KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ *FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEOLİT KATKILI POLİMERİK MEMBRANLARIN PERVAPORASYON UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Hacer DOĞAN

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU

KOCAELİ, 2007

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ *FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEOLİT KATKILI POLİMERİK MEMBRANLARIN PERVAPORASYON UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Hacer DOĞAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 Aralık 2006

Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Nisan 2007

Tez Danışmanı	Üye	Üye
Yrd. Doç.Nilüfer HİLMİOĞLU	Prof.Dr. Sema TÜLBENTÇİ	Prof. Dr Veli DENİZ

Üye	Üye
Yrd.Doç.Dr.Sevil VELİ	Yrd.Doç.Dr.Öznur ÖZDEN

KOCAELİ, 2007

ÖNSÖZ

Enerji ve yatırım açısından geleceğin süreci olarak gösterilen pervaporasyon, membran süreçleri içinde önemli bir yere sahiptir. Pervaporasyon sürecinde çeşitli karışımların ayrılmasında ihtiyaç duyulan polimer esaslı membranlar petrol menşei olup, biyolojik parçalanabilirliği için çok uzun süre gerektirmektedir. Bu çalışmada çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilir doğal bir polimer olan selülozun pervaporasyon membranı olarak kullanılması amaçlanmıştır. Selüloz türevleri uzun yıllardan beri membran üretiminde kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda çevre dostu olarak bilinen Normal metil morfolin N-oksit'li (NMMO'lu) yöntem ile türevlendirilmemiş selüloz çözeltisinin elde edilebileceği gösterilmiştir. Bu bağlamda türevlendirilmemiş selülozdan elde edilebilecek membranın yine çevre dostu inorganik esaslı nano boyutta zeolit ilavesi ile bazı karışımların pervaporasyon ile ayrılmasında kullanılabileceği de düşünülmektedir.

Bu çalışma, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM), Kimya ve Çevre Enstitüsü (KÇE) Kimya Teknolojileri Bölümünde ve Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Bana bu olanağı sağlayan TÜBİTAK MAM yönetimine, doktora tez danışmanım olmayı kabul edip, çalışmalarımın her aşamasında yönlendirici ve destek verici katkıları bulunan hocam Yrd. Doç. Dr. Nilüfer Hilmioğlu'na ve Doktora çalışması yapmam konusunda beni teşvik eden, Sıdıka Kocakuşak'a teşekkür ederim. Gerek mesleki ve teknik, gerek manevi açıdan her zaman büyük desteğini gördüğüm ender insanlardan biri olan çok değerli arkadaşım, Handan Karakale'ye, minnet duygularımı sunarım. Bu çalışma kapsamında değerli katkı ve desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Zekayi Korlu, Murat Koral, Hayrettin Yüzer ve Tülay İnan'a çok teşekkür ederim. Her zaman her konuda beni destekleyen, teşvik eden, cesaretlendiren, özveride bulunan, anlayış ve sabır gösteren biricik kızım Ezgi Doğan'a ve eşim Celal Doğan'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca bugünlere gelmemdeki katkıları anlatılamayacak kadar çok olan rahmetli annem ve babama sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER viii
ÖZET ix
İNGİLİZCE ÖZET x
1.GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 5
2.1. Membran Teknolojisi 5
2.1.1. Membranlar ve özellikleri 5
2.1.2. Membranlı ayırma işlemleri 12
2.2. Pervaporasyon ile Ayırma İşlemi 14
2.2.1. Pervaporasyon tanımı 14
2.2.2. Pervaporasyonda aktarım mekanizması 18
2.2.2.1. İnorganik katkılı membranlarda taşınım mekanizması 23
2.2.3. Pervaporasyon membranları ve karakterizasyonu 23
2.2.4. Pervaporasyonda kütle aktarım modelleri 26
2.3. Selüloz Esaslı Membranlar 30
2.3.1. Selüloz ve özellikleri 30
2.3.2. Çözünmüş selüloz üretim yöntemleri 36
2.3.2.1. NMMO yöntemi 41
2.3.2.1.1. NMMO özellikleri 44
2.3.2.1.2. NMMO-selüloz çözeltisi 45
2.3.3. Selüloz membranları ile ilgili çalışmalar 49
2.3.3.1. NMMO –selüloz çözeltisinden film ve membran üretim çalışmaları 49
2.3.3.2. Farklı selüloz türevlerinden film ve membran üretim çalışmaları 53
3. MALZEME VE YÖNTEM 57
3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri 57
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri 62
3.2.1. Alfa selüloz tayini 62
3.2.2. Lignin tayini 62
3.2.3. Polimerizasyon derecesi tayini 62
3.2.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) 63
3.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA) 63
3.2.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 63
3.2.7. Tane boyut dağılım cihazı 63
3.2.8. Taramalı elektron mikroskop (SEM) 64

3.3. Membran Hazırlama Çalışmaları 65
3.3.1. Selüloz örneklerinin hazırlanması 65
3.3.2. Nano boyutta zeolit hazırlama çalışmaları 65
3.3.3. Selüloz çözme ve membran oluşturma çalışmaları 65
3.3.4. Zeolit katkılı membran hazırlama çalışmaları 72
3.3.5. Mikrodalgada selüloz çözme çalışmaları 72
3.3.6. Kitosan kaplama çalışmaları 73
3.4. Pervaporasyon Çalışmaları 73
3.4.1. Pervaporasyon sistemi 73
3.4.2. Numune analizleri 74
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 77
4.1. Selüloz Membranların Yapısı 77
4.1.1. Kimyasal selüloz türünün membran özelliklerine etkileri 78
4.1.2. Membran çöktürme koşullarının etkisi 97
4.2. Zeolit Katkılı Selüloz Membranların Karakterizasyonu 101
4.3. Kitosan Kaplamalı Selüloz Membranlar 111
4.4. Mikrodalgada Selüloz Çözme Çalışmaları 115
4.5. Pervaporasyon Çalışmaları 127
4.5.1. Aromatik/Alifatik bileşiklerin ayrılması 127
4.5.1.1.Toluen/n-heptan karışımlarının pervaporasyon ile ayrılması 130
4.5.1.2.Toluen/n-heptan karışımı için sorpsiyon denemeleri 134
4.5.2. Organik bileşiklerden suyun uzaklaştırılması 137
4.5.2.1. DMC/metanol/su karışımından suyun ve metil alkolün pervaporasyon ile uzaklaştırılması 137
4.5.2.1.1. DMC/su pervaporasyon çalışmaları 144
4.5.2.1.2. Metil alkol/su pervaporasyon çalışmaları 146
4.5.2.1.3. DMC/metil alkol pervaporasyon çalışmaları 148
4.5.2.1.4. DMC/metil alkol/su pervaporasyon çalışmaları 149
4.5.2.2. Mono ve polialkol bileşiklerden suyun uzaklaştırılması 150
4.5.2.2.1. Etil alkol/su karışımından suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılması 152
4.5.2.2.2. Etilen glikol/su karışımından suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılması 157
4.5.2.2.3. Gliserin/su karışımından suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılması 164
4.5.2.2.3.1. Zeolit türünün ve zeolit içerğinin membran performansındaki etkileri 168
4.5.2.2.3.2. Zeolit tane boyutunun etkisi 172
4.5.2.2.3.3. Pervaporasyon sıcaklığının etkisi 173
4.5.2.2.3.4. Tekrarlanabilirlik Çalışmaları 176
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 177
KAYNAKLAR 180
EKLER 189
EK A. Refraktif indeks ölçümleri 190
EK B. Tekrarlanabilirlik değerlerinin hesaplanması 192
EK C. Test yöntemleri 194
ÖZGEÇMİŞ 226

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Membranla iki faz ayrılmasının şematik gösterimi 6
Şekil 2.2. Farklı membran morfolojisinin şematik olarak gösterilmesi 10
Şekil 2.3. Pervaporasyon süreçinin şematik olarak gösterilmesi 15
Şekil 2.4. Pervaporasyon türleri, kullanılan membranlar ve uygulama alanları 17
Şekil 2.5. Çözünme-diffüzyon mekanizması 19
Şekil 2.6. Selüloz β-D glikoz polimeri ve üç boyutlu selüloz görüntüsü 30
Şekil 2.7. Odunda selülozun yerleşimi 31
Şekil 2.8. Odunu meydana getiren kimyasal bileşenler 32
Şekil 2.9. Moleküller içi ve moleküller arası hidrojen bağlanma 34
Şekil 2.10. Selüloz çözücülerinin sınıflandırılması 37
Şekil 2.11. NMMO süreçinde NMMO'nun geri çevrimi 42
Şekil 2.12. Viskoz ve NMMO yöntemlerinin şematik olarak karşılaştırılması 43
Şekil 2.13. N-Metilmorfolin-N-Oksit üretim reaksiyonu 44
Şekil 2.14. Selüloz-Su-NMMO üçlü sisteme ait faz diyagramı 47
Şekil 2.15. NMMO'da çözme işlemini etkileyen parametreler 48
Şekil 3.1. Selüloz, kitin ve kitosanın açık formülleri 58
Şekil 3.2. Selüloz çözünme grafiği 67
Şekil 3.3. NMMO yöntemine göre membran üretiminin şematik olarak gösterilmesi 69
Şekil 3.4. Selüloz çözme işleminde kütle dengesi 70
Şekil 3.5. Çalışmalarda kullanılan pervaporasyon sistemi 75
Şekil 3.6. Pervaporasyon hücresini oluşturan kısımlar 76
Şekil 4.1. Kullanılan selülozların FTIR sonuçları 81
Şekil 4.2. Çeşitli selülozlara ait termogramlar 82
Şekil 4.3. Selüloz türlerinin membranların polimerizasyon derecesine etkileri 84
Şekil 4.4. Farklı linter selüloz konsantrasyonlarının membranların polimerizasyon derecesine etkileri 85
Şekil 4.5. Hidrojen bağlanmanın şematik olarak gösterilmesi 86
Şekil 4.6. Linter selüloza ait DSC termogramı 89
Şekil 4.7. %10 linter selüloz konsantrasyonuna sahip membrana ait DSC termogramı 89
Şekil 4.8. Sülfat selülozundan üretilmiş %8 selüloz konsantrasyonundaki membrana ait SEM fotoğrafı (X5000 ve X20000) 91
Şekil 4.9. Sülfit selülozundan üretilmiş %8 selüloz konsantrasyonundaki membrana ait SEM fotoğrafı (X5000 ve X20000) 92

Şekil 4.10. Linter selülozundan üretilmiş %8 selüloz konsantrasyonundaki membrana ait SEM fotoğrafı 93
Şekil 4.11. Eski kağıt selülozundan üretilmiş %8 selüloz konsantrasyonundaki membrana ait SEM fotoğrafı 94
Şekil 4.12. Ticari selofan membrana ait SEM fotoğrafı 95
Şekil 4.13. Linter selülozundan farklı konsantrasyonlarında üretilmiş membranlara ait SEM fotoğrafları 96
Şekil 4.14. Çöktürme banyosunda NMMO oranının membran polimerizasyon derecesine etkisi 98
Şekil 4.15. Çöktürme banyo sıcaklığının membran polimerizasyon derecesine etkisi 99
Şekil 4.16. %8 Selüloz konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarda çöktürülmüş membranlara ait SEM fotoğrafları 100
Şekil 4.17. Nano boyutta Zeolit 4 A çözeltisinin tane boyut dağılımı 101
Şekil 4.18. Nano boyutta Zeolit 13X çözeltisinin tane boyut dağılımı 102
Şekil 4.19. Zeolit 13X'de NMMO varlığının termogram ile belirlenmesi 103
Şekil 4.20. Zeolit 4A'da NMMO varlığının termogram ile belirlemesi 103
Şekil 4.21. Zeolit ilavesinin membranın sıcaklık dayanımına olan etkisi 105
Şekil 4.22. %10 Zeolit 13X içeren selüloz membranlarına ait SEM fotoğrafları 106
Şekil 4.23. %20 Zeolit 13X içeren selüloz membranlarına ait SEM fotoğrafları 107
Şekil 4.24. %30 Zeolit 13X içeren selüloz membranlarına ait SEM fotoğrafları 108
Şekil 4.25. %50 Zeolit 13X içeren selüloz membranlarına ait SEM fotoğrafları 109
Şekil 4.26. %50 Zeolit 4A içeren selüloz membranlarına ait SEM fotoğrafları 110
Şekil 4.27. Kitosan kaplı katkısız selüloz bazlı membranın SEM fotoğrafı 113
Şekil 4.28. Kitosan kaplı %30 Zeolit 4A katkılı selüloz bazlı membranın SEM fotoğrafı 114
Şekil 4.29. Mikrodalga ve konvansiyonel ısıtma arasındaki farkın şematik olarak gösterilmesi 116
Şekil 4:30. Su moleküllerinin mikrodalga ısıtmada hareketliliği 116
Şekil 4.31. Farklı mikrodalga güçlerinde ısıtma ile buharlaşan su miktarınınsüreye göre değişimi (%5 selüloz konsantrasyonunda) 120
Şekil 4.32. Farklı mikrodalga güçlerinde ısıtma ile buharlaşan su miktarının süreye göre değişimi (%8 selüloz konsantrasyonunda) 120
Şekil 4.33. Farklı mikrodalga güçlerinde ısıtma ile buharlaşan su miktarının süreye göre değişimi (%10 selüloz konsantrasyonunda) 121
Şekil 4.34. Farklı mikrodalga güçlerinde ısıtma ile %8 selüloz konsantrasyonunda çözelti hazırlama sürelerinin karşılaştırılması 121
Şekil 4.35. Farklı mikrodalga güçlerinde ulaşılan maksimum sıcaklıklar 122
Şekil 4.36. Farklı mikrodalga güçlerine gore polimerizasyon derecesinin değişimi (%8 selüloz konsantrasyonunda) 122
Şekil 4.37. 105 W mikrodalga gücünde selüloz konsantrasyonlarına gore polimerizasyon derecesinin değişimi 123
Şekil 4.38. Mikrodalgada çözünmüş(210 W) selüloz konsantrasyonu %5 olan membrana ait SEM fotoğrafı 125
Şekil 4:39. Mikrodalgada çözünmüş (210 W) ve selüloz konsantrasyonu %10 olan membranlara ait SEM fotoğrafları 126
Şekil 4.40. S7.5K5N15M kodlu (%7,5 selüloz konsantrasyonunda sade membran) membranın SEM fotoğrafı 131

Şekil 4.41. S7,5ZXK5N15M Kodlu (%20 Zeolit 13X, %7,5 selüloz konsantrasyonu) membran özellikleri 131
Şekil 4.42. Farklı Toluen konsantrasyonunda toplam akı değerindeki değişim (S7,5ZXK5N15M-%20 Zeolit 13X , %7,5 selüloz konsantrasyonunda)... 132
Şekil 4.43. Farklı membranlarda toplam akının değişimi 133
Şekil 4.44. S7ZXK5N15 kodlu membranın farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafı 142
Şekil 4.45. LS5,35Z20 kodlu membranın farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafı 143
Şekil 4.46. Dimetil karbonattan suyun uzaklaştırılmasında toplam akının sıcaklığa ve membran türüne gore değişimi (Membran Kodu: S7ZXK5N15) 145
Şekil 4.47. Metanol/Su karışımında suyun uzaklaştırılmasında toplam akının sıcaklığa ve membran türüne gore değişimi..... 147
Şekil 4.48: DMC/Metanol karışımında suyun uzaklaştırılmasında toplam akının sıcaklığa ve membran türüne gore değişimi..... 148
Şekil 4.49. Toplam akının zeolit türüne ve miktarına göre değişimi 154
Şekil 4.50. Selofan ve NMMO'lu membranın karşılaştırılması 155
Şekil 4.51. Etilen Glikol/su karışımının pervaporasonunda toplam akının zeolit türüne ve oranına göre değişimi 159
Şekil 4.52. Etilen Glikol/Su karışımının pervaporasonunda toplam akının zeolit türüne ve oranına göre değişimi 159
Şekil 4.53. Selofan ile NMMO'lu membranın etilen glikol/su performansı yönünden karşılaştırılması 160
Şekil 4.54. Kitosan kaplı Zeolit 4A membranında toplam akının su miktarına ve sıcaklığa göre değişimi 162
Şekil 4.55. Kitosan kaplı Zeolit 4A membranında seçiciliğin su miktarına ve sıcaklığa göre değişimi 162
Şekil 4.56. Zamana göre toplam akı miktarının değişimi 167
Şekil 4.57. Zamana göre seçicilik değerinin değişimi 167
Şekil 4.58. Toplam akının zeolit türüne ve miktarına göre değişimi 170
Şekil 4.59. Seçiciliğin zeolit türüne ve miktarına göre değişimi 171
Şekil 4.60. Polimer fazı içinde zeolit taneciklerin dağılım durumları 171
Şekil 4.61. Zeolit tane boyutunun toplam akı miktarına olan etkisi 172
Şekil 4.62. Zeolit tane boyutunun seçiciliğe olan etkisi..... 173
Şekil 4.63. Pervaporasyon sıcaklığının toplam akı miktarına ve seçiliğe olan etkisi ... 174

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Membran sınıflandırılması 7
Tablo 2.2. Membran modüllerinin performans özellikleri 12
Tablo 2.3. İtici güçlere göre membran sürecleri 13
Tablo 2.4. Ticari olarak kullanılmakta olan pervaporasyon sistemleri 18
Tablo 2.5. Pervaporasyonu etkileyen parametreler 28
Tablo 2.6. Pervaporasyonda kütle taşınım modelleri 29
Tablo 2.7. Selüloz içeren bazı hammaddelerin kimyasal bileşimi 33
Tablo 2.8. NMMO'nun fiziksel özellikleri 45
Tablo 3.1. Farklı selülozlara ait özellikler 59
Tablo 3.2. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri 59
Tablo 3.3. İstenilen selüloz konsantrasyonunda çözelti hazırlama için hesaplama kademeleri 71
Tablo 4.1. Selüloz üretim yöntemleri ve elde edilen selülozun özellikleri 79
Tablo 4.2. Selüloza ait infrared frekanslarının özellikleri 81
Tablo 4.3. Termogram sonuçlarına göre ağırlık kayıpları 83
Tablo 4.4. DSC yöntemine göre membranlarda kristalinite yüzdesi 87
Tablo 4.5. Membranlarda XRD yöntemine göre kristalinite yüzdesi 88
Tablo 4.6. Mikrodalgada ve normal koşullarda çözünen selülozların kristalizasyon yüzdesi 123
Tablo 4.7. Literatürde yapılan aromatik/alifatik hidrokarbon pervaporasyon çalışmaları 129
Tablo 4.8. Toluen/Heptan karışımının pervaporasyon çalışmalarında kullanılan membranların hazırlanma yöntemleri 130
Tablo 4.9. Modifiye selüloz bazlı membranlarda sorpsiyon deneme sonuçları 135
Tablo 4.10. Literatürde yapılan DMC/metil alkol ve DMC/su karışımlarına ait pervaporasyon çalışmaları 140
Tablo 4.11. DMC/Metanol/Su pervaporasyon çalışmalarında kullanılan membranların hazırlanma yöntemleri 141
Tablo 4.12. Alkol/su ayrımında kullanılan membran özellikleri 151
Tablo 4.13. Etilen glikol/su pervaporasyonu ile ilgili literatür sonuçları 163
Tablo 4.14. Gliserin/su karışımının pervaporasyon çalışmaları 165
Tablo 4.15. Gliserin/Su pervaporasyonu ile ilgili literatür sonuçları 175
Tablo 4.16. Tekrarlanabilirlik verileri 176

SEMBOLLER

C	: Konsantrasyon
P	: Buhar basıncı
J	: Kütlesel akı (gr/m^2.sa)
D	: Difüzyon katsayısı
x	: Besleme akımında bileşen fraksiyonu
y	:Geçen akımda /buhar fazında) bileşen fraksiyonu
m	: Kütle, gr
A	: Membran alanı, m^2
t	: Zaman, saat.
α	: Seçicilik
β	: Zenginleştirme faktörü
τ	: Yoğrulabilme (plastikleştirme sabiti) katsayısı

Alt indisler

i,j	: Bileşen
f	: Besleme akımı
p	: Geçen akım

Kısaltmalar

NMMO	: Normal metil morfolin normal oksit
DMC	: Di metil karbonat
EG	: Etilen glikol
MTBE	: Metil tert bütil eter
ETBE	: Etil tert bütil eter
PVA	: Poli vinil alkol
PAN	: Poli akrilo nitril
PEI	: Poli eter imin
PP	: Poli propilen
PDMS	: Poli dimetil siloksan
PTFE	: Poli tetra flor etilen
SEM	: Scanning electron microscope
TGA	: Thermal gravimetric analyzer
DSC	: Differential scanning calorimetry
FTIR	: Fourier transform infrared spektoscopy
TAPPI :	: Technical association of pulp and paper industry
ISO	: International organization standards

ZEOLİT KATKILI POLİMERİK MEMBRANLARIN PERVAPORASYON UYGULAMALARI

HACER DOĞAN

Anahtar Kelimeler : Selüloz membranlar, pervaporasyon, organik-su ayrımı, zeolit katkılı membranlar

Azeotrop oluşturan, kaynama noktaları birbirine yakın ve ısı ile bozunabilen sıvı karışımların ayrılması için enerji tüketimi yüksek klasik teknolojilere ekonomik yönden alternatif olarak ortaya çıkan pervaporasyon, membranla ayırma sürecidir. Pervaporasyonda yüksek seçicilik ve yüksek akı değerleri gösteren membran malzemeleri tercih edilmektedir. Membran ayırma süreçlerinde son yıllarda selüloz membranların ticari uygulamalarında büyük bir artış yaşanmaktadır. Selüloz membranların hidrofilik özellik göstermeleri, selüloz polimerinin doğada fazla miktarda bulunması, yinelenebilir olması, ucuz olması, biyolojik olarak parçalanabilirliğin yüksek olması ve çevre dostu doğal bir polimer olması gibi özellikler selüloz kullanımını cazip kılmaktadır. Selülozun çevre kirliliğine neden olmaması yanında petrokimya ürünlerinin yerini alması da selüloz kullanımını arttıran nedenlerden biri olarak görülmektedir.

Kimyasal selülozdaki selüloz polimerinin çeşitli çözücülerin kullanılması ile selüloz türevlerine (eter ve ester) veya çözünmüş selüloz ürünlerine (elyaf, film, membran, sünger, vb.) dönüştürülmesi mümkün olmaktadır. Son yıllarda viskoz yöntemi yerine, çevre dostu bir yöntem olan NMMO (N-Metilmorfolin-N oksit) sürecinin kullanımı ile selüloz çözeltisinin elde edilmesi mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada pervaporasyon membranı olarak kullanılmak üzere linter selülozun NMMO'da çözünmesi sonucu selüloz esaslı membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Gözeneksiz yapıda membran elde edilmesi için selüloz çöktürme koşulları ve selüloz konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Ayrıca çözme işlemini daha kısa sürede gerçekleştirebilmek için mikrodalga ısıtma işleminin başarılı bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir. Zeolit katkılı ve katkısız membranların sulu organik karışımlardan suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılmasındaki etkileri incelenmiştir. Zeolit katkılı membranın gliserin-su karışımından suyun uzaklaştırılmasında yüksek seçicilik (1680) ve akı (400 gr/m^2.saat) değeri elde edilmiştir. Etilen glikol/su karışımında ise kitosan kaplı zeolit 4A katkılı membran ile yapılan pervaporasyon çalışmaları sonunda, besleme akımında su içeriğinin azalması ile seçici bir ayırım sağlandığı gözlemlenmiştir.

ZEOLITE FILLED POLIMERIC MEMBRANES FOR PERVAPORATION APPLICATIONS

HACER DOĞAN

Key words : Cellulose membranes, pervaporation, zeolite filled membranes, organic/water separation

Pervaporation is a new membrane separation process emerging as an economical and simple alternative to conventional energy-intensive technologies for separating azeotropic, close-boiling, and temperature sensitive liquid mixtures. Membrane materials in pervaporation with high selectivity and flux are required. Cellulose membranes have found extensive commercial applications in membrane separation processes, because of their relatively low cost, and their remarkable hydrophilic properties. Cellulose is one of the most abundant and oldest natural polymers; it can be a primary chemical resource of the future because it is renewable, biodegradable, biocompatible and derivatizable. Making use of cellulose not only protects the environment from pollution but also saves the limited oil resources because of its potential to substitute for some petrochemicals.

By using various solvents, cellulose in chemical pulp is converted into cellulose derivatives (ethers and esters) and regenerated materials (fibers, films, food casing, membranes, sponges). In recent years N-methylmorpholine N-oxide (NMMO) solvent has been used for the dissolution of the cellulose and this technology is also known as environmentally friendly compared with the common method named viscose process.

In the present work, cellulose membranes were prepared from the dissolution of linter pulp in NMMO to use as the pervaporation membrane. The effect of the cellulose concentration and coagulation conditions, such as temperature and bath composition, on the preparation of nonporous membrane was investigated. It was showed that microwave heating could be used successfully in the dissolution of the cellulose. Zeolite filled and unfilled cellulose based membranes were used in the pervaporation of the some mixtures. Zeolite filled membranes gave high selectivity (1680) and flux (400 gr/m^2.h) in the dehydration of water from glycerin mixture. For the pervaporation of ethylene glycol-water mixture, chitosan coated zeolite 4A filled membrane showed the highest selectivity for the feed solution with low water content.

