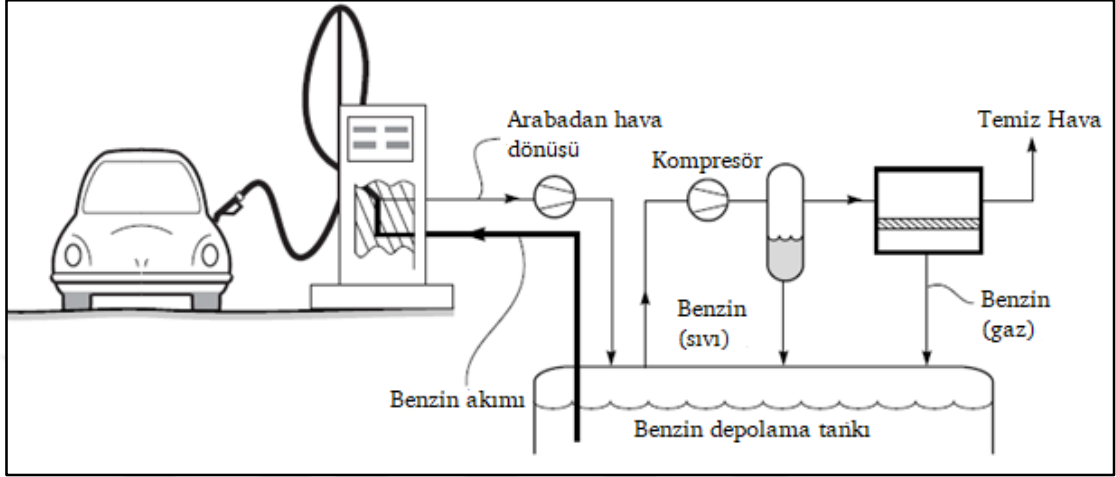
Bileşen	(%)	Bileşen	(%)
Metan	0,01	i-Pentan	4,43
Etan	0,03	Hekzan	1,51
Propan	0,69	C ₇ *	0,14
Bütan	6,66	Benzen	0,29
i-Bütan	3,69	Azot	16,71
Pentan	2,6	Oksijen	63,24

%3-15 aralığında hidrokarbon içeren hidrokarbon buharı/hava karışımları yanıcı olma özelliğine sahiptir. %3 oranının altında hidrokarbon bileşenine sahip olan gaz karışımları yanamayacak kadar az miktarda hidrokarbon içerir. Hidrokarbon oranı %15'in üzerinde olan gaz karışımları ise yanacak kadar oksijen içermediği için yanıcı özelliğe sahip değildir. %3-15 aralığında hidrokarbon bileşimine sahip olan gazlar ise yanabilecek kadar hem hidrokarbona hem de oksijene sahiptir ve bu aralıkta oluşabilecek herhangi bir kıvılcım istenmeyen patlamalara ve olumsuz durumlara yol açabilir. Bu sorunun temel çözümü gelen besleme akımını hidrokarbon ile doyurmaktır. Ayrıca bu yöntem besleme gazının bileşiminden bağımsız olarak membran birimini çalıştırmak için gerekli olan kompresör beslemesinin her zaman üst patlama sınırının üzerinde olmasını sağlar. Ayrıca ek bir koruma yöntemi olarak genellikle sıvı halkalı kompresörler seçilir, bu tip kompresörler kıvılcım oluşumunu ve dolayısıyla patlama riskine düşürmektedir. [17,40]

Membranlar ile benzin buharının geri kazanımı ile ilgili bir diğer uygulama alanı da günlük kullanımda bulunan akaryakıt istasyonlarıdır. Pek çok yeni nesil benzin istasyonu hidrokarbon buharlarının havaya salınımını kontrol altında tutabilmek için vakum destekli dağıtım sistemleri kullanmaktadır. Bu sistemlerde, benzin dağıtım ünitesinden küçük bir pompa yardımıyla buhar ve hava çekilir. Dağıtılan her litre benzin için iki litre benzin buhar ve hava depolama tankına gönderilir. Bu işlem sonrasında depolama tankında oluşan hava atmosfere tahliye edilmelidir. Bu şekilde hidrokarbon buhar emisyonlarını kontrol etmek için membran sistemler kullanılabilir. [17,40,57]

Son yıllarda birçok benzin istasyonu tank havalandırmaları için bu küçük membran sistemlerini kurmuştur. Benzin istasyonunda araçlara benzin doldurulan pompa kısmına yakın bölümden gelen hava toplanır ve benzin depolama tankına gönderilir. Depolama tankındaki basınç, daha önce ayarlanmış olan değere ulaştığında bir basınç anahtarı yardımıyla fazla buhar taşıyan havayı çeken kompresör çalıştırılır. Hidrokarbon

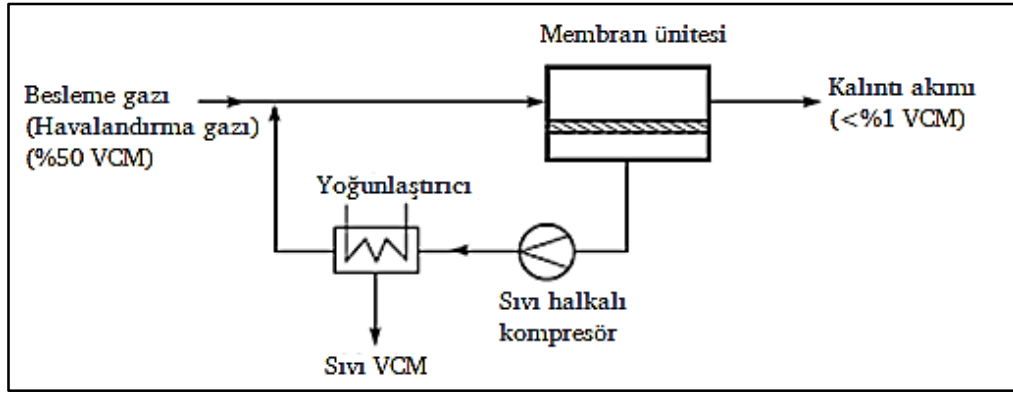
gazlarının bir kısmı yoğunlaştırılır ve sıvı olarak depolama tankına döner. Hidrokarbonların %90-95'inden arındırılan hava boşaltılır. Bu sistem hidrokarbon emisyonlarını kontrol altına alabildiği gibi benzinin geri kazanılmasını da sağlar. Bu sayede maddi getiri de sağlayarak kurulum maliyetini amorti edebilmektedir [3,40,41]. Şekil 8.3'de bu sistemin bir örneği şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 8.3 Bir benzin istasyonunun membranlı tank havalandırma sistemine ait şematik gösterimi [3,57]

8.3 Polivinil Klorür Üretim Tesisi Havalandırma Gazı

Polivinil klorür polimerizasyonu esnasında yan reaksiyonlar ile istenmeyen bazı gazlar oluşabilmektedir ve bu gazlar az miktarda da olsa reaktöre sızabilir. Bu inert gazların sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Polivinilklorür üretiminde havalandırma gazı 4-5 bar basınçta olsa bile hacimce %50 oranında monomer içerebilir. Bu temel sebebi vinil klorür monomerinin (VCM) çok uçucu olmasıdır. Sonuç olarak havalandırma gazı düşük miktarda olsa bile yapısında mali değeri yüksek olacak miktarda monomer bulundurabilir. Bu vinil klorür monomerlerini geri kazanmak ve ekonomik açıdan kayba uğramamak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [57,58]. Bu çalışmalardan birinin örneği Şekil 8.4'te gösterilmektedir.

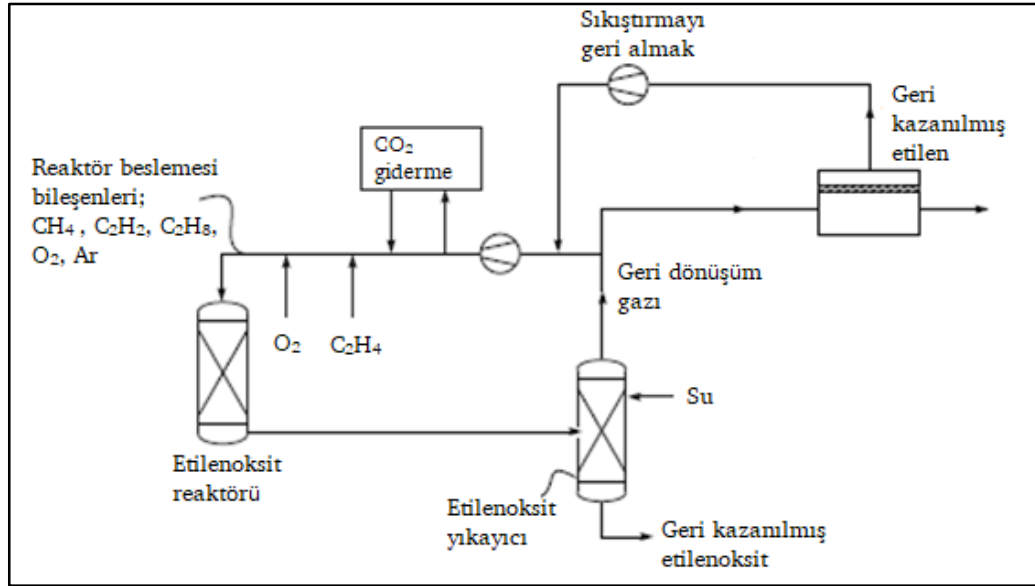


Şekil 8.4 Örnek bir polivinilklorür tesisinde vinilklorür monomerlerinin geri kazanımının şematik gösterimi [57]

VCM geri kazanımı için kurulan proste vinil klorür monomeri ve hava içeren besleme gazı sisteme beslenir. Membrandan gelen VCM açısından zengin permeat kompresörde sıkıştırılır ve bir soğutucu yardımı ile sıvılaştırılarak soğutulur. Bu işlem esnasında, vinil klorürün yanıcı özelliğinden dolayı sıvı halkalı kompresör kullanılır. Soğutucuda yoğunlaşmayan gazlar besleme akımı ile karıştırılır ve membran ünitesine geri gönderilir. Hacimce %1'den daha az VCM içeren retentat akımı ise yakma fırınına gönderilir. VCM kazanım oranı %99'dan fazladır. [40,58]

8.4 Etilen Oksit / Vinil Asetat Üretimindeki Etilenin Geri Kazanılması

Etilen oksit, etilenin %99,6 ya da daha saf oksijen ile katalitik oksidasyonu yoluyla üretilmektedir. Bu üretim esnasında reaktöre C_2H_4 , O_2 ve CH_4 beslenir. Metanın (CH_4) eklenme nedeni; reaksiyon kinetiğini oluşturmak ve gaz karışımlarını patlayıcı aralığın dışında tutmaktır. Bu şekilde etilen oksit üretimi ile birlikte yan ürün olarak CO_2 ve H_2O üretilir. Üretilen bu gaz karışımı, etilen oksidi geri kazanmak için su bazlı bir yıkayıcıya gönderilir. Sonrasında karbondioksit sıcak potasyum karbonat ile absorplanarak uzaklaştırılmakta, reaksiyona girmeyen gazlara taze etilen ve oksijen eklenerek reaktöre geri gönderilmektedir [58]. Tipik bir etilen oksit üretim tesisinde tahliye gazı %20-30 etilen içermektedir, ayrıca %10-12 argon, %1-10 karbondioksit, %1-3 etan, %50 metan ve %4-5 oksijen içerir. Bu tahliye gazı Şekil 8.5'te gösterildiği gibi membran esaslı bir geri kazanım ünitesinde işlenebilir. Tahliye gazı membran sistemine yaklaşık olarak 20 bar ve $30^\circ C$ 'de girer. Etilenle zenginleştirilmiş bir permeat akımı ve argon ile zenginleştirilmiş bir retentat akımı üretilir. Daha sonra permeat akımı geri kazanım kompresörü yardımıyla reaktör döngüsüne yeniden sıkıştırılır. Etan sistemde etan birikmesine yol açabilmektedir. [17,57]



Şekil 8.5 Etilen oksit üretiminde bulunan etilen geri dönüşüm biriminin şematik gösterimi [57]

Bir etilen oksit üretim tesisinde bulunan örnek bir etilen geri dönüşüm ünitesinin performansı Tablo 8.3'te özetlenmiştir. Sistemin kurulduğu dönemde maliyeti yaklaşık 550.000 \$'dır. Bu da kurulan bu sistemin sekiz ay gibi bir sürede yatırım maliyetini geri ödediğini göstermektedir.

Tablo 8.3 Etilen oksit üretim tesisinde bulunan tipik bir etilen geri kazanım biriminin performansı [57]

Etilen geri kazanımı (kg/saat)	~132
Etilen geri kazanımı (%)	75
Metan geri kazanımı (kg/saat)	68
Geri kazanılmış etilen değeri*	620000\$/yıl
Geri kazanılmış metan değeri**	215000\$/yıl
Sistem maliyeti	550000\$
Geri ödeme (ay)	<8

*500\$/ton bazında; **7\$/1000 ft³ bazında

Vinil asetat üretiminde de etilen oksit üretiminde olduğu gibi benzer bir havalandırma gazı oluşur. Ticari amaçla üretilen vinil asetat çoğunlukla, etilen ve asetik asitin oksijen varlığında katalitik buhar fazlı reaksiyonu ile üretilir. Reaktörden çıkan gazlar kısmen yoğunlaştırılarak soğutulur ve yoğunlaştırılmış sıvı daha sonra damıtma bölümünde saflaştırılır. Yoğuşturucudan çıkan buhar bir CO₂ giderme sistemine gönderilir, ardından reaksiyona girmeyen gazların besleme gazları ile birleştirildiği reaktöre geri gönderilir. Etilen oksit işleminde olduğu gibi argon, etan ve diğer safsızları gidermek için reaktörden

bir tahliye akımı alınmalıdır. Vinil asetat üretiminde reaktörden çıkan tahliye akımı çok daha yüksek konsantrasyonda etilen içermektedir (%65'ten fazla). Kalan bileşenler; %20 karbondioksit, %5 argon ve %10 metan şeklindedir. Tablo 8.4'te dokuz aydan daha kısa bir geri ödeme süresine sahip olan vinil asetat üretimi etilen geri kazanım ünitesi performansı gösterilmektedir. [16,40,57]

Tablo 8.4 Vinil asetat üretim tesisindeki tipik bir etilen geri kazanım ünitesi performansı [57]

Etilen geri kazanımı (lb/saat)	460
Etilen geri kazanımı (%)	70
Geri kazanılmış etilen değeri*	980000\$
Sistem maliyeti	700000\$
Geri ödeme (ay)	<9
*500\$/ton bazında	

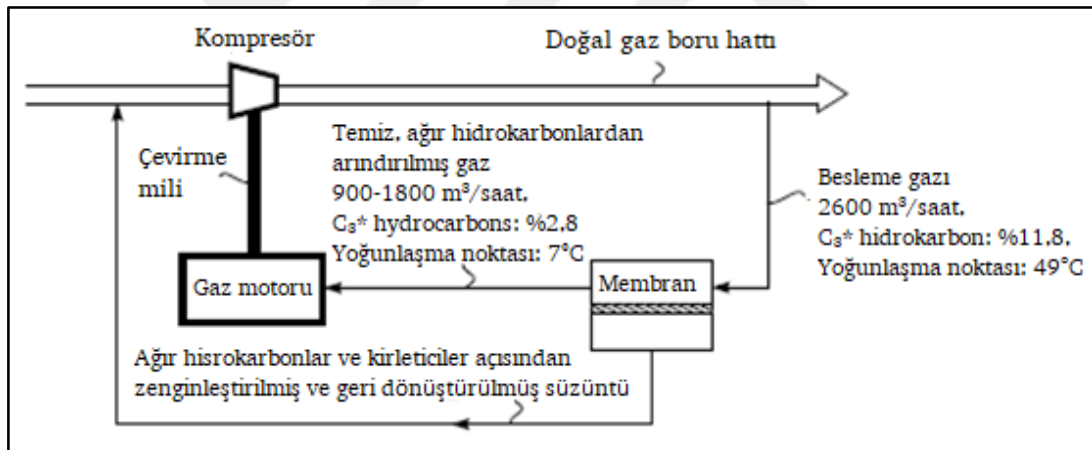
8.5 Doğal Gaz İşleme / Yakıt Gazı Şartlandırma

Ham doğal gaz çoğunlukla propan, bütan, yüksek hidrokarbon ve su ile doyurulur. Bu bileşenlerin ayrılması, boru hattı içinde bulunan hidrokarbon sıvılarının ve hidratların oluşumunu önlemek ve BTU içeriğini kontrol etmek için gereklidir [31]. Doğal gaz işleme sistemlerinde membran sistemlerin kendine özel bir yeri bulunmaktadır. Bu sistemlerde membranlar, ham doğal gazı kullanılabilir kaliteye getirmek için su ve yüksek hidrokarbonları uzaklaştırma için kullanılabilir. Basit ve düşük yatırım maliyetli bir membran ünitesi gazın çiylenme noktasını 30-50°C'ye düşürebilir. Kullanılan teknolojiler dikkate alındığında, gaz bir soğutma ünitesi kullanılarak soğutulur ve ağır hidrokarbonlar yoğuşma yöntemi ile ayrıştırılır. Günümüze kadar membran sistemleri büyük hacimli gaz karışımlarından ağır hidrokarbonları uzaklaştırmak için soğutma işleminin yerine tam anlamıyla bir alternatif olamamıştır. Ancak bu sistemlerdeki kompresör motorları için yakıt olarak kullanılan gazları işlemek amacıyla membranlar kullanılmıştır. [57,58]