1. GİRİŞ

Kimya sanayiinde en önemli ayırma tekniklerinden biri olan destilasyon işleminde, ayırmanın gerçekleşebilmesi için ihtiyaç duyulan ısı enerjisi, kimyasal süreç sanayiinde tüketilen toplam enerjinin %40'ına karşılık gelmektedir. 1973 yılında yaşanılan enerji krizi sonrası enerji tüketimi az olan ayırma teknikleri konusunda yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu membranlı ayırma tekniklerinin diğer ayırma tekniklerinden daha az enerji tükettiği tespit edilmiştir. Bu membranlı ayırma tekniklerinden biri olan pervaporasyon, 1990'larda önemli ölçüde kullanılıp yaygınlaşmaya başlamış olup, çok yönlü ve geniş bir uygulama kapasitesine sahiptir. Ayrıca diğer bilinen ayırma teknikleri arasında yerini alarak önümüzdeki 100 yılın tekniği haline geleceği varsayılmaktadır.

Pervaporasyon tekniğinde sıvı karışımı, seçici geçirgen membranın bir yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve diğer yüzeyinden ise seçilen bileşen, buhar fazında ayrılmaktadır. Membranın alt yüzeyinden buhar olarak ayrılan bileşen soğuk bir ortamda yoğunlaştırılarak toplanmaktadır. Membranın iki yüzeyinde faz farkı olması onu diğer membran ayırma tekniklerinden farklı kılmaktadır.

Yüksek saflıkta ürün vermek üzere, sıvı organik bileşiklerin susuzlaştırılması (etanolden, izopropil alkolden ve dikloretilenden suyun alınması gibi), organiklerin sudan ayrılması (etanolün, etil asetatın ve fenolün sudan ayrılması gibi) ve organiklerin birbirinden ayrılması (metanolün oktan artırıcı olarak üretilen MTBE'den ayrılması gibi) en önemli endüstriyel pervaporasyon uygulamalarıdır.

Pervaporasyonun,

1. Düşük enerji tüketimi,
2. Düşük yatırım maliyeti,
3. Çok saf ürün elde edilebilmesi,
4. Azeotropik ayırmaların başarılabilmesi,
5. Sistemde sorun çıkarabilecek yardımcı maddelerin kullanımına ihtiyaç duymaması,
6. Kirlilik içermeyen, kapalı devre işletim, minimum atıksu ve "entrainer"sız işletim imkanı sağlaması,
7. Küçük sıkıştırılmış birimler halinde olması,
8. Var olan süreçlere ilave edilerek kolayca birleştirilebilmesi,
9. Ölçek büyütmelerde kolaylık sağlaması

gibi bir çok avantajı bulunmaktadır.

Pervaporasyon uygulamasının başarısı membran özelliklerinde yatmaktadır. Çünkü seçicilik ve akı, tümüyle membran tarafından kontrol edilmektedir. Bu kapsamda pervaporasyonda çeşitli polimerik membranlar veya inorganik katkılı polimerik membranlar kullanılmaktadır. Membranların yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerlerine sahip olması istenilmektedir. Bu özellikleri sağlayan membran malzemeleri, özel polimerik maddelerin sentezlenmesi, farklı polimer bileşenlerin birbirleriyle karıştırılması, polimer faza bazı inorganik esaslı dolgu maddelerin ilavesi veya gözenekli bir yapı üzerinde inorganik maddelerden karma bir yapı oluşturulması sonucu elde edilmektedir. Polimer esaslı membranda bir bileşenin çözünmesi, membran ve geçen bileşen arasındaki kimyasal çekim etkisiyle gerçekleşmektedir. Bu mekanizma çözünme-diffüzyon mekanizması olarak adlandırılmaktadır. Bir karışımda ayrılacak bileşenlerin molekül ağırlıkları arasındaki farklılık fazla olduğunda, daha küçük moleküllerin membrandan geçişi daha kolay olmaktadır. Bu nedenle birçok membran, organik moleküllere göre su molekülünün çok küçük olması nedeniyle su geçişini sağlamaktadır.

Son 30 yılda selüloz membranlar, düşük maliyette olması, biyolojik bileşiklerle uyumluluğu ve suyu sevme özelliklerinden dolayı membran ayırma süreçlerinde ticari uygulama alanı bulmuştur. Doğal bir kaynak olan selülozun membran hammaddesi olarak kullanılması, sınırlı petrol kaynaklarının tüketimini azalttığı gibi çevre kirliliğinin önlenmesinde de etkili olmaktadır. Selüloz esaslı membran, film, elyaf gibi çeşitli ürünlerin ticari olarak üretilmesinde kullanılan ve kolaylıkla şekillendirilebilen sıvılaştırılmış yani çözünmüş selüloz (regenerated cellulose) oldukça yaygın bir yöntem olan viskoz yöntemiyle üretilmektedir. Bilinen çözücülerde çözünemeyen selülozun NaOH ve CS_2 ile alkalide çözünebilir selüloz ksantat türevine dönüştürülmesi viskoz yöntemi olarak bilinmektedir. Çözünmüş selülozdan üretilmiş membranlar, üretilen sürece göre isimlendirilmektedir. Viskoz süreci ile üretilmiş membranlar "selofan", kuproamonyum süreci ile üretilmiş membranlar "kuprafan" olarak adlandırılmaktadır.

Yıllardır hammaddesi karbon disülfür gibi çevre kirliliğine neden olan kimyasal maddenin kullanıldığı viskoz yöntemin yerine, geri kazanılabilmesi mümkün olan NMMO (Normal Metilmorfolin-Normal oksit) çözücüsünün kullanıldığı NMMO süreçi geliştirilmiştir ve bu konuda araştırmalar halen devam etmektedir. Alternatif olarak geliştirilmiş NMMO sürecinde, herhangi bir selüloz türevi oluşmaksızın doğrudan doğruya selülozun çözünmesi gerçekleştirilmektedir. NMMO sürecindeki NMMO, selüloz çözücüsü olarak görev yapmaktadır. Selülozu çözme mekanizması net olarak açıklanmamakla birlikte, selüloz molekülünde mevcut moleküller arası ve moleküller içi hidrojen bağların parçalanması sonucu gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Bu yöntemle ticari olarak elyaf üretimi gerçekleştirilmekte olup, özellikle diyaliz membran konusunda da NMMO kullanımı ile çeşitli araştırma çalışmaları yapılmaktadır.

Polimerik esaslı membranlara zeolit gibi dolgu maddeleri ilave edildiğinde membran seçiciliğinin ve akı miktarının arttırılması sağlanmaktadır. Bu tür membranların gaz ayırma ve pervaporasyon süreçlerinde kullanıldığına dair birçok araştırma çalışması mevcutttur. Zeolit içeren selüloz türevinden oluşturulmuş membranların pervaporasyon amaçlı olarak kullanımı konusunda ise literatürde az sayıda çalışma bulunmaktadır.

Çevresel baskıların artması sonucu, kimyasal ürünlerin üretiminde çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesi teşvik edildiğinden, araştırma ve geliştirme çalışmaları son yıllarda hızla artmaktadır. Bu esasa göre çalışmada sırasıyla,

- Çevre dostu bir süreç olan NMMO yöntemi kullanılarak selülozun türevsiz halde çözünümü sağlanmıştır. Çözünen selülozun membran şeklinde cam bir yüzey üzerinde film haline getirilmesinden sonra su fazında çöktürülmesi ve kurutulması sonucu elde edilen membran, çeşitli sulu sıvı karışımlarından suyun ayrılması amaçlı kullanılmıştır.
- Selülozun NMMO çözeltisinde çözünümü sırasında kolloidal halde bulunan yaklaşık 300 nm tane boyutuna sahip nano boyutta zeolitin ilavesi sonucunda selülozun çözünümü başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve yukarıda verilen sıradaki işlemler uygulanarak zeolit katkılı selüloz esaslı membran üretilmiştir.
- Zeolit katkılı membranın selüloz gibi doğal bir polimer olan kitosan ile kaplanarak yeni bir karma kompozit membran elde edilmiştir.
- 90-100ºC'de ve vakum koşullarında gerçekleştirilen selülozu çözme işlemi ilk defa bu çalışmada enerji tasarrufu sağlamak amacıyla mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak yapılmış olup, elde edilen çözünmüş selülozdan başarılı bir şekilde membran üretilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Membran Teknolojisi

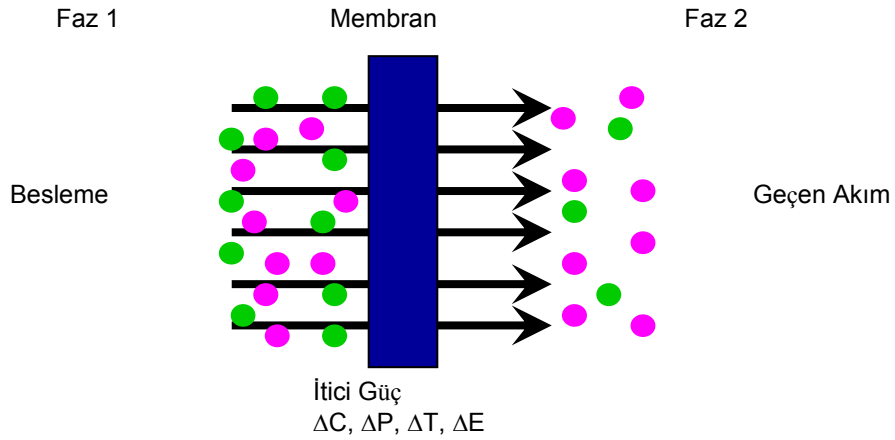
2.1.1. Membranlar ve özellikleri

Kimya ve petrokimya endüstrisinde moleküler karışımların ayrılması, saflaştırılması ve derişik hale getirilmesi temel problem olarak görülmektedir. Ayrıca gıda ve ilaç sanayiinde, su ve atıksu arıtımında da etkin ayırma işlemlerine gerek duyulmaktadır. Bu bağlamda son 200 yılda yapılan endüstriyel ve bilimsel çalışmalar sonucu, destilasyon, çöktürme, kristalizasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon ve iyon değiştirme gibi endüstriyel ölçüde ayırma teknikleri ortaya çıkmıştır. Yakın yıllarda ise ayırma engeli olarak yarı geçirgen membranların kullanıldığı süreçler geliştirilmiştir. Membran ve membranlı süreçler, kimya ve biyokimya laboratuvarlarında analitik bir araç olarak kullanılırken, oldukça hızlı bir gelişme ile endüstriyel çapta kullanıma geçmiştir. Bu süreçlerin kimya, petrokimya, petrol, atıksu arıtımı, su hazırlama, ilaç, tıp, gıda, süt, içecek, kağıt, tekstil ve elektronik endüstrilerindeki kullanımı zamanla artmaktadır (Strathman, 1992). Diyaliz, elektrodiyaliz, ters ozmos, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi süreçler, şu an geniş çapta uygulanmakta olan membran süreçleri olarak bilinmektedir. Bununla birlikte pervaporasyon, gaz ayırma gibi membran süreçleri de günden güne gelişmektedir.

Membranların ayırma amaçlı olarak kullanılmasından dolayı membran süreçleri, ayırma süreci olarak adlandırılmaktadır. Uygun membran ve membran sürecinin seçimi, ayrılacak karışımı oluşturan maddelerin yapısına, ayrılacak çözeltinin hacmine, istenilen ayırma derecesine ve şüphesiz maliyete bağlı olarak gerçekleştirilmektedir.

Membranla ayırma süreçleri, diğer klasik ayırma süreçleri ile karşılaştırıldığında, yatırım ve enerji açısından ekonomik olduğu kadar bunlarda kullanılan cihazlar ve sistemler açısından da genellikle daha basit olmaktadır (Ho, 1992).

Membranlar, yarı geçirgen engel tabakaları veya iki faz arasında seçici bir engel olarak tanımlanmaktadır. Membranla ayırma işlemi şematik olarak Şekil 2.1.'de gösterilmektedir. Faz 1, besleme veya üst akım olarak adlandırılırken, Faz 2, geçen akım veya alt akım olarak adlandırılmaktadır. Ayırma işlemi membran vasıtasıyla gerçekleştirilmekte olup, membranın yapısından dolayı besleme karışımındaki bir bileşenin diğer bileşene göre daha hızlı geçişine izin verilmektedir.



Şekil 2.1: Membranla iki faz ayrılmasının şematik gösterimi (Huang, 1991)

Ayırma süreçlerinde kullanılan membranlar, kalın veya ince, homojen veya heterojen, yapıda olabilmektedir. Membranda aktif veya pasif şeklinde gerçekleşen taşınım olaylarında itici güç olarak basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı kullanılabilmektedir. Buna ilaveten membranlar, doğal (biyolojik) veya sentetik, nötr veya yüklü olarak da sınıflandırılmaktadır. Sentetik membranlar, organik (polimerik veya sıvı) ve inorganik (seramik, metal) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Farklı alanlara göre yapılan sınıflandırma ile (Tablo 2.1) membran türleri hakkında daha kapsamlı bilgi edinmek mümkün olmaktadır (Kesting, 1971).

Tablo 2.1: Membran sınıflandırılması (Bungay, 1983)

A. Doğasına göre
- Doğal membranlar
  1. Biyolojik (canlı) membranlar
  2. Doğal Maddeler : modifiye veya rejenere edilmiş
- Sentetik Membranlar
  1. İnorganik Membranlar : metaller, seramik, cam, zeolit
  2. Organik Membranlar : polimerler

B. Fiziksel Görünümlerine Göre
- Düz Tabaka Membranlar
- Tübüler Membranlar
- Boş-Tüp (Hollow Fiber) Membranlar
- Sargılı Membranlar

C. Yapısına göre
- Simetrik Membranlar
- Asimetrik Membranlar

Biyolojik membranlar; yaşam için çok büyük önem taşırlar ve her bir canlı hücrede bulunmaktadır. Bu tür membranlar, sentetik olarak elde edilen membranlardan yapı ve fonksiyonalite açısından oldukça farklıdırlar.

Sentetik membranlar, organik (polimerik) ve inorganik membranlar veya bunların değişik kombinasyonları kullanılarak hazırlanmaktadır. Polimerler, makroyapıdaki kimyasal moleküller olup, membran yapımında oldukça büyük önem taşımaktadır. Polimerlerdeki; molekül ağırlıkları, kimyasal ve mekanik özellikleri, ısısal özellikleri, geçirim değerleri (permeability), zincir esnekliği, kimyasal yapısı, polimerdeki zincir etkileşimleri, kristalin ve amorf bölge düzeyleri gibi parametreler, elde edilen membran özellikleri üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Membran yapımında polimerik yapılar olarak değişik kimyasal yapılardaki homo ve kopolimerler veya bunların değişik karışımları kullanılmaktadır.

Büyük ölçekli membran üretimlerinde başlangıçta ticari termoplastikler ve selüloz esaslı malzemeler kullanılmıştır. 1980'li yılların ortalarına kadar spesifik seçici membran gereksiniminin sonucu olarak birkaç polimer geliştirilmiştir.

Nötr ve yoğun polimerlerdeki kütle aktarımı, sadece amorf fazda gerçekleşmekte olup, membrandan geçen bileşenlerin çözünürlük ve devingenlik (mobility) özellikleri, çoğunlukla polimer zincirlerinin bölgesel dizilimine bağlı olmaktadır. Yarı kristal yapıdaki polimerler heterojen özellik göstermektedir. Çünkü bu tür polimerik membranlarda difüzyon, saf amorf fazda ve kristal-amorf ara yüzeyinde olan difüzyondan farklı olarak gerçekleşmektedir. Difüze olan bileşenler ile polimer zincirindeki fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşim, amorf fazda yer alan grupların dağılımına bağlı olmaktadır. Sonuç olarak homojen olarak bilinen membran yapıları, geçen akımın difüzyon rotasına göre heterojen özellik gösterebilmektedir. Örneğin, Nafyon gibi iyonomer membranlardaki iyonik grupların bir araya gelme durumu, iyonik kısımların rastgele dağılımı ile karakterize edilen diğer tür membranlardan oldukça farklı kütle aktarım özelliklerine neden olmaktadır. İyon değiştirici membranlarda, çok iyi tanımlanmış kuvvetlerin etkisiyle geçen akımdaki bileşenler ile etkileşen membran ve polimerlerin yapı ve özellikleri arasındaki ilişki hakkında yeterli bilginin bulunduğu literatürde belirtilmektedir (Nunes, 2001). Ancak, hidrojen bağlanmasının, dipol-dipol veya dipole-quadropol etkileşimlerinin, ve saçılım (dispersion) kuvvetlerinin neden olduğu seçicilik özelliği üzerindeki membran yapı bloklarının etkileri konusunda yeterli bilgi bulunmamaktadır.

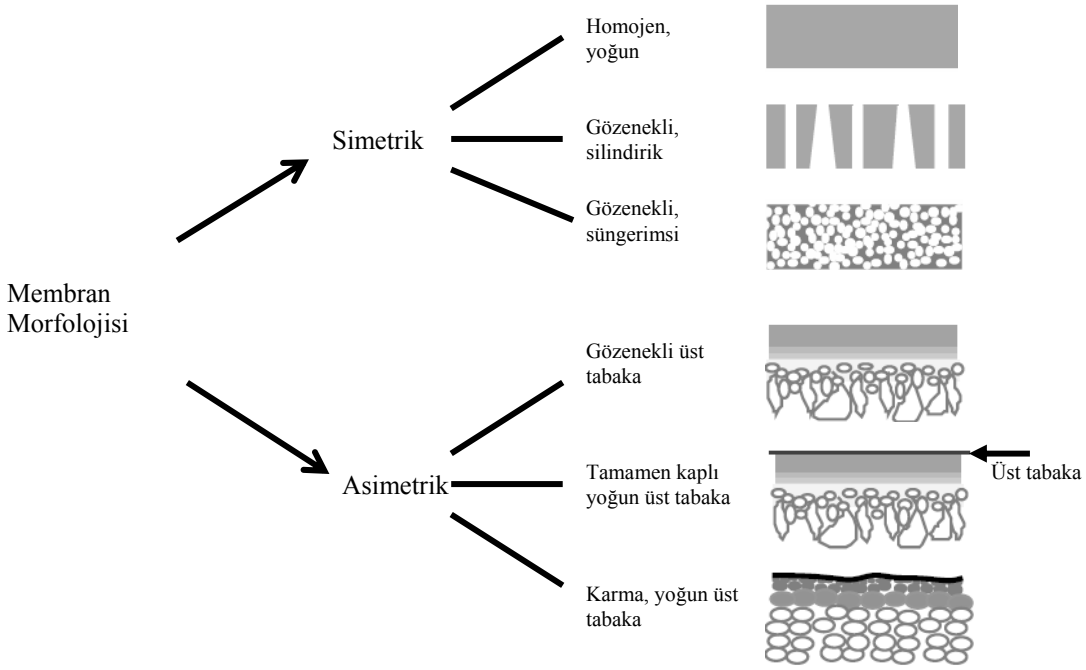
Polimerik maddelerle karşılaştırıldığında, inorganik maddeler genellikle yüksek kimyasal ve ısısal kararlılığa sahip maddelerdir. Ancak, gittikçe artan bir ilgi olduğu halde, inorganik maddelerin membran olarak kullanımında sınırlamalar bulunmaktadır. Membran üretiminde kullanılmakta olan inorganik maddeler, seramik, cam, metal ve zeoliti kapsamaktadır.

Seramik membranlar, aluminyum oksit (Al_2O_3) ve zirkonyum oksit (ZrO_2) gibi maddelerden oluşmaktadır. Seramik membranlar, sinterleme ve sol-jel yöntemi ile hazırlanmakta ve ultrafitrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Seramik madde olarak düşünülen cam membranlar (silika) katı-sıvı ekstraksiyonu yöntemiyle hazırlanmaktadır (Mulder, 1996).

Metalik membranlar ise, metal tozlarının sinterlenmesi ile elde edilmektedir. Taşınım sürecini kolaylaştırmak ve arttırmak için gözeneksiz metal membranlar, özellikle palladyum membranlar geliştirilmektedir.

İnorganik malzemeler arasındaki zeolit, moleküler elek olabilme, iyon değiştirebilme, seçici adsorpsiyon yapabilme ve katalizör olabilme gibi özelliklerinden dolayı yüksek performanslı bir membran için en önemli adaylardan biri haline gelmiştir. Zeolit membranlarının gelişimi 80'li yılların başında başlamıştır. Gaz ayırma süreçlerinde kullanılmak üzere hazırlanmış zeolit membranların sentezi hakkında birçok araştırma yapılmış ve yayınlanmıştır. Ancak pervaporasyon uygulamalarında da zeolit membranların çeşitli şekillerde kullanımı önem taşımaktadır. Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerini de içerebilen, sulu alüminyum silikatlarıdır. Bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dört yüzlüsüdür. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri, bal peteğine benzer tekdüze, mikrogözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu mikrogözenekler, yine mikropencerelerle birleşip bir, iki ya da üç boyutlu boşluk sistemleri oluştururlar (Breck, 1974).

Membranların bir diğer sınıflandırılması da, morfoloji veya yapısına gore yapılmaktadır. Ayırma süreçlerindeki membran morfolojisi, ayırma tarzını gösteren önemli bir özelliktir. Uygulama alanına gore farklı membran morfolojileri kullanılmaktadır. Şekil 2.2.'de de gösterildiği gibi membranlar, simetrik ve asimetrik şekilde iki temel sınıfa ayrılmaktadır.



Şekil 2.2: Farklı membran morfolojisinin şematik olarak gösterilmesi (Mulder, 1996)

Simetrik membranlar sınıfında ise üç alt grup yer almaktadır (Mulder, 1996) :

- Homojen gözeneksiz membranlar, kalınlıkları10 μm'den daha büyük olup, gaz ayırma ve pervaporasyon ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Polimer malzeme biliminin çalışma alanında yer almaktadır.
- Silindirik, gözenekli membranlar, sulu çözeltilerden enzim ve DNA gibi moleküllerin ayrılması gibi küçük çaplı laboratuvar çalışmalarında kullanılmaktadır.
- Süngerimsi yapıda gözenekli membranlar, gözenek çapı 0,2-5 μm olan ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılan membranlardır.

Asimetrik membranlar da üç alt gruba ayrılmaktadır.

- Gözenekli membranlar, membran kalınlığı boyunca aynı gözenek boyutuna sahip olmayan membranlardır
- Üst tabakalı gözenekli membranlar, gözenekli bir alt tabaka üzerine gözenek çapı daha küçük (5-500 nm) ikinci bir tabakanın yer aldığı membranlardır. Bu tür, yani tamamen kaplanmış, membranlar genellikle ultrafiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Gaz ayırma uygulamalarında gözenekli üst tabaka, gazları Knudsen diffüzyon veya Poiseuille mekanizmasına gore ayırmaktadır. Üst tabakanın yoğun, yani sürekli bir polimer faz, olması durumunda katı tanecikler tutularak sadece akışkan faz geçebilmektedir.
- Karma (composite) membranlar, destekleyici bir membran üzerine homojen bir tabakanın yerleştirilmesi ile oluşturulmaktadır. Gaz ve sıvıların ayrılmasında (pervaporasyon) kullanılan ve yüzeyi tamamen kaplanmış olan bu karma membranlar, 1 μm'den daha ince seçici bir tabakaya sahip olmaktadır.

Laboratuvar çalışmalarında kullanılan membran sistemlerinde 1 m^2'den büyük akış alanında 0-50 kg/m^2 aralığında toplam akı değeri elde edilmektedir. Bu nedenle 100 ton/gün kapasiteli büyük ölçekli uygulamalarda (örneğin $12x10^3$ m^3 deniz suyunun saflaştırılması) çok büyük membran alanına gerek duyulmaktadır. Böyle bir sistem için 10^3-10^7 m^2 'lik alana ihtiyaç duyulmaktadır ve bu sistem için oldukça yüksek membran alanı/hacim oranı elde edilmektedir. Bu oran, membran sisteminin sıkıştırma (packing) yoğunluğu değerini göstermektedir. Teorikte boş tüp şeklindeki membranlar için en yüksek sıkıştırma yoğunluğu elde edilmektedir. Ancak kullanılan membran türü ayırma performansına, akışkan dinamiğine, dayanıklılığa, bakım maliyetine ve diğer faktörlere bağlı olmaktadır.

Fiziksel görünümüne göre dört tür membran kullanılmaktadır; düz tabaka ve çerçeve, spiral sargı (spiral wound), borusal (tubular) ve boş tüp (hollow fiber). Farklı şekillerde oluşturulmuş membranlara ait performans özellikleri Tablo 2.2.' de verilmektedir.