Ham ve işlenmemiş haldeki doğal gaz, kompresör motorlarına ve jeneratörlere güç sağlamak amacıyla sıkça kullanılmaktadır. Doğal gazlar çoğunlukla propan ve C₄₊ hidrokarbon içerdiği için düşük oktan derecesine sahiptir. Bu bileşenler motorlarda ön patlama ve koklaşma sorunlarına yol açarlar. Dünya genelindeki motor ve türbin üreticileri doğal gazın kalitesini belirlerken gazın metan sayısını veya Wobbe sayısını hesaplamaktadır. Bu sayılar aynı zamanda benzini karakterize etmek için kullanılan oktan

derecesine eşdeğerdir. İyi olarak nitelendirilebilecek bir doğal gazın metan sayısı 65'den fazladır, 40 ya da daha düşük metan sayısına sahip olan doğal gazlar motor yakıtı olarak kullanılabilir. Bir başka gaz kalitesi ölçüsü ise Btu değeridir. 600-700 Btu/scf'nin altında doğal gaz çok zayıf olarak kabul edilir, 1200 Btu/scf değerinin üzerinde olan doğal gazlar normal şartlarda standart gazlar ile çalışan ekipmanlarda kullanılamayacak kadar zengindir. [48,57]

Motor yakıtı olarak kullanılacak bir ham doğal gazı yükseltmek için tasarlanmış olan membran ünitesinin bir örneği Şekil 8.6'da verilmiştir. Bu basit örnekte, üzerine çalışılacak olan bir kompresör motoruna güç sağlamak amacı ile kullanılmaktadır. Yüksek basınç ile sıkıştırılmış olan gazın bir bölümü boru hattından yönlendirilir, sonrasında gazın daha ağır bileşenlerine karşı seçici-geçirgen bir özellik gösteren kauçuk bir membranın yüzeyinden geçirilir. Etan ve metan bileşenleri bu kauçuk membran tarafından tutulur; propan, bütan, C₅₊ hidrokarbonlar ve aromatikler membrana nüfuz eder. Sistem gaz haldeki hidrokarbonların çiylenme noktasını 75°F düşürerek C₃₊ hidrokarbonların %80'i ortadan kalkmaktadır. [57]



Şekil 8.6 Ham doğal gazı yükseltmek amacıyla tasarlanan membran ünitesinin şematik gösterimi [57]

8.6 Diğer Uygulamalar

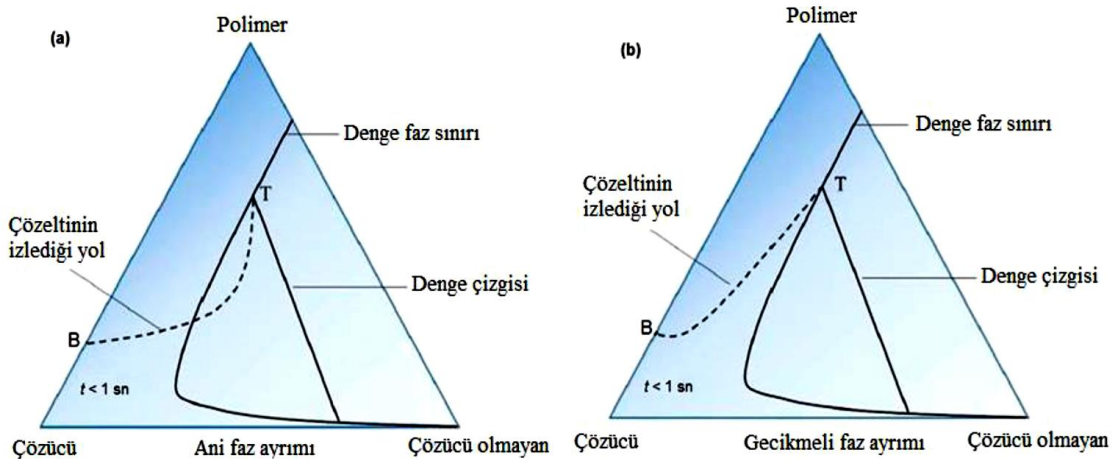
Gaz karışımlarının ayrılması işleminin farklı alanlarda uygulanması adına yapılan birçok çalışma halen devam etmektedir. Hem üzerine çalışılan bu konulardan bazıları hem de hali hazırdaki membran gaz ayırma sistemi uygulamalarından daha az kullanılmakta olan bazı uygulama alanları aşağıdaki Tablo 8.5'te verilmiştir.

Tablo 8.5 Membran ile gaz ayırma teknolojisinin küçük ve gelişmekte olan uygulamaları [3,51,57]

Uygulama	Ayırma İşlemi	Tanım
Erken Dönem Ticarileşme Çalışmaları		
Soğutma sistemleri ve diğer proses akışlarında CFC,HCFC(Freon) ayrımı	CFC,HCFC / Hava	Antartika üzerinde atmosferdeki delik keşfedildiğinde endüstriyel soğutucu olarak kullanılan CFC ve HCFC florokarbonları (Freon) giderek yasaklandı. Soğutma sistemleri için florokarbon/hava karışımını ayıran bir membran sistemi ortaya kondu. Fakat CFC ve HCFC sıvılarının satışının durdurulması ile bu pazar ortadan kalktı.
Yarı iletken plazma temizleme gazı	SF ₆ /N ₂ , CF ₄ /N ₂ dahil olmak üzere C ₂ F ₆ /N ₂ ile ilgili ayırmalar	Yarı iletken plazma temizliği işlemlerindeki havalandırma gazı %0,5-1 aralığında C ₂ F ₆ içermektedir. C ₂ F ₆ değerli bir kimyasaldır ve küresel ısınmayı kötü anlamda çok ciddi etkilemektedir (CO ₂ 'nin 10.000 kat daha fazla). Bu kimyasalı ayırmak için çok başarılı bir membran tasarımı yapılmıştır ve pilot sistem tanıtımı yapılmıştır. Fakat yarı iletken endüstrisindeki plazma temizliği işlemlerinde C ₂ F ₆ yerine NF ₃ maddesine geçildiğinden bu pazar kalkmıştır.
Pilot Tesis ya da Küçük Ölçekli Ticari İşletme		
Klor/alkali tesisi atık gazından klor geri kazanımı	Cl ₂ /Hava	Klor-alkali tesisinde üretilen klor yoğunlaştırma ve soğutma yolları ile sıvılaştırılır. Yoğunlaştırılmamış klor ve hava içeren bir atık gazı üretilir. Silikon kauçuk membran bu atık gazından kloru ayırmak ve geri kazanmak için kullanılabilir. Bu amaçla geçmişte pilot tesisler kurulmuştur.
Vakum pompası egzozu	Hidrokarbon, toluen, klorlu çözücüler/hava	Birkaç sistem satışı
Gelişmekte Olan İşletmeler ve Önemli Pazar Potansiyelleri		
Atık hava akımlarından uçucu organik bileşiklerin (VOCs) ayrılması	Hacimce %0,1-1 aralığında toluen, hekzan, klorlu organik bileşiklerin havadan ayrılması	Uçucu organik bileşiklerin havadan ayrılması işlemi membran ile gaz ayırma uygulamasının en yaygın işlemlerinden biridir. Bu amaçla bazı sistemler kurulmuş ve satılmıştır. Günümüzde bu pazarı membran üretimi yapan şirketler domine etmektedir. Düşük maliyet ve yüksek geçirgenlik özelliklerine sahip membranların geliştirilmesi ile bu pazara olan ilgi/talep artış gösterecektir.
Rafinerilerde LPG geri kazanımı	C ₃ + Hidrokarbonlar/C ₄ , H ₂	Ağır hidrokarbonların ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının rafinerilerdeki geri kazanımı bunların atık gazı olarak kabul edilmesine oranla çok yüksek karlılık değerlerine sahiptir. Bu uygulama çok kapsamlı araştırmalar gerektirmektedir. Bazı tesisler kurulmuş ve işletmeye alınmıştır. Gelecekte daha büyük bir pazar olacağı düşünülmektedir.

POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI

Polimerik gaz ayırma membranları simetrik ve asimetrik olmak üzere iki ana grup altında sınıflandırılmaktadır. Polimerik gaz ayırma membranlarının önemli bir çoğunluğu, faz inversiyon işlemi ile hazırlanmaktadır. Faz inversiyonu işlemi ile elde edilen bu membranların farklı hazırlanma yöntemleri şu şekildedir: Daldırma ile çöktürme, kontrollü buharlaştırma ile çöktürme, buhar fazından çöktürme, çözücü buharlaştırma, termal olarak indüklenen faz ayrımı. Çözücü buharlaştırma işlemi çoğunlukla simetrik membranlar üretmek için kullanılmaktadır. Bu yöntemde, polimer çözeltisi bir plaka üzerine dökülür sonrasında yoğun homojen bir membran üretebilmek için çözücünün inert bir atmosferde buharlaşmasına müsaade edilir. Simetrik membranlar, düşük transmembran özellikleri nedeni ile ayırma işlemleri için çok fazla tercih edilmezler. Asimetrik membran elde etmek için kullanılan en yaygın yöntem ise daldırma ile çöktürme yöntemidir. Bu faz inversiyonu yönteminde, bir çözücü ve polimerden oluşan polimer çözeltisi, çözücü bulundurmeyen bir pıhtılaşma banyosuna aktarılır ve çöktürülür. Çözücü ve çözücü olmayan değişimi nedeniyle polimer çöktürme banyosunda çöker. Membran oluşumu için teorik yaklaşım [36,44,56]. Şekil 9.1’de olduğu gibi üçlü faz diyagramları ile açıklanmaktadır.



Şekil 9.1 Üçlü faz diyagramı şeması (a); ani faz ayrımı, (b); gecikmeli faz ayrımı [44,53]

Üçgen şeklindeki grafik içerisindeki herhangi bir nokta üç bileşenin karışımını ifade ederken üçgenin köşeleri bu üç bileşeni (çözücü, çözücü olmayan, polimer) ifade etmektedir. Bu sistem iki ana bölgeden meydana gelmektedir:

- I. Tüm bileşenlerin karışabilir halde olduğu tek fazlı bir bölge
- II. Sistemin polimerce fakir ve polimerce zengin fazlara ayrıldığı iki fazlı bir bölge.

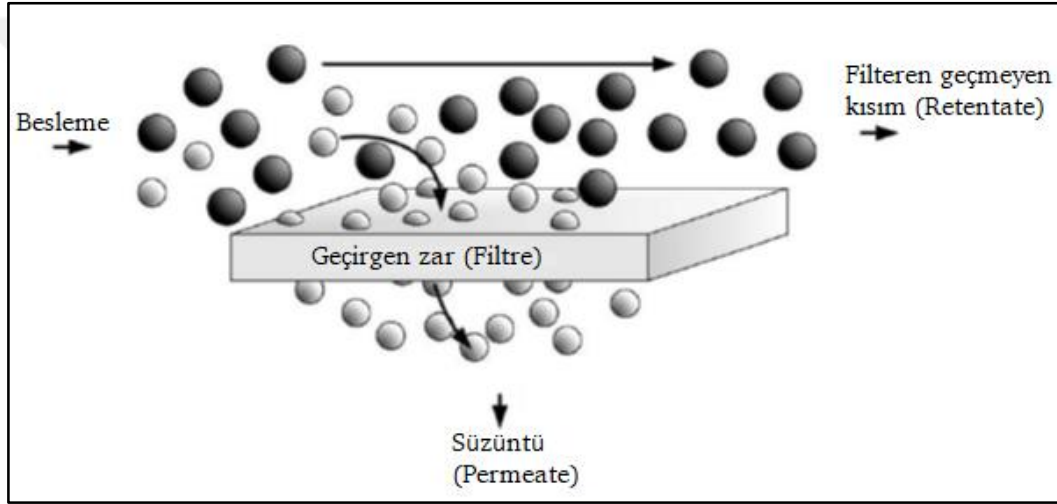
Birinci faz bölgesi ve ikinci faz bölgesi, faz diyagramındaki ana bölgelerdir. Birinci faz bölgesinde tüm fazlar karışabilir, ikinci faz bölgesinde katı ve sıvı fazlar ayırt edilebilir. Yüksek konsantrasyona sahip polimerler, polimer zincirlerinin rotasyonundaki kısıtlamalar nedeni ile döküm işlemi sonunda uygun olmayan katı bir polimer jel ve katı bir camsı yapı sonucunu verebilir. Sıvı-sıvı faz sınıfı binodal sınır (denge faz sınırı) olarak tanımlanır. Döküm çözeltisi bileşiminin seçimi kararlı döküm çözeltilerinin hazırlanmasında oldukça önemlidir. Döküm çözeltisinde, çözücü olmayan bir ilave ile çözücü değişiminin sağlanması, binodal sınırın geçilmesi ve membran döküm çözeltisinin bileşiminin birinci faz bölgesinden ikinci faz bölgesine geçişi ile sonuçlanır. İyi çekirdeklenme olmadığı sürece yarı kararlı bölgede polimer çökmesi meydana gelmez. Kararsız bölgede polimer çözeltisinin iki farklı fazı ayırt edilebilmektedir. Üçlü sistemin kinetik ve termodinamik faktörleri membran oluşum sürecini, çökme hızı ve çökme yolu ise yapısını etkilemektedir. Binodal (iki farklı fazın bir arada bulunabileceği durum) sınırın konumu, spinodal sınır (birden fazla faza ayrılmaya karşı kararsızlığın sınırı), yarı kararlı bölge alanı ve bağlantı çizgilerinin eğimi, polimerin moleküler ağırlığına, polimerin karışabilirlik özelliğine ve çözücü-çözücü olmayan ilişkisine bağlı olarak farklı çözücü-polimer-çözücü olmayan kombinasyonları için kendine hastır. Membran döküm çözeltisinin hazırlanması için kullanılan polimer, çözücü, çözücü olmayan kombinasyonu membran performansını ve morfolojisini etkiler. [36,44,56]

Membran üretiminde kullanılan polimerin türü, farklı çeşitlerdeki gaz moleküllerinin membrandan nüfuz etme hızını etkilemektedir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığının üstünde veya altında olmasına göre polimerler camsı veya kauçuksu polimer olarak adlandırılmaktadır. Camsı polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının üzerindedir. Küçük gaz molekülleri camsı polimerler için kaçucuksu polimerlere göre daha fazla tercih edilmektedir. Bu durumun temel nedeni seçicilik-geçirgenlik ilişkisi değil, mobilite ile ilgili kavramlardır. Robeson grafiği baz alındığında, camsı polimerlerden yapılan gaz ayırma membranları kauçuksu olanlara göre yüksek seçicilik ve düşük geçirgenlik özelliklerine sahiptir. [44,59]

Uygulanabilir endüstriyel uygulamalar için düz levha membran-ıçi boş lif membran konfigürasyonu içeren membran seçimi, maliyet hesaplamaları ve birim hacim başına membran akısının artırılması açısından önemlidir. Eşdeğer boyutta membran modülleri göz önüne alındığında spiral sargılı modül için membran alanı 20 – 40 m² arasında iken, ıçi boş lif modül 300 m² membran alanı ıçerir. [26,44]

9.1 Düz Levha Membranlar

Düz levha membranlar ıçi boş lif membranlara kıyasla kolay şekilde üretilebilmektedir. Düz levha membranların daha kolay üretilebilmesinin temel nedeni, kullanılan polimerin bükülebilirliğinin dikkate alınmamasıdır. Şekil 9.2’de düz levha membranların çalışma şekli şematik olarak gösterilmektedir. [44]



Şekil 9.2 Düz levha membranların çalışma prensibi [44]

Çözelti döküm yöntemi, küçük ölçekli düz levha membran üretimi için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Membran döküm çözeltisinin bileşimi, polimer tipi, döküm çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan çözücü ve çözücü olmayan madde, membran gaz ayırma performansını ve morfolojisini etkilemektedir.