Tablo 2.2: Farklı şekillerdeki membranların performans özellikleri (Araujalian, 2001)

Özellikler	Düz tabaka ve Çerçeve	Spiral Sargı	Borusal Membran	Boş Tüp
Sıkıştırma Yoğunluğu (m^2/m^3)	200-400	300-900	150-300	10.000-75.000
Toplam Akı (m^3/m^2.gün)	0.3-1.0	0.3-1.0	0.3-1.0	0.004-0.1
Akı Yoğunluğu (m^3/m^3.gün)	60-400	90-900	45-300	36-2400
Besleme Kanal çapı (mm)	5	1.3	13	0.1-1.0
Membran Değiştirme Yöntemi	Tabaka	Modül Sistemi	Tüp	Tüm modül
İşçilik	Yüksek	Orta	Yüksek	Orta
Basınç Düşüşü Kalan Akım Tarafı	Orta	Orta	Düşük	Yüksek
Besleme Akım Tarafı	Orta	Orta	Yüksek	Düşük
Konsantrasyon Polaritesi	Yüksek	Orta	Yüksek	Orta
Askıda Asılı Katı Madde Birikimi	Düşük-Orta	Orta-Yüksek	Düşük	Yüksek

2.1.2. Membranlı ayırma işlemleri

Membranların kullanımı ile değişik membran süreçleri gerçekleştirilmektedir. Tüm bu süreçlerde kullanılan membran, iki homojen faz arasında bulunmakta ve basınç, konsantrasyon, ısı ve elektrik gibi değişik itici güçler bu süreçlerde etkili olmaktadır. İtici güce göre değişik membran süreçleri Tablo.2.3'de verilmektedir.

Tablo 2.3: İtici güçlere göre membran süreçleri (Ho, 1992)

İtici Güç	**Membran Süreçleri**
Basınç	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Ters ozmos ve nanofiltrasyon Nanofiltrasyon Piezodiyaliz
Derişim	Membranlarla gaz ayırma Pervaporasyon Sıvı membranlar Diyaliz Difüzyon diyaliz
Isı	Membran destilasyonu
Elektrik	Elektrodiyaliz Membran elektroliz Yakıt Pili

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters ozmos süreçleri, gözenekli membran kullanarak süspansiyon veya çözelti bileşenlerini ayıran membranlı süreçlerdir. Mikrofiltrasyon membranları, gözenek çapı 0.1-10 μm aralığında olan membranlar olarak tanımlanmaktadır. Bunlar, çözeltilerde mevcut askıda asılı tanecikleri, bakteri veya büyük kolloidal parçacıkları süzmek için kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon ise, gözenek çapı 2-100 nm olan membranları kullanmaktadır. Bu tür membranlar sadece çözeltide bulunan protein gibi çözünmüş makromoleküllerinin konsantrasyonunu arttırmak için kullanılmaktadır. Ters ozmos membranlarında gözenek çapı oldukça küçük olup 0,5-2 nm aralığındadır. Ters ozmos membranları, deniz suyundan tuzun ayrılması gibi çözünmüş mikroçözünen bileşenleri ayırmak için kullanılmaktadır.

Elektriksel potansiyel farkının itici güç olarak kullanıldığı membran süreçleri "elektromembran süreçleri" olarak adlandırılmaktadır. Bu süreçlerde elektrik akımının iletimi, yüklü iyonlar veya moleküller vasıtasıyla sağlanmaktadır. Tuzlu bir çözeltiye elektriksel potansiyel farkı uygulandığında pozitif iyonlar (katyonlar) negatif elektroda (katot) negatif iyonlar (anyonlar) ise pozitif elektroda (anot) doğru hareket etmektedir. Bu yöntemin kullanılması ile elektriksel yüklü bileşenlerin yüksüz bileşenlerden kolaylıkla ayrılması sağlanabilmektedır. Bu süreçlerde iyon taşınımının kontrolü ise iletken membran kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla; pozitif yüklü iyonların

geçişine izin veren katyon değişimli membranlar ve negatif yüklü iyonların geçişine izin veren anyon değişimli membranlar olmak üzere iki tür membran kullanılmaktadır.

Pervaporasyon ve gaz ayırma, gözeneksiz membranlar kullanılarak çözelti bileşenlerini ayırmak için kullanılan süreçlerdir. Pervaporasyon işlemindeki sıvı karışım, membranın bir yüzeyi ile temas halindedir ve geçen akım diğer taraftan buhar olarak uzaklaştırılmaktadır. Gaz ayırma işlemi de pervaporasyon işlemine benzer, tek fark membranın iç yüzeyi ile temas edilen fazın gaz fazı olmasıdır (Huang 1991).

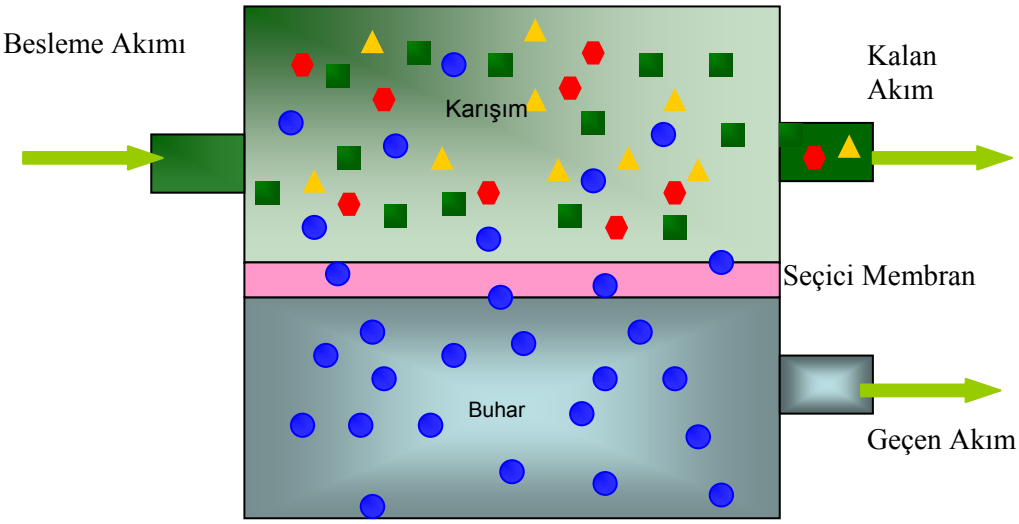
2.2. Pervaporasyon ile Ayırma İşlemi

2.2.1. Pervaporasyon tanımı

Geleneksel ayırma süreçlerin karmaşıklığı ve yüksek maliyetinden dolayı karışımların ayrılmasında veya karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında pervaporasyon oldukça etkin bir yöntem olarak bilinmektedir. Basitliği, ekonomikliliği ve verimliliğinden dolayı damıtma ve ayrımsal damıtma (rektifikasyon) süreçleri ile birleşebildiği gibi onların alternatifi olabilecek bir süreç olarak da düşünülmektedir (Ho, 1992).

Membranlı ayırma süreçlerinden biri olan pervaporasyonda sıvı ve gaz faz arasında, buhar fazına seçici kütle aktarımını gerçekleştiren membran bulunmaktadır. Membran, besleme karışımının bir bileşenini seçici olarak geçirme özelliğine sahiptir. Pervaporasyonda besleme karışımı, membranın bir yüzeyi ile temas durumundadır. Her bir bileşenin membran yüzeyi civarındaki kısmi buhar basıncının, doygunluk (saturation) buhar basıncı olduğu varsayılmaktadır. Besleme ve geçen akım arasındaki basınç farkı, geçiş için bir itici güç oluşturmaktadır. Geçen akım tarafına vakum uygulayarak buhar basıncı farkı yüksek bir değerde tutulmaktadır. Membrandan geçen akım, membranı buhar fazı olarak terketmekte ve yoğunlaştırılarak sistemden sıvı olarak alınmaktadır. Buhar-sıvı dengesi, itici güç üzerinde doğrudan etkili olduğundan, ayırma özelliklerini de etkilemektedir. Membran boyunca uygulanmakta olan itici güç, sıvı

fazda kimyasal potansiyel gradyeni oluşturmaktadır ve membran seçiciliği farklı bileşenlerin kütle akısında belirleyici faktör olmaktadır. Geçen akımın buharlaşması için gerekli ısı membrandan iletilmektedir ve bu enerji iletimi ile kütle iletimi bir arada olmaktadır. Buharlaşma entalpisi, sıvı besleme karışımının duyulur ısısını (sensible heat) alarak besleme karışım sıcaklığının azalmasına neden olmaktadır. Bu da pervaporasyonu diğer membran süreçlerinden ayıran bir özelliktir (Mulder, 1996, Ho, 1992). Pervaporasyon süreci şematik olarak Şekil 2.3.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Pervaporasyon sürecinin şematik olarak gösterilmesi (Ho, 1992)

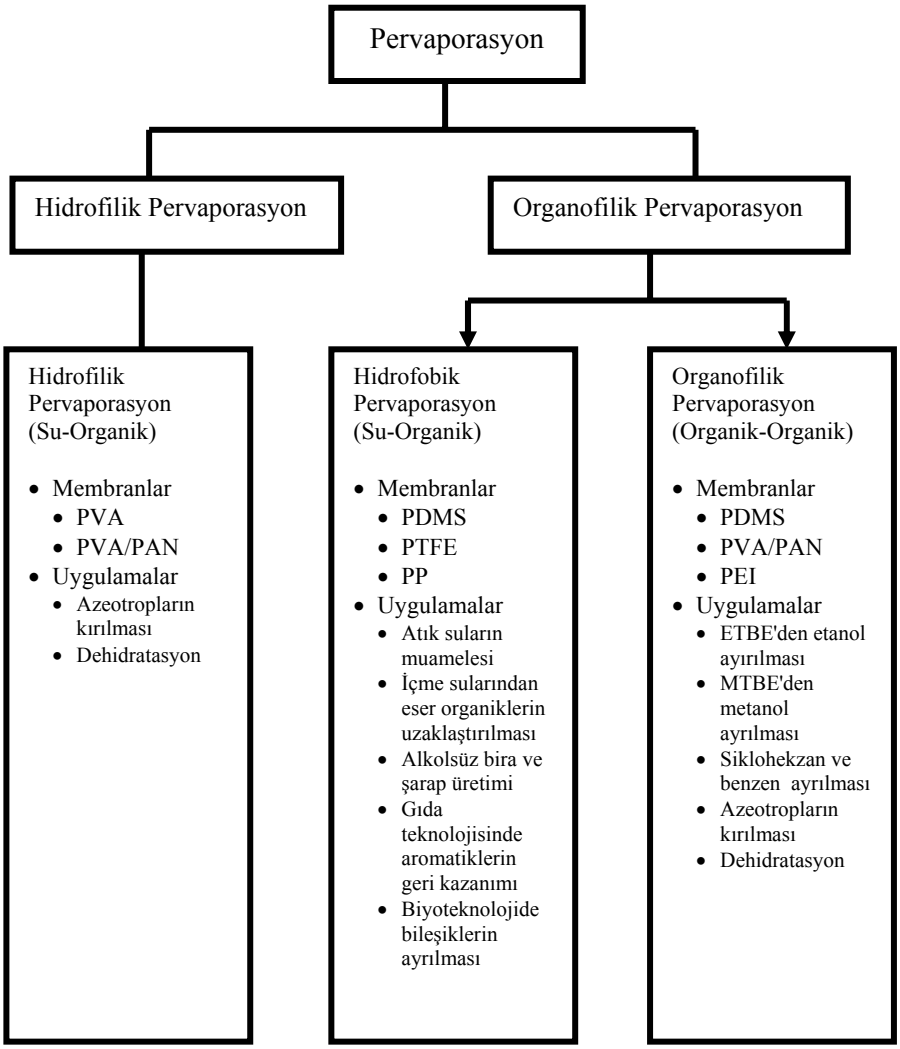
Pervaporasyon işleminin ayırma başarısı, besleme karışımındaki bileşenin membrandan geçiş hızı ile doğru orantılıdır. Böylece pervaporasyon, kaynama noktaları yakın ve/veya uçucu bileşenlerden oluşmuş karışımların, çözeltilerin veya geleneksel yöntemlerle ayrılması zor olan azeotropların ayrılması için uygun bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda azeotropik damıtmada kullanılan üçüncü bileşeni ortadan kaldırdığı için sorunsuz bir ayırma olanağı da sağlamaktadır. Membranın alt yüzeyine itici güç olarak uygulanan vakum nedeniyle de çok yüksek saflıkta ürün elde etmek mümkündür.

Pervaporasyonun genel olarak üç kullanım alanı bulunmaktadır :

1. Organiklerin susuzlaştırılması (etanolden, izopropil alkolden ve dikloretilenden suyun alınması vb.)
2. Sudan organiklerin ayrılması (etanolün, etil asetatın ve fenolün sudan ayrılması)
3. Organiklerin birbirinden ayrılması (metanolün oktan artırıcı metil tersiyer bütil eterden (MTBE), alkol-ester karışımların birbirinden ayrılması, vb.)

Şekil 2.4.'de pervaporasyon türleri, kullanılan membranlar ve uygulama alanları topluca görülmektedir.

Pervaporasyon, ticari olarak son 15 yıldır özellikle alkollerin susuzlaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu işlem son yıllarda atık sulardan uçucu organik bileşiklerin (VOC) uzaklaştırılmasında da kullanılmaya başlandığı gibi; gıda sektöründe, aromatiklerin geri kazanılmasında veya ısıya duyarlı karışımların ayrılmasında; kimya, elektronik ve ilaç sektörlerindeki atık çözeltilerden çözücülerin geri kazanılmasında da kullanılmaktadır. Az enerji gereksinimi ve düşük maliyetli yüksek performansı, varolan tesislere kolaylıkla uyarlanabilmesi gibi üstünlük nedeniyle kimyasal süreç işletmelerinde pervaporasyon tekniğinin kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır (Tablo 2.4).



Şekil 2.4: Pervaporasyon türleri, kullanılan membranlar ve uygulama alanları (Lipnizki, 1999)

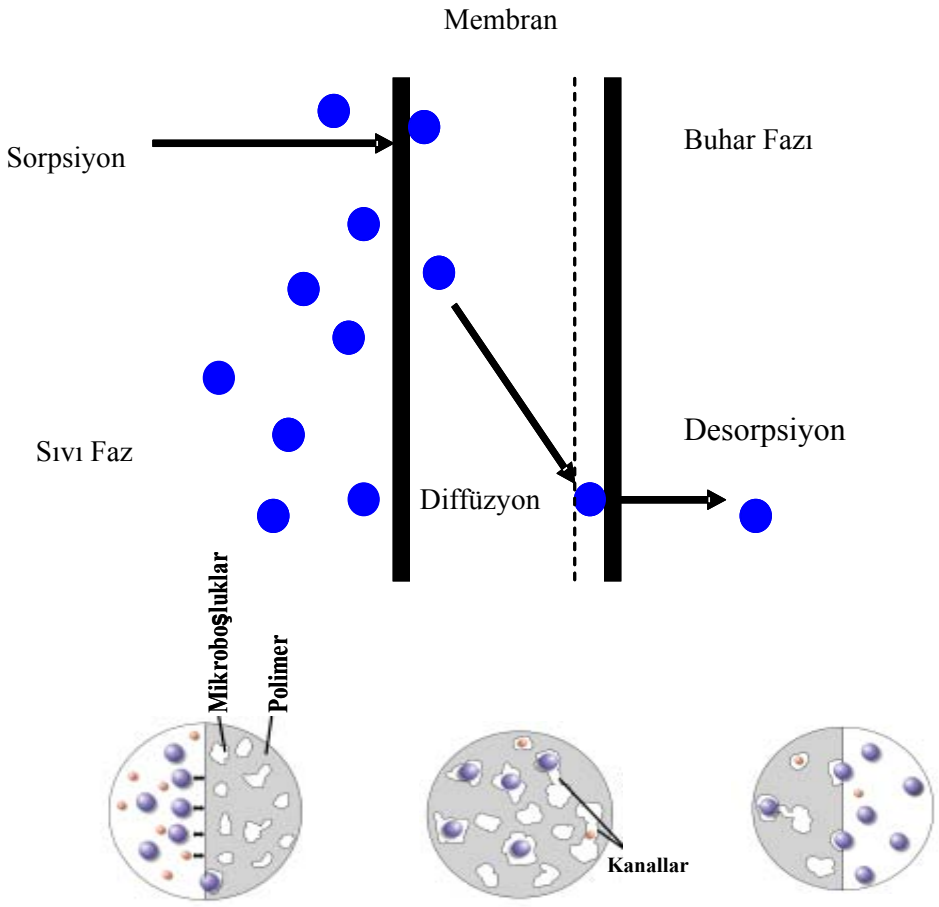
Tablo 2.4: Ticari Olarak Kullanılmakta olan Pervaporasyon Sistemleri **(Ho, 1992)**

Organizasyon	Uygulama Alanı	Modül Konfigürasyonu	Membran Malzemesi
GFT	Sıvı organiklerin susuzlaştırılması	Düz Tabaka ve Çerçeve	Polivinilalkol Karma Membranları
MTR	Atık sudan organik geri kazanımı	Spiral sargı	Silikon
LURGİ	Sıvı organiklerin susuzlaştırılması Buhar susuzlaştırılması	Düz Tabaka ve Çerçeve Düz Tabaka ve Çerçeve	Polivinilalkol Karma Membranları
TOKUYAMA SODA	IPA Susuzlaştırılması	Boş tüp	Kitosan
KALSEP	Sıvı organiklerin susuzlaştırılması	tüp	İyon değiştirici kompozit
HOECHST CLEANESE	MeOH/MTBE	Spiral sargı	Selüloz Asetat
MITSUI	Sıvı organiklerin susuzlaştırılması	Düz Tabaka ve Çerçeve	Polivinilalkol Kompozitleri

2.2.2. Pervaporasyonda aktarım mekanizması

Pervaporasyondaki taşınım, çözünme-difüzyon mekanizmasına (Şekil 2.5.) göre tanımlanmaktadır, seçicilik ise seçici sorpsiyon ve/veya seçici difüzyon ile belirlenmektedir (Mulder, 1996). Her bileşen, çözünme-difüzyon mekanizması sonucu membranda çözünerek difüzyonla diğer tarafa geçmektedir. Pervaporasyon sisteminde taşınım mekanizmasındaki adımlar aşağıda sıralanmaktadır.

1. Karışımı oluşturan bileşenlerin membran yüzeyinde seçici sorpsiyonu,
2. Membran boyunca difüzyon
3. Çıkış (permeate) yüzeyinde desorpsiyon (Huang, 1991)



Şekil 2.5: Çözünme-difüzyon mekanizması (Huang, 1991)

Konsantrasyon farkından dolayı bileşenler membranda difüzyon yoluyla hareket etmekte ve membranın alt kısmına geçen buhar fazı ürün olarak alınmaktadır. Membran malzemesinde çözünürlüğü olmayan veya düşük çözünürlüğe sahip olan maddeler çözünmez veya çok az çözündüklerinden dolayı membranın taşınım hızı da düşük olmaktadır. Bu da membranın ayırma özelliğinin membranı oluşturan malzemedeki bileşenlerin farklı çözünürlükleri ile bağlantılıdır.

Tek bir bileşenin gözeneksiz membranda taşınımı kolaylıkla tanımlanabilmektedir. Membranın her iki tarafında termodinamik dengenin varlığı kabul edilmesi durumunda, kararlı haldeki toplam akı değeri tek boyutlu diffüzyon için Fick eşitliğine göre hesaplanabilmektedir. Buna göre geçen akımın hızı, çeşitli polimerlerde sıvı ve polimer etkileşimine göre tanımlanmaktadır. Ancak ikili karışımlarda kütle aktarımı, buhar fazına geçen her bir bileşenin membran ile ve birbirleriyle etkileşimleri nedeniyle karmaşık bir durum oluşturmaktadır. İkili karışımlarda da toplam akı çözünürlük ve difüziviteye göre tanımlanmaktadır. Bir bileşenin çözünürlüğü sadece tek bir bileşene göre değil ikinci bileşene göre de belirlenmektedir. Membranda bileşen difüzivitesinde de diğer bileşenin etkisi söz konusudur. Bu nedenle çoklu bileşen taşınımı, iki duruma göre sınıflandırılmaktadır ve toplam akı aşağıda verilen eşitliğe göre belirlenmektedir.

J= f [(Akış etkileşimi), (Seçici sorpsiyona neden olan termodinamik etkileşim)]

Membranın her iki tarafındaki tüm bileşenler için sorpsiyon – desorpsiyon dengesi, ayrı ayrı Henry's kanunu esas alınarak aşağıdaki şekilde yazılmaktadır (Nunes, 2001).

$C_i^f = P_i^o.k$

$C_i^p = P_i^p.k$

Burada,

C_i^f = Membranın besleme akımı tarafındaki bileşenin konsantrasyonu

C_i^p = Membranın geçen akım tarafındaki bileşenin konsantrasyonu

P_i^o = Besleme akımı tarafındaki bileşenin kısmi buhar basıncı

P_i^p = Geçen akım tarafındaki bileşenin buhar basıncı

k = Sistemin sıcaklığına ve yapısına bağlı bir katsayı

Sorpsiyon dengesi membranın her iki tarafında da oluşurken, membran iletiminin tüm hızı sadece difüzyon adımı ile belirlenmektedir. i bileşeninin membran boyunca difüzyonel iletimini tanımlamak için Fick kanunu kullanılmaktadır:

$$J_i = D_i \frac{dc_i}{dx} \tag{2.1}$$

J_i = Bileşenin kısmi kütlesel akısı

D_i = Difüzyon katsayısı veya difüzivite

dci/dx = Membran kalınlığı boyunca konsantrasyon gradyeni

Sıvıda veya polimerik filmde çözünmüş bir bileşenin difüzivitesi, bileşenin konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Çözünmüş bileşenin konsantrasyonu, membranın besleme tarafından geçiş tarafına doğru değişirken, yukarıdaki eşitlikte akının difüziviteye bağlılığı gösterilmektedir. Difüzivite ve konsantrasyon arasındaki ilişkiyi gösteren farklı tanımlamalar önerilmektedir. En fazla kullanılmakta olan bağıntı aşağıda gösterilmektedir.

$$D_i = D_{io} \exp(\tau c_i) \tag{2.2}$$

D_{io} = i-bileşenin sıfır konsantrasyonundaki difüzyon katsayısı

c_i = i-bileşeninin membrandaki konsantrasyonu

τ = Yoğrulabilme (plastikleştirme sabiti) katsayısı (kısmi harekette sıvının yoğurulabilme hareketi)

Tek bir bileşenin iletimi için basit iletim eşitliği, lineer kütle akısı – itici güç ilişkisinden elde edilmektedir.

Termodinamik denge, ara yüzeylerde oluşmakta olup, besleme akımındaki ve membrandaki sıvının aktivitesi eşit olmaktadır. Geçen akım tarafındaki buhar basıncı çok düşük olduğunda (yani $p_2/p_o = 0$), sıvının aktivitesi veya konsantrasyonu

membranda önemli ölçüde değişir ve itici güç maksimum seviyede olur. Sonuç olarak, konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı membran boyunca değişir. Gerçekte difüzyon katsayısının konsantrasyon bağlılığı, eksponansiyel ilişki ile açıklanmaktadır.

Besleme akımındaki bileşenlerin kısmi buhar basıncı, besleme akımının sıcaklığına, bileşimine ve bileşenlerin özelliklerine göre değişmektedir. Sıvı karışımının sıcaklığının arttırılması ile besleme karışımının kısmi buhar basıncı arttırılabilir. Bu nedenle membran boyunca maddenin iletimi için itici güç uygulanmakta ve geçen akım tarafında kısmi buhar basıncının azaltılması ile de bu itici güç muhafaza edilmektedir. Geçen akım tarafındaki düşük vakum muhafaza edilirse, geçen akımdaki bileşenin kısmi buhar basıncı sıfıra yakın tutulabilir ve besleme akımındaki basınç ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir.

Hem çözünürlük ve hem difüzivite, konsantrasyon ve sıcaklığa bağlıdır. Geçirgenlik hızı, membran kalınlığı ile ters orantılı ve membran boyunca kısmi basınç farkı ile doğru orantılıdır.

Pervaporasyonun önemli bir özelliği de membranın şişmesidir (swelling). Sistemin besleme akımı tarafında polimer membran, tamamen şişmiş iken, pervaporat akımı tarafında hemen hemen tamamen kurudur. Bu koşullar altındaki, çözünürlük, besleme konsantrasyonuna bağlıdır ve sıvı faz sorpsiyonu ile açıklanabilir.

Polimer boyunca difüzivite ise geçen moleküllerin büyüklük ve şekline bağlıdır. Genel olarak yüksek çözünürlük, yüksek difüziviteye neden olmaktadır. En büyük çözünürlük ve en büyük difüzyon katsayısına bağlı olan bileşen, membrandan geçmektedir. Ancak bu davranıştan sapmaların olması da mümkündür.

2.2.2.1. İnorganik katkılı membranlarda aktarım mekanizması

İnorganik maddenin polimere ilavesi sonucu hazırlanmış membranlarda taşınım mekanizmasının karmaşıklığı, katkı maddesi ve polimer madde arasındaki etkileşimden dolayı polimerde yapısal değişikliklerin oluşması ve membrandaki difüzyon yolunun karmaşık olması gibi nedenlere dayanmaktadır (Okumuş, 1994, Duval, 1994).

İnorganik madde katkılı membranlarda difüzyon farklı birkaç mekanizmanın bileşimi şeklinde ifade edilmektedir.

- Polimer fazına difüzyon
- İnorganik madde (adsorban) gözeneklerine difüzyon
- Adsorban-polimer ara yüzeyine difüzyon
- Adsorbanda yüzey difüzyonu

Zeolit katkılı membranlarda zeolitte adsorpsiyon Langmuir adsorpsiyona göre tanımlanabilmektedir.

2.2.3. Pervaporasyon membranları ve karakterizasyonu

Membranlar yapı ve ayırma özelliklerine göre üç genel kısma ayrılmaktadır.

- Gözenekli membranlar (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon)
- Gözenekli olmayan membranlar (pervaporasyon, gaz ayırma)
- Taşıyıcı membranlar

Pervaporasyon sisteminde anizotropik morfolojili, asimetrik yapılı gözenekli olmayan (sık) membranlar tercih edilmektedir. Polimerik esaslı pervaporasyon membranları 80'li yılların başlarında geliştirilmiştir (Mulder, 1996). Yoğun (dense) membran malzemesi, verilen bir ayırma sistemi için uygun hidrofilik/hidrofobik denge kriterini koruma özelliğine sahip olmalıdır.

Hidrofilik membranlar, genellikle organik çözeltilerden suyun uzaklaştırılmasında suyun geçişini sağlayan membranlardır. Ayrıca küçük alkol moleküllerinin (metanol ve/veya etanol) uzaklaştırılmasında da hidrofilik membranlar kullanılmaktadır.

Organofilik membranlar, sulu ve gaz akımlardan uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde polar olmayan bileşiklerin geçişini sağlayan membranlardır.

Bir membranın hidrofilik/hidrofobik özelliklerini kontrol etmek ve ayarlamak için birkaç teknik uygulanmaktadır:

1. Hidrofilik polimerin hidrofobik polimerle karıştırılması
2. Polimerin çapraz bağlanması
3. İnert film üzerine seçici polimerin graft kopolimerizasyonu

Membran malzemesinin seçimi çözünme veya difüzivitesindeki farklılığa göre yapılmaktadır. Polimerik malzemenin seçimi ise uygulama türüne bağlı olmaktadır.

Hidrofilik ve organofilik pervaporasyon için genellikle karma membran yapısı tercih edilmektedir (Nunes, 2001). Kimyasal, mekaniksel ve ısıl kararlılığa sahip olan karma kompozit membranlar düz tabaka şeklinde olmaktadır. Asimetrik gözenek yapıya sahip gözenekli destek membran, tekstil malzemesinden yapılmış bir taşıyıcı tabaka üzerine yerleştirilmektedir. Poliester, polietilen, polipropilen, polifenilen sülfür, politetrafluor etilen ve benzer elyaflar tekstil taşıyıcı tabaka olarak kullanılmaktadır. Kimyasal maddelere karşı etkili, ısısal ve mekaniksel özellikleri iyi olan poliakrilonitril, polieterimid, polisülfon, polietersülfon ve polivinilidinfluor gözenekli destek tabakasında kullanılmaktadır. Tüm bu polimer malzemeler, ayırma özelliklerine sahiptir ve su gibi polar maddeler için yüksek geçirgenlik özelliği göstermektedir. Bu altyapı, oldukça iyi ayırma özelliğindeki ince bir sık tabaka ile kaplanmaktadır. Bunun için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır.

Sık, hatasız, hidrofilik membranlar suya eğilimi yüksek olan farklı polimerlerden yapılmaktadır. Bu polimerler; hidroksil, ester ve eter veya karboksil gibi oksijen fonksiyonları veya –imino, imido grupları olarak azot içermektedir. Bu membranların çözünürlüğünü engellemek için kaplama işleminden sonra çapraz bağlama işlemi yapılmaktadır. Tercih edilen hidrofil polimerler; polivinilalkol, polimidler, doğal polimerler, selüloz asetat ve alginat olarak verilmektedir.

Pervaporasyonda kullanılan kompozit membranlar aşağıda sıralanmaktadır:

1. PVA kompozitleri (su>>MeOH>>EtOH>>diğer organikler);
2. Silikon kompozitler (MeOH > EtOH > aldehitler > ketonlar >> su);
3. Modifiye selüloz esterler

   Aromatikler > parafinler

   Olefinler>parafinler

   Dien > olefinler

   n-parafinler > dallanmış parafinler,

Organofilik membranlar, çoğunlukla polimetilsiloksan (PDMS) veya polimetil oktilsiloksan'ın (POMS) çapraz bağlanmış silikonlarından oluşmaktadır.

Son yıllarda gözenekli alt yapının zeolit ile kaplanması veya amorf silisin yerleştirilmesi sonucu gözenek boyutunun moleküler boyuta azaltılmasını sağlayan inorganik ayırma tabakaları uygulanmaktadır.

Pervaporasyon sürecini karakterize etmek için genellikle iki parametre kullanılmaktadır. Bunlar, geçen bileşenlerin toplam akı değeri ve bileşen için membran seçiciliğidir.

Pervaporasyon sürecinde seçicilik (α_p), besleme ile geçen akımdaki sıvı bileşiminden hesaplanmaktadır.

$$\alpha_p = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \tag{2.3}$$

y_i, y_j = geçen buhar karışımındaki i ve j bileşenlerin konsantrasyonu

x_i, x_j = besleme karışımındaki i ve j bileşenlerin konsantrasyonu,

Zenginleştirme faktörü, (β), buhar karışımındaki bileşenlerin oranından bulunmaktadır:

$$\beta = \frac{y_i}{y_j} \tag{2.4}$$

Toplam akı değeri ise, birim zamanda birim alandan geçen akım miktarı olarak hesaplanmaktadır.

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \tag{2.5}$$

m-kütle, gr

A-membran alanı, m^2

t-zaman, saat

2.2.4. Pervaporasyonda kütle aktarım modelleri

Laboratuvar koşullarında yapılan çalışmalar sonrası pervaporasyon sisteminin büyük ölçekli hale dönüştürülmesi için pervaporasyon membranların farklı besleme ve süreç koşullarında performansının belirlenmesi amacıyla model geliştirilmesi gerekli görülmektedir. Bu nedenle pervaporasyondaki itici güç ile sorpsiyon ve difüzyon mekanizmalarının anlaşılması gerekmektedir. Gerçeğe yakın bir kütle aktarım modelinin geliştirilmesi, deneysel çalışmalarda harcanacak zamanı azaltmaya yaramaktadır. Pervaporasyon süreci birçok parametreye bağlı olmaktadır. Bu parametreler iki ana grupta sınıflandırılmakta olup, Tablo 2.5.'de sunulmaktadır (Shah, 2001).

Bir pervaporasyon sistemi için uygun modelin seçimi, uygulama alanına ve yukarıda belirtilen parametrelere bağlı olmaktadır. Seçilen model, en uygun şekle sokma ve geliştirme için istenilen tüm bu parametreleri içermeli ve diğer taraftanda parametre sayısını minimum değerde tutmalıdır.

Literatürde üç farklı pervaporasyon modeli mevcuttur:

1. Ampirik modeller,
2. Teorik modeller
3. Yarı-ampirik modeller

Pervaporasyondaki kütle aktarım modelleri sıralanmış olarak Tablo 2.6.'da gösterilmektedir (Lipnizki ve Tragardh, 2001). Bu tabloda zeolit katkılı membranlar konusunda yapılan kapsamlı çalışmalar sonucu önerilen modeller de yer almaktadır.

Hem polimerik hem de zeolit membranların da kütle taşınımı için bazı varsayımlar yapılmaktadır (Shah, 2001) **:**

1. Çözünme-difüzyon mekanizmasının doğru olduğu
2. Membran kalınlığı boyunca sıcaklığın sabit kaldığı
3. Karışım bileşenlerin taşınımına, mikrogözeneklere ait direncin ihmal edileceği,
4. Karışım bileşenleri arasındaki etkileşimin ihmal edilebileceği.

Tablo 2.5: Pervaporasyonu etkileyen parametreler (Huang, 1991)

1) Süreç Değişkenleri
   a) Besleme Akımı Bileşimi
      - Bileşenlerin konsantrasyonu
      - Alt akıma geçen bileşenlerin yapısı
      - Bileşenler ve membran arasındaki etkileşim
   b) Besleme akım sıcaklığı
   c) Alt akıma uygulanan basınç
   d) Sürekli sistemlerde besleme akım debisi
2) Asıl (Intrinsic) Değişkenler
   a) Membran yapısı
      - Polimer cinsi
      - Fonksiyonel grupların varlığı
      - Kristalinite
      - Dolgu maddelerin varlığı
   b) Çapraz bağlama derecesi
      - Çapraz bağlama yoğunluğu
      - Çapraz bağlama sonrası yan gruplar
   c) Plastikleştirme/şişme derecesi
      - Aktif tabaka kalınlığındaki değişim
      - Plastikleştirme nedeniyle serbest hacim değişimi

Tablo 2.6: Pervaporasyonda kütle taşınım modelleri (Lipnizki ve Tragardh, 2001)

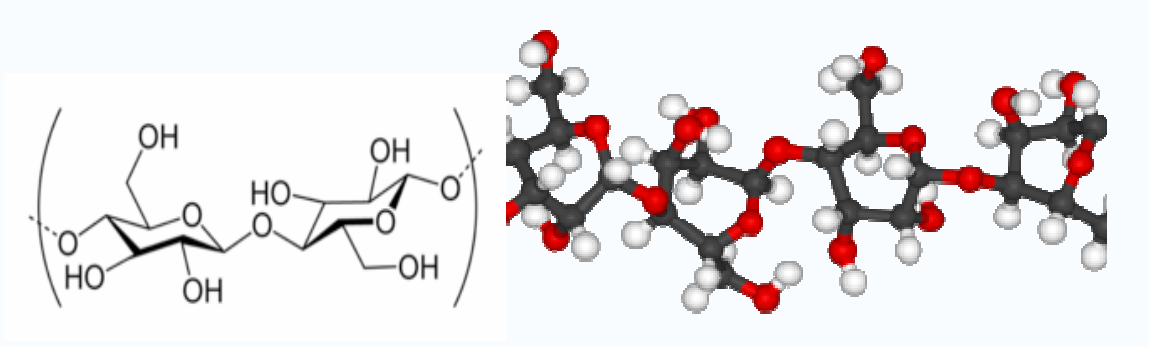
			Polimer Türü					
Model İsimleri	Modelin Sınıflandırılması	Bileşen Sayısı	Camsı	Yarı Kristal	Çapraz bağlı	Lastik	Kopolimer	Zeolit katkılı
Sorpsiyon								
Langmuir ve Henry's Kanunları İzotermi	Ampirik	Tek	•	•	•	•	•	•
Çözünürlük Parametre Teorisi	Yarı-ampirik	İkili	•		•	•	•	
Flory-Huggins	Yarı-ampirik	İkili	•	•	•	•		
UNIQUAC	Yarı-ampirik	Çoklu	•		•	•	•	
UNIFAC	Teorik	Çoklu	•	•	•	•		
ASOG-FV	Yarı-ampirik	Çoklu	•					
Entropik-FV	Yarı-ampirik	Çoklu	•			•	•	
Modifiye NRTL	Yarı-ampirik	İkili	•			•		
ENSIC	Yarı-ampirik	Tek				•	•	
Moleküler Simülasyon	Teorik	İkili	•			•		
Difüzyon								
Ampirik Difüzyon Katsayısı	Ampirik	Çoklu	•	•	•	•	•	
Serbest Hacim (Free Volume)	Teorik	İkili	•	•	•	•	•	
Çift Sorpsiyon	Teorik	İkili	•					
Moleküler Simülasyon	Teorik	İkili	•			•		
Membran Kütle Aktarımı								
Ampirik Model (Franke)	Ampirik	Çoklu	•	•	•	•	•	
Çözünme-Difüzyon Model	Yarı-ampirik	Çoklu	•	•	•	•	•	•
Yarı-ampirik Model (Meyer-Blumenroth sonrası)	Yarı-ampirik	İkili/üçlü	•					
Q_i-Model	Yarı-ampirik	İkili	•			•		
Süreç-spesifik Geçirgenlik Fonksiyonları	Yarı-ampirik	İkili	•					
Tersinir Termodinamik Sürecleri (TIP)	Yarı-ampirik	Çoklu	•			•		
Stephan-Maxwell Teorisi	Teorik	Üçlü	•	•	•	•	•	•
Gözenek Akış Modeli	Yarı-ampirik	İkili	•			•		
Pseudophase-Değişim Çözünme-Difüzyon Modeli	Teorik	İkili				•		

2.3. Selüloz Esaslı Membranlar

2.3.1. Selüloz ve özellikleri

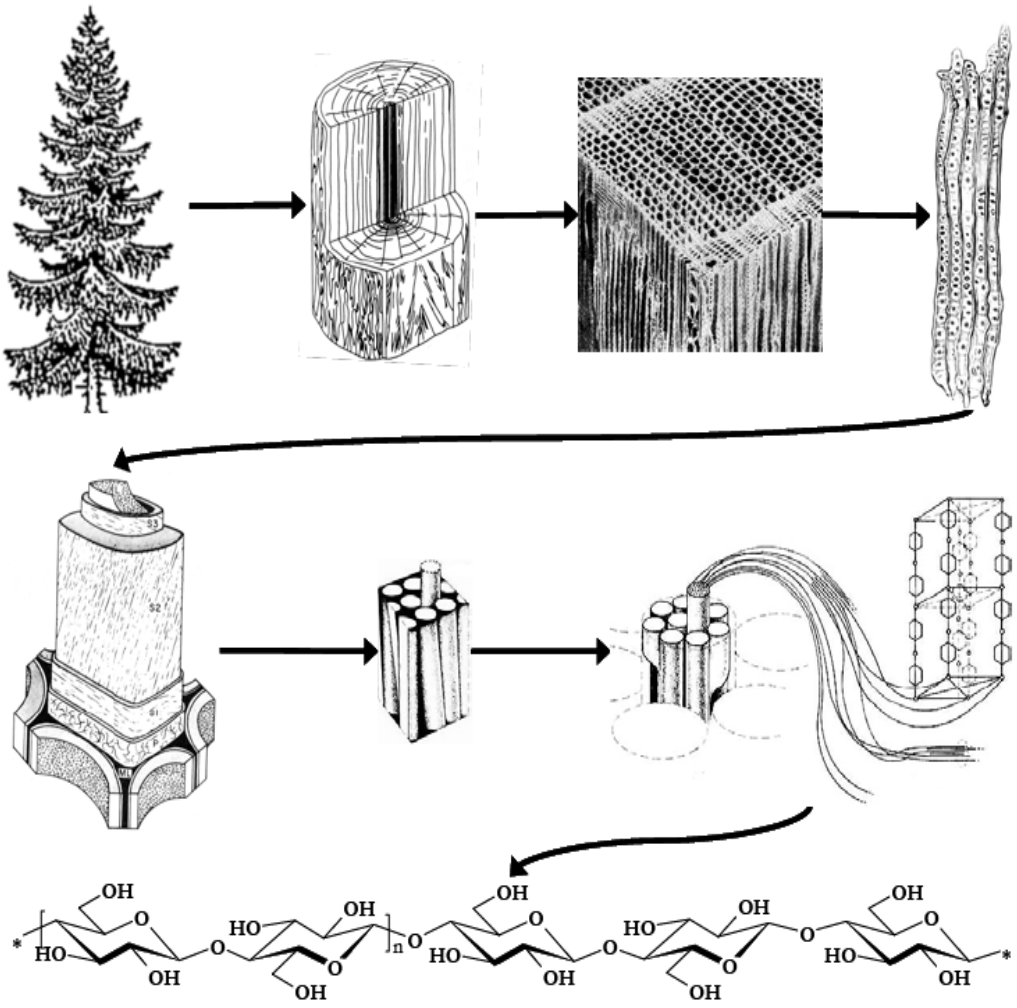
Selüloz, yeryüzünde en fazla bulunabilen ve yenilenebilir bir polimer kaynağıdır. Bitkilerde hücre yapısının büyük bir bölümünü oluşturan kâğıt, yapay ipek ve patlayıcı maddelerin yapımında kullanılan bir karbonhidrat ($C_6H_{10}O_5$) olarak bilinmektedir. Bu karbonhidrat çoğunlukla odun hücre duvarındaki lignin ve diğer polisakkaritler (hemiselüloz) ile bulunmaktadır. Pamuk bitkisinde fotosentez yoluyla saf olarak 10^{11} – 10^{12} ton/yıl selüloz sentezlendiği tahmin edilmektedir (Klemm, 2004). Kimyasal yapı olarak selüloz, belirli sayıda glikoz moleküllerinin bir eter köprüsü ile bağlanması sonucunda meydana gelmiş düz zincirli doğal bir polimerdir.

Selüloz formülündeki ($(C_6H_{10}O_5)_n$) glikoz molekül sayısını gösteren polimerizasyon derecesi (n), en az birkaç yüz ile birkaç bin arasında olmaktadır. Selülozun molekül ağırlığı 500 000 – 1 500 000 arasında değişirken, tekrarlanan monomer sayısı 3000 – 9000 arasında olmaktadır. Glikoz birimleri, kimyasal reaksiyona hassas olan ve ester (selüloz asetat ve nitrat) ve eter (etil selüloz) oluşturan üç hidroksil grup içermektedir. Tekrarlanan birim olan glikoz, 1-4 glikosidik (β) bağları ile bağlanmaktadır (Şekil 2.6). Düzgün lineer zincir yapısı nedeniyle selüloz kristal yapıdadır ve selüloz polimeri suyu seven (hidrofilik) özellik gösterdiği halde suda çözünmemektedir. Bu da hidroksil grupları arasındaki moleküllerde oluşan hidrojen bağ ve kristal yapıdan kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.6: Selüloz β-D glikoz polimeri ve üç boyutlu selüloz görüntüsü (Krassing, 1986)

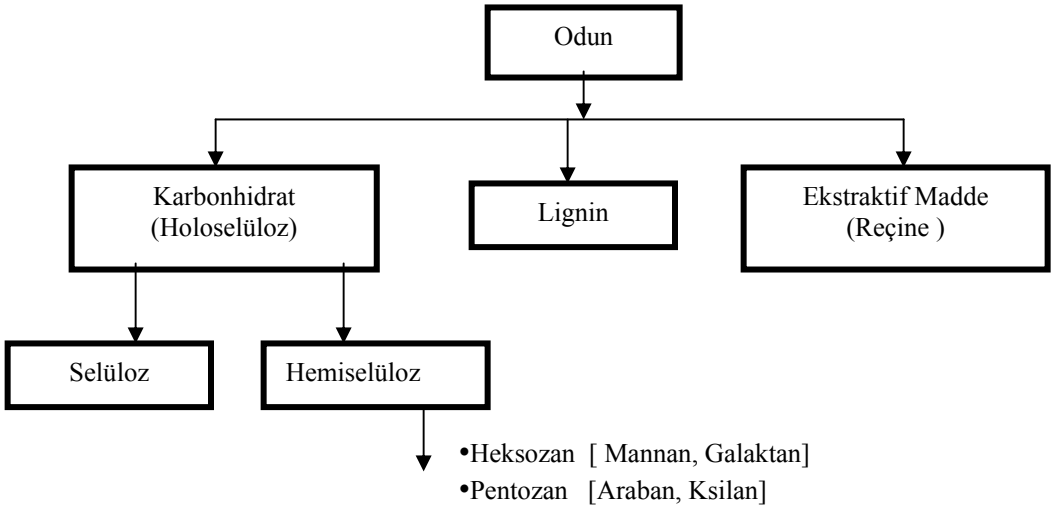
Selülozun ana kaynağı odun olup, pamuk, saman, ve diğer odun olmayan bitkilerden de elde edilmektedir. Şekil 2.7'de odundaki selülozun yerleşimi gösterilmektedir.



Şekil 2.7: Odunda selülozun yerleşimi (Biermann, 1993)

Odundaki selüloz, hemiselüloz olarak adlandırılan diğer karbonhidratlar, lignin, mineral maddeler ve reçine gibi maddelerden meydana gelen birçok safsızlık ile birlikte bulunmaktadır (Şekil 2.8). Selüloz ve diğer madde miktarları odun ve bitki türlerine gore değişiklik göstermektedir. Pamuk elyafındaki selüloz ise, hemen hemen saf halde bulunmaktadır. Tablo 2.7'den de görüldüğü gibi pamukta selüloz içeriği %95 ve lignin içeriği %1 iken, odunda selüloz içeriği %40-50 arasında ve lignin içeriği de %15-30 arasında değişmektedir. Doğal selüloz, değişen zincir uzunluğuna sahip olup,

polimerizasyon derecesi 1000 ila 15000 arasındadır. Selülozun polimerizasyon derecesi selüloz hammaddesine ve bu hammaddeye uygulanan işlemlere bağlı olmaktadır. Pamuk selülozun polimerizasyon derecesi 1000 – 3000 arasındadır.



Şekil 2.8: Odunu meydana getiren kimyasal bileşenler (Biermann, 1993)

Özel amaçlar için kullanılan selüloz türlerinde söz konusu safsızlıkların olması istenilmemektedir. Bu safsızlıklardan arındırılmış selüloz, alfa selüloz olarak bilinmektedir. Selülozdaki alfa selüloz içeriğini arttırmak için özel saflaştırma işlemleri uygulanmaktadır. Çözünen selüloz olarak da bilinen ileri derecedeki saflaştırılmış selüloz, yapay ipek, selofan, metil selüloz, etil selüloz, nitro selüloz, selüloz asetat ve diğer selüloz türevlerinin yapımında kullanılmaktadır. Günümüzde çözünen tip selülozların üçte ikisi yapay ipek (rayon) üretiminde kullanılsa da, bunlar diğer selüloz türevlerinin yapımında da önemli miktarlarda kullanılmaktadır (Casey, 1960)

Holoselüloz, bitkisel hammaddedeki ligninin alımından sonra bu bitkisel hammaddede kalan toplam karbonhidrat kısım için kullanılan bir deyimdir.

Alfa selüloz, bitkisel maddelerin %18 lik NaOH te çözünmeyen bölümü olmasından dolayı, alkali hidroksitte çözünmeyen ve gerçek selüloz içeriğini ifade eden bir terimdir. Beta Selüloz, alkali hidroksitte parçalanmış selüloz miktarının bir ölçüsü olup, bitkisel hammaddenin alkalide çözünen kısmıdır. Bu çözeltideki beta selüloz, asetik asit katılmasıyla çöktürülebilmektedir.

Gama selüloz, hemiselüloz (pentozan ve heksozanlar) miktarını gösteren bir ifadedir. Gama selüloz, alkaliyle çözünen kısmından asetik asitte çöktürüldükten sonra elde edilen süzüntüdeki alkolde çöken kısmı oluşturmaktadır.

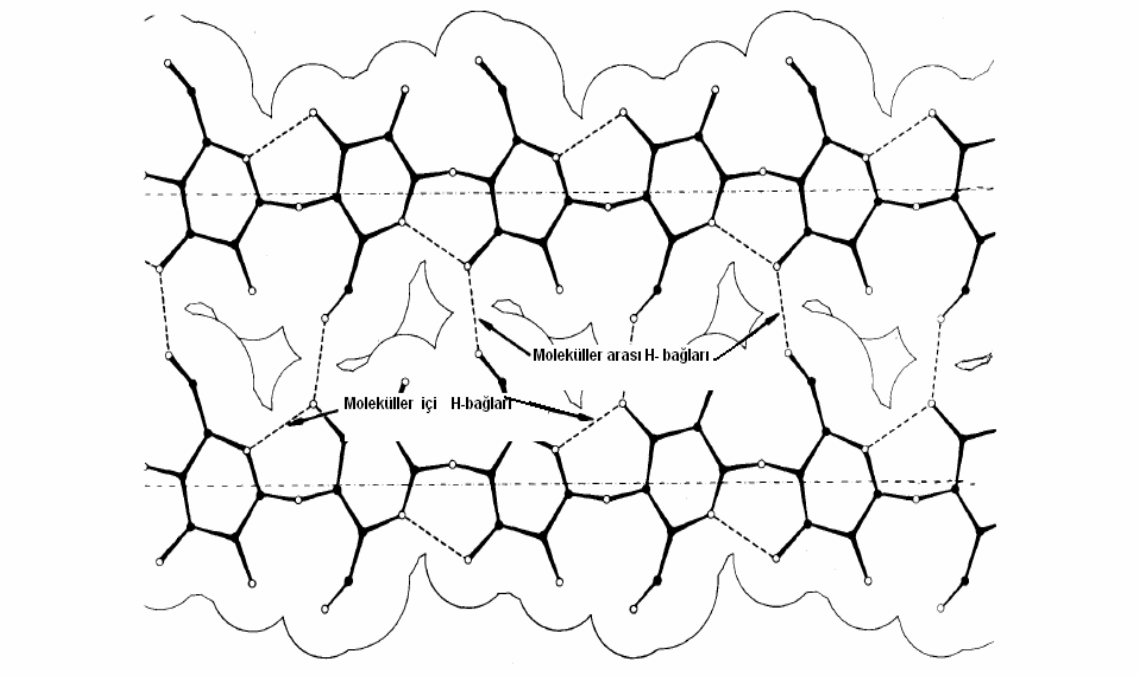
Yüksek alfa selülozların elde edilişinde, alfa olmayan bileşenlerin yani pentozanların, parçalanmış selülozların, poliüronitlerin, düşük molekül ağırlıklı heksozanlar ve diğer selülozik olmayan artıkların alkali ile ekstrakte edilerek uzaklaştırılması gerekmektedir.