Polietersülfon (PES), iyi kimyasal ve stabilite özelliğinin yanı sıra gaz ayırma uygulamaları için seçicilik ve geçirgenlik özellikleri arasında makul bir ilişki göstermektedir. PES, çok çeşitli gözenek boyutları ve yapıları ile çeşitli konfigürasyonlarda kolayca üretilebildiği için membran desteği olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. [44]

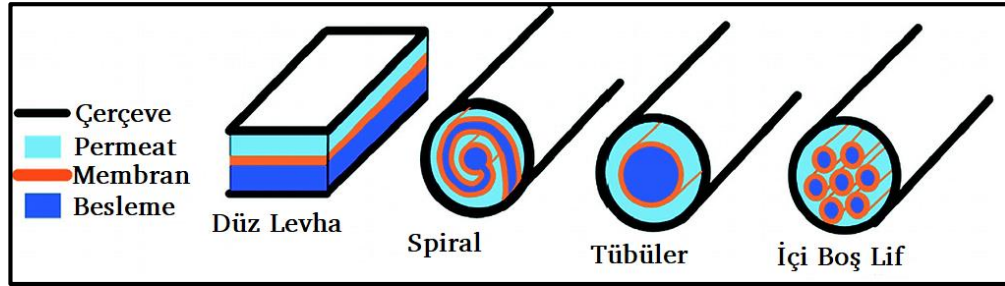
Polieter blok amit (PEBAX), %40 alifatik poliamit (PA) %60 yumuşak polieter (PEO) içeren özel bir termoplastik elastomer türüdür. Poliamit ve esnek polieter kısımları mekanik mukavemet ve gaz ayırma kabiliyeti sağlar. PEBAX, ekonomik

uygulanabilirliği, kolay film oluşumu, yüksek mekanik mukavemeti ve iyi sıcaklık direncinin yanı sıra yüksek zincir hareketliliğine ve dolgu malzemesi ile iyi etkileşime sahiptir. Karışık matris PEBAX düz levha membranlar, membranın kristallikliğini değiştirerek polimer zincir hareketliliğini ve fraksiyonel serbest hacmini değiştirmek için membranın gaz ayırma performansını arttırmak amacıyla üretilmektedir. [44]

Gaz ayırma membranlarına zeolit ilave edilmesi hem gazların geçirgenliğini hem de seçiciliğini arttırabilmektedir. Zeolitlerin bileşimi, gözenek boyutu ve gözenek yapısı, çözünme difüzyonu ve moleküler elek mekanizmasının etkisi ile zeolitlerin gaz taşıma özelliğini etkiler. Silika ilavesi ise kristallikliğini artırır. Bu durum gaz akışı için mevcut olan amorf bölgenin toplam hacimdeki artışından dolayı gaz geçirgenliğini arttırmaktadır. Çok duvarlı karbon nanotüp ilavesi kristallikliğini azaltır, aynı zamanda zincir hareketliliğini, gaz yayılımını ve CO₂ çözünürlüğünü artırır. Çok duvarlı karbon nanotüp eklenmesi ile CO₂ ve N₂ geçirgenliği ve CO₂/ N₂ seçiciliği artar. ZIF-7 ve ZIF-8 ilavesi gaz geçirgenliğini azaltır. Ancak daha sertleşmiş polimer zincirlerinden dolayı seçiciliği artırır. [44,56]

9.2 İçi Boş Lif (Hollow Fiber) Membranlar

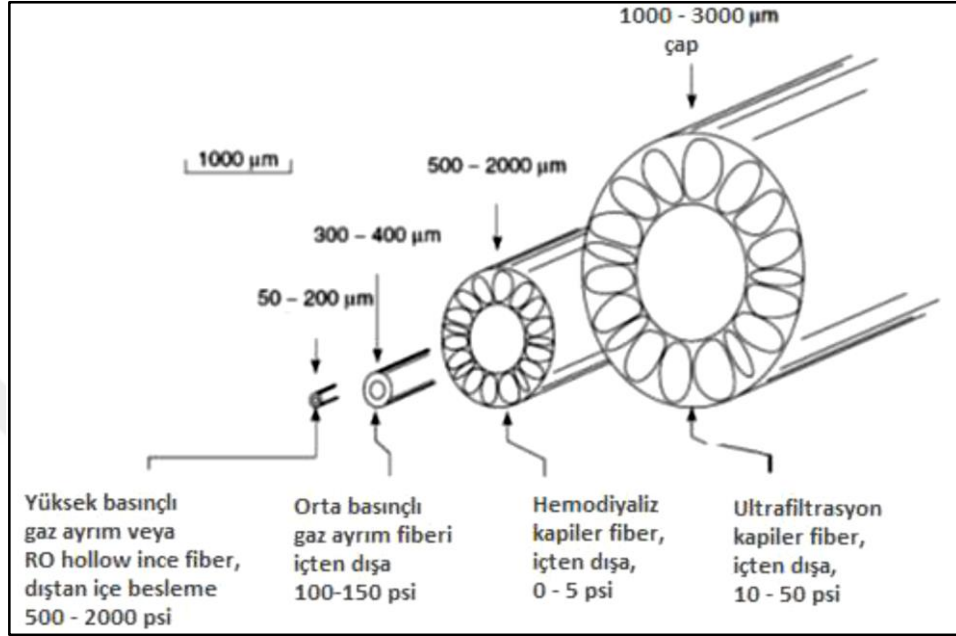
Düz levha membranlar, borusal membranlar, spiral sargılı membranlar ve içi boş lif membranlar günümüzde en çok kullanılan membranlardır. Bu membran çeşitlerinin şematik gösterimi Şekil 9.3'teki gibidir;



Şekil 9.3 Membran modül tipleri [47]

İçi boş lif membranları diğer membran modül çeşitlerine göre bazı avantajlara sahiptir. Yüksek paketlenme yoğunluğu ile birlikte birim hacimde daha fazla yüzey alanına sahiptirler. Bu nedenle daha büyük hacimdeki maddeleri daha düşük enerji gereksinimi ile ayırabilirler. Geri yıkama özelliğine sahip oldukları için yüksek geri kazanım oranı sunmaktadırlar. Bu çap dağılımı göz önüne alındığında; yüksek basınçlı işlemlerde ince (50-200 µm çapında) boşluklu membran yapısı kullanılabilir. Düşük basınçlı gaz ayırma, hemodiyaliz, ultrafiltrasyon gibi işlemlerde 200-500 µm ve daha büyük çaptaki membranlar kullanılmaktadır. Membranın geometrik yapısına bağlı olarak besleme içten

dışa veya dıştan içe yönünde yapılabilmektedir. Eğer membranın çapı 200-500 μm aralığından büyük bir değere sahipse genelde membran iç kısmına besleme yapılır. Ultrafiltrasyon, hemodiyaliz ve düşük basınçlı gaz ayırımı gibi işlemler için oldukça uygun bir yöntemdir [7,24,39]. Şekil 9.4'te ince boşluklu membranların çaplarındaki değişkenlik gösterilmektedir.



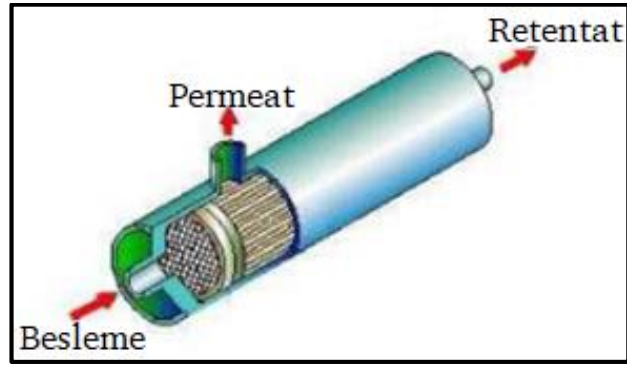
Şekil 9.4 Farklı çaplara sahip içi boş lif (hollow fibre) membranlar [47]

Borusal membranlar içerisinde en çok tercih edilen membran tipi ince boşluklu membranlar olmakla birlikte içi boş lif membranların düz levha membranlara göre önemli avantajları bulunmaktadır. Bu avantajları şu şekildedir;

- Paketleme yoğunluğu yüksek olduğu için içi boş lif membranlar bir birim hacim için daha geniş yüzey alanına sahiptirler
- Kendinden destekli oldukları için geri yıkama özellikleri bulunmaktadır.
- İçi boş lif membranlar geri kazanım ile çalışma özelliğine sahiptirler. Geometrik özelliklerinden nedeniyle kompakt bir modül içinde daha geniş yüzey alanına sahiptirler. Bahsedilen bu özellikleri sayesinde daha küçük alanda daha düşük enerji gereksinimi ile daha büyük hacimlerdeki gazların ayrılmasını sağlarlar. [48,56]

İçi boş lif membranlar karşıt akışlı ya da çapraz akışlı olarak işletilebilirler. Şekil 9.5'te ayırma işlemi sırasında çapraz akış özelliği gösteren ve içten dışa çalışan ince boşluklu bir membran örneği şematize edilmiştir. Membran bünyesinde retentat kendi

çıkışına doğru yol alırken permeat membran gözeneklerinden geçerek süzüntü kısmına transfer olur.



Şekil 9.5 İçi boş lif (HF) membran modül [4,14]

10.1 Tolüen Ve Özellikleri

Tolüenin genel formülü C_7H_8 ya da $C_6H_5CH_3$ olarak bilinmektedir. Tolüen oda şartlarında tortusuz ve berrak bir yapıda bulunmaktadır. Polar bir malzeme olmamasına karşın birçok organik madde için iyi bir çözücü niteliğindedir. Bir çeşit petrokimya ürünü olduğu için fosil yakıtlardan üretilmektedir. Ayrıca zararlı etkileri göreceli az olduğu için çözücü olarak kullanımı da yaygındır. Kullanım alanlarından bir diğeri yakıtlarda oktan sayısını arttırmaktır ve önemli bir karbon kaynağı olarak bilinmektedir. Aşağıda tolüenin bazı özellikleri maddeler halinde sıralanmıştır;

- Diğer isimleri: Metil benzen, Toluol, Fenilmetan
- Moleküler formülasyon: C_7H_8 ya da $C_6H_5CH_3$
- Fiziksel durum: Sıvı ya da gaz
- Molekül ağırlığı: 92,14 g
- Molar kütle: 106,167 g/mol
- Kırılma indeksi (n_d): 1,49693 (20 °C’de)
- Donma noktası: -94,919 °C
- Kaynama noktası: 110,625 °C
- Su çözünürlüğü: 470 mg/L (16 °C’de)
515 mg/L (20 °C’de)
526 mg/L (25 °C’de)
- Yoğunluk: 0,87 g/ml (20 °C’de)
- Buhar basıncı: 22,0 mmHg (20 °C’de)
- Reaktivite: Güçlü oksitleyiciler ile kuvvetli şekilde reaksiyona girer, ısı üretebilir ve muhtemelen tutuşma veya patlamaya neden olabilir.
- Gizli ısı: 87 kcal/kg
- Tutuşma sıcaklığı: 552 °C
- Alevlenme noktası: 4,44 °C
- Koku eşiği: 2,90 ppm (havada)
- Kritik basınç, P_c : 41,3 bar veya 40,7 atm
- Kritik sıcaklık, T_c : 319 °C

- Kritik yoğunluk, d_c : 291 kg/m³ veya 3,16 mol/dm³
- Kritik hacim, V_c : 0,316 L/mol
- Z_c : 0,264
- μ_c : 306 μ .p.
- Gaz sabiti (R): 90,2 J/kg.K
- Gibbs serbest oluşum enerjisi (gaz): 1324 kJ/kg veya 122,1 kJ/mol
- Gibbs serbest oluşum enerjisi (sıvı): 113,6 kJ/mol
- Yanma ısısı(entalpisi) (sıvı): -42545 kJ/kg veya -3920 kJ/mol
- Oluşum entalpisi (gaz): 543 kJ/kg veya 50,2 kJ/mol
- Oluşum entalpisi (sıvı): 130 kJ/kg veya 12,2 kJ/mol
- -95,2 °C'de füzyon entalpisi: 72 kJ/kg veya 6,6 kJ/mol
- Buharlaşma entalpisi, H_v : 413 kJ/kg veya 38 kJ/mol

9,08 kcal/mol (298,15 K'de)

7,93 kcal/mol (383,775 K'de)

- Isı kapasitesi, C_p (gaz) : 1,13 kJ/kg.K veya 103,7 J/mol.K
- Isı kapasitesi, C_p (sıvı) : 1,7 kJ/kg.K veya 157 J/mol.K
- Isı kapasitesi, C_v (sıvı) : 1,26 kJ/kg.K veya 116,1 J/mol.K
- Özgül ısı oranı, C_p/C_v : 1,35
- Isı kapasitesi denklik sabitleri: $a= 0,290 / 10^3$ $b= 47,052 / 10^6$ $c= -15,716$
- Entropi, S° (gaz): 3,48 kJ/kg.K veya 321 J/mol.K
- Yüzey gerilimi: 0,02773 N/m
- Termal iletkenlik: 0,134 W/m°C
- Üçlü nokta basıncı: 3,94E-07 bar
- Üçlü nokta sıcaklığı: -95,2 °C
- Viskozite: 0,560 cP
- Antoine denklik sabitleri: $A= 6,95334 / B= 1343,943 / C= 219,377$ [60,61].

Tolüenin en yaygın kullanım alanı benzen üretimi olarak bilinmektedir. Ayrıca tolüen benzin ve benzin türevi malzemelerde oktan arttırıcı olarak, tolüen diisosiyanat üretiminde hammadde olarak, çözücü olarak ve çözücü ekstraksiyon proseslerinde kullanılmaktadır. Çözücü olarak aerosol syprey boyalarda, duvar boyalarında, mürekkeplerde, vernik ve cilalarda, yapışkanlarda, reçinelerde, doğal kauçuklarda kullanılır. Ayrıca tolüenden fenol elde etmek için ilk olarak tolüenin benzoik aside

oksidasyonu işleminde kullanılır. Tolüenin bir diğer kullanım alanı ise kaprolaktam üretimidir ve kaprolaktam naylon-6 polimerinin monomeri olarak bilinmektedir. TNT (Trinitro tolüen) patlayıcı yapımında da tolüen kullanılmaktadır. [62]

10.2 Tolüen Geri Kazanımı

Aromatik bileşikler dünya endüstrisinde çok önemli bir yere sahiptir ve birçok önemli kimyasal veya polimerin üretilmesi için kullanılmaktadır. Aromatik hidrokarbonların karışımların bünyesinden ayrıştırılarak yeniden kullanılabilir hale getirilmesi ve bu konu üzerinde yapılan çalışmalar petrokimya endüstrisinde büyük ilgi görmektedir. Günümüze kadar olan süreçte aromatik hidrokarbonların ayrılması için distilasyon, kristalizasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve membran prosesleri kullanılmıştır. Bu yöntemler içerisinde membran prosesi diğerlerine göre daha yüksek enerji verimliliği ve daha az çevresel etki gibi özelliklere sahiptir. Bu amaçla kullanılan membranların yüksek stabiliteyi ve başarılı ayırma performansını aynı anda sağlaması gerekmektedir. Ayrıca geçirgenlik, ayırma faktörü, kirliliğe karşı direnç ve proses stabilitesi diğer önemli unsurlardır. Aromatiklerin ayrılması işleminde polar gruplara sahip bir membranın kullanılması aromatiklerin geçirgenliğini arttırabilir. [63]

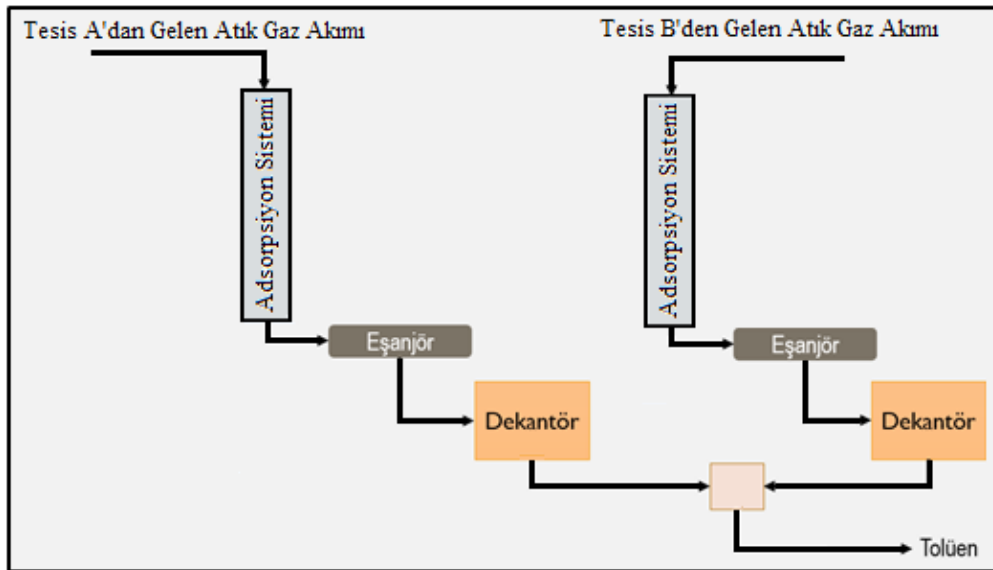
Konu ile ilgili daha önce yapılan bazı araştırmalarda tolüen/i-oktan karışımını ayırmak için polivinil alkol-grafen karışık matris membran kullanılmıştır. Düşük miktarda grafen oksit eklenerek tolüenin seçiciliği artırılmıştır. Bununla birlikte son yıllarda iyonik sıvılar membranların ayırma performansını iyileştirmek için katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Birçok araştırmada iyonik sıvıların membran liflerinin gözeneklerini doldurması ile hazırlanan destekli membranlar ele alınmıştır. [64]

11.1 Kullanılan Programlar

Bu çalışmada Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan “CHEMCAD” paket programı kullanılmıştır. Bu program endüstriyel olarak kullanılan proseslerin bilgisayarlar üzerinde benzetimini yapabilmek için ya da mevcut prosesler üzerinde iyileştirmeler yapabilmek için kullanılmaktadır.

11.2 Mevcut Proses ile Tolüen Geri Kazanımı

Atık bir gaz akımından tolüen gibi organik bileşenlerin geri kazanımına yönelik olarak kullanılabilen geleneksel adsorpsiyon proseslerinde çevresel bir problem teşkil edebilecek çoğunlukla atık su ve adsorban ortaya çıkmaktadır. Sea ve Kim (2001), hacimce %0,41 tolüen içeren 2700 kmol/saat atık gaz beslemeli geleneksel adsorpsiyon prosesi yerine membran temelli bir geri kazanım sisteminin kullanılmasıyla daha düşük bir çevresel yükü çözücü geri kazanılabileceği (%98 geri kazanım) değerlendirmesini yapmışlardır [65]. Bu çalışmada aktif olarak üretim yapılan ve üretim hatlarında tolüen ve hava bileşenlerinden oluşan atık gaz akımlarının ortaya çıktığı bir tesis ele alınmıştır. Bu atık akım geri kazanım sistemine gönderilmektedir ve tolüen geri kazanılmak istenmektedir. Bu prosesin blok akış diyagramı Şekil 11.1’de gösterilmiştir;



Şekil 11.1 Mevcut tolüen geri kazanım prosesi blok akış diyagramı

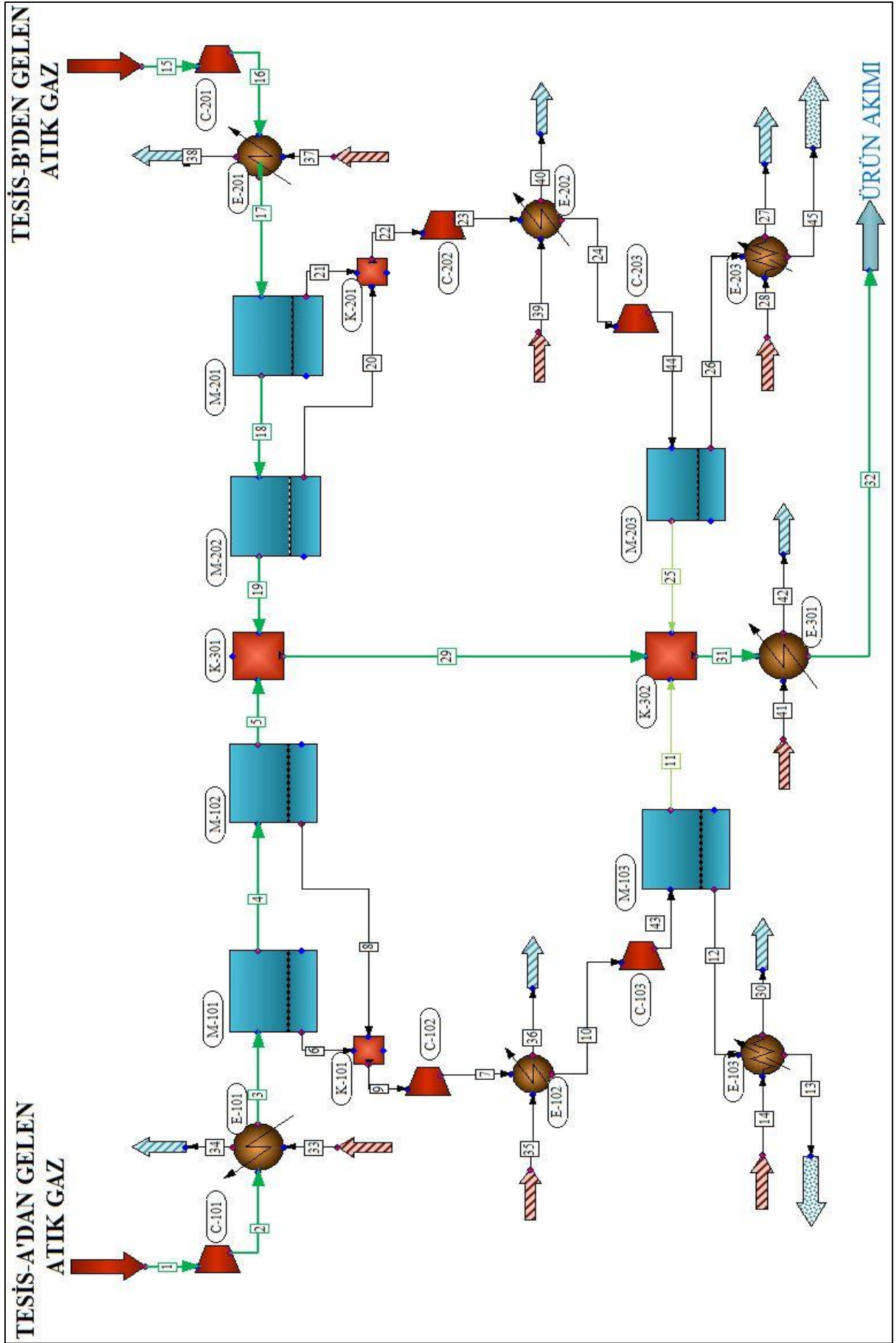
İki farklı üretim hattından geri kazanım sistemine aktarılan tolüen/hava gaz karışımları ayrı ayrı sisteme beslenir. Bu akımlar içerisinde bulunan tolüen adsorpsiyon sistemleri ile havadan ayrılır. Adsorpsiyon sistemlerinden su buharı ile birlikte sıcak şekilde çıkış yapan tolüen akımları bir ısı değiştiriciye transfer edilir. Burada soğutulan akımlar dekantöre gönderilir. Dekantördeki tolüen/su sıvı karışımında üstte kalan tolüen dekante edilir ve geri dönüştürülen tolüen ürün akımı olarak alınarak depolama tankına gönderilir. Bu geri kazanım prosesinde tolüenin geri kazanım verimi yaklaşık olarak %90'dır. Geri kazanılmış tolüenin saflık oranı ise yaklaşık %95'tir [63].

11.3 Membranlı Proses ile Tolüen Geri Kazanımı

Bu çalışmada tolüen geri kazanım sisteminin membran bazlı bir ayırma sistemi ile verim ve saflık olarak daha yüksek performansa çıkartılabileceği gösterilmiştir. Membran modüllerinin kullanıldığı geri kazanım prosesinin benzetimi çalışmalarında CHEMCAD paket programı kullanılmıştır. Yapılan benzetimde adsorpsiyon sistemleri yerine bu kez üç kademeli membran sistemi ile ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu üçlü membran sistemi ilk iki membran birbirine seri, üçüncü membran ilk iki membrana paralel olacak şekilde konumlandırılmıştır. Toplamda 2 adet adsorpsiyon sistemi yerine bu kez 6 adet membrandan oluşan 2 adet membran sistemi kullanılmıştır. Membran kullanılan geri kazanım sisteminin CHEMCAD benzetimi Şekil 11.2'de gösterilmiştir.

Adsorpsiyon temelli ayırma işleminden membran temelli ayırma işlemine geçilen bu çalışmada membran sisteminin belli başlı avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Kolay kullanım ve daha düşük alan ihtiyacı,
- Düşük elektrik tüketimi ve daha az ekipman kullanımı,
- Yüksek geri kazanım verimi ve çevreci bir proses olması,
- Daha yüksek saflıkta hammadde geri kazanımı,
- Uzun ömürlü olması ve bakımlarının nispeten daha kolay olması,
- Periyodik aktif karbon değişiminin membran sisteminde olmaması.



Şekil 11.2 Membran temelli tolüen geri kazanım prosesi

Membran esaslı ayırma işlemi prensibine dayanan geri kazanım sisteminde Tesis A ve B'den gelen atık gaz akımları (Akım-1 ve Akım-15) 120°C sıcaklığa sahiptir ve 2685 kg/saat hava ve 215 kg/saat tolüen debisi içermektedir. Bu akımların basıncı birer kompresör yardımı ile (C-101 ve C-201) 10,5 bar'a artırılmaktadır. Atık gaz akımları; bu akımların membrana yüksek basınç ile girişini sağlamak ve böylece membranlarda basınç farkı prensibine dayanarak ayırma işleminin gerçekleştirilebilmesi için basınçlandırılmaktadır. Basıncı arttırılan akımların sıcaklıkları da artış göstermektedir. Membranlar belirli operasyon sıcaklık üst sınırlarına sahip olduklarından bu sınır değerinin altındaki sıcaklık değerlerinde çalışılması gerekmektedir. Bu çalışmada poliiimiden üretilmiş membranların kullanıldığı varsayımı yapılmıştır. Membranların ısı dayanımını dikkate alarak, kompresörlerden yüksek sıcaklık ve basınç ile çıkan besleme akımları birer ısı değiştirici yardımı ile soğutulmaktadır (E-101 ve E-201). Isı değiştiricilerden 10 bar basınç ve 250°C sıcaklık ile çıkan akımlar membran modüllerine transfer edilmektedir.

Atık gaz akımlarını ayırma işlemi birinci kademe membran modülü ile (M-101 ve M-201) başlamaktadır. Membranlardan permeat ve retentat olmak üzere iki akım çıkış yapar. Bu akımlardan permeat akımı yüksek oranda hava içerirken düşük oranda tolüen içermektedir. Buna bağlı olarak da retentat akımının tolüen konsantrasyonu arttırılmış duruma gelmektedir. Yani membrandan daha çok hava geçiş yapmakta, tolüen ise ağırlıklı olarak membrandan geçmeyen retentat akımını oluşturmaktadır.

Sistemde bulunan 6 membran modülünün tamamı bu prensip ile çalışmaktadır. İlk kademe membrandan retentat olarak çıkan akımın tolüen açısından konsantrasyonu arttırılmıştır ancak bu artış istenen seviyede değildir. Bu yüzden birinci kademe membran modülünden çıkan tolüen (retentat) akımı için ikinci bir membran modülüne ihtiyaç duyulmuştur. Bu membranlar sayesinde (M-102 ve M-202) atık gaz akımlarından hava uzaklaştırılmış, tolüen açısından zengin bir akım elde edilmiştir. Bu işlem sırasında ikinci kademe membran modülünden de permeat akımı olarak hava ağırlıklı, retentat akımı olarak tolüen ağırlıklı gaz akımları çıkmıştır.

Seri olarak konumlandırılan birinci ve ikinci kademe modüllerden çıkan atık akımlar (permeatlar) belirli miktarlarda tolüen içermektedirler. Atık akımlar içerisinde kalan tolüeni de geri kazanabilmek için bu iki membrana paralel olarak üçüncü kademe membran modülleri (M-103 ve M-203) konumlandırılmıştır. İlk iki kademe modülünden çıkan permeat akımları karıştırıldıktan sonra yaklaşık olarak 1,5 bar basınç ile çıkış

yaptığından, ilk iki kademe membranın çıkışına birer kompresör (C-102, C-202) ilave edilmiştir. Bu durumda ilk iki kademe membranlardan çıkan permeat akımları kompresörler yardımı ile 3,75 bar'a basınçlandırılmış, kompresörlerde basınçlandırılan akımların sıcaklıkları yükselmiş ve herbir akım bir ısı değiştirici yardımı ile soğutma işlemine tabi tutulmuştur (E-102, E-202). C-103 ve C-203 kompresörleri yardımıyla basıncı 6,825 bar değerine ulaşan akımlar üçüncü kademe modüllere transfer edilir (M-103 ve M-203). Üçüncü kademe membranda ilk ikisinde olduğu gibi permeat akımı hava bakımından zengin atık akım iken, retentat akımı ile tolüen bakımından zengin ürün akımıdır.

Üretim Tesisi-A'dan gelen atık akımı için anlatılan proses bilgilerinin tamamı Üretim Tesisi-B'den gelen atık gaz akımı için de geçerlidir. Aynı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip akımlar, ekipmanlar, proses parametreleri kullanılmış, aynı prensipler benimsenmiş ve aynı ekipman parametreleri esas alınmıştır. Her iki sistemden gelen geri kazanılmış tolüen akımları birleştirilerek depolama tankına gönderilir.

Tüm membranlardan çıkan ürün akımları akım karıştırıcıları ile (K-301 ve K-302) birleştirilir ve bir ısı değiştiriciye gönderilir. Bu ısı değiştiricide (E-301) oda sıcaklığına (25°C) soğutulan ürün akımı (Akım-32) depolama tankına gönderilir.

Bu proseste üçüncü kademe membranların permeat akımları proses atık akımlarıdır. Çok yüksek oranda havadan oluşan bu atık akımlar yüksek sıcaklık değerlerine sahiptir. Bu ısı enerjisinin kullanılabilmesi için M-103 ve M-203 permeat çıkış noktalarına ısı değiştiriciler yerleştirilmiştir (E-103 ve E-203). Bu ısı değiştiricilerde yüksek sıcaklıktaki atık akımlar sayesinde ortam sıcaklığındaki su akımlarının ısıtılabilmesi ve ısınan bu su akımlarının ısıtma amaçlı olarak kullanılabilmesi mümkündür.

Geri kazanım prosesinde kullanılan herbir ısı değiştiricide servis akımı olarak su kullanılmıştır. Bu su akımları bir yeraltı kuyusundan elde edildiği ve sıcaklığının 15°C civarında olduğu kabul edilmiştir.

Membran prosesi kullanılarak yeniden tasarlanan bu atık gaz geri kazanım sisteminin çalışma verimi ve ürün olarak elde edilen tolüenin saflık oranı incelenmiştir. Üretim Tesisi-A ve Üretim Tesisi-B'nin her birinden 2685 kg/saat hava akımı içerisinde atık olarak 215 kg/saat debideki tolüen geri kazanım sistemine beslenmiştir. Sisteme toplamda 5370 kg/saat debide hava ve 430 kg/saat debide tolüen girmiştir. İşlemler sonrasında 430 kg/saat tolüen debisinin 425,35 kg/saat'lik kısmı geri kazanılmış ve yeniden kullanılabilir

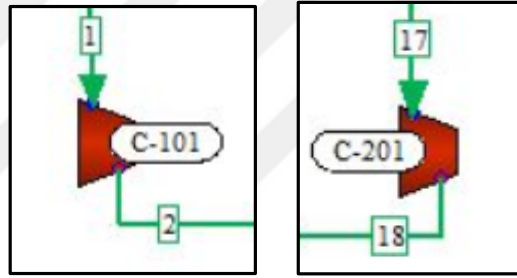
şekilde depolanmıştır. Bu da geri kazanım sisteminin %98,92 verim ile çalıştığını göstermektedir.

Geri kazanım sisteminden ürün akımı olarak alınan akım (Akım-32) 425,35 kg/saat debide tolüen içerirken 3,51 kg/saat debide hava içermektedir. Bu da geri kazanılan tolüenin %99,18 saflık oranına sahip olduğunu göstermektedir.

11.3.1 Ekipmanların Çalışma Parametreleri

Bu bölümde membranlı geri kazanım prosesinde kullanılan ekipmanların çalışma parametreleri hakkında bilgiler verilmektedir. Proses, Tesis-A'dan ve Tesis-B'den gelen atık gaz akımları için iki farklı prosesin simetrik olarak birleşimi şeklinde işletilmektedir. Yalnızca nihai ürünler birleştirilerek depolama tankına gönderilmektedir. Simetrik olan ekipmanlar için bir kez çalışma parametreleri verilecektir.

11.3.1.1 Besleme Akımı Kompresörleri (C-101 ve C-201)



Şekil 11.3 Besleme akımı kompresörleri

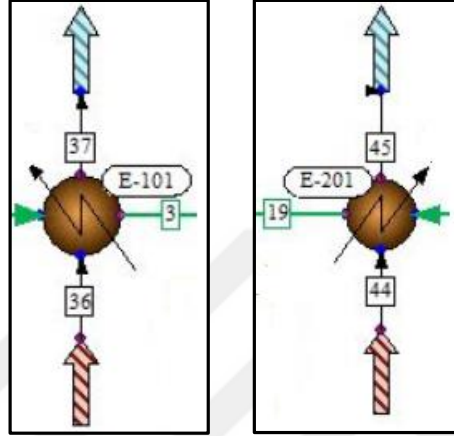
Ayırma işlemini gerçekleştirmek için bir sürücü kuvvete ihtiyaç duymaktadır. Bu prosesteki membranlar için sürücü kuvvet basınç farkıdır. Bu yüzden de membranlarda ayırma işlemini gerçekleştirebilmek için besleme akımlarının basınçlarının arttırılarak membranlara gönderilmesi gerekmektedir. Besleme akımı kompresörlerinin çalışma parametreleri Tablo 11.1'de verilmiştir.