Selüloz I, hammaddede bulunan doğal selülozu, Selüloz II ise doğal selülozun çözündürüldükten sonra çöktürülmesi sonucu elde edilen selüloz moleküllerini ifade etmek için kullanılmaktadır.

Tablo 2.7: Selüloz içeren bazı hammaddelerin kimyasal bileşimi (Klemm, 2004)

Ham madde	**Bileşim, %**			
	Selüloz	**Hemiselüloz**	**Lignin**	**Ekstraktifler**
Sert Odun	43-47	25-35	16-24	2-8
Yumuşak Odun	40-44	25-29	25-31	1-5
Pamuk	95	2	1	0,4
Mısır Sapı	35	25	35	5
Keten	71	21	2	6
Kendir	70	22	6	2
Jüt	71	14	13	2
Kenaf	36	21	18	2
Rami	76	17	1	6
Saman	30	50	15	5

Selüloz molekülünde oksijen ve hidrojen atomları arasındaki mesafe 3 Å veya daha az olduğunda, bu moleküller birbiriyle etkileşime girerek moleküller içi (intramolecules) ve moleküller arası (intermolecules) hidrojen bağlanmayı oluşturmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Moleküller içi ve moleküller arası hidrojen bağlanma (Gardner, 1974)

Molekül içindeki hidrojen bağları, anhidroglikoz birimlerini asetal bağlar etrafındaki serbest olan çok sınırlı bir bölgeyi tutturmaktadır (Şekil 2.9). Bu da selüloz molekülüne belirli bir sertlik, yani rijidite vermektedir. Ancak birbirini takip eden glikoz birimlerinin 180° derece dönmesi sonucu oluşan (1-4) β bağlanması, selüloz molekülünün bir çubuk gibi rijit molekül olmasını engellemektedir (Krassing, 1986).

Moleküller arası hidrojen bağlanmasının, aynı düzlemde birbirine yakın olan selüloz moleküllerinin C-6 ve C-3 pozisyonundaki OH grupları arasında olduğu bilinmektedir.

Tek bir selüloz molekülündeki bağlanmamış hidroksil grupları 3 Å'dan yakın olan gruplarla hidrojen bağı oluşturma eğiliminde bulunacaktır. Selüloz, birim hücre boyutlarında ve zincir polaritesindeki farklılıklar nedeniyle birkaç kristal yapıda bulunmaktadır. Doğal selüloz, Selüloz I olarak gösterilmektedir.

Selüloz I haricindeki selüloz II de, selülozun en önemli kristal yapılarından birini oluşturmaktadır. Selüloz II, çözünmüş selülozun sulu ortamda çöktürülmesi sonucu elde edilmektedir. Bir diğer kristal yapı ise, Selüloz III olarak adlandırılmakta ve doğal selülozun sıvı amonyakla (-30°C altında) veya organik aminle muamele edilmesi sonucu elde edilmektedir.

Çözünmüş selülozlarda (Selüloz II) moleküller arası hidrojen bağlanmanın, selüloz I ile karşılaştırıldığında daha karmaşık olduğu belirtilmektedir. Tam paralel olmayan zincirler, sadece zincirler arası değil düzlemler arası hidrojen bağlanmasının oluşumuna da neden olabilmektedir (Klemm, 2004).

Doğal selüloz mikrofibrili, yaklaşık 3,5 nm çapındaki en küçük morfolijik birimdir. Mikro- ve makrofibriller, selüloz elyafının hücre duvarının yapı birimlerini oluşturmaktadır. Elyaflar, farklı yoğunluk ve yapı gösteren fibril pozisyondaki farklı tabakalardan oluşmaktadır.

Selüloz molekülündeki üç tür hidroksil grubunun, tüm primer ve sekonder alkolik gruplar ile kimyasal reaksiyonlara, esterifikasyon, eterifikasyon ve benzer reaksiyonlara maruz kalması sonucu selüloz türevleri meydana gelmektedir. Başlıca selüloz türevleri, selüloz asetat, nitro selüloz, etil selüloz, vb.olarak bilinmektedir.

Sonuç olarak kimya sanayiinde işlenilen selüloz, endüstriyel öneme göre aşağıda belirtilen şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Çözünmüş (Rejenere) selüloz,
- Mikrokristalin selüloz,
- Selüloz esterleri,
- Selüloz eterler,
- Okside olmuş selüloz.

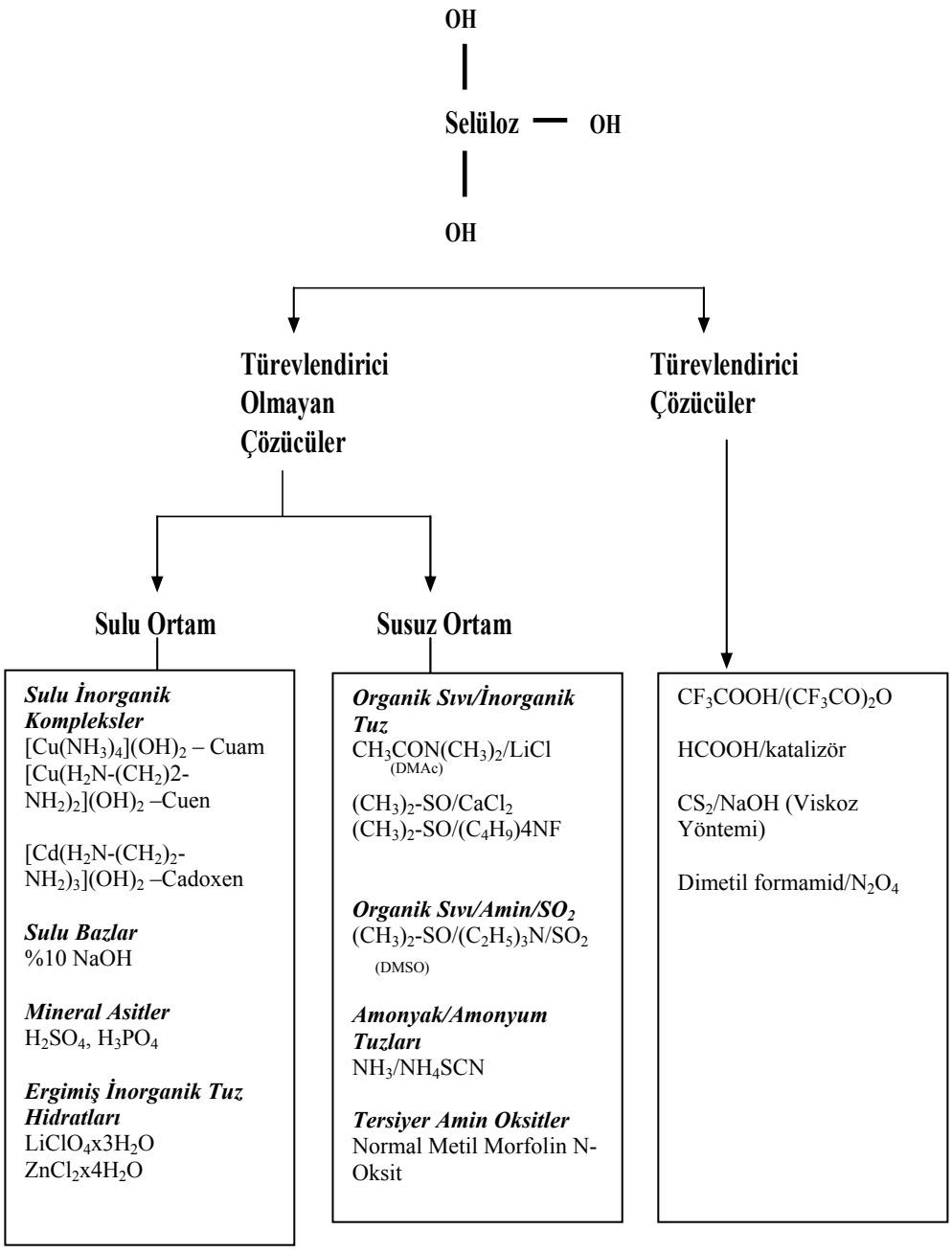
2.3.2. Çözünmüş (Rejenere) selüloz üretim yöntemleri

Çözünmüş selüloz, doğal selülozun kimyasal olarak çözünmesi ve çöktürülmesi sonucu elde edilen selüloz olarak tanımlanmaktadır. Selüloz II olarak da bilinen bu selüloz, doğal selülozdan farklıdır, çünkü daha düşük molekül ağırlığına, farklı kristalinite ve farklı moleküler zincir dizilimine sahiptir.

Selülozu sıvı hale dönüştürmek için çeşitli yöntemler kullanılmakta olup, bu yöntemler doğrudan çözme veya türevine dönüştürerek çözme şeklinde sınıflandırılmaktadır. Daha once de ifade edildiği gibi selülozda hem moleküller arası, hem de molekülün kendi içinde hidrojen-hidrojen bağlanması oluşmuştur. Selüloz (poliglukan) zinciri etrafındaki hidrojen bağ sisteminin parçalanması sonucu selülozun çözünmesi sağlanmaktadır. Çözme işleminde türevlendirici çözücüler (derivatizing solvents) ile kısmi fonksiyonlaştırma sağlanırken, türevlendirici olmayan çözücülerle (non-derivatizing solvents) polisakkaritlerin fiziksel olarak çözünmesi sağlanmaktadır. Selülozun parçalanması veya türevlerine dönüştürülmesi için ise, özel çözücülere ihtiyaç duyulmaktadır. Selülozu çözme işleminde kullanılan çözücüler Şekil 2.10.'da verilmektedir.

Çeşitli süreçler vasıtasıyla çözünmüş selüloz istenilen şekle dönüştürülerek, elyaf (rayon), film, düz membran, içi boş lif membran, sünger, vb.gibi ürünler elde edilmektedir. Viskoz yöntemine göre elde edilen membranlar "selofan (cellophane)" olarak adlandırılmaktadır. Viskoz sürecine benzer olan kupramonyum sürecinde selülozun kupri hidroksit veya amonyaklı bakır sülfattan oluşan bir çözeltide çözünmesi sağlanmaktadır. Bu yöntemde elde edilen membran "kuprofan (cuprohane)" olarak adlandırılmaktadır. Çözünmüş selüloz üretiminde kullanılan bir diğer yöntemde kupri etilen daimin, selülozu karmaşık oluşturarak çözmekte ve bu çözünmüş selülozdan elde edilen membran "ceneophane" olarak adlandırılmaktadır.

Son yıllarda tersiyer amin olan NMMO (N-metil morfolin N-oksit) çözücü madde olarak kullanılarak selüloz esaslı ürünler elde edilmektedir. Ticari olarak bu tür çözünmüş selülozdan üretilen elyaf Lyocell elyaf olarak bilinmektedir. NMMO sürecinin diğer uygulamalara yönelik araştırmaları ise halen devam etmektedir.



Şekil 2.10: Selüloz çözücülerinin sınıflandırılması (Klemm, 2004)

Çözünmüş selüloz (regenerated selüloz) esaslı membranlar, genellikle diyaliz membranı olarak kullanılırken, selüloz nitrat ve selüloz asetat gibi selüloz türevleri mikrofiltrasyon/ ultrafiltrasyon gibi ayırma süreçleri membranı olarak kullanılmaktadır. Selüloz triasetat ise, deniz suyunun saflaştırılmasında ters osmoz membranı olarak oldukça iyi özellikler sergilemektedir. Selüloz esterler, ısıl, kimyasal ve biyolojik parçalamaya karşı oldukça hassastırlar.

Çözünmüş selüloz elde etmek için uzun yıllardır Viskoz yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde karbon disülfürün kullanılması, su (sulu çözeltide sülfürler, polisülfürler ve tiosülfatlarlar) ve hava (hidrojen sülfür) kirliliğine neden olmaktadır. Bu yöntemin neden olduğu bu tür kirlilikleri azaltmak veya gidermek için uygulanan tekniklerin pahalı olması nedeniyle, 1970'li yıllardan itibaren yeni yöntem arayışına gidilmiştir. Selülozu çözen birçok çözücü üzerinde çeşitli araştırma çalışmaları yapılmıştır. Bugüne kadar geliştirilmiş ve ticari önemi olan yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

1. Viskoz Yöntemi
2. Kuproamonyum Yöntemi
3. Karbomat Yöntemi
4. NMMO (N-Metil morfolin-N oksit) Yöntemi (Lyocell Yöntemi)

Çözünmüş selüloz eldesinde kullanılan selülozun polimerizasyon derecesi yüksek olmalıdır. Bu nedenle uzun elyaflı selülozlar kullanılmaktadır. Yumuşak ağaç, pamuk, kendir, vb. gibi kaynaklardan elde edilen selülozlar, çözünmüş selüloz üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Viskoz selüloz üretiminde ise daha çok pamuk linter selülozu veya sülfit selülozunun kullanılması tercih edilmektedir.

Viskoz Yöntemi : Günümüzdeki rayon veya viskon liflerinin üretimi, hala 100 yıldan daha yaşlı olan ksentogenat(viskoz) yöntemiyle yapılmaktadır. Bu yöntemdeki çözünmüş selüloz eldesi için selüloz öncelikle aktif hale getirilmektedir. Bu süreçte uygulanan kademeler aşağıda detaylı olarak verilmektedir (Bigat, 1975).

I. Alkali Selüloz Hazırlanması

Bastırma (merserizasyon) : Belirli miktardaki selüloz %17-20'lik NaOH çözeltisi ile belirli bir süre ve sıcaklıkta muamele edilmekte ve alfa selülozun alkali selüloza geçişi sağlanmaktadır. Beta ve gama selülozlar (hemiselüloz) ise alkalide çözünerek çözeltiye geçmektedir. Alkali selüloz aşağıdaki eşitliğe göre oluşmaktadır.

$$(C_6H_9O_4.OH)_x + xNaOH \rightarrow (C_6H_9O_4.ONa)_x + xH_2O$$

Selüloz Alkali Selüloz

Presleme: Alkali selülozdaki NaOH fazlalığı, CS_2 ile reaksiyona girip yararsız yan ürünler verdiği için, kostik fazlasının bir bölümünün (fakat tamamının değil) sülfürleme öncesi uzaklaştırılması gerekmektedir. Bir bulamaç halinde olan bu karışımı basınç uygulanarak sıkılmaktadır. Böylece çok miktarda çözülmüş hemiselüloz içeren NaOH, alkali selülozdan ayrılmaktadır. Sıkma basıncı selülozun kuru ağırlığının 2.6-3.1 katında kalacak şekilde ayarlanmaktadır. Presleme sonucu ayrılan alkali tekrar sürece kazandırılmaktadır.

Dilimleme İşlemi (Shredder) : Elde edilen alkali selülozun yaş kütlesi, belirli bir sıcaklıkta ksantatlanmaya uygun boyuta getirilerek ekmek kırıntısı görünüşünde bir elyaf yığını haline dönüştürülmektedir. Bu işlem ile alkali selülozun yüzeyi arttırılmakta, havanın oksijeni ile teması sağlanmakta ve böylece ilk olgunluğun ve sülfürlemenin hızlı ve homojen olmasının ön hazırlıkları tamamlanmaktadır.

İlk (Ön) Olgunluk (Aging) : Ufalanmış alkali selüloz, belirli ve sabit bir sıcaklıkta hava atmosferinde bırakılır. Bu işlem, uygulanan yönteme ve selüloz türüne göre tam belirli bir sürede tamamlandığından, buna "ön veya ilk olgunluk" adı verilmektedir. Ön olgunlukta, alkali selülozun havadaki oksijenin etkisi ile DP sayısı 300–500 olan kısa boylu zincirlere parçalandığı, yani depolimerizasyona uğradığı saptanmıştır.

II. Alkali Selülozun Sülfürlenmesi

Ön olgunluktan sonra alkali selüloz ksantatlama reaktörlerinde belirli miktarda CS_2 ile reaksiyona sokularak çözünebilir bir türeve dönüştürülmektedir.

$$(C_6H_9O_4.ONa)_x + xCS_2 \rightarrow (C_6H_9O_4\text{-}O\text{-}CS\text{-}SNa)_x$$

Alkali Selüloz Selüloz Ksantat

Bu reaksiyon ekzotermik olup, belirli basınç, sıcaklık ve sürede tamamlanmaktadır.

Çözme: Sülfürleme sonrası elde edilen selüloz ksantat, seyreltik NaOH çözeltisiyle karıştırılarak çözülmekte ve oluşan bal rengindeki bu kıvamlı çözeltiye "viskoz" adı verilmektedir.

Olgunlaştırma (Ripening) : Çözme işleminden sonra özel filtrelerden süzülerek bir tanka alınan viskoz, belirli bir süre olgunlaştırılmaya bırakılmaktadır. Viskozun olgunluk reaksiyonu aşağıda verilmektedir. Viskoz olgunlaştırmada, bağıl kükürt oranı azalmakta ve viskozun koagüle olma kabiliyeti arttırılmaktadır.

$$3(C_6H_9O_4\text{-}O\text{-}CS\text{-}SNa)_x + 2xH_2O \rightarrow [C_{18}H_{27}O_{12}(OH)_2\text{-}CS\text{-}SNa]_x + xCS_2 + 2xNaOH$$

Selüloz Ksantat

Hava Giderme: Bu işlemde olgunlaşmış viskoz tankına vakum uygulanarak hava habbelerinin giderilmesi sağlanmaktadır.

Süzme ve Koagülasyon: Bu işlem, havası alınmış viskonun 50 mikron çapındaki püskürtme başlıklarından geçirilerek sülfat asidi içeren bir banyoya püskürtülerek gerçekleştirilmektedir. Burada asidin etkisi ile viskon elyafı ve bunun yanısıra Na_2SO_4 elde edilmektedir.

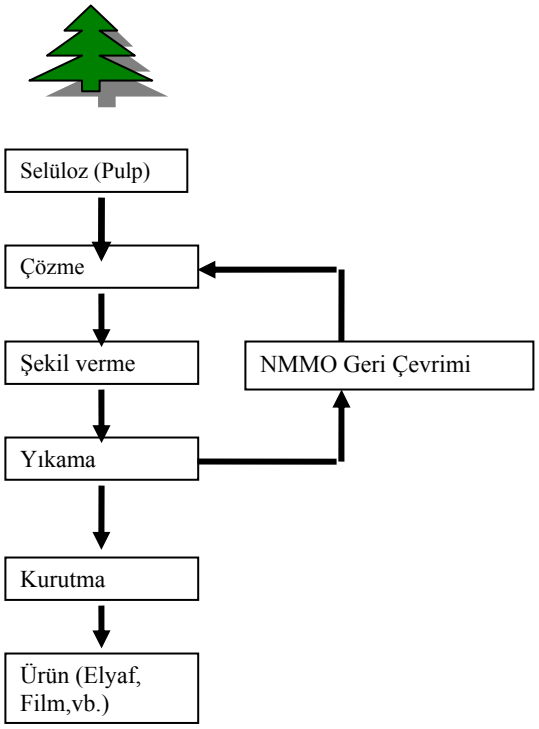
$$[\ C_{18}H_{27}O_{12}(OH)_2\text{-}CS\text{-}SNa]_x + \ 1/2xH_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Viskon}}{[C_6H_9O_4\text{-}OH]_{3x}} + CS_2 + 1/2Na_2SO_4$$

Karbamat Yöntemi : Karbamat sürecinde selülozun üre ile yüksek sıcaklıkta (133ºC de) reaksiyonu sonucu alkalide çözülebilir bir selüloz türevi elde edilmektedir. Viskoz yönteminde de olduğu gibi, selüloz asidik su banyosunda çöktürülmektedir. Bu süreç konusunda çalışmalar halen devam etmektedir.

2.3.2.1. NMMO yöntemi

1939 yılında tersiyer amin oksitler ile selülozun %10 selüloz konsantrasyonuna kadar çözülebileceği gösterilmiş ve daha sonra da Johnson, siklik amin oksitlerinin, özellikle N-metilmorfolin N oksitin, selüloz çözücüsü olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Viskoz sürecinde kullanılan türevlendirici çözücü yerine doğrudan çözen bir çözücü olarak kullanılan NMMO (IUPAC tarafından onaylanmış kısaltma) yöntemi Lyocell süreci olarak da isimlendirilmektedir. Bu süreç ile ilgili ilk araştırma çalışmaları ENKA (American Enka Cooperation) tarafından başlatılmıştır. Ancak pamuk fiyatlarında yaşanılan geçici bir azalma nedeniyle tamamlanamayan bu araştırma çalışmaları, Courtaulds (İng.), Lenzing AG (Avusturya), TITK Rudolstad (Almanya) ve Akzo Nobel (Hollanda) tarafından devam ettirilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda farklı şirketlerdeki araştırma grupları tarafından üretilen farklı isimdeki ticari ürünler piyasaya sürülmüştür (Rosenau, 2001).

NMMO süreci sonucunda elde edilen çözünmüş selülozun, elyaf üretiminin yanısıra, film, membran, sünger ve gıda kalıp malzemelerinin (sosis) hazırlanmalarında da kullanılabileceği belirtilmektedir. Bu süreçte kullanılan NMMO'nun geri çevrimi mümkün olduğu Şekil 2.11'de gösterilmektedir.

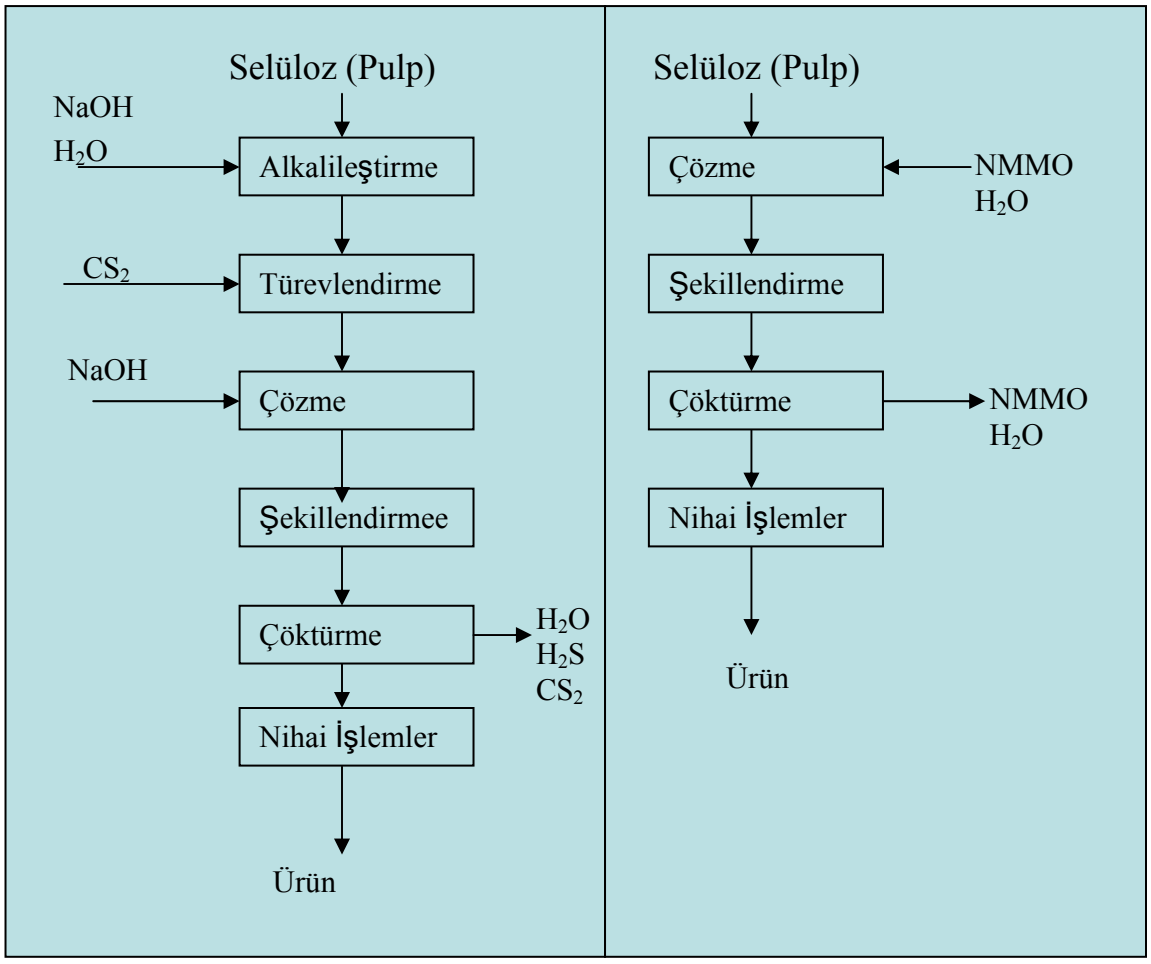


Şekil 2.11: NMMO sürecinde NMMO'nun geri çevrimi (Rosenau, 2001)

Viskoz yöntemine gore oldukça basit bir yöntem olan NMMO sürecinin özellikleri aşağıda sıralanmaktadır.