Tablo 11.1 Besleme akımı kompresörlerinin çalışma parametreleri

Parametre	Değer/Özellik
Kompresör Çalışma Modeli	Politropik
Çıkış Basıncı	10,5 bar
Verimlilik	0,9

11.3.1.2 Besleme Akımı Isı Değiştircileri (E-101 ve E-201)

Kompresörlerden yüksek sıcaklık ile çıkış yapan besleme akımları modüllere girmeden önce membranın termal dayanımını dikkate alarak soğutulması gerekmektedir. Membranlar belirli operasyon üst sınır sıcaklıklarına sahiptir ve bu sıcaklığın üzerindeki akımlar membranın yapısını bozacaktır ve ayırma işlemini olumsuz etkileyecektir. Isı değıştircilere yüksek sıcaklık ve basınç ile giriş yapan akımlar 10 bar ve 250°C sıcaklıkta çıkış yaparlar ve membran modüllerine iletilirler.



Şekil 11.4 Besleme akımı ısı değıştircileri

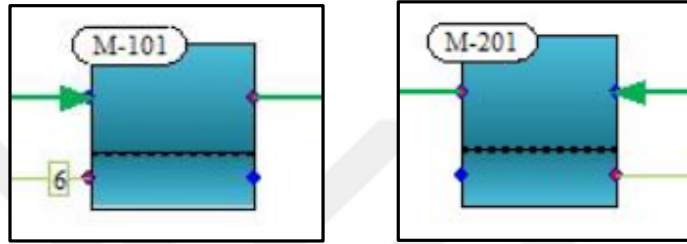
Bu ısı değıştircilerde servis akımı giriş sıcaklıkları (Akım-37 ve Akım-43) 15°C olarak belirlenmiştir. Isı değıştircilerde kullanılan servis akımları kuyu suyu olarak kabul edilmiştir. Besleme akımı ısı değıştircilerinin çalışma parametreleri Tablo 11.2’de verilmiştir.

Tablo 11.2 Besleme akımı ısı değıştircilerine ait çalışma parametreleri

Parametre	Değer
Servis akımı giriş sıcaklığı	15°C
Servis akımı çıkış sıcaklığı	95°C
Ürün akımı giriş sıcaklığı	421,4°C
Ürün akımı çıkış sıcaklığı	250°C
Sevis akımı giriş basıncı	1,8 bar
Servis akımı çıkış basıncı	1,3 bar
Ürün akımı giriş basıncı	10,5 bar
Ürün akımı çıkış basıncı	10 bar
Isı iletim katsayısı	160 W/m ² K
Isı transfer alanı	3,488 m ²

11.3.1.3 Birinci Kademe Membran Modülleri (M-101 ve M-201)

Poliimid hammaddesinden üretilmiş olan membranlar gaz ayırma özellikleri bakımından yüksek performans göstermektedir. Poliimid ile üretilmiş olan membranların gaz geçirgenliği ve gaz karışımların ayrılması işlemi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar geçmiş yıllardan beri süregelmekte olup günümüzde de devam etmektedir. Örneğin; gerçekleştirilmiş bir çalışmada PI membranlar için verilen geçirgenlik özelliklerinin bu çalışma için uygun olabileceği görülmektedir [9]. Aynı zamanda PI geçirgenlik özellikleri ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır ve verilen bilgiler birbirine paralellik göstermektedir.



Şekil 11.5 Birinci kademe membran modülleri

PI membranlar ticari anlamda gaz ayırma işlemleri için aktif olarak kullanılmaktadır. PI membranlar, gaz ayırma membranları içerisinde operasyon sıcaklığı üst sınırı en yüksek olanlardan biridir. Bu çalışmada gaz akımları yüksek sıcaklık değerleri ile membranlara giriş yapmaktadır ve kullanılan membranın termal dayanımının yüksek olması gerekmektedir. Bu benzetim çalışmasında membranlara giriş yapan ve membranlardan çıkış yapan akımların sıcaklıkları 400°C altındadır. Literatürde bulunan bilgiler doğrultusunda bu sıcaklık değerlerinin PI termal dayanımı konusunda güvenli olduğu görüldüğünden dolayı [9], bu çalışmada PI'dan üretilmiş membranlar kullanıldığı varsayımı yapılmıştır. Aynı zamanda kullanılan membranlar Tablo 11.3'te görüldüğü gibi içi boş lif membran tipindedir ve akış tipi olarak karşıt akış çalışma moduna sahiptir.

Tablo 11.3 Birinci kademe membran modüllerinin çalışma parametreleri

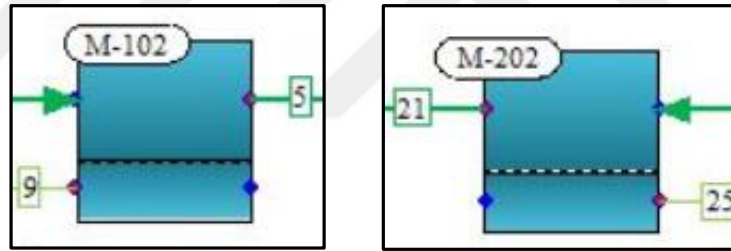
Parametre/Özellik	Değer/Özellik
Membran tipi	İçi boş lif
Akış tipi	Karşıt akışlı
Paralel kabuk sayısı	4500
Lif sayısı	10000
Lif uzunluğu	1,4 m
Lif iç çapı	300 μ m

Tablo 11.3 Birinci kademe membran modüllerinin çalışma parametreleri (devamı)

Parametre/Özellik	Değer/Özellik
Lif dış çapı	370 μm
Yüzey alanı	15,111 m^2
Besleme basınç düşüşü	0,5 bar
Permeat çıkış basıncı	1,25 bar
Segment sayısı	500
Hava geçirgenliği	5 GPU
Tolüen geçirgenliği	0,001 GPU

11.3.1.4 İkinci Kademe Membran Modülleri (M-102 ve M-202)

Seri olarak konumlandırılmış olan ilk iki membran modülünden ikinci kademe olarak kullanılanlar ve özellikleri/parametreleri Tablo 11.4'te görüldüğü gibidir. İkinci kademe modülde birinci kademe modülde olduğu gibi içi boş lif PI membran kullanıldığı ve modülün karşıt akış modunda çalıştırıldığı varsayılmıştır. Birinci kademe membran modülü ve ikinci kademe modül birbirine seri olarak konumlandırılmıştır.

**Şekil 11.6** İkinci kademe membran modülleri

Birinci kademe membran modülünden çıkış yapan tolüen bakımından zengin olan retentat akımı yeterince saflaştırılamamış olduğundan ikinci kademe modüle giriş yapmaktadır. Tablo 11.4'te ikinci kademe membran modüllerinin çalışma parametreleri verilmiştir.

Tablo 11.4 İkinci kademe membranlar çalışma parametreleri

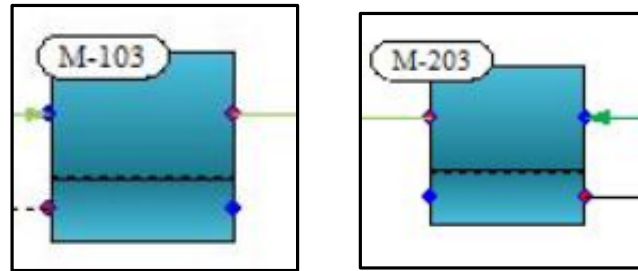
Parametre/Özellik	Değer/Özellik
Membran tipi	İçi boş lif
Akış tipi	Karşıt akışlı
Paralel kabuk sayısı	5500
Lif sayısı	10000
Lif uzunluğu	1,5 m
Lif iç çapı	300 μm

Tablo 11.4 İkinci kademe membranlar çalışma parametreleri (devamı)

Parametre/Özellik	Değer/Özellik
Lif dış çapı	370 μm
Yüzey alanı	16,2734 m^2
Besleme basınç düşüşü	0,5 bar
Permeat çıkış basıncı	1,12 bar
Segment sayısı	200
Hava geçirgenliği	5 GPU
Tolüen geçirgenliği	0,001 GPU

11.3.1.5 Üçüncü Kademe Membran Modülleri (M-103 ve M-203)

Bu çalışmada iki farklı üretim tesisinden gelen atık gaz akımlarının her biri için 3'lü membran sistemleri kullanılmıştır. İlk iki membran modülü birbirine seri şekilde konumlandırılmıştır, üçüncü kademe modüller ise ilk iki kademe membranlara göre paralel olarak konumlandırılmıştır. Prosesteki her membran için retentat akımı ürün akımı, permeat ise atık akımı durumundadır. İlk iki kademe membranlardan çıkış yapan permeat akımları yapılarında belirli miktarda tolüen bulundurmaktadır. Bu tolüeni de geri kazanmak için ilk iki membran modülünden çıkış yapan permeat akımları birleştirilip kullanılan membran ve modül tipi ve çalışma modu aynı olmak üzere üçüncü kademe modüle gönderilmektedir.

**Şekil 11.7** Üçüncü kademe membran modülleri

Üçüncü kademe membranların çalışma parametreleri Tablo 11.5'te gösterilmiştir.

Tablo 11.5 Üçüncü kademe membranlar çalışma parametreleri

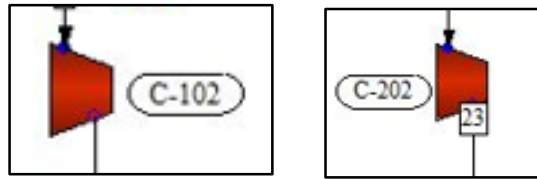
Parametre/Özellik	Değer/Özellik
Membran tipi	İçi boş lif
Akış tipi	Karşıt akışlı
Paralel kabuk sayısı	5000

Tablo 11.5 Üçüncü kademe membranlar çalışma parametreleri (devamı)

Parametre/Özellik	Değer/Özellik
Lif sayısı	9500
Lif uzunluğu	1,35 m
Lif iç çapı	300 µm
Lif dış çapı	380 µm
Yüzey alanı	14,1764 m ²
Besleme basınç düşüşü	1 bar
Permeat çıkış basıncı	1,2 bar
Segment sayısı	400
Hava geçirgenliği	5 GPU
Tolüen geçirgenliği	0,001 GPU

11.3.1.6 Birinci Kademe Membran Kompresörleri (C-102 ve C-202)

Birinci kademe membranların permeat akımları karıştırıcısının çıkışına birer adet kompresör konumlandırılmıştır. İlk iki kademe modülün permeat akımları paralel olarak konumlandırılan üçüncü bir membran modülüne gönderilecektir. Üçüncü kademe membran modülünde ayırma işleminin gerçekleşebilmesi için bu akımların belirli bir basınç değeri ile üçüncü kademe modüle giriş yapması gerekmektedir. Bu yüzden birinci kademe membranlardan çıkış yapan karışmış permeat akımı bu kompresörler yardımı ile basınçlandırılır.

**Şekil 11.8** Birinci kademe membran kompresörleri

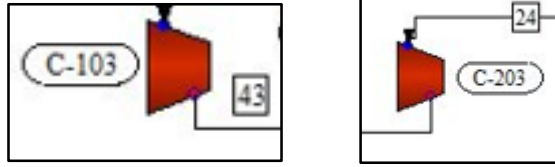
Birinci kademe membran permeat akımlarına ait kompresörlerin çalışma parametreleri Tablo 11.6'da verilmiştir.

Tablo 11.6 Birinci kademe membran kompresörlerinin çalışma parametreleri

Parametre	Değer/Özellik
Kompresör Çalışma Modeli	Politropik
Çıkış Basıncı	3,75 bar
Verimlilik	0,95

11.3.1.7 İkinci Kademe Membran Kompresörleri (C-103 ve C-203)

İkinci kademe membranların permeat akımlarının çıkışlarına bir kompresör ve ara soğutma sonrasında birer adet kompresör yerleştirilmiştir ve üçüncü kademe membrana giriş yapacak olan bu akımların basınçları istenen seviyeye çıkartılır. İkinci kademe membran kompresörlerinin çalışma parametreleri Tablo 11.7’de verilmiştir.



Şekil 11.9 İkinci kademe membran kompresörleri

Tablo 11.7 İkinci kademe membran kompresörlerinin çalışma parametreleri

Parametre	Değer/Özellik
Kompresör Çalışma Modeli	Politropik
Çıkış Basıncı	6,825 bar
Verimlilik	0,95

11.3.1.8 Birinci Kademe Membran Isı Değiştiricileri (E-102 ve E-202)

Birinci kademe membran modülünden çıkan permeat akımları kompresörle basınçlandırılmıştır. Bu kompresörde basınçlandırılan akımların sıcaklık değerlerinde bir artış söz konusu olmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki akımın üçüncü modüle giriş yapması membranın termal dayanımı açısından problem oluşturacağı için kompresörden çıkan akımlar soğutulmuştur. E-102 ve E-202 kodlu ısı değiştiriciler sayesinde bu akımlar 250°C’ye soğutulur ve basınçlandırıldıktan sonra (C-103 ve C-203) yeni bir membran modülüne iletilmektedir.



Şekil 11.10 Birinci kademe membran ısı değiştiricileri

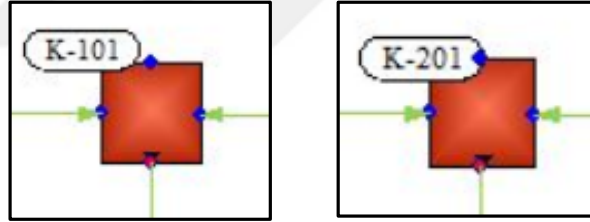
Birinci kademe membran ısı değiştiricilerine ait çalışma parametreleri Tablo 11.8’de verilmektedir.

Tablo 11.8 Birinci kademe membran ısı değiştiricilerine ait çalışma parametreleri

Parametre	Değer
Servis akımı giriş sıcaklığı	15°C
Servis akımı çıkış sıcaklığı	95°C
rn akımı giriş sıcaklığı	389,25°C
rn akımı çıkış sıcaklığı	150°C
Sevis akımı giriş basıncı	1,8 bar
Servis akımı çıkış basıncı	1,3 bar
rn akımı giriş basıncı	3,75 bar
rn akımı çıkış basıncı	3,25 bar
Isı iletim katsayısı	160 W/m ² K
Isı transfer alanı	5,661 m ²

11.3.1.10 İlk İki Kademe Permeat Akımları Karıştırıcısı (K-101 ve K-201)

Bu akım karıştırıcılarının kullanılmasındaki amaç ilk iki kademe membrandan çıkan permeat akımlarının birleştirilerek tek bir akım olarak üçüncü kademe membrana beslenmesini sağlamaktır.

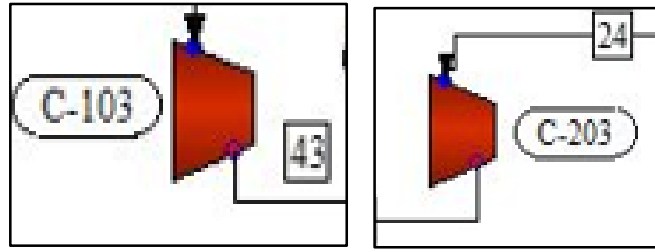


şekil 11.11 İlk iki kademe permeat akımları karıştırıcıları

İlk iki kademe membrandan çıkan permeat akımlarının önce kompresörler ile basınc değerleri arttırılmış (3,75 bar), sonrasında soğutulmuş ve tekrar basınclandırılmıştır. 6,825 bar basıncındaki akım üçüncü kademe membran modülüne iletilmiştir.

11.3.1.11 nc Kademe Membran Kompresörleri (C-103 ve C-203)

nc kademe membran modüllerinin besleme akımı girişlerine birer adet kompresör yerleştirilmiştir. Daha nceki adımlarda kompresörler yardımıyla basınclandırılmasına rağmen bu besleme akımlarının basıncları istenen değere ulaşamamıştır. nc kademe membran kompresörlerinin çalışma parametreleri Tablo 11.9'da verilmiştir.



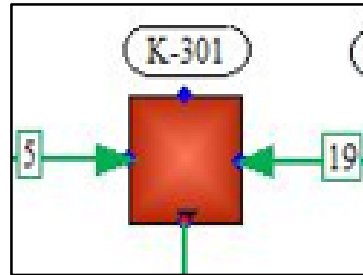
Şekil 11.12 Üçüncü kademe membran kompresörleri

Tablo 11.9 Üçüncü kademe membran kompresörlerinin çalışma parametreleri

Parametre	Değer/Özellik
Kompresör Çalışma Modeli	Politropik
Çıkış Basıncı	6,825 bar
Verimlilik	0,95

11.3.1.12 İkinci Kademe Membran Ürün (Retentat) Akımları Karıştırıcısı (K-301)

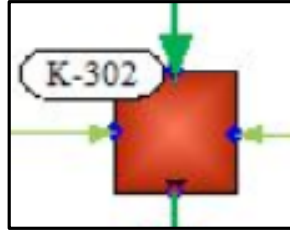
İkinci kademe membranlardan çıkış yapan retentat akımları ürün akımlarıdır. Bu ürün akımları bir karıştırıcı yardımı ile birleştirilmiş ve proseste tek bir akım olarak sevk edilmiştir. İkinci kademe membranlardan retentat akımları yaklaşık 9 bar basınç ile çıkış yapmakta ve K-301 mikserinde karıştırılmaktadır.



Şekil 11.13 İkinci kademe membran ürün akımları karıştırıcısı

11.3.1.13 Tüm Ürün Akımları Karıştırıcısı (K-302)

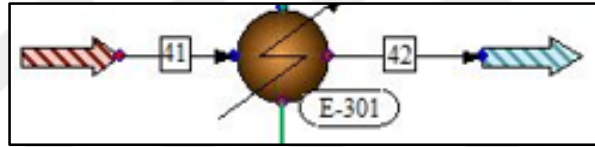
Üç kademeli membran sisteminden çıkan tüm ürün akımlarını birleştirilmesi gerektiğinden K-302 akım karıştırıcısı kullanılmış ve tüm ürün akımları birleştirilerek 6 bar basınçta tek bir akım haline getirilmiştir.



Şekil 11.14 Tüm ürün akımları mikseri

11.3.1.14 Tüm Ürün Akımları Isı Değiştiricisi (E-301)

Tüm ürün akımlarının birleştirilmesi ile elde edilen ana ürün akımı yaklaşık 246°C gibi yüksek bir sıcaklığa sahiptir. Aynı zamanda bu akım içerisinde bulunan geri kazanılmış tolüen yüksek sıcaklıktan dolayı gaz formundadır. Gaz formunda ve yüksek sıcaklıktaki tolüenin depolanması oldukça zordur. Bu yüzden ana ürün akımının soğutulması gerekmektedir. Bir adet ısı değiştirici sayesinde bu akım soğutulur ve tolüen gaz formdan sıvı forma geçiş yapar. Bu ısı değiştiricide 25°C'ye soğutulan ürün akımı soğutma işlemi sonunda tekrar kullanılmak üzere depolama tankına gönderilmektedir.



Şekil 11.15 Tüm ürün akımları ısı değiştiricisi

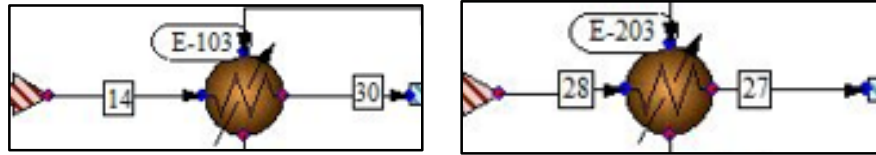
Bu ısı değiştiricide servis akımı olarak kuyu suyu kullanılmaktadır. Tüm ürün akımları ısı değiştiricisine ait çalışma parametreleri Tablo 11.10'da verilmiştir.

Tablo 11.10 Tüm ürün akımları ısı değiştiricilerine ait çalışma parametreleri

Parametre	Değer
Servis akımı giriş sıcaklığı	15°C
Servis akımı çıkış sıcaklığı	200°C
Ürün akımı giriş sıcaklığı	246,3°C
Ürün akımı çıkış sıcaklığı	25°C
Sevis akımı giriş basıncı	1,8 bar
Servis akımı çıkış basıncı	1,5 bar
Ürün akımı giriş basıncı	6 bar
Ürün akımı çıkış basıncı	5 bar
Isı iletim katsayısı	160 W/m ² K
Isı transfer alanı	22,97 m ²

11.3.1.15 Atık Akımı Isı Değiştiricileri (E-103 ve E-203)

Üçüncü kademe membran modüllerinin permeat akımları içerisinde neredeyse hiç tolüen bulundurmayan ve havadan oluşan atık gaz akımlarıdır. Ancak bu atık hava akımları (Akım-12 ve Akım-26) yaklaşık 246°C sıcaklık değerine sahiptirler. Prosesin çıkış noktalarındaki bu ısı değıştiriciler sayesinde yüksek sıcaklıklardaki bu akımlardan mümkün olduğunca enerji tasarrufu sağlanmak istenmiştir.



Şekil 11.16 Atık akımı ısı değıştiricileri

246°C sıcaklıktaki atık hava akımlarının sahip olduğu ısı enerjisiyle bir su akımının ısıtılması sağlanmıştır. 15°C'deki su akımı yüksek sıcaklığa sahip atık akım sayesinde bu ısı değıştiricilerde 200°C'ye ısıtılmaktadır. Elde edilen sıcak su buharı üretim tesislerinde ısıtma/ısı değışimi amaçlı olarak kullanılabilir. Atık akım ısı değıştiricilerine ait çalışma parametreleri Tablo 11.11'de verilmiştir.

Tablo 11.11 Atık akım ısı değıştiricilerine ait çalışma parametreleri

Parametre	Değer
Servis akımı giriş sıcaklığı	15°C
Servis akımı çıkış sıcaklığı	200°C
Ürün akımı giriş sıcaklığı	246,4°C
Ürün akımı çıkış sıcaklığı	120°C
Sevis akımı giriş basıncı	1,8 bar
Servis akımı çıkış basıncı	1,5 bar
Ürün akımı giriş basıncı	1,2 bar
Ürün akımı çıkış basıncı	1,1 bar
Isı iletim katsayısı	160 W/m ² K
Isı transfer alanı	8,33 m ²

11.3.2 Akım Bilgileri

Bu bölümde Chemcad programı ile benzetimi yapılan membran esaslı tolüen/hava karışımı ayırma prosesi içerisinde bulunan tüm akımların bilgileri ve özellikleri verilmiştir. Tüm akımlara ait toplam molar debi, sıcaklık, basınç, buhar fraksiyonu,

entalpi, toplam kütleli debi, hava debisi, tolüen debisi, su debisi değerleri Tablo 11.12’te gösterilmiştir.

Prosesin tamamında girdi ve çıktı akımlarında kullanılan bileşenler hava, tolüen ve sudur. Bu yüzden bu bileşenlere ait kütleli debilere tabloda ayrı ayrı yer verilmiştir. Prosesteki akımlarda bu bileşenler dışında herhangi bir madde bulunmamaktadır. Su ise yalnızca ısı değiştiricilerde servis akımı olarak kullanılmıştır.

Tablo 11.12 Membran esaslı tolüen geri kazanım prosesi akım bilgileri

Akım No.	1	2	3	4	5	6	7
Parametre							
Molar debi (kmol/h)	95,076	95,076	95,076	2,415	2,2542	92,6613	92,822
Sıcaklık (°C)	120	421,44	250	249,38	248,86	228,87	389,25
Basınç (bar)	1,5	10,5	10	9,5	9,0	1,25	3,75
Buhar kesri	1	1	1	1	1	1	1
Entalpi (MJ/h)	392,51	1295,1	736,06	182,95	175,52	553,11	990,63
Kütleli debi (kg/saat)	2900	2900	2900	214,08	203,89	2685,92	2696,11
Hava debisi (kg/saat)	2685	2685	2685	3,866	1,747	2681,134	2683,25
Tolüen debisi (kg/saat)	215	215	215	210,217	202,14	4,783	12,86
Su debisi (kg/saat)	0	0	0	0	0	0	0
Akım No.	8	9	10	11	12	13	14
Parametre							
Molar debi (kmol/saat)	0,1608	92,822	92,822	0,1146	92,707	92,707	6,8
Sıcaklık (°C)	236,95	230,02	150	260,24	246,34	120	15
Basınç (bar)	1,12	1,5	3,25	5,825	1,2	1,1	1,8
Buhar kesri	1	1	1	1	1	1	0
Entalpi (MJ/saat)	7,4321	560,55	324,13	9,432	600,47	256,21	-1950,1
Kütleli debi (kg/saat)	10,195	2696,11	2696,11	10,543	2685,57	2685,57	122,51
Hava debisi (kg/saat)	2,1185	2683,25	2683,25	0,0074	2683,25	2683,25	0
Tolüen debisi (kg/saat)	8,0761	12,86	12,86	10,53	2,3235	2,3235	0
Su debisi (kg/saat)	0	0	0	0	0	0	122,51
Akım No.	15	16	17	18	19	20	21
Parametre							
Molar debi (kmol/saat)	95,0763	95,0763	95,0763	2,415	2,254	0,1608	92,661
Sıcaklık (°C)	120	421,4387	250	249,38	248,86	236,95	228,87
Basınç (bar)	1,5	10,5	10	9,5	9,0	1,12	1,25
Buhar kesri	1	1	1	1	1	1	1
Entalpi (MJ/saat)	392,51	1295,1	736,06	182,95	175,52	7,4321	553,11
Kütleli debi (kg/saat)	2900	2900	2900	214,083	203,89	10,195	2685,91
Hava debisi (kg/saat)	2685	2685	2685	3,87	1,7472	2,1185	2681,13
Tolüen debisi (kg/saat)	215	215	215	210,22	202,14	8,0761	4,7827
Su debisi (kg/saat)	0	0	0	0	0	0	0

Tablo 11.12 Membran esaslı tolüen geri kazanım prosesi akım bilgileri (devamı)

Akım No.	22	23	24	25	26	27	28
Parametre							
Molar debi(kmol/saat)	92,822	92,822	92,822	0,115	92,707	6,903	6,903
Sıcaklık (°C)	230,02	389,25	150	260,24	246,4	200	15
Basınç (bar)	1,5	3,75	3,25	5,825	1,2	1,5	1,8
Buhar kesri	1	1	1	1	1	1	0
Entalpi (MJ/h)	560,55	990,63	324,13	9,432	600,47	-1630,1	-1979,6
Kütlesel debi (kg/saat)	2696,12	2696,12	2696,12	10,543	2685,57	124,36	124,36
Hava debisi (kg/saar)	2683,25	2683,25	2683,25	0,0074	2683,25	0	0
Tolüen debisi (kg/saat)	12,8587	12,8587	12,8587	10,535	2,3235	0	0
Su debisi (kg/saat)	0	0	0	0	0	124,36	124,36
Akım No.	29	30	31	32	33	34	35
Parametre							
Molar debi(kmol/saat)	4,5084	6,8002	4,738	4,7375	92,66	92,66	110,47
Sıcaklık (°C)	248,86	200	246,33	25	15	95	15
Basınç (bar)	9,0	1,5	6	5	1,8	1,3	1,8
Buhar kesri	1	1	1	0,02093	0	0	0
Entalpi (MJ/saat)	351,03	-1605,8	369,9	56,393	-26572	-26012	-31680
Kütlesel debi (kg/saat)	407,78	122,51	428,86	428,86	1669,23	1669,2	1990,2
Hava debisi (kg/saat)	3,4944	0	3,5091	3,5091	0	0	0
Tolüen debisi (kg/saat)	404,28	0	425,35	425,35	0	0	0
Su debisi (kg/saat)	0	122,506	0	0	1669,23	1669,2	1990,2
Akım No.	36	37	38	39	40	41	42
Parametre							
Molar debi (kmol/saat)	110,4722	92,6579	92,6579	110,472	110,472	6,1927	6,1927
Sıcaklık (°C)	95	15	95	15	95	15	200
Basınç (bar)	1,3	1,8	1,3	1,8	1,3	1,8	1,5
Buhar kesri	0	0	0	0	0	0	1
Entalpi (MJ/saat)	-31014	-26572	-26012	-31680	-31014	-1775,9	-1462,4
Kütlesel debi (kg/saat)	1990,156	1669,23	1669,23	1990,16	1990,16	111,56	111,56
Hava debisi (kg/saat)	0	0	0	0	0	0	0
Tolüen debisi (kg/saat)	0	0	0	0	0	0	0
Su debisi (kg/saat)	1990,156	1669,232	1669,232	1990,16	1990,16	111,56	111,56
Akım No.	43	44	45				
Parametre							
Molar debi (kmol/saat)	92,8221	92,8221	92,7075				
Sıcaklık (°C)	261,736	261,736	120				
Basınç (bar)	6,825	6,825	1,1				
Buhar kesri	1	1	1				
Entalpi (MJ/saat)	609,9	609,9	256,21				
Kütlesel debi (kg/saat)	2696,1	2696,11	2685,57				
Hava debisi (kg/saat)	2683,3	2683,25	2683,5				
Tolüen debisi (kg/saat)	12,859	12,859	2,3235				
Su debisi (kg/saat)	0	0	0				

11.4 Membran Sistemi ile Adsorpsiyon Sisteminin Karşılaştırılması

Bu çalışmadaki temel amaç tolüen/hava gaz karışımından adsorpsiyon temelli ayırma sistemi ile tolüeni ayıran proses yerine membran temelli sistem kullanarak daha yüksek verime ulaşmak ve saflık oranı daha yüksek olan geri kazanılmış tolüen elde etmektir. Bu doğrultuda yapılan çalışmanın saflık ve verim ile ilişkili sonuçları Tablo 11.13'te verilmiştir;

Tablo 11.13 Membran sistem ile adsorpsiyon sistem karşılaştırması

Ayrırma İşlemi Tipi	Verim (%)	Ürün Saflığı (%)	Adet
Membran Sistemi	98,92	99,18	6
Adsorpsiyon	90	95	6

Her iki sistemin verim ve saflık oranı karşılaştırıldığında, kabul edilen çalışma parametreleri çerçevesinde membran esaslı gaz ayırma sistemiyle daha yüksek verimde çalışılabildiği ve daha yüksek saflıkta geri kazanılmış uçucu organik bileşik elde edildiği belirlenmiştir. Membranlı sistemde, geri kazanım sistemine beslenen tolüen/hava gaz karışımının içerisinde bulunan tolüenin yaklaşık olarak %98,9'u geri kazanılmaktadır. Mevcut olarak kullanımına devam edilen adsorpsiyon esaslı geri dönüşüm sisteminde ise geri kazanım yaklaşık %90 olarak gözlemlenmektedir. Membran kullanılan sistemde elde edilen tolüen ürününün saflığı yaklaşık %99,18 olarak elde edilmiştir, %0,82'lik kısmı ise hava oluşturmaktadır. Adsorpsiyon kullanılan sistemde ise elde edilen tolüenin saflık oranı yaklaşık olarak %95 civarındadır. Bu saflık oranı ticari olarak uygundur ancak saflık oranının yüksek olması tolüenin kullanımda daha yüksek performans göstermesini sağlayacaktır.

Verim ve ürün saflığının yanında membran ayırma prosesi adsorpsiyonlu sisteme göre kullanım kolaylığı gibi daha farkı avantajlar da sağlamaktadır. Adsorpsiyon sistemi bir kolon boşaltılırken kolonlar beslenecek şekilde tasarlanmıştır. Bu durum bir manuel kontrol ya da otomatik kontrol sistemi gerektirmektedir. Bununla birlikte adsorpsiyon sistemine göre daha küçük kullanım alanına sahip membranlar daha verimli ayırma işlemi gerçekleştirebilmektedir. Kullanılan adsorpsiyon kolonlarından daha az alan kaplayan modüler yapıdaki membran sistemleriyle daha yüksek performans elde edilmiştir.

Adsorpsiyon sistemleri çalışırken belirli bir elektrik tüketimine ihtiyaç duyulmaktadır. Buna karşın membran sistemlerinde enerji tüketiminin daha düşük olacağı öngörülmektedir. Ayrıca adsorpsiyonlu sistemde periyodik bakım ve değişim söz konusu

olduğundan membran sisteminin göreceli olarak bu konuda daha avantajlı olacağı düşünülmektedir.

Tüm bu özellikler bir arada düşünüldüğünde membran esaslı gaz ayırma sisteminin yüksek verimle bağlantılı olarak ihtiyaç duyulan tolüen miktarını azaltması, düşük enerji gereksinimine sahip olması, uzun ömürlü olması, periyodik bakımlarının daha pratik olması daha ekonomik bir proses tipi olduğu anlamına gelmektedir.

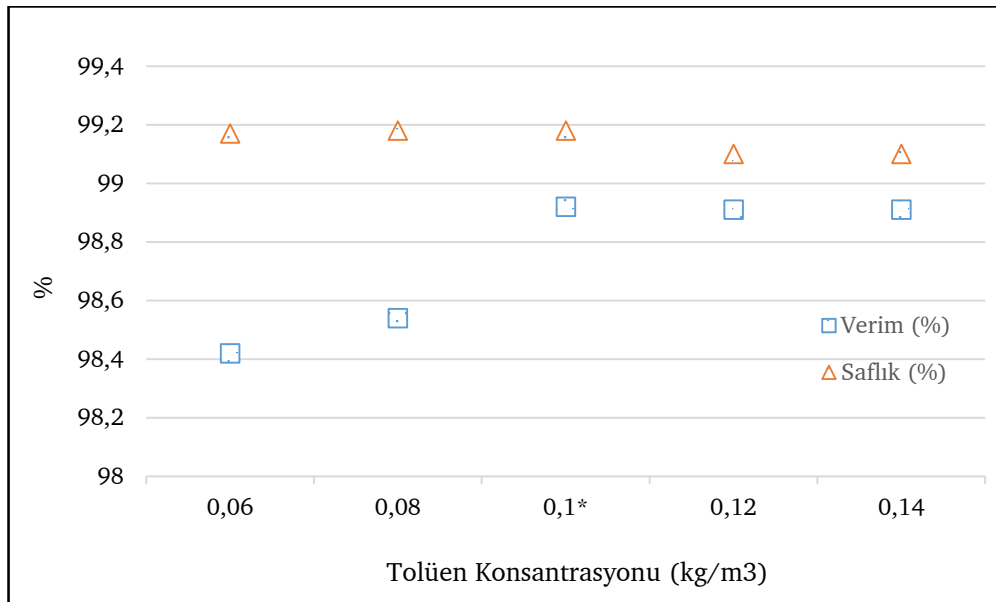


Geleneksel yöntemler ile çalışan bir tolüen geri kazanım prosesinde adsorpsiyon sistemleri yerine membran modülleri kullanılarak ChemCad simülasyon programında proses simülasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu simülasyonda membran esaslı gaz ayırma işlemi için optimum proses parametreleri belirlenmiş ve proses bu parametreler ile çalıştırılmıştır. Bu bölümde membran esaslı bir gaz ayırma sisteminde önemli rol oynayan bazı parametrelerin ürün saflığı ve prosesin verimi açısından membran proses üzerindeki etkileri incelenmiştir. Proses verimi ile geri kazanım sistemine giren toplam tolüen debisinin hangi oranda geri kazanıldığı ifade edilmektedir. Ürün saflığı ise geri kazanım sisteminden ürün olarak alınan akımdaki tolüen oranı ile ilgilidir.