- Selüloz elyafı, selülozlu NMMO çözeltisinden doğrudan elde edilmekte ve alkalizasyon ve ksantasyon gibi reaksiyonlara gerek duyulmamaktadır.
- NMMO-su karışımının büyük bir kısmının geri dönüşümü mümkün olmaktadır.

- Süreç, kullanılacak selüloz hammaddesine göre esneklik göstermektedir. Yani süreçte, beyazlatılmamış kimyasal hamur, beyazlatılmış kimyasal hamur veya pamuk ve atık kağıt gibi selüloz kaynakları kullanılabilmektedir. Şekil 2.12'de bu süreç ile viskoz süreci arasındaki fark, şematik olarak gösterilmektedir.

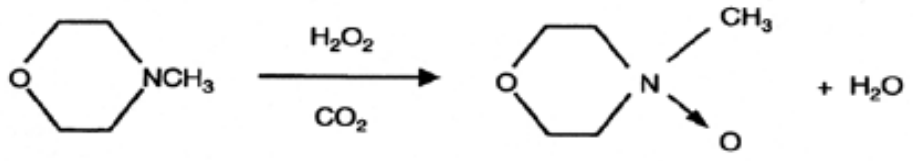


Şekil 2.12: Viskoz ve NMMO yöntemlerinin şematik olarak karşılaştırılması (Cibik, 2003)

2.3.2.1.1. NMMO özellikleri

*P*iyasada genellikle %50'lik çözelti halinde satılan N-Methylmorpholin-N oksit (NMMO), siklik, alifatik, tersiyer amin oksit grubunda yer almaktadır. Buradaki alifatik terimi, NMMO'nun aromatik amin oksit bileşik sınıfından ayırt edilmesi için kullanılmaktadır. Azot, siklik halka yapıyı taşımakta, geri kalan alifatik ve oksijen grupları ise bu yapıya yerleştirilmektedir (Fink ve diğ.,2001, Kim, ve diğ., 1999).

Renksiz ve kristalin bir madde olan NMMO, tersiyer amin N-methylmorfolinin hidrojen peroksit ile oksidasyonu sonucu oluşmaktadır (Şekil 2.13). Endüstriyel ölçüde BASF tarafından üretilmektedir.



N-Metilmorfolin N-metilmorfolin-N-Oksit

Şekil 2.13: N,Metilmorfolin-N-Oksit üretim reaksiyonu (Fink ve diğ.,2001)

NMMO'nun iki kararlı hidratı bulunmaktadır. NMMO molekülünün bir su molekülü ile hidratasyonu sonucu monohidrat (su içeriği %13), 2 NMMO molekülün 5 molekül su hidratasyonunda ise NMMO.2.5H_2O (su içeriği %28), hidratlı yapıları oluşmaktadır. Üç NMMO yapısı da higroskopik özellik göstermekte ve ortamda bulunan nemi kolaylıkla alabilmektedir. Sulu NMMO çözeltisinin buharlaştırılması sonucu NMMO monohidrat elde etmek kolaylaşmakta ve elde edilen monohidratın ergime sıcaklığı 74°C olup, selülozu çözme özelliği artmaktadır (Fink ve diğ., 2001, Rosenau ve diğ., 2001). NMMO özellikleri Tablo 2.8.'de sunulmaktadır.

Tablo 2.8: NMMO'nun fiziksel özellikleri (Fink ve diğ., 2001)

Özellikler	
Formül	$C_5H_{11}NO_2$
Molekül Ağırlığı, gr/mol	117.1
Donma Noktası, °C	-20
Kaynama Noktası, °C (%60'lık sulu çözeltisi)	118.5
Ergime Sıcaklığı, °C	184
Viskozite, cp 50°C	7.4
Yoğunluk g/ml 90°C 50°C 25°C	 1.084 1.113 1.130
Renk, görünüm	Beyaz, kristal yapıda
Kristal Yapısı	Monoklinik
Sudaki çözünürlüğü	Sınırsız
Depolama	70°C de en az 6 hafta kararlı olmaktadır.
Satış Spesifikasyonları	
A NMMO wt% NMM, wt% H_2O_2, ppm	50 1.0 100

2.3.2.1.2. NMMO/selüloz çözeltisi

NMMO yapısında bulunan N-O bağının parçalanması sırasında yüksek enerji açığa çıkması, NMMO'nun üç önemli özelliğinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır :

1. NMMO kuvvetli bir oksitleyici olabilmektedir.
2. Isıl işlemde kararsız davranmaktadır.
3. N-O bağının parçalanmasına neden olabilecek tüm katalizörlere karşı oldukça hassas davranabilmektedir.

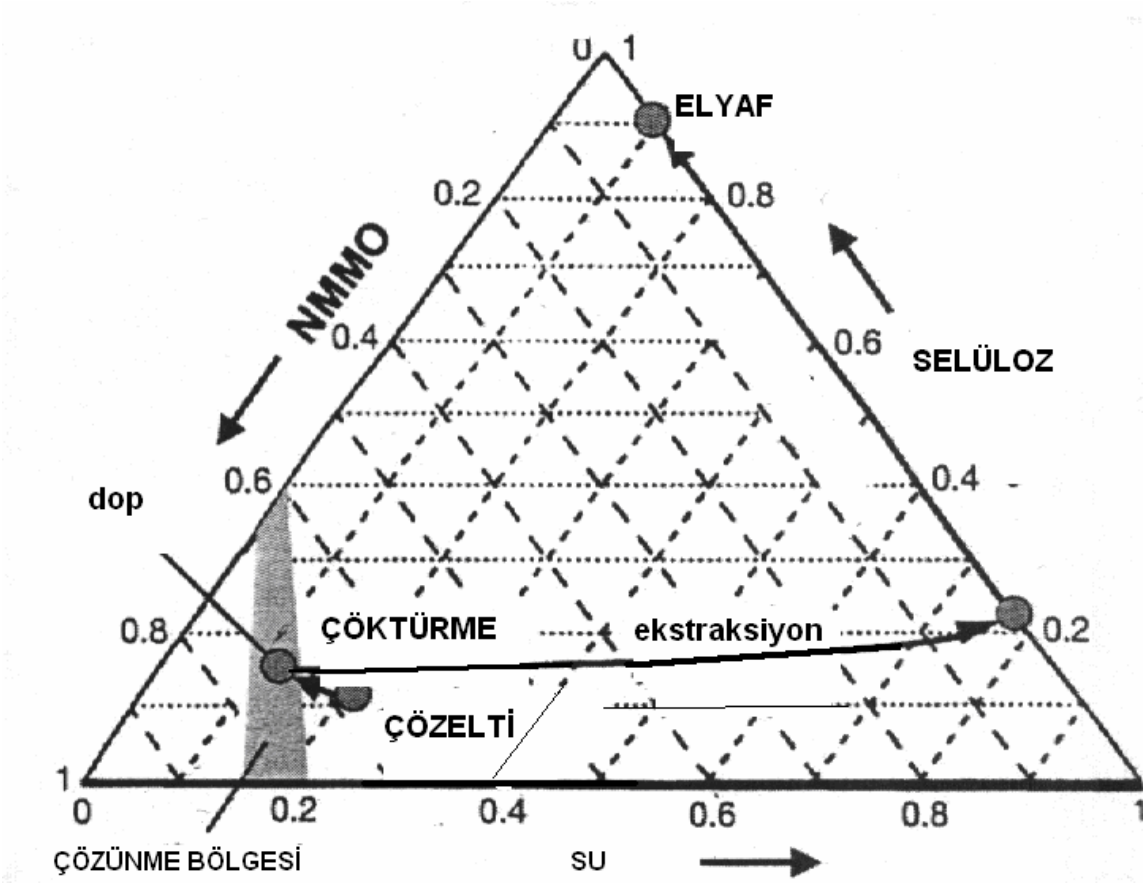
NMMO'nun oldukça polar N-O grubuna (dipol momenti 4.38 mD) sahip olması, onun en belirgin özelliğidir. Bu özelliğinden dolayı NMMO, yüksek hidrofilik özellik göstermektedir. Yüksek hidrofilite ise, bu maddenin sudaki çözünürlüğünün yüksek olmasını gerektirmektedir. Bu nedenle NMMO, selüloz çözücüsü olarak kullanılmaktadır.

NMMO'nun sulu çözeltisi, selülozu herhangi bir selüloz türevi, kompleksi veya selülozun aktif bir hale getirilmeksizin fiziksel olarak çözebilmektedir (Blachot ve diğ., 1998, 2002).

N-O dipolü ile selülozun hidroksil grupları arasındaki etkileşim sonucunda, selüloz yapısının hidrojen bağlı kısmının parçalandığı düşünülmektedir. N-O dipolündeki oksijen, hidroksil gruplar içeren (monohidrattaki su veya alkollerdeki OH gibi) iki ortak grup ile bir veya iki hidrojen bağı oluşturabilmektedir. NMMO, buna benzer bir bağı selüloz ile de oluşturarak selülozun çözünmesine neden olmaktadır (Fink ve diğ., 2001, Rosenau ve diğ., 2001).

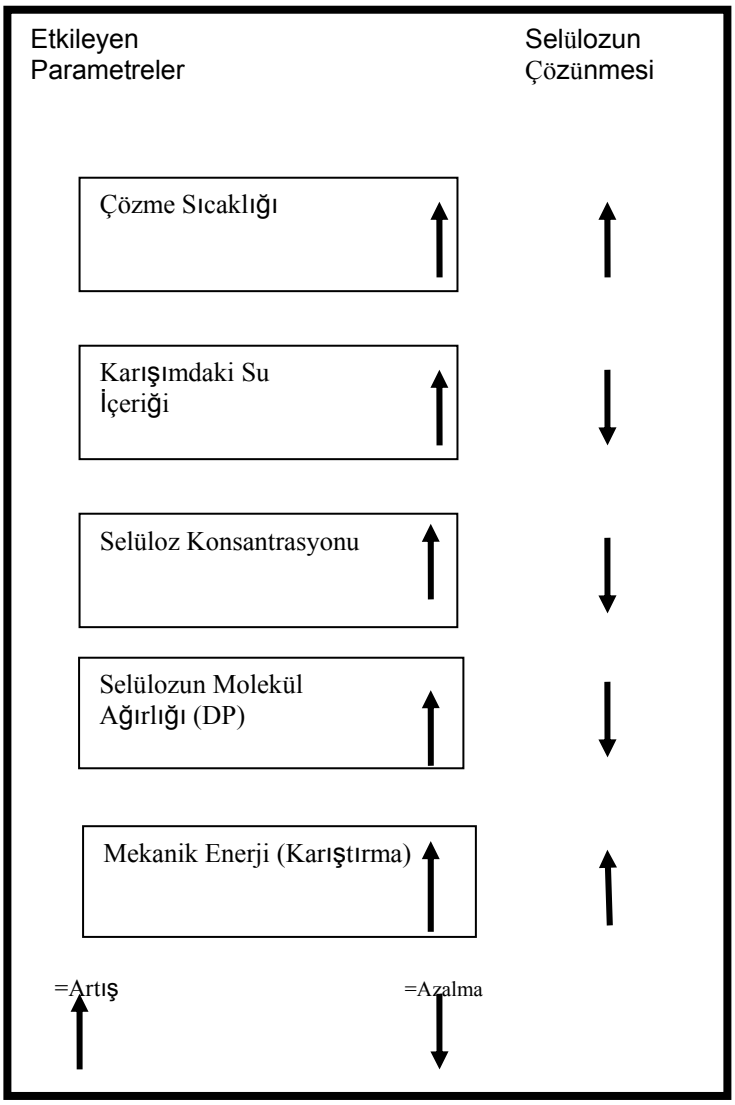
Su ve selüloz, NMMO ile hidrojen bağı oluşturmak için bir yarış halinde olmaktadır. Ancak NMMO, su ile hidrojen bağ kurmayı tercih etmektedir. Bu durum, su ile bloke edilmiş 2,5 mol sulu (disesquihydrate) NMMO'nun selülozu çözemediğinin bir açıklamasıdır. %17 su içeriğine kadar (1,2 hidrata karşılık gelmekte) NMMO selülozu çözmektedir. Reaksiyon karışımındaki daha yüksek su içeriği ise, selülozun tekrar çökmesine yani polimerizasyonuna neden olmaktadır

NMMO'nun, hidrat halleri ve bunlardan oluşan karışımların ergime noktası, selüloz varlığında düşmektedir. Ancak su konsantrasyonu %4'ün altına düştüğünde, NMMO'nun selülozu çözme sıcaklığı, NMMO'nun bozunma noktasına yaklaşmaktadır. Bu değer, selüloz çözeltisi için en düşük sınır olarak kabul edilmektedir. Selülozun çözünebilmesi için NMMO'daki su içeriği %4 - % 17 arasında olması gerekmektedir. Şekil 2.14'de selüloz-su-NMMO üçlü sistemine ait faz diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 2.14: Selüloz-Su-NMMO üçlü sisteme ait faz diyagramı (Fink ve diğ., 2001)

NMMO ile selülozu çözme aşamasında etkili olan parametreler ve sonuçları Şekil 2.15'de gösterilmektedir.



Şekil 2.15: Selülozu NMMO da çözme işlemini etkileyen parametreler (Rosenau ve diğ, 2001).

Selülozun NMMO içinde çözünmesi, tamamen fiziksel bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Ancak çözme sırasında meydana gelen bazı kimyasal değişimler bazı yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu ürünler selülozun parçalanmasına, geçici veya kalıcı olarak elyaflarda renklenmeye, ürün performansında azalmaya, NMMO bozunumunun hızlandırılmasına, kararlı hale dönüştürmek için ilave edilen maddelerin (stabilizers) tüketimine ve hatta NMMO'nun iki parçalanma ürünleri olan morfolin ve N-metilmorfolin arasında ısıl reaksiyona neden olabilmektedir (Röder, 1999).

Yapılan çalışmalar sonucu propel gallat isimli kimyasalın oldukça yararlı antioksidan olduğu tespit edilmiştir (Rosenau, 2002b). Çözme esnasında elde edilen çözeltinin içine ağırlıkça %0,1 oranında propel gallat ilave edilmesi yeterli görülmektedir.

Çözünmüş selülozun çeşitli yöntemlerle şekillendirilmesinden (elyaf, membran, film, sünger, vb.) sonra, su banyosunda selülozun çöktürülmesi yani polimerize olması sağlanmaktadır.

2.3.3. Selüloz membranları ile ilgili çalışmalar

Selülozdan türevlendirici olan veya olmayan çözücüler kullanılarak elde edilen selüloz çözeltisinden üretilen membranların çeşitli alanlarda kullanılmasına yönelik araştırma çalışmaları halen devam etmektedir. Bu bağlamda çevre dostu çözücü türleri konusunda literatürde birçok çalışma yapıldığı gözlenmektedir. Çözünmüş selülozdan elde edilen diğer selüloz ürünleri de (selüloz esterleri, eterleri gibi) membran üretiminde kullanılmakta olup, bu tür membranların değişik süreçlerde uygulanabilirliği çalışılmaktadır. Bu alanda yapılan literatür taraması sonucu belirlenen çalışmalar iki grupta incelenmiştir.

2.3.3.1. NMMO-selüloz çözeltisinden film ve membran üretim çalışmaları

Du Charme (1997), selülozun NMMO'da çözünmesi sonucu elde edilen çözeltide kısmen çözünmüş ikinci bir elyaflı maddenin (kendir gibi) bulunması, nihai ürün özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Bu selüloz çözeltisinden elde edilen film için; sulu NMMO, alkol, alkol+NMMO, aseton ve benzeri çözeltilerde rejenerasyon ve suda çözülebilir termoset katyonik çapraz bağlayıcı (epichlorohydrin, poliamit reçinesi, polyalkylenepolyamine-epichlorohydrin reçinesi ve amin polimer-epichlorohydrin reçinesi, polifonksiyonel aziridin, polyaminoamit esaslı epoxy curing, vb.) maddeleri kullanan 110°C'de 45 dakikalık bir işlem önerilmiştir. Kendir içeren filmlerin çapraz

bağlayıcılarla işleme tutulmasıyla ürün mukavemetinin arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmada, kendirden yapılmış kağıdın NMMO da çözüldükten sonra ana selüloz çözeltisine ilave edilerek deneyler yapılmış ve selüloz esaslı film elde edilmiştir.

Fink ve diğ. (1998) çalışmasında, NMMO'da çözünmüş selüozdan üretilen blown filmin kısmen kristal bir yapı gösterdiği ve çöktürme koşulların morfoloji üzerinde etkili olduğu gösterilmiştir. Ayrıca mekanik özelliklerinin selofan ve kuprafan membranlardan daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Selüloz/NMMO çözeltisinden hazırlanmış selüloz esaslı film üretim çalışmasında; çözeltideki selüloz konsantrasyonu, selülozun polimerizasyon derecesi ve çöktürme banyosunda NMMO konsantrasyonu gibi faktörlerin etkisi araştırılmıştır (Bang ve diğ., 1999). Selüloz filmlerin XRD çalışmasında selüloz II ve selüloz III polimorfik yapıların gözlendiği ve kristalinite derecesinin ve kristal boyutunun polimerizasyon derecesi, selüloz konsantrasyonu ve NMMO konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Buna göre,

- Kristalinite derecesinin polimerizasyon derecesi ve selüloz konsantrasyonu ile çok az azaldığı ve NMMO konsantrasyon artışıyla arttığı,
- Süreç koşullarına göre selüloz I yapısının selüloz II yapısına geçişin birçok dönüşümde olduğu,
- NMMO konsantrasyonundaki artışın, mikrofibril çapında azalmaya neden olduğu

gözlenmiştir.

Diamamtoglou ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada; diyaliz amaçlı olarak linters selülozunun NMMO'da çözünmesi sonucu elde edilen tüp şeklindeki selüloz membranın çöktürülmesinde ve yıkanmasında kullanılan çözeltilerin ve koşulların etkileri gösterilmiştir. Çöktürme banyosu tamamen veya kısmen su, monovalent veya polivalent alkoller, keton, dimetilasetamid, N-metilpyrolidon, dimetilsulfoksit, dimethylformamid, bunların karışımı veya sulu tuz çözeltisinden oluşabileceği belirtilmiştir. Kurutma

işleminden sonra membranın polietilen glikol, polyvinylpylodin ve/veya multivalent alkol(gliserin, etilen glikol, propanediol, sorbit, glikoz veya karışımları gibi) gibi sulu çözeltilerde işleme tabi tutulabileceği belirtilmiştir. Ayrıca kurutma öncesi membranın çapraz bağlayıcı içeren çözelti ile muamele edilebileceği gösterilmiştir. Çalışmada glisidil (glycidyl), izosiyanat, anhidrit, vinyil ve/veya OH ile reaksiyona giren diğer gruplardan bir veya birden fazlasını içeren bir çapraz bağlayıcının kullanılabileceği önerilmiştir.

NMMO çözeltisinde çözünmüş selülozun, farklı konsantrasyonlarda NMMO ve izopropanol, aminoproponol, üre, kaprolaktam gibi katkılar içeren çöktürme banyosu kullanılarak çöktürülmesi sonucu, selüloz bazlı film (blown film) üretilmiştir. Elde edilen filmin biyolojik olarak parçalanabilir özellikte olduğu ve ambalaj malzemesi olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Weigel, 2000).

Zhang ve diğ. (2001) tarafından yapılan çalışmada, selüloz/NMMO çözeltisinden diyaliz amaçlı membran üretim koşullarının optimizasyonu yapılmıştır. Çözeltideki selüloz konsantrasyonunun membran geçirgenlik özelliklerinde önemli bir faktör olduğu belirlenmiştir. Hammadde olarak kullanılan selüloz hamurunun polimerizasyon derecesi kadar, türü (sülfat, sülfit, vb.), hammadde kaynağının da (odun, pamuk, vb.) geçirgenlik özelliğini etkilediği bulunmuştur. Çöktürme banyosundaki NMMO konsantrasyonu arttığında, membrandan saf su akısının arttığı ve koagülasyon sıcaklığının artması ile gözenek boyutlarının arttığı gözlenmiştir.

Bir başka çalışmada ise, NMMO ile hazırlanmış selüloz çözeltisinden elde edilen membranın AFM (Atomic Force Microscope) ile yüzey özellikleri incelenmiş olup, yüzey morfolojisi ile geçirgenlik özellikleri arasında ilişki olduğu ortaya çıkartılmıştır (Zhang ve diğ., 2002).

NMMO/DMSO (dimetil sulfoksit) çözelti karışımında çözünmüş selüloz ince bir silisyum oksit tabakası (wafer) üzerine kaplanmış ve daha sonra suda çöktürülerek film oluşumu sağlanmıştır. Bu selüloz film silisyum oksit tabakasına bir polimer tabaka vasıtasıyla tutturulmuştur. Bu amaç için kağıdın yaş dayanımını arttırmakta kullanılan PVAm (polivinil amin) ve G-PAM (glyoxalated-polyacrylamide) kullanılmaktadır. Film kalınlık ayarı, selüloz çözeltisini seyrelten DMSO ilavesi ile yapılmıştır. Çalışmada silikon tabaka 1000°C de 30 dak. okside edildikten sonra temizlenmektedir. Bu temizlenmiş tabaka polimer çözeltisinde 15. dak. tutulduktan sonra 50°C de kurutulmuş ve selüloz çözeltisi ile (spin-coating) kaplanmıştır. Yüzey düzgünlüğü ve kalınlık kontrolü esas alınarak yukarıda verilen hazırlama prosedüründe optimizasyon çalışmalarının yapılacağı belirtilmiştir (Gunnars ve diğ., 2002).

Abe ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada farklı konsantrasyonlarda selüloz içeren selüloz / NMMO çözeltilerinden düz hemodiyaliz membranları hazırlanmış ve çöktürme (koagülasyon) koşulları, sıcaklık (5–60°C) ve NMMO konsantrasyonuna (% 0–50) göre optimize edilmiştir. Saf suyun ultrafiltrasyon hızı ve dextran eleme etkisi araştırılmıştır. Selüloz konsantrasyonundaki azalma ile çöktürme banyosu sıcaklığında ve NMMO konsantrasyonundaki artışın, yüksek ultrafiltrasyon hızına neden olduğu gösterilmiştir

Bir diğer çalışmada ise, selüloz/NMMO ve selüloz/kuproamonyum çözeltilerinden hemodiyaliz membranları hazırlanmış ve ultrafiltrasyon hızları arasında yapılan karşılaştırmada NMMO membranının yüksek performans sergilediği gösterilmiştir (Abe, ve diğ.., 2003a). Aynı çalışmanın devamında her iki yönteme göre elde edilen membranların kurutma koşulları incelenmiştir. Kurutulmuş NMMO membranının saf suda tekrar şişme kabiliyetinin gliserin konsantrasyonu ile çok fazla etkilendiği bulunmuştur. NMMO membranının daha geniş gözeneklere ve daha az gözenek sayısına sahip olduğu tespit edilmiştir (Abe ve diğ., 2003b).

2.3.3.2. Farklı selüloz türevlerinden film ve membran üretim çalışmaları

Selüloz asetat (CA), selüloz tri asetat vb. gibi selüloz türevlerinden hazırlanmış membranların pervaporasyon amaçlı kullanımı konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Selülozun farklı çözücülerde çözülmesi sonucu elde edilen membranlar ile yapılan çalışmalar aşağıda sunulmaktadır.

Hafez ve diğ. (1985) tarafından yapılan çalışmada organik sıvıların (keton/ aromatik çözücü) pervaporasyon süreci ile ayrılmasında yüksek akı ve seçicilik değerlerinin elde edildiği çözünmüş selüloz membranlarını hazırlama yöntemleri açıklanmaktadır. Selüloz, kuen ($Cu(OH)_2$-etilendiamin) çözeltisinde çözüldükten sonra film haline getirilmiş ve alkali alkolik (metanol) çözeltisinde çöktürülmüştür. Alkol olarak metanol, etanol, propanol, izopropanol veya bunların karışımının kullanılması önerilmiştir. Alkalinin uzaklaştırılması için çöktürülmüş selüloz malzemesi alkolle yıkanmış ve asidik alkol çözeltisinde çöktürme işlemine devam ettirilmiştir. Alkolle yapılan yıkama işlemi sonrası herhangi bir yumuşatma maddesi (gliserol gibi) olmaksızın oda sıcaklığında kurutularak hazır hale getirilmiştir.

Çözünmüş selüloz membranı, %5 - % 30'luk polietilen glikolde bekletilerek (emprenye edilerek) aromatik hidrokarbonlar için yüksek seçiciliğe sahip membran haline dönüştürülmüş ve pervaporasyon çalışmasında kullanılmıştır. Genelde çözünmüş selüloz membranlar, membranın kurumasını önlemek için gliserin ile yumuşatılarak satılmaktadır. Polietilen glikol ile emprenye edilmiş membran için gliserol kullanımına gerek olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca yüksek molekül ağırlıklı polietilen glikolün düşük molekül ağırlıklı olandan daha etkili olduğu, yani yüksek akı ve yüksek aromatik seçicilik gösterdiği, ispatlanmıştır (Black, 1989a).