Duyarlılık analizi çalışmalarında incelenecek olan her bir parametrenin her değeri için proses şartları/parametreleri belirlenmiş ve ilgili şartlarda elde edilen sonuçlar incelenmiştir. Ayrıca duyarlılık analizi boyunca yanında yıldız (*) simgesi olan her değer bu çalışma için optimum parametre değerini ifade etmektedir.

12.1 Besleme Konsantrasyonunun Etkisi

Geri kazanım prosesinde besleme akımları hava ve tolüen gazlarından oluşan gaz karışımlarıdır. Aynı zamanda geri kazanılmak istenen tolüendir. Besleme akımlarının tolüen bakımından konsantrasyonu değiştirilerek duyarlılık analizi yapılmıştır. Besleme akımı tolüen konsantrasyonunun saflık ve verim üzerindeki etkileri Şekil 12.1’de gösterilmiştir. Grafikten görülebildiği gibi besleme akımlarının tolüen konsantrasyonu bakımından 0,06 kg/m³, 0,08 kg/m³, 0,1 kg/m³, 0,12 kg/m³ ve 0,14 kg/m³ değerleri için proses simüle edilmiştir ve saflık ve verim üzerindeki etkileri incelenmiştir. Besleme akımlarının tolüen konsantrasyonu değiştirilirken tolüen debisi sabit tutulmuş, hava debisi üzerinde değişiklikler yapılmıştır.



Şekil 12.1 Besleme akımları tolüen konsantrasyonu ile verim/saflık ilişkisi

Farklı tolüen konsantrasyonlarına göre verim grafiği 0,06-0,14 kg/m³ konsantrasyon değerleri arasında incelenmiştir. Bu konsantrasyon değerleri arasında en yüksek verim yüzdesinin 0,1 kg/m³ değerlerinde olduğu görülmüştür. En düşük verim ise 0,06 kg/m³ tolüen konsantrasyon değerine aittir. Tolüen konsantrasyonuna bağlı olarak ürün saflığı eğrisi incelendiğinde 0,06 ile 0,14 kg/m³ değerleri arasında saflık sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte çok küçük bir farkla da olsa en yüksek ürün saflık değeri 0,1 kg/m³ tolüen konsantrasyonuna aittir.

%98,92 tolüen geri kazanım verimi ve %99,18 geri kazanılmış tolüen saflığı ile 0,01 kg/m³ besleme akımı konsantrasyon değeri en yüksek verim ve saflık sonuçlarına sahiptir. Bu nedenlerden dolayı besleme akımı tolüen konsantrasyonu parametresi için en uygun olabilecek değerin 0,01 kg/m³ olduğu söylenebilir.

12.2 Besleme Akımı Basıncının Etkisi

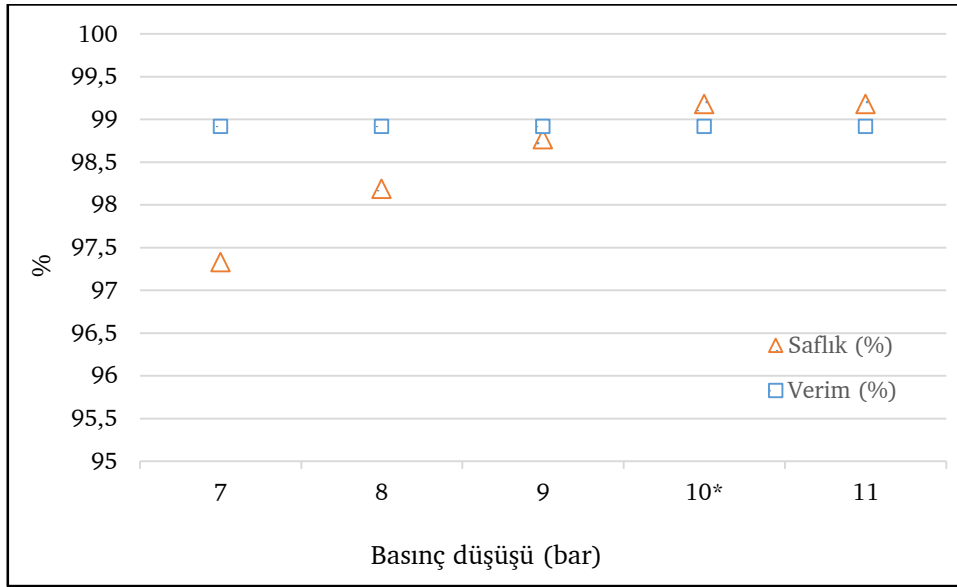
Bu başlık altında Şekil 11.2'deki proste birinci kademe membranlara (M-101 ve M-201) giriş yapan akımların (Akım-3 ve Akım-17) basınçlarının geri kazanım prosesine olan etkileri incelenmiştir. Bu akımlar bir kompresör ve bir ısı değiştiricide işlem gördükten sonra ayırma işlemlerinin gerçekleşeceği membran ünitelerine iletilmektedir. Birinci kademe membran ünitelerine giren akımların basıncı için 7-8-9-10-11 bar değerleri belirlenmiş ve bu basınç değerleri ile duyarlılık analizi çalışması yapılmıştır. Belirlenen besleme akımı basınç değerlerine karşılık gelen verim ve saflık yüzdeleri Tablo 12.1'de verilmiştir.

Tablo 12.14 Besleme akımı basıncının verim ve saflık üzerindeki etkisi

Birinci Kademe Membrana Giren Akımın Basıncı (bar)	Verim (%)	Saflık (%)
7	98,92	97,33
8	98,92	98,19
9	98,92	98,77
10*	98,92	99,18
11	98,92	99,18

* Optimum proses parametresi

7-11 bar besleme akımı basınç değerleri aralığında, geri kazanılan tolüenin verim yüzdesinde neredeyse hiçbir değişim olmamıştır. Basınç değerlerine göre saflık oranları incelendiğinde 10 bar değerine kadar saflık oranının düzenli olarak arttığı ve 10 bar ve 11 bar değerlerinde saflık oranının eşit ve maksimum noktada olduğu görülmektedir. 10 bar ve 11 bar basınç değerlerinin verim yüzdelerinin de birbirine eşit ve maksimum noktada olduğu düşünüldüğünde bu değerlerden birinin optimum değer olarak belirlenmesi gerekmektedir. Yüksek basınç değeri besleme akımı kompresörlerinde (C-101 ve C-201) fazladan enerji tüketimine neden olacaktır. Kompresörlerden daha yüksek basınç ile çıkış yapan besleme akımları aynı zamanda daha yüksek sıcaklığa sahip olacağından kompresörlerden sonra gelen ısı değiştiricilerde de fazladan enerji ve servis akımı tüketimi söz konusu olacaktır. 11 bar değeri için elde edilen saflık ve verim yüzdeleri 10 bar değeri ile eşit olmasına rağmen enerji tüketimi maliyetinin dikkate alınması gerekmektedir. Bu nedenle, birinci kademe membran modüllerine giriş yapan besleme akımı için 10 barlık basınç optimum basınç değeri olarak seçilebilir. Besleme akımı basınç değerine karşılık verim ve saflık üzerindeki değişimi gösteren grafik Şekil 12.2'de görülmektedir.

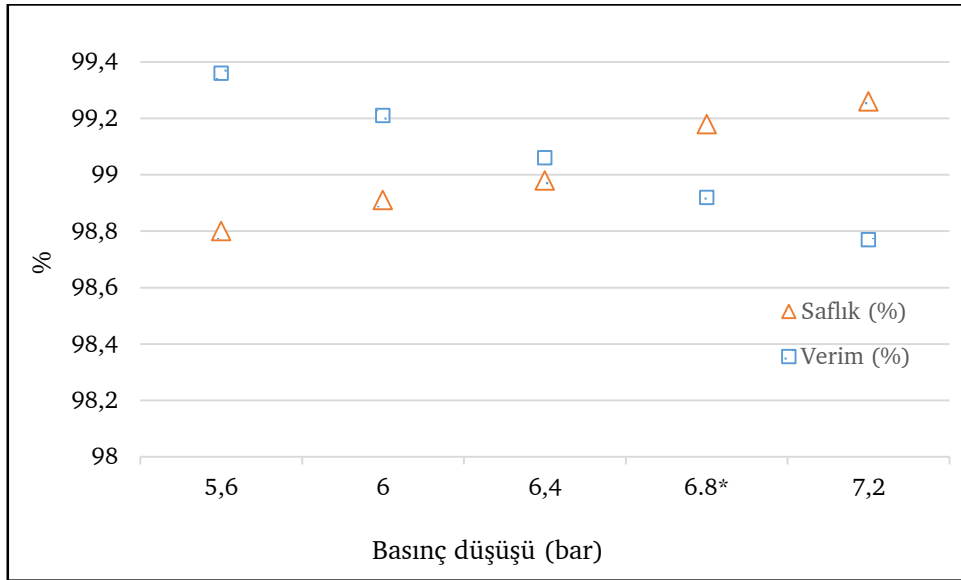


Şekil 12.2 Besleme akımı basınç değerleri ile verim/saflık ilişkisi

12.3 Basınç Düşüşünün Etkisi

Üzerine çalışılan tolüen geri kazanım prosesinde kullanılan membran sisteminde itici güç olarak basınç farkıdır. Bu yüzden bu prodesteki membranlarda gerçekleşen basınç düşüşü önemli parametrelerden biridir. Basınç düşüşü duyarlılık analizi çalışmasında yalnızca üçüncü kademe membran modülleri (M-103 ve M-203) için bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Birinci kademe (M-101 ve M-201) ve ikinci kademe membran modüllerinin (M-102 ve M-202) basınç düşüş oranları sabit tutulmuştur. Üçüncü kademe membranlara giriş yapan akımlar (Akım-43 ve Akım-44) 8 bar basınca sahiptirler. Bu akımların membran ünitesine girişi üzerine, üçüncü kademe membrana ait basınç düşüşü değerleri 5,6 – 6,0 - 6,4 - 6,8 - 7,2 bar olarak belirlenmiş ve bu değerler üzerinden denemeler/analizler yapılmıştır. 5,6 ile 7,2 bar basınç düşüşü değerleri aralığında prosese giriş yapan tolüenin geri dönüşüm verimi ve geri kazanılan tolüenin saflık oranı değerlendirilmiştir.

Üçüncü kademe membranlara ait basınç düşüşü ile saflık ve verim arasındaki ilişki Şekil 12.3'te göstermektedir.

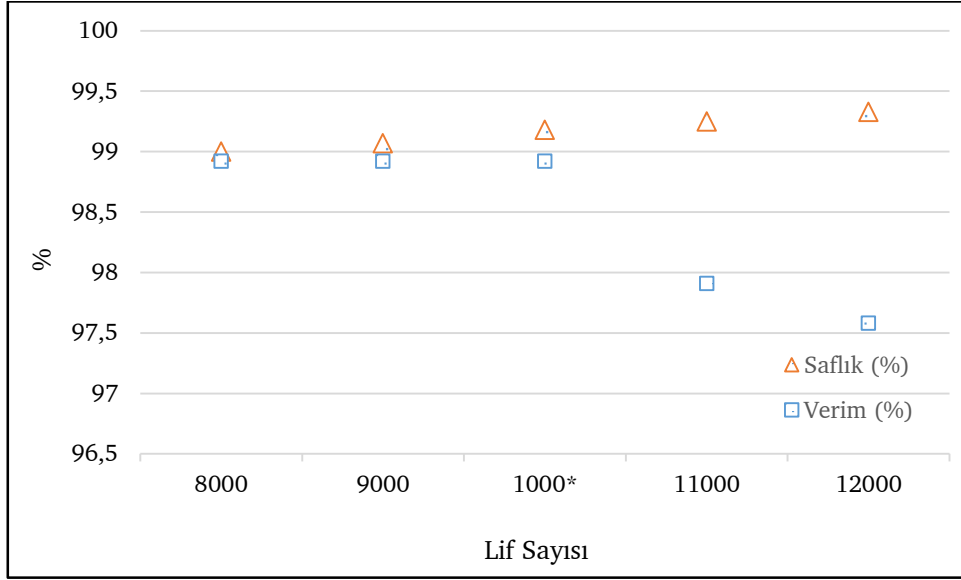


Şekil 12.3 Üçüncü kademe membran basınç düşüşü ile verim/saflık ilişkisi

Basınç düşüş mitarına karşılık verim ve saflık eğrileri incelendiğinde 5,6 ile 7,2 bar basınç düşüş miktarı aralığında verim ve saflık arasında ters orantı olduğu görülmektedir. Hem verim hem de saflık sonuçları bu proses için oldukça önemlidir. Bu yüzden hem verimin hem de saflığın mümkün olduğunca yüksek olması istenmektedir. Bu doğrultuda 6,8 bar basınç düşüşü bu parametre için optimum değer olarak seçilmiştir. 7,2 bar basınç düşüş değeri en yüksek saflık oranına sahiptir. Ancak verim oranı ise 5,6-7,2 bar basınç düşüş aralığında en düşük değere sahiptir. 6,8 bar ile 7,2 bar basınç düşüş değerlerinin verim ve saflık performansları incelendiğinde 7,2 bar değerindeki verim düşüşünün 6,8 bar değerindeki saflık düşüşünden daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca tasarlanan proseste 7,2 bar basınç düşüşü uygulamak için ekstra ekipmana ve enerji tüketimine ihtiyaç vardır. Bu da ekstra maliyet anlamına gelmektedir. Bu nedenlerden dolayı üçüncü kademe membranda giriş basıncı ile permeat basıncı arasındaki düşüş için optimum değer 6,8 bar olarak belirlenmiştir.

12.4 Lif Sayısının Etkisi

Duyarlılık analizinde incelenecek olan son proses parametresi membran lif sayısıdır. Membran lif sayısının etkisi incelenirken yalnızca ikinci kademe membranlara (M-102 ve M-202) ait lif sayısı değerleri üzerinde incelemeler yapılmıştır. Birinci ve üçüncü kademe membran modüllerindeki lif sayısı değerleri sabit tutulmuştur. İncelenecek lif sayısı değerleri olarak 8000, 9000, 10000, 11000 ve 12000 değerleri belirlenmiştir. Lif sayısı ile ürün saflığı ve proses verimi arasındaki ilişki Şekil 12.4'te gösterilmektedir.



Şekil 12.4 İkinci kademe membran lif sayısı ile saflık/verim ilişkisi

Şekil 12.4'teki lif sayısı ile ürün saflığı arasındaki grafik incelendiğinde en yüksek ürün saflığına sahip lif sayısı değerinin 12000 olduğu görülmektedir. Verim grafiğinin 8000 ile 11000 lif sayısı aralığındaki eğrisi incelendiğinde 1000 değerine kadar verimin sabit kaldığı, 10000-12000 değerleri arasında düştüğü gözlemlenmiştir. 10000 lif sayısı değerine kadar verimin sabit kaldığı ve sonrasında düştüğü düşünüldüğünde, 12000 lif sayısına doğru ilerledikçe saflığın gösterdiği artış miktarı verimin gösterdiği düşüş miktarına göre oldukça düşük olduğundan, 8000-10000 aralığında bir değer optimum olarak belirlenebileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda lif sayısı arttıkça membran alanı, buna bağlı olarak da membran maliyeti artacaktır. 8000 ile 10000 değerleri arasında verim sabitken en yüksek saflık oranına sahip olan lif sayısı değeri 10000'dir. Bu nedenlerden dolayı ikinci kademe membranlarda optimum lif sayısı değeri 10000 olarak belirlenmiştir.

Tolüen/hava karışımını ayırıştırarak tolüeni geri kazanmak için kurulmuş ve işletilmekte olan adsorpsiyon sistemi temelli geri kazanım sistemi yerine membran sisteminin kullanımı incelenmiştir. Ayrıca membranlar ile kurulan prosesin optimum çalışma şartlarının belirlenebilmesi için duyarlılık analizi yapılmıştır.