Organik sıvıların ayrılmasında kullanılan çözünmüş (selofan veya kuprafan) selüloz membranın seçiciliğinin çapraz bağlayıcıların kullanımı ile arttığı gösterilmiştir. Bu amaçla önerilmekte olan bifonksiyonel çapraz bağlayıcılar; Bis(2-hydroxy ethyl) sülfon, dimetildoklor silan, epiklorohidrin, formaldehit, dimetilolure, demetilol etilen, diizosiyanat. %10–20 konsantrasyonda hazırlanan çapraz bağlayıcı çözeltisinde; alifatik hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar, keton, dipolar aprotic çözücü (DMF, DMSO, DMAC, NMP v.b.) gibi sıvıların kullanılması önerilmiştir. Hazır bulunan çözünmüş selüloz membranı, 20–110º C sıcaklıkta olan bu çözeltilerin içinde 30–189 dak. bekletilmiş ve daha sonra çözücüler ile yıkanmıştır. Bu şekilde membranın hidrofobik yapıya dönüştürüldüğü belirtilmiştir (Won, 1989).

Araştırma çalışmalarında cuoxam çözeltisinde çözünmüş linters selülozuna, polimer olarak farklı oranlarda polimetakrilik asit/bütil metakrilat kopolimeri, polistiren/maleik asit kopolimeri, poliakrilik asit/bütil metakrilat kopolimer, vb. gibi çeşitli polimerlerin ilavesi sonucunda içi boş lif halinde membranlar hazırlanmıştır. Asidik çözeltide çöktürüldükten sonra hemodiyaliz işlemlerinde kullanılabilecek özellikte gözeneksiz membran elde edildiği belirtilmiştir (Diamamtoglou, 1991).

Yang ve diğ.(1996, 1998), Zhang ve diğ. (1991, 1995) yaptıkları çeşitli çalışmalarda cuaxam – selüloz çözeltisini çeşitli polimerlerle (kazein, polietilen glikol, konjac glukomannan, zincoxene, alginat) karıştırarak membranların mekanik özelliklerini iyileştirilmeyi hedeflemişlerdir. Membran süreçlerinden biri olan ters osmoz işleminde kullanılmak üzere selülozun dimetilsülfoksit/paraformaldehit karışımında çözünmesi sonucu elde edilen rejenere selüloz membranın çöktürme süresinin artması ile kırılganlığının giderildiği gösterilmiştir.

Selüloz cuoxam çözeltisi ile farklı polietilen glikol karışımları, %10'luk NaOH çözeltisine konulmuş ve %5'lik H_2SO_4 çözeltisi ile çöktürülmüştür. Polietilen glikolün molekül ağırlığının mikrogözenekli membran morfolojisinde, yapısında ve gözenek boyutunda önemli rol oynadığı belirlenmiştir (Yang ve diğ.,1999).

Pamuk linteri ve ipek elyafı (SF) ayrı ayrı cuoxam çözeltisinde çözüldükten sonra çeşitli oranlarda karıştırılmış olup, 30°C sıcaklıkta aseton-asetik asit banyosunda 3 dak. ve %10'luk NaOH çözeltisinde 0,5–3 dak. çökmesi sağlanmıştır. %10'luk NaOH çözeltisinde çöktürülmesi sonucu hazırlanan selüloz/SF karışımından elde edilen mikrogözenekli membranın geniş gözenek ve yüksek su geçirgenliğe (ultrafiltrasyon) sahip olduğu gösterilmiştir (Yang ve diğ., 2000a). %8 selüloz cuaxom ve %8 sodyum alginat çözeltisinden oluşan karışımın çöktürülmesi ile elde edilen membranını %5'lik $CaCl_2$ çözeltisinde Ca^{2+} köprüleri vasıtasıyla çapraz bağlanması sağlanmıştır. Çapraz bağlanmış membran kullanılarak 60°C de gerçekleştirilen etanol/su (%90/%10) pervorasyonunda, yüksek ayırma faktörü (1175) ve yüksek geçirgenlik akısı elde edilmiştir (Yang ve diğ., 2000b).

%6 NaOH / %4 üre çözeltisinde çözünmüş selüloza "alginat" maddesinin çeşitli oranlarda ilave edilmesi ile elde edilen membranlar, %5'lik $CaCl_2$ çözeltisinde çöktürülmüş ve kristalinite, mekanik özellikler ve ısısal kararlılığı incelenmiştir. Alginat oranının artması ile kristalinite ve kopma mukavemetinin azaldığı bulunmuştur (Zhou ve Zhang, 2001). Bir başka çalışmada alginat ilave edilmeksizin %6 NaOH/%4 üre çözeltisinde çözünen selüloz, %1–10 $CaCl_2$ çözeltisinde 1–20 dak sürelerde çöktürülmüştür. Çöktürme işleminin %5'lik $CaCl_2$ çözeltisinde 1–2 dak. yapılması sonucu elde edilen selüloz memranların oldukça yüksek kopma dayanımı gösterdiği belirlenmiştir (Zhou ve diğ., 2002).

1.5 M NaOH/0.65 M tiyoüre çözeltisinde çözünmüş selülozdan hazırlanmış film %2-30 arasında değişen konsantrasyonlardaki sülfürik asit çözeltisinde çöktürüldükten sonra yapılan incelemeler sonucu %5 oranında H_2SO_4 içeren çözeltideki çöktürme işlemi sonunda mekanik özelliklerde artış gözlendiği belirlenmiştir. Ayrıca çözünmüş selüloz filmdeki %1 gliserinin varlığının kopma mukavemetinde artış sağladığı gösterilmiştir (Zhang, Ruan ve diğ., 2002).

%6 NaOH / %5 tiyoüre çözeltisinde çözünerek hazırlanmış selüloz filmleri; gliserol, gliserin α –monobütirat, gliserin α –monocaproate, gliserin α –monocaprylate, ve gliserin α –monocaprate ile plastikleştirilmiştir. Yapılan inceleme çalışmaları sonucunda plastikleştirici maddenin ilavesi ile uzama, ısısal kararlılık ve kristalinitenin arttığı ve kopma dayanımının azaldığı görülmüştür. Selüloz ve plastikleştirici madde arasındaki hidrojen bağların oluşumu, selüloz molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının zayıflamasına neden olduğundan dolayı kopma dayanımını azalttığı ifade edilmiştir. α –monogliseritlerin oldukça iyi plastikleştirme etkisi gösterdiği ve özellikle gliserin α –monocaproate bileşiğinin daha iyi olduğu sonucu ortaya çıkarılmıştır (Xiao ve diğ. 2003).

Mandal ve Pangarkar (2002) tarafından yapılan çalışmada, metanol seçiciliğinde membran eğiliminin selofan > PVA > CA > CTA sırasına göre olduğu belirlenmiştir. Azeotrop karışım olan izopropil alkol, benzen, IPA-toluen karışımlarının pervaporasyon ile ayrılmasında selofan, PVA (poli vinil alkol), selüloz asetat, selüloz diasetat ve selüloz triasetat membranları ile çalışılmış olup, çözünmüş selüloz membranın (cellophane) IPA seçiciliğin yüksek olduğu gösterilmiştir (Mandal ve Pangarkar, 2003).

3. MALZEME ve YÖNTEM

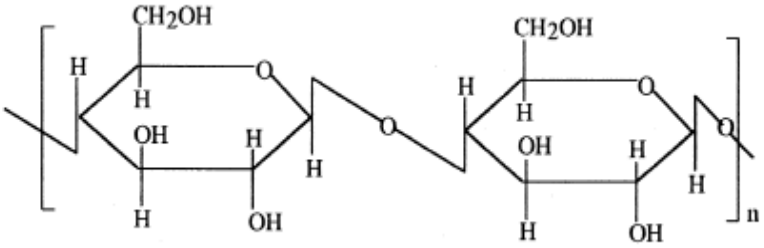
Bu çalışmada NMMO yöntemine göre selülozun çözülerek membran hale getirilmesi için uygun çözme koşullarının optimize edilmesi, membran üretim aşamasında zeolitlerin ilave edilerek zeolit katkılı membran elde edilmesi ve elde edilen bu membranların pervaporasyon performansının gösterilmesi amaçlanmıştır. Pervaporasyon çalışmaları, aromatik/alifatik karışımından aromatik grupların ayrılması, DMC/Metanol/Su karışımından su ve metanolün uzaklaştırılması, sulu mono ve poli alkollerden suyun uzaklaştırılmasını kapsamıştır.

Membran üretimi ve karakterizasyonu ile pervaporasyon çalışmalarında kullanılan hammaddeler, ekipmanlar ve yöntemler detaylı olarak bu bölümde sunulmaktadır.

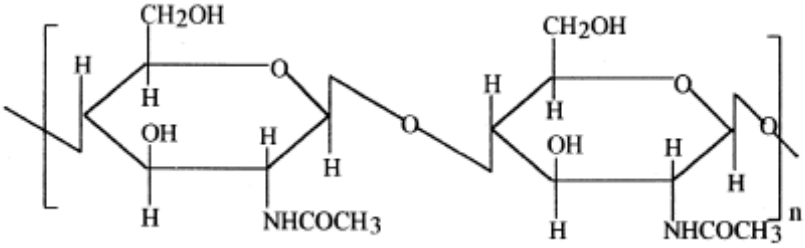
3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

Selüloz bazlı membran üretiminde temel hammadde olarak kullanılan kimyasal selüloz türleri ve özellikleri Tablo 3.1.'de gösterilmektedir.

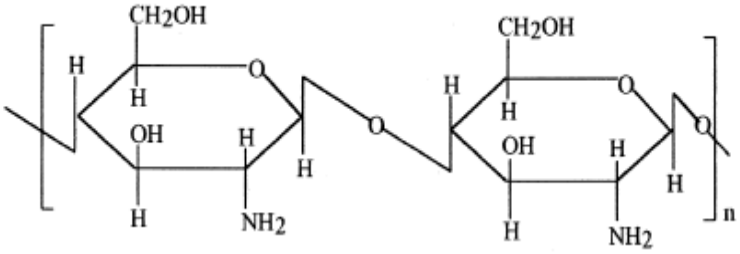
Selüloz membranı kaplamak için selüloz gibi bir polisakkarit olan kitosan kullanılmıştır. Aldrich'den temin edilen ve yüksek molekül ağırlığına sahip, viskozitesi 800–2000 cP olan kitosanın açık formülü Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Selüloz



Kitin



Kitosan

Şekil 3.1: Selüloz, kitin ve kitosanın açık formülleri

Tablo 3.1: Farklı selülozlara ait özellikler

Özellikler	Yöntem	Selüloz Türü			
		Linter selülozu	Sülfat selülozu	Sülfit selülozu	Eski kağıt selülozu
Temin edilen Yer		SEKA ARGE	Kartonsan A.Ş.		Kartonsan A.Ş.
Nem	TAPPI 208				
Alfa Selüloz İçeriği,%	TAPPI T 203 cm-93	94	88	90	
Polimerizasyon Derecesi	TAPPI 230	623	856	685	671
Kappa No	ISO 302	0,2	0,6	0,9	10,8
Lignin İçeriği,%	ISO 302	0,03	0,09	0,14	1,7
Kül, %	TAPPI 211	0,08	0,25	0,1	14

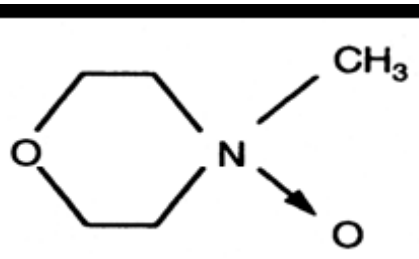
Tablo 3.2: Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

	Kitosan	***Selofan***
Temin Edilen Firma	Aldrich	Aldrich
Tane boyutu	<5 µm	
Özellik	Yüksek molekül ağırlıklı	

Zeolit Türleri				
Özellikler	***Zeolit 4A***	***Zeolit 13X***	***ZSM-5***	***Zeolit Y***
Temin Edilen Firma	Aldrich	Aldrich	Zeolyst	Zeolyst
Tane boyutu	<5 µm	<2µm	<2 µm	<1 µm
Gözenek çapı, nm	0,4	0,74	0,6	0,74

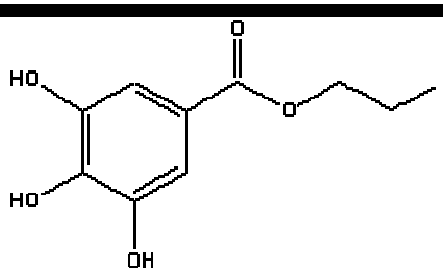
N-Metil Morfolin N Oksit

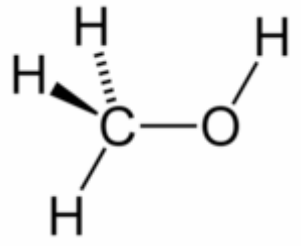
Temin Edilen Firma	Merck
Molekül Ağrlığı, (gr/mol)	117,15
Kaynama Noktası, ºC	
Erime Noktası, ºC	180-184
Yoğunluk, gr/cm^3	

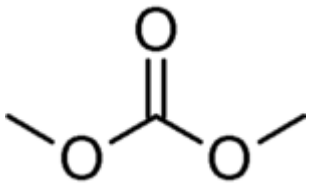


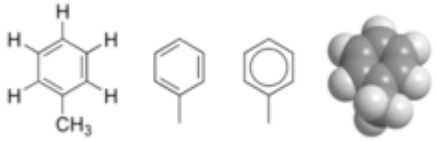
$C_5H_{11}NO_2$

Tablo 3.2'nin devamı

N-propyl gallate(Gallic acid, propyl ester,Propyl 3,4,5-trihydroxybenzoate)	
Temin Edilen Firma	Aldrich
Görünüş	Katı
Molekül Ağrlığı, (gr/mol)	212,2
Kaynama Noktası, ºC	--
Erime Noktası, ºC	1408
	
	$C_{10}H_{12}O_5$
Yoğunluk, gr/cm^3	1,21
Kullanım Amacı	Çözme esnasında ve sonrasında selülozda istenilmeyen reaksiyonların oluşmasını engellemek

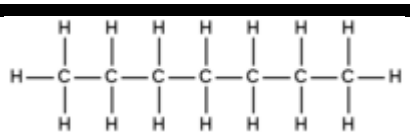
Metanol, (hydroxymethane, methyl alcohol, wood alcohol, carbinol)	
Temin Edilen Firma	Merck
Molekül Ağrlığı, (gr/mol)	32,04
Kaynama Noktası, ºC	64,7
Viskozite, mPa.s (25ºC)	0,59
Yoğunluk, gr/cm^3	0,7918
	
	CH_3OH

Dimetil karbonat (DMC; Methyl carbonate Carbonic acid, dimethyl ester)	
Temin Edilen Firma	Merck
Molekül Ağrlığı, (gr/mol)	118,13
Kaynama Noktası, ºC	90
Viskozite,	
Yoğunluk, gr/cm^3	1,069-1,073
	
	$C_5H_{10}O_3$

Toluen (methylbenzene, phenylmethane, toluol)	
Temin Edilen Firma	Merck
Molekül Ağrlığı, (gr/mol)	92,14
Kaynama Noktası, ºC	110,6
Viskozite, cP (20ºC)	0,59
Yoğunluk, gr/cm^3	0,8669
	
	C_7H_8

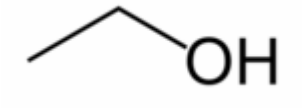
Tablo 3.2'nin devamı

Heptan, (dipropyl methane)	
Temin Edilen Firma	Merck
Molekül Ağrlığı, (gr/mol)	100,2
Kaynama Noktası, ºC	98,42
Viskozite, cP (25ºC)	0,386
Yoğunluk, gr/cm^3	0,684



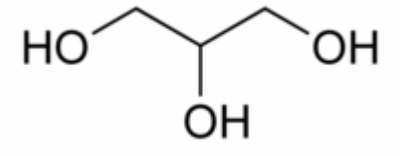
C_7H_{16}

Etanol, (Ethyl alcohol, hydroxyethane, EtOH)	
Temin Edilen Firma	Merck
Molekül Ağrlığı, (gr/mol)	46,07
Kaynama Noktası, ºC	78,4
Viskozite, cP 20ºC	1,2
Yoğunluk, gr/cm^3	0,789



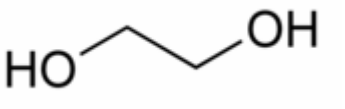
C_2H_6O

Gliserin, (Glycerol, Propane-1,2,3-triol)	
Temin Edilen Firma	Merck
Molekül Ağrlığı, (gr/mol)	92,1
Kaynama Noktası, ºC	290
Viskozite, Pa.s	1,5
Yoğunluk, gr/cm^3	1,261



$C_3H_8O_3$

Etilen Glikol (mono ethylene glycol. MEG, ethane-1,2-diol)	
Temin Edilen Firma	Merck
Molekül Ağrlığı, (gr/mol)	62,068
Kaynama Noktası, ºC	197,3
Yoğunluk, gr/cm^3	1,1132



$HOCH_2CH_2OH$

3.2. Karakterizasyon Yöntemleri

3.2.1. Alfa selüloz tayini

TAPPI T 203 cm-93 (EK C) yöntemine göre kimyasal selülozlarda alfa selüloz tayini gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Lignin tayini

Kağıt hamurunda lignin içeriğini belirten Kappa sayısı, ISO 302 (EK C) standardına göre belirlenmiştir. Lignin içeriği ise aşağıdaki formüle gore hesaplanmıştır.

Lignin, % = Kappa Sayısı/6,546 (3.1)

3.2.3. Polimerizasyon derecesi tayini

Membran üretiminde kullanılan selüloz türleri ile oluşturulan membranlardaki polimerizasyon derecesinin tayini, TAPPI 230 (EK C) yöntemine (kuprietilen diamin çözeltisi (CED) ile çözülmüş örneklerde viskozitenin ölçülmesi) dayanmaktadır. Selülozdaki polimerizasyon derecesi monomer sayısının göstergesi olarak tarif edilmektedir. Polimerizasyon derecesi aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$DP = 95 \times [c\,\eta]/m \quad (3.2)$$

Burada :
m - numune ağırlığı, gr.
$[c\,\eta]$ - gerçek (intrinsic) viskozite

anlamındadır.

3.2.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Selüloz kaynakları ile bunlardan üretilmiş membranlardaki yapısal farklılığı incelemek için IR Spektrumları, Nicolet 510P FTIR Spektrofotometresi kullanılarak çekilmiştir. Katı örneklerin spektrumları, ağırlıkça % 5 örnek içeren KBr tabletler hazırlanarak çekilmiştir.

3.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Isısal kararlılığı belirlemek amacıyla DuPont Model 951 Termal Gravimetrik Analiz Cihazı kullanılmıştır. Örneklerin termogramları, hava atmosferinde, 10ºC/dak. ısıtma hızı uygulanarak çekilmiştir.

3.2.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DuPont Model 910 Diferansiyel Taramalı kalorimetre cihazında, oksijen atmosferi altında, 10ºC/dak ısıtma hızı uygulanarak ölçülmüştür. Selüloz ve membranların kristalinitesini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu yöntemde selüloz ve membranlar küçük parçalar haline getirilerek %79 bağıl neme sahip desikatörde sabit ağırlığa gelene kadar tutulmuştur (Bertran ve Dael, 1986). Değişmeyen ağırlığa ulaştığında yapılan DSC çekimleri sonucu elde edilen endotermik ısı değeri ile %100 amorf özellikte olan selüloz asetat değeri arasındaki farka göre belirlenmiştir

3.2.7. Tane boyut dağılım cihazı

Kullanılan zeolitlerin tane boyut dağılımı, Malvern Marka Mastersizer-2000 cihazı ile ölçülmüştür. Bu cihazın ölçüm aralığı 0,02 μm-2000 μm ve cihaz hassasiyeti ± %5 tir.

3.2.8. Taramalı elektron mikroskop (SEM)

Bu çalışma kapsamında üretilen tüm selüloz esaslı membranların SEM (Scanning Electron Microscope) fotografları JEOL JSM-6335 F "Field Emmisiom Scanning Electron" mikroskop kullanılarak elde edilmiştir. Bu fotograflar, farklı büyütme oranlarında, membranların dış yüzeyleri ile kesitlerine ait morfolojik bilgiler vermektedir. Membran kesit görüntüsü, epoksi reçine içine yerleştirildikten sonra SEM'de incelenmiştir.

3.3. Membran Hazırlama Çalışmaları

3.3.1. Selüloz örneklerinin hazırlanması

Çözme işleminde kullanılan tüm selüloz örneklerinde nem tayini TAPPI 550 yöntemine (EK C) göre yapılmış ve çözme işlemlerinde kullanılacak çözelti miktarı, kuru selüloz miktarı esas alınarak belirlenmiştir. Buharlaştırılacak su miktarının belirlenmesinde ise selülozdaki nem değeri dikkate alınmıştır.

Çözme işlemini kolaylaştırmak amacıyla çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal selüloz örnekleri, Arçelik Marka Rollo K 1350 Model Blender'da ufak parçalar haline getirilmiştir.

3.3.2. Nano boyutta zeolit hazırlama çalışmaları

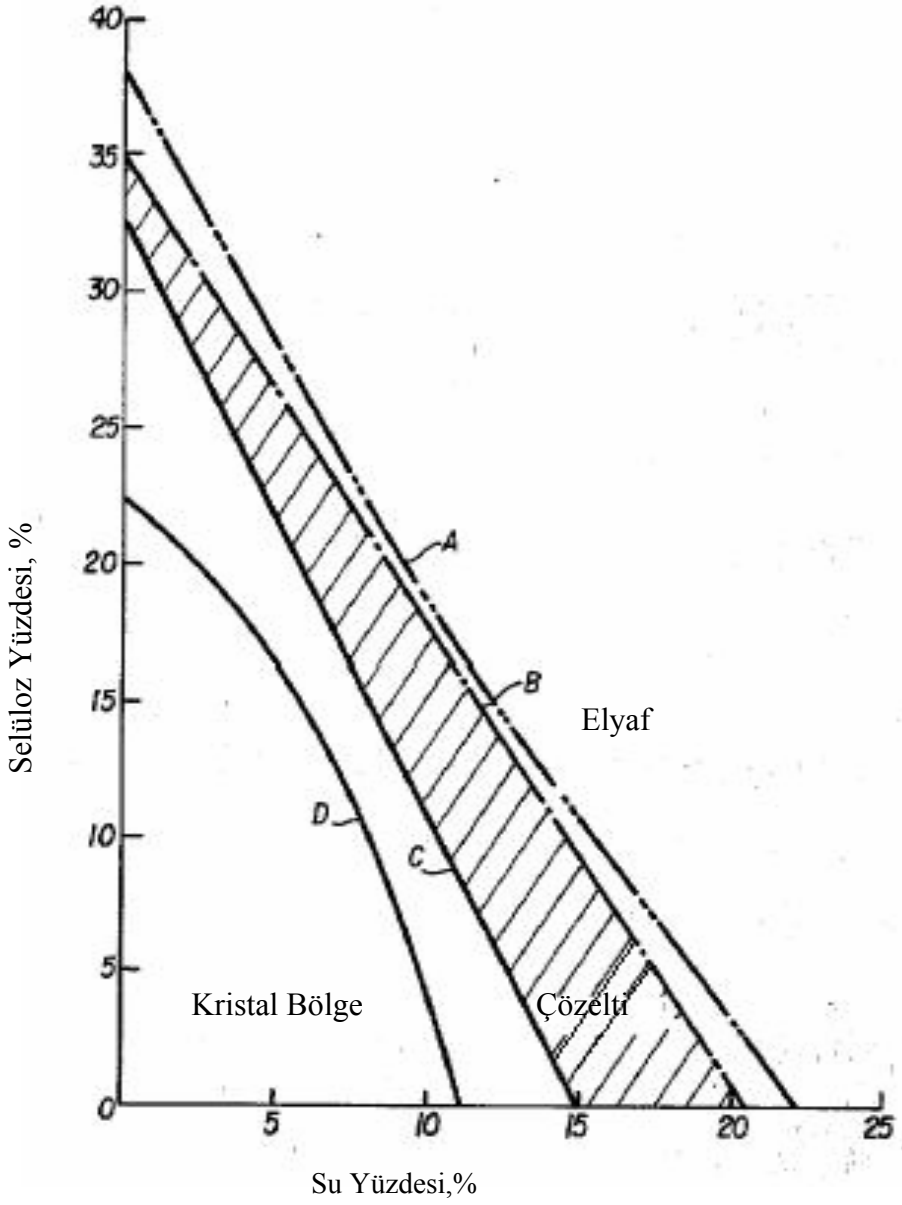
Alınan 50 gr zeolit numunesi 200 gr destile su ile 1-2 saat karıştırıldıktan sonra dinlendirilmeye bırakılmıştır. Dinlendirme aşamasında her iki saatte bir alınan numunede tane boyut dağılımı Malvern Marka Mastersizer-2000 cihazı ile ölçülmüş ve istenilen tane boyutuna erişene kadar dinlendirme işlemine devam edilmiştir. Kolloidal halde elde edilen çözeltide katı miktarı belirlenmiştir. Çözünecek kimyasal selülozun kuru ağırlığına göre hesaplanan miktarda konsantrasyonu bilinen zeolit çözeltisi ilave edilmiştir.