PI tipi membranlar yüksek sıcaklıkta gaz ayırma işlemi için uygun olduğundan PI tipi membran kullanıldığı varsayımı yapılmıştır. Literatür araştırmaları doğrultusundan karşıt akışlı ve içi boş lif membranlar kullanılmıştır. Tüm bu bilgiler doğrultusunda ChemCad paket programı ile membran esaslı tolüen geri kazanım prosesi kurulmuş ve üzerinde incelemeler yapılmıştır. Prosese beslenen akımların debileri ve yoğunlukları doğrultusunda tek kademeli membran ayırma sistemleri yeterli olmamıştır ve seri halde konumlandırılmış ikili membran sistemi ve sonrasında paralel olarak konumlandırılmış üçüncü bir membran modülü kullanılmıştır. Membranlardan çıkan retentat akımları ürün akımları olarak kullanılmıştır, permeat akımları ise atık olarak kabul edilebilecek gaz akımlarıdır. İki kademeli membran sisteminde ilk membrandan çıkan retentat akımı istenen saflıkta tolüene sahip olmadığı için bir membran daha kullanılarak ayırma işleminin ikinci safhası gerçekleştirilmiştir. İkinci membranlardan saflık oranı çok daha yüksek olan retentat akımları elde edilmiştir ve bunlar ürün akımı olarak değerlendirilmiştir. Her bir membrandan çıkan permeat akımı paralel konumlandırılan üçüncü membran ünitesine gönderilmiştir. Üçüncü kademe membran ünitelerinde giriş yapan permeat akımlarının içerisinde kalan az miktardaki tolüen ayırıştırılmıştır. Elde edilen tüm tolüen akımlarının sıcaklıkları ısı değiştiriciler yardımı ile oda sıcaklığına ayarlanmıştır. Tüm tolüen akımları mikserler yardımı ile birleştirilmiştir ve geri kazanılmış ürün akımı depolama tankına gönderilmiştir.

Membran esaslı gaz ayırma prosesi için duyarlılık analizi yapılmıştır. Membran bazlı bir gaz ayırma sisteminde kritik öneme sahip olan 4 farklı parametre üzerinden bu analiz yapılmıştır. Bu parametreler besleme debisi çözücü konsantrasyonu, içi boş lif membranlara ait lif sayısı, membranlara beslenen akımların basınçları ve membranlardaki basınç düşüşü ile ilgili olarak belirlenmiştir. Her bir parametre için 5 farklı değer belirlenmiş ve bu değerlerin her biri için proses ayrı ayrı simüle edilmiştir.

Geleneksel yöntemlerden biri olan adsorpsiyon sistemi ile gaz ayırma yöntemi yerine getirilmiş olan membran esaslı gaz ayırma prosesi belirli avantajları da beraberinde getirmiştir. Öncelikle membran sistemi adsorpsiyon sistemine göre daha küçük hacimlere sahiptirler. Buna bağlı olarak membran esaslı geri kazanım sistemi adsorpsiyon kolunu esaslı sisteme göre daha az alan kaplamaktadır. Tüm bunlarla birlikte membran sistem geleneksel sisteme göre daha yüksek saflığa sahip ürün geri dönüşümü sağlamaktadır ve atık konumundaki gazı daha yüksek verim ile geri kazanılmaktadır. Bu da ekonomik olması konusunda membran sistemi destekleyen bir durumdur.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda membran ile gaz ayırmanın geleneksel yöntemlere göre daha avantajlı olabileceği görülmüştür. Çalışma sonucunda ulaşılan veriler ve sonuçlar doğrultusunda gerçekleştirilebilecek ekonomik analizle adsorpsiyon ve membran temelli sistemlerin geri kazanım maliyetlerinin ortaya konabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, membran ile gaz karışımların ayrılması üzerine çalışmalar yaparak farklı gaz karışımları için optimum proseslerin incelenebileceği ön görülmüştür.

-
- [1] A. Kılıç, "Sod-ZMOF/matrimid mixed matrix membranes for CO₂ separation," M.S. thesis, Department of Chemical Engineering, Istanbul Technical University Istanbul, Turkey, 2013.
- [2] W. J. Koros and G.K. Fleming, "Membrane based gas separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 83, pp. 1-80, 1993, doi: [10.1016/0376-7388\(93\)80013-N](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)80013-N)
- [3] S.P. Nunes and K.V. Peinemann, "Part I: Membrane Materials and Membrane Preparation" in *Membrane Technology*, 2006, pp 1-69.
- [4] Y. Li, "Development of mixed matrix membranes for gas separation application," Ph.D. dissertation, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore, 2006.
- [5] K. Nath, *Membrane Separation Process: Basic Concepts*, 2nd Edition, PHI Learning, New Delhi, Prentice-Hall, 2017.
- [6] G. Ji and M. Zhao, "Membran separation Technology in Carbon Capture" in *Recent Advances in Carbon Capture and Storage*, Intech Publishing, 2017.
- [7] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd Edition, Chichester; New York, 2004.
- [8] H. Pekediş, "Gaz ayırma işlemleri için silikon modifiye poliimid membranların sentezi ve karakterizasyonu," M.S.thesis, Department of Chemical Engineering, Istanbul University, Istanbul, Turkey, 2011.
- [9] M. Aslan, *Membran Teknolojileri*, 1st edition, Türkiye Cumhuriyeti Çevre ve Çehircilik Bakanlığı, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, 2016.
- [10] V. O. Tekin, "İç içe geçmiş ağ yapılı polimer membranların hazırlanması ve gaz ayırma özelliklerinin incelenmesi," Ph.D. dissertation, Department of Chemical Engineering, Istanbul University, Istanbul, Turkey, 2020.
- [11] H.M. Polat, S. Kavak and H. Kulak, "CO₂ separation from flue gas mixture using [BMIM][BF₄]/MOF composites: linking high-throughput computational screening with experiments," *Chemical Engineering Journal*, vol. 394, 2020, doi: [10.1016/j.cej.2020.124916](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124916).
- [12] M. T. Ravanchi, T. Kaghazchi and A. Kargari, "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: A review," *Desalination*, vol. 235, pp. 199–244, 2007, doi: [10.1016/j.desal.2007.10.042](https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.042).
- [13] C. A. Scholes, "Hydrogen cyanide recovery by membrane gas separation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 386, 2020, doi: [10.1016/j.cej.2020.124049](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124049).
- [14] A. F. Ismail, K.C. Khulbe and T. Matsuura, *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*, 1st edition, Switzerland, 2015.
- [15] R. Spillman, "Economics of Gas Separation Membrane Process" in *Membrane Separation Technology*, 2nd edition, 1995, pp. 589-667.
- [16] M.W. Wilson and F.H. Tezel, "Adsorption separation of CF₄, O₂, CO₂ and COF₂ from a excimer gas mixture," *Separation and Purification Technology*, vol. 258, 2020, doi: [10.1016/j.seppur.2020.117659](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117659).

- [17] R. W. Baker, J. G. Wijmans, and J. H. Kaschemekat, "The design of membrane vapor–gas separation systems," *Journal of Membrane Science*, vol. 151, pp. 55–62, 1998, doi: [10.1016/s0376-7388\(98\)00248-8](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(98)00248-8).
- [18] P. Ye, J. Hedlund and D. Korelskiy, "Cryogenic air separation at low pressure using MFI membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 487, pp. 135-140 2015, doi [10.1016/j.memsci.2015.03.063](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.063).
- [19] F. Demirciyeve, "Membran yöntemi kullanarak metan–karbondioksit gaz karışımından metanın ayrıştırılması," M.S. thesis, Department of Environmental Engineering, Ondokuz Mayıs University, Samsun, Turkey, 2006.
- [20] V. Abetz and T. Brinkmann, "Developments in membrane research: from material via process design to industrial application," *Advanced Engineering Materials*, vol. 8, pp. 328–358, 2006, doi: [10.1002/adem.200600032](https://doi.org/10.1002/adem.200600032).
- [21] P. Bernardo, "Membrane gas separation progresses for process intensification strategy in the petrochemical industry," *Petroleum Chemistry*, vol. 50, pp. 271-282, 2010, doi: [10.1134/S0965544110040043](https://doi.org/10.1134/S0965544110040043).
- [22] N. Genç, "Biyohidrojen sistemlerinde oluşan gaz karışımından hidrojenin safsızlaştırılması," *Bahçeşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 13, pp. 61-73, 2011.
- [23] Ü. Çakal, "Natural gas purification by zeolite filled polyethersulfone based mixed matrix membranes," M.S. thesis, Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2009.
- [24] Ü. Özkan, "Tekstil endüstrisi proses suyu hazırlanmasında membran proseslerin uygulanması," M.S. thesis, Department of Environmental Engineering, Yıldız Technical University, Istanbul, Turkey, 2007.
- [25] B. Freeman and Y. Yampolskii, *Membrane Gas Separation*, 1st edition, England: John Wiley & Sons Ltd., 2011.
- [26] R.D. Noble and R.A. Stern, "Membrane separation technology – principles and applications," in *Membrane Science and Technology Series 2*, 3rd edition, USA: Elsevier, 2003.
- [27] P.S. Goh, A.F. Ismail, S.M. Sanip and M. Aziz, "Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 81, pp. 243-264, 2011, doi: [10.1016/j.seppur.2011.07.042](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.042).
- [28] H. B. Park, "Gas separation membranes," *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, 2013, doi: [10.1002/9781118522318](https://doi.org/10.1002/9781118522318).
- [29] İ. Koyuncu, H. Hasar, B. Keskinler, V. Uyak, İ. Öztürk and E. Taşkan, "Membran teknolojileri ve su arıtma," in *Membran Teknolojileri ve Uygulamaları*, vol. 1 Türkiye Cumhuriyeti Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara, Türkiye, 2018.
- [30] T. Türken, "Gümüş nanopartiküller ile kompozit ince boşluklu fiber (hollow fiber) membran üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması," M.S. thesis, Department of Environmental Engineering, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey, 2013.
- [31] M. H. M. Chowdury, *Simulation, Design and Optimization of Membrane Gas Separation, Chemical Absorption and Hybrid Processes for CO2 Capture*, Canada: Pleiades Publishing, 2011.

- [32] M. Coroneo, G. Maria, M.G. Baschetti and A. Paglianti, "CFD modelling of inorganic membrane modules for gas mixture separation," *Chemical Engineering Science*, vol. 64, pp. 1085–1094, 2008, doi: [10.1016/j.ces.2008.10.065](https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.10.065).
- [33] L.W. McKen, *Film Properties of Plastics and Elastomers*, 4th edition, USA: Elsevier, 2017.
- [34] F.Durak, "Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlar ile gaz ayırma," M.S. thesis, Department of Chemical Engineering, Istanbul University, Istanbul, Turkey, 2016.
- [35] X. Y. Chen and H. Vinh-Thang, "Membrane gas separation technologies for biogas upgrading," *RSC Advances*, vol. 5, 2015, doi: [10.1039/C5RA00666J](https://doi.org/10.1039/C5RA00666J).
- [36] Ö. Dede, "Pervaporation of organic/water mixtures by MFI type zeolite membranes synthesized in a flow system," M.S. thesis, Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2007.
- [37] P. Pandey, "Membranes for gas separation," *Progress in Polymer Science*, vol. 26, pp. 853-893, 2001, doi: [10.1016/S0079-6700\(01\)00009-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00009-0).
- [38] A. Mondal and C. Bhattacharjee, "Membrane transport for gas separation," *Diffusion Foundations*, vol. 23, pp. 138-150, 2019, doi: [10.4028/www.scientific.net/DF.23.138](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.23.138).
- [39] K. Ghosal and B.D. Freeman, "Gas separation using polymer membranes: an overview," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 5, pp. 673-697, 1993.
- [40] Y. Huang, T.C. Merkel and R.W. Baker, "Pressure ratio and its impact on membrane gas separation processes," *Journal of Membrane Science*, vol. 463, pp. 33-40, 2014, doi: [10.1016/j.memsci.2014.03.016](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.016).
- [41] K. Scott and R. Hughes, *Industrial Membrane Separation Technology*, 1st edition, Ireland: Springer-Science, 1996.
- [42] L.M. Robeson, "The upper bound revised", *Journal of Membrane Science*, vol. 320, pp. 390-400, 2008, doi: [10.1016/j.memsci.2008.04.030](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030).
- [43] Y.B. Ilgaz, "Metal organik kafes katkili poli(eter-b-amid) membranların hazırlanması ve gaz ayırma özellikleri," M.S. thesis, Department of Chemical Engineering, Yıldız Technical University, Istanbul, Turkey, 2019.
- [44] N.K. Özdemir, "Polyimide and pebax flat and hollow fibre membranes for gas separation," M.S. thesis, Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2017.
- [45] E. Doğan, "Polimer esaslı gaz ayırma membranlarının hazırlanması," M.S. thesis, Department of Chemical Engineering, Istanbul University, Istanbul, Turkey, 2010.
- [46] E. Farrukhzade, "Gaz ayırma için polimid karışık matris membranların geliştirilmesi," M.S. thesis, Department of Chemical Engineering, Istanbul University, Istanbul, Turkey, 2020.
- [47] İ. Akın, "Nanopartikül içerikli kompozit membran hazırlama ve uygulama alanları," Ph.D. dissertation, Department of Chemistry, Selçuk University, Konya, Turkey, 2015.

- [48] R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, "Polymeric gas separation membranes," *Polymer International*, vol. 36, pp. 102-105, 1993, doi: [10.1002/pi.1995.210360116](https://doi.org/10.1002/pi.1995.210360116).
- [49] A. Özcan, "Effects of force fields on gas separation performance of ZIFs," M.S. thesis, Department of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Istanbul, Turkey, 2014.
- [50] M. Carta, "Gas separation", Swensea University, Swensea, England, 2015. 18 Dec 2021.
[Online].Available:https://www.researchgate.net/publication/292389445_Gas_Separation
- [51] L. Peters, A. Hussain and A. Follmann, "CO₂ removal from natural gas by employing amine absorption and membrane technology-a technical and economical analysis," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, pp. 952-960, 2011, doi: [10.1016/j.cej.2011.07.007](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.007).
- [52] A. Kehtik, "Gas purification using polymer/zeolite composite membranes," M.S. thesis, Department of Polymer Science and Technology, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey, 2010.
- [53] D. W. Wallace, "Crosslinked hollow fiber membranes for natural gas purification and their manufacture from novel polymers," Ph.D. dissertation, The University of Texas, Austin, USA, 2004.
- [54] F. Ahmad and A.M. Shariff, "Process simulation and optimal design of membrane separation system for co₂ capture from natural gas," *Computers and Chemical Engineering*, vol. 36, pp. 119-128, 2012, doi: [10.1016/j.compchemeng.2011.08.002](https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.08.002).
- [55] M.H.B.B. Durmuş, "Metan-karbondiyoksit gaz karışımından membran yöntemi ile metanın saflaştırılması," M.S. thesis, Department of Environmental Engineering, Fırat University, Elazığ, Turkey, 2015.
- [56] S. Heil, K. Link, C. Brunhuber and J. Kittel, "Dynamic modelling of CO₂-removal units for an IGCC power plant", presented at Proceedings 7th Modelica Conference, Como, Italy, Sep. 20-22, 2009.
- [57] R.W. Baker, *Membranes for Vapor/Gas Separation*, 2006.
- [58] B. Keskin, "Halloysit nanotüp katkili ultrafiltrasyon membrani üretimi - karakterizasyonu ve boya madde gideriminde uygulaması," M.S. thesis, Department of Environmental Engineering, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey, 2016.
- [59] Y. Tu and H. Yu, "Application of ionic liquid-polymer gel membrane in toluene/n-heptane separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 266, pp. 118-126, 2021, doi: [10.1016/j.seppur.2021.118596](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118596).
- [60] R. D. Goodwin, "Toluene thermophysical properties from 178 to 800 K to 1000 bar," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 18, pp. 1565-1636, Oct. 1989, doi: [10.1063/1.555837](https://doi.org/10.1063/1.555837).
- [61] Y. Çengel, *Termodinamik – Mühendislik Yaklaşımıyla*, 7th edition, Türkiye: Palme Yayıncılık, 2008.

- [62] H. Kalıpçılar, L. Yılmaz, “Çözücü Olmayan Faz Değişim Yöntemi ile Üretilcek Polimer-MOF-Uyumlaştırıcı Kovuklu Elyaf Membranlarla Biyogazın Arıtılması,” Tübitak, Ankara, Türkiye, 2017.
- [63] B. Gerçek, “Tolüenin ticari aktif karbon filtrelerle adsorpsiyonun incelenmesi,” M.S. thesis, Department of Chemical Engineering, Istanbul Technical University, Turkey, 2015.
- [64] Ç. Atalay-Oral, “Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranları,” İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Dergisi, vol. 5, pp. 91-102, 2006.
- [65] B.-Kuk Sea and S.-S. Kim, “Environmental load and economic assessment for toluene recovery using membrane separation,” Environmental Engineering Research, vol. 6, no. 2, pp. 63-72, 2001.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. A. Kırım and Y. Salt, “Process simulation and design of membrane-based gas separation system,” presented at the 5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EuraianBioChem 2022), Ankara, Turkey, Nov. 23-25, 2022.