3.3.3. Selüloz çözme ve membran oluşturma çalışmaları

%3 selüloz konsantrasyonundaki selüloz/NMMO/su çözeltisi hazırlama çalışmalarında suyun uçurulması için döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. %3 den yüksek konsantrasyonlarda ise, viskoz bir yapı elde edildiğinden, döner buharlaştırıcı kullanımında zorluklar yaşanılmıştır. Bu nedenle yüksek selüloz konsantrasyonlardaki çözme işlemi, kontrollü bir ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş bir beherde ve suyun uçmasından meydana gelecek ağırlık kaybının tartım yoluyla kontrol edilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Membran hazırlama çalışmaları adım adım aşağıda belirtilmekte olup, Şekil 3.3'de şematik olarak gösterilmektedir.

- Kullanılacak kimyasal selüloz hammaddesi blender'da ufak parçalar haline getirilmiştir.
- Hesaplanan %50 lik NMMO çözeltisine, susuz NMMO miktarının %0,01 oranında propyl gallate ilave edilerek karıştırılmıştır. Bu çözelti ile hassas bir şekilde tartılmış kimyasal selüloz, beherde 80-90°C'ye kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Bir ısıtıcı üzerine yerleştirilen bu beher içeriğinin sıcaklığı, elektronik kontakt termometre ile (IKA Marka) kontrol edilmiştir.
- %50 konsantrasyonda NMMO kullanımından dolayı, ortamda varolan suyun buharlaşması ve monohidrat NMMO.H_2O oluşturulması gerekmektedir. Monohidrat durumundaki NMMO'da NMMO konsantrasyonu %86,7 dir. Bu konsantrasyondaki NMMO, oda sıcaklığında katıdır ve 72ºC'de viskoz bir sıvı haline dönüşmektedir. Oysa %50 lik NMMO çözeltisi oda sıcaklığında sıvıdır, fakat bu konsantrasyonda selülozu çözmesi mümkün değildir. Bu nedenle selüloz elyaflarının %50'lik NMMO ile karışmasından sonra su içeriğinin azaltılarak istenilen selüloz konsantrasyonuna ulaştırılması gerekmektedir. Monohidratın ergime sıcaklığı olan 72º C'den 20 -25ºC daha yüksek bir sıcaklık uygulanarak sistemdeki fazla suyun buharlaştırılması sağlanmıştır.
- Çözünme sonrası elde edilen selüloz/NMMO/su çözeltisi, renk ve viskozite özellikleri açısından bala benzemektedir.
- Selülozun çözünebilmesini sağlayacak system için yapılan kütle dengesine göre buharlaştırılması gereken su miktarı hesaplanmıştır. Selüloz/NMMO/su çözeltisinin ağırlık değişimi tartım yoluyla takip edilerek buharlaşan su miktarı ile çözünme işleminin tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilmiştir.
- Selüloz/NMMO/su çözeltisindeki her bir bileşenin miktarı, literatürde yapılan çalışmalarda ortaya çıkarılmış çözünme grafiği (Şekil 3.2.) esas alınarak belirlenmiştir. Bu belirlemede, çözelti olarak adlandırılan bölgenin içinde kalacak şekildeki selüloz ve su oranlarının tespiti yapılmıştır.

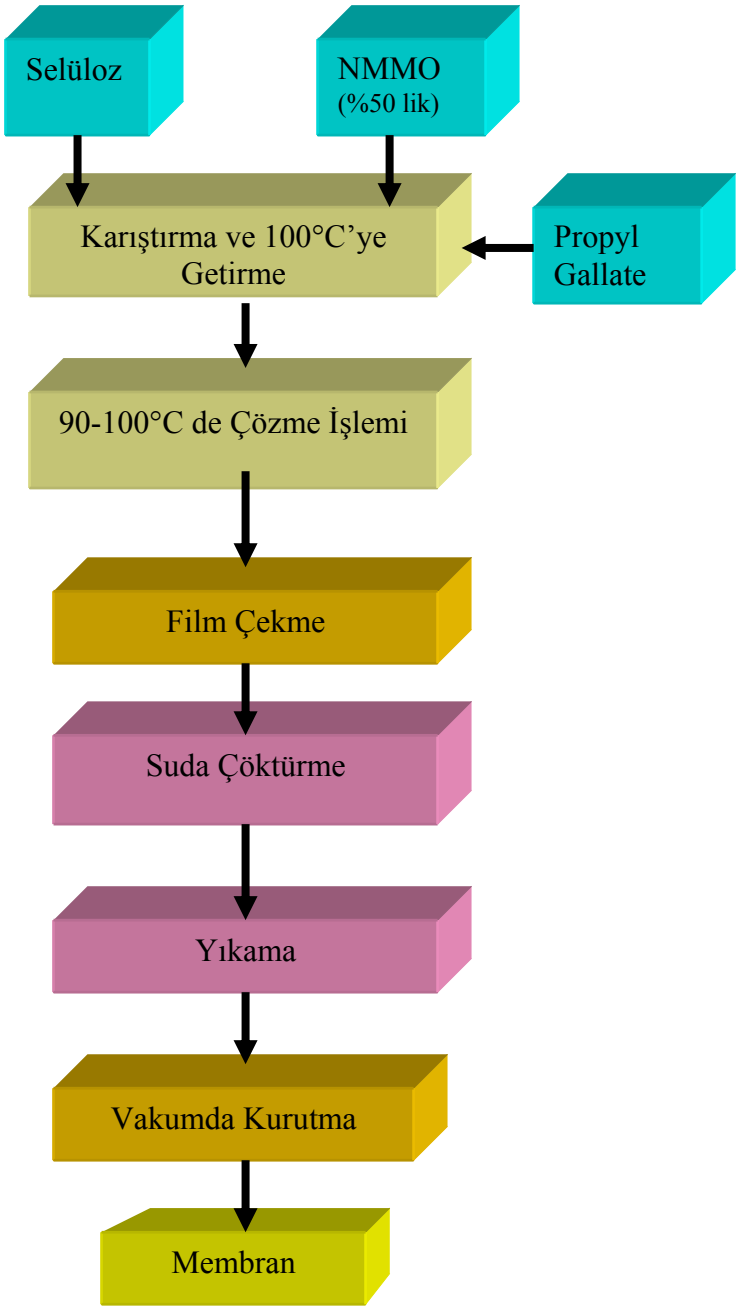


Şekil 3.2: Selüloz çözünme grafiği (Frank ve Vanga, 1980)

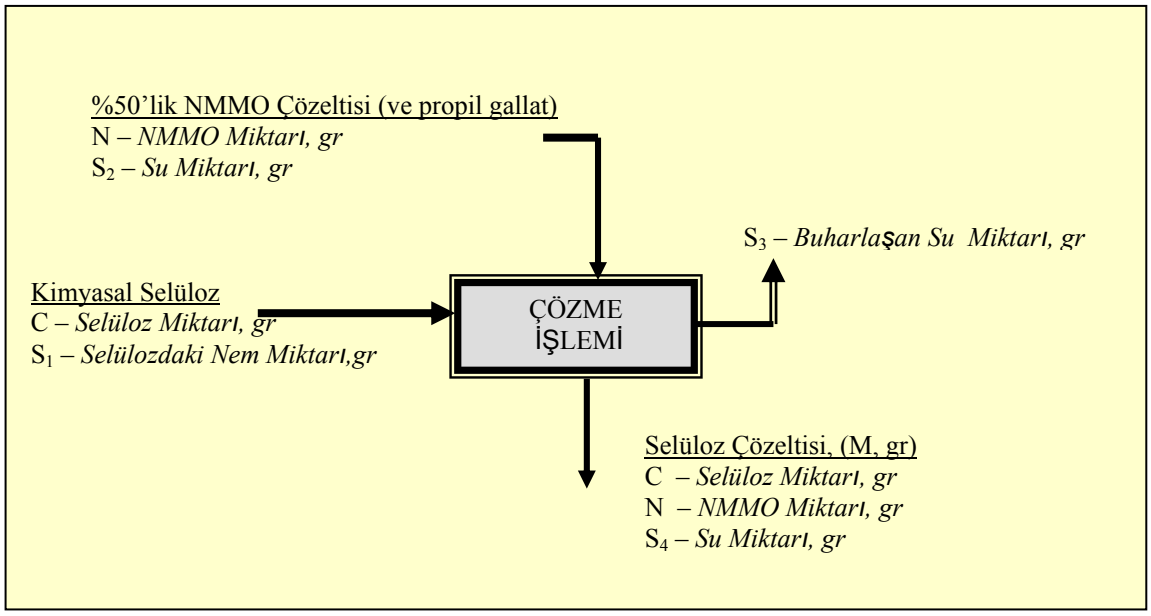
- Elde edilen çözünmüş selüloz, pürüzsüz ve etüvde ısıtılmış 30 X 45 cm boyutundaki bir cam yüzey üzerine dökülmüş ve ısıtılmış 120 mikron açıklığa sahip film aplikatörü ile film haline getirilmiştir. Kullanılan film aplikatörü Erichsen Marka Baker 286 Model olup, 250 mm uzunluğunda ve 30/60/90/120 µm olarak dört farklı açıklığa sahip paslanmaz çelikten yapılmış bir malzemedir. Tüm film oluşturma çalışmalarında gerek camın gerekse aplikatörün kesinlikle ısıtılmış olması gerekmektedir. Çünkü, selüloz çözeltisinin oda sıcaklığındaki cam ve aplikatör yüzeyi ile teması sonucu, çözelti sıcaklığının düşmesi ile NMMO monohidratın kristalleşmesi ve selüloz çözeltisinin katılaşması

gerçekleşmektedir. Böyle bir durumda ise selüloz çözeltisinin film haline getirilmesi mümkün olmamaktadır.

- Cam üzerinde düzgün bir film haline getirilmiş olan çözünmüş selülozun tekrar polimerize olarak katılaşması için çöktürme (precipitation veya coagulation) işleminin yapılması gerekmektedir. Bu amaçla cam üzerinde oluşturulmuş selüloz filmi soğuduktan sonra, filmli cam su bulunan bir kaba konularak selülozun çöktürülmesi yani tekrar polimerizasyonu sağlanmıştır. Çöktürme deneylerinde, farklı sıcaklıklarda su kullanılmış ve su sıcaklığının oluşan membranın polimerizasyon derecesi ve kristalinite yüzdesi gibi özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.
- Çözünmüş selüloz karışımında olması gerekli su miktarı ile buharlaştırılacak su miktarı, Şekil 3.4.'de verilen kütle dengesi esas alınarak yapılan hesaplamalar sonucu belirlenmiştir (Tablo 3.2).



Şekil 3.3: NMMO yöntemine göre membran üretiminin şematik olarak gösterilmesi



Şekil 3.4: Selüloz çözme işleminde kütle dengesi

Hesaplamalarda sisteme giren selüloz ve NMMO miktarlarının değişmeden selüloz çözelti fazında yer aldığı varsayılmış ve sisteme giren propyl gallat miktarı ihmal edilmiştir. Selüloz çözeltisinde NMMO oranının $\%X_N$ olması ve sisteme giren NMMO/Selüloz oranının belirli olması durumunda, buharlaşması gereken su miktarı MS Office Excel programında oluşturulmuş kütle dengesine gore yapılmıştır. Tablo 3.3.'de hesaplamanın aşamaları ve %8 selüloz konsantrasyonunda bir çözelti hazırlamak için olması gerekli miktarların hesaplanması örnek olarak verilmektedir.

Tablo 3.3: İstenilen selüloz konsantrasyonunda çözelti hazırlama için hesaplama kademeleri

	Hesaplama Formüller	Örnek
Kuru Selüloz Miktarı, gr	C	2
Selülozda Nem Yüzdesi, %	%CM	%7,5
Selülozda Su Miktarı, gr	S_1 = C x (1-%CM)	0,16
Yaş Selüloz Miktarı, gr	C_Y	2,162
NMMO/Selüloz Oranı	Z	10
Selüloz çözeltisinde NMMO Oranı	$\%X_N$	%80
Sisteme Giren NMMO Miktarı, gr	N = C x Z	20
%50 lik NMO Çözeltisi Olarak	$N_Ç$=N/0,50	40
NMMO ile Giren Su Miktarı, gr	S_2=$N_Ç$-N	20
Giren Toplam Su Miktarı,gr	S_T = S_1 + S_2	20,16
Selüloz Çözeltisinde NMMO Miktarı	N	20
Selüloz Çözelti Miktarı	M = N/$\%X_N$	25
Selüloz Çözeltisinde Su Miktarı	S_4=M-C-N	3
Sistemden Buharlaşan Su Miktarı	S_3 =S_T - S_4	17,16
Selüloz Çözeltsinde Selüloz yüzdesi (Selüloz Konsantrasyonu)	$\%X_C$ = C/M	8
Selüloz Çözeltisinde Su yüzdesi	$\%X_{S4}$ = S_4/ M	12
Selüloz Çözeltisinde NMMO Yüzdesi	$\%X_N$	%80

3.3.4. Zeolit katkılı membran hazırlama çalışmaları

Nano boyutta hazırlanmış sulu zeolit çözeltisi ile belirlenen miktarda NMMO çözeltisi birlikte selüloza ilave edilerek çözme işlemi gerçekleştirilmiştir. Zeolit çözeltisiyle sisteme giren belirli miktardaki suyun da buharlaşması sağlanarak, istenilen bileşimdeki çözünmüş selüloz konsantrasyonuna ulaşılmıştır.

Farklı karışımlardaki çözeltilerin pervaporasyonla ayrılmasında kullanılan selüloz bazlı membranlarda, ZSM 5, Zeolit 13 X, Zeolit Y ve Zeolit 4A türleri kullanılmıştır.

Zeolit katkılı membran üretim çalışmalarında, toz zeolit numuneleri su ile karıştırıldıktan sonra belirli bir zaman içinde dinlendirmeye bırakılarak yapılan dekantasyonla zeolitin tane boyutu mikron altına getirilmektedir. Katı madde miktarı belirli olan bu sulu nano zeolit karışımından hesaplanarak istenilen miktarda alınan çözelti, NMMO ile ultrasonik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra selüloza ilave edilmiş ve karıştırılarak selülozun çözünmesi sağlanmıştır. Membran oluşturma işlemi Bölüm 3.3.3.'de belirtilen şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.3.5.Mikrodalgada selüloz çözme çalışmaları

Çözme işleminin hem daha kısa sürede, hem de daha az enerji tüketimiyle gerçekleştirilmesi amacıyla yapılan bu çalışmalarda Arçelik ARMD-580 marka mikrodalga fırın kullanılmıştır. Selüloz konsantrasyonu %3, %5, %8 ve %10 olan çözeltilerin her biri mikrodalga fırının 105, 220, 340 ve 420 W enerji seviyelerinde hazırlanmıştır. Membran haline getirilen bu çözeltilerden elde edilen membranlar ise 5ºC'lik suda çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Karşılaştırma amaçlı olarak benzer konsantrasyonlardaki çözeltiler döner buharlaştırıcı kullanarak da elde edilmiştir.

3.3.6. Kitosan kaplama çalışmaları

Kitosan, 0,4 molar asetik asitte çözülerek %2'lik çözelti haline getirilmiştir. Hazırlanan kitosan çözeltisi daha önce hazırlanmış membran üzerine dökülerek oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek kuruması sağlanmıştır.

Elde edilen tüm membranların kalınlıkları, mikrometre ile ölçülmüştür.

3.4. Pervaporasyon Çalışmaları

3.4.1. Pervaporasyon Sistemi

Pervaporasyon çalışmaları kesikli bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan deneysel düzenek Şekil 3.5.'de verilmektedir. Düzenek;

- pervaporasyon hücresi,
- örnek toplama bölümü
- vakum sistemi

olmak üzere 3 bölümden oluşmaktadır.

Pervaporasyon işlemi için öncelikle suda bekletilmiş membranın delikli levha üzerine yerleştirilmesi yapılmaktadır. Membran üzerine conta konulduktan sonra pervaporasyon hücresi konularak sıkıştırılır (Şekil 3.6.). Hücrenin içine sıvı karışım çözeltisi konulduktan sonra istenilen sabit sıcaklığın sağlanması için hücrenin dış çeperi sıcak su sirkülasyonun sağlandığı hortum ile çevrilmektedir. Sürekli karıştırılan karışım istenilen sıcaklığa erişine kadar ısıtılmaktadır. Vakum kontrolü yapıldıktan sonra sisteme uygulanan vakumun yaklaşık 4- 5 mbar değerine erişmesi sağlanmaktadır. Sistemin kararlı hale geçmesi genellikle 2-3 saatte gerçekleşmektedir. Pervaporasyon işleminde alt hücre kısmına geçen buhar faz, dewar içine yerleştirilmiş toplama kaplarında toplanmaktadır. Dewar kapları sıvı azot ile doldurulmaktadır. Buhar geçiş hızı belirli aralıklarda toplanan miktarın tartılması ile belirlenmektedir. Toplanan numune 25°C'ye getirildikten sonra analiz edilmektedir.

3.4.2. Numune analizleri

Besleme ve geçen akımdaki her bir bileşenin konsantrasyonu, Karl Kolb 21596 Model refraktometre ile belirlenmiştir. HAAKE marka termosirkülatöre bağlı olan refraktometredeki ölçümler sabit sıcaklıkta (25ºC) yapılmıştır. Belirli konsantrasyonlarda hazırlanmış tüm karışımlar için kalibrasyon eğrisi çizilerek, ölçülen refraktif indekse göre besleme akımı ve geçen akımdaki konsantrasyonlar belirlenmiştir. Her bir karışıma ait refraktif indeks kalibrasyon eğrileri EK A'da sunulmaktadır.

Etanol/su, metanol/su ve toluen/heptan karışımların analizlenmesi için ayrıca Gaz Kromotografi (GC) cihazı da kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan GC, Chrompack 438 modelli, TCD detektörüne sahip, 180°C enjeksiyon, 200°C fırın ve 200°C detektör sıcaklıklarında, 2 m uzunluğundaki Paropack Q dolgulu kolonludur.

Numune analizleri sonucu elde edilen konsantrasyonlar esas alınarak ,aşağıda verilen bağıntılara gore seçicilik ve akı değerleri hesaplanmıştır.

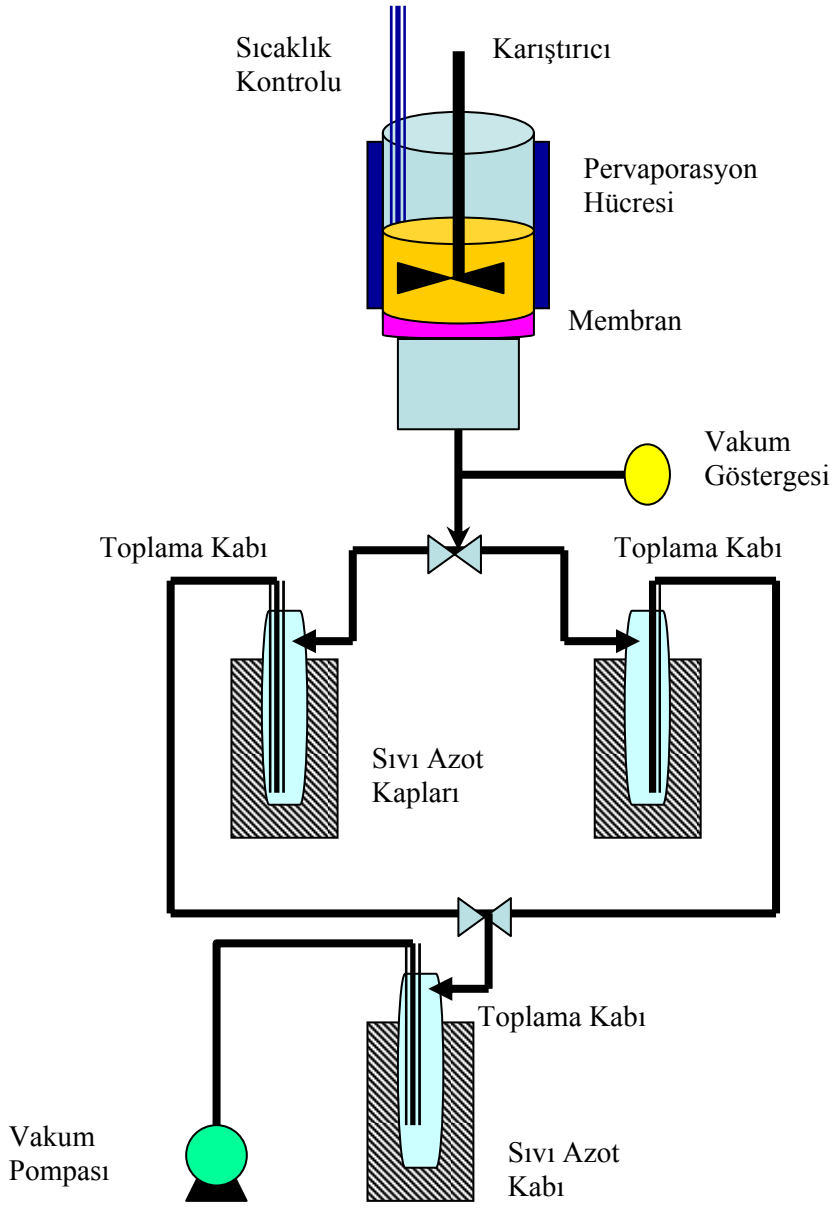
Seçicilik

$$\alpha = (W_{pi}/W_{pj})/(W_{Fi}/W_{Fj}) \qquad (3.3)$$

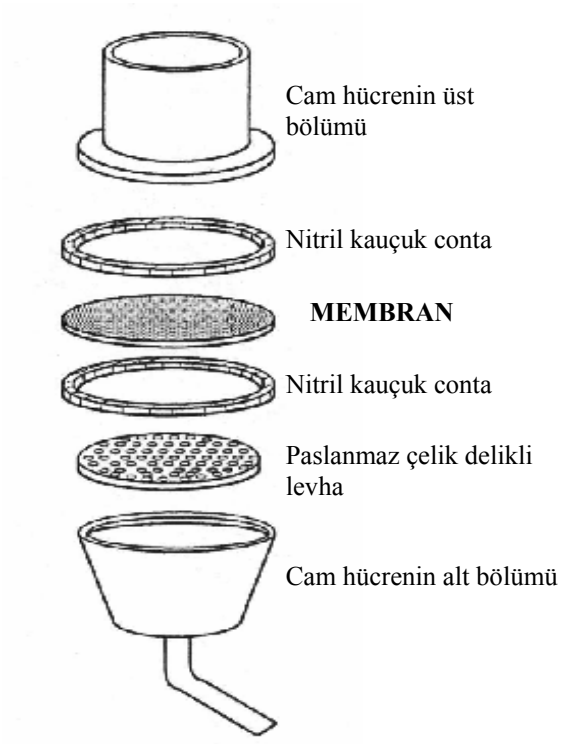
(i:seçici bileşen, W: ağırlık yüzdesi, P:ürün, F: besleme)

Toplam Kütle Akısı

$$J = \text{Kütle/zaman x Alan}_{memb} \qquad (kg/m^2.saat) \qquad (3.4)$$



Şekil 3.5: Çalışmalarda kullanılan pervaporasyon sistemi



V_{toplam}= 450 cm^3	$A_{membran}$=14.137 cm^2	$D_{dış}$=84 mm

Şekil 3.6: Pervaporasyon hücresini oluşturan kısımlar

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

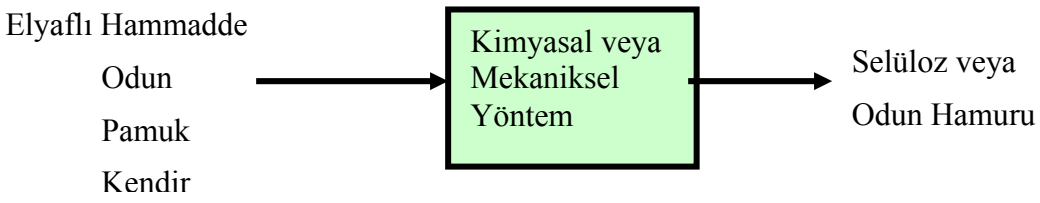
Membran endüstrisinde oldukça eski bir geçmişe sahip olan selüloz esaslı membranlar, çeşitli kimyasal maddelere karşı kararlı olmaları, çevre dostu oluşu, ıslak halde dayanıklı olması ve selüloz çözeltisinin kolaylıkla membran haline dönüşümü gibi özelliklerden dolayı, halen gündemde yerini korumaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan plastik esaslı malzemelerin çevre açısından tehdit oluşturması ve petrol kaynaklarını tüketmesi, doğal polimerlerin kullanımındaki artışa neden olmaktadır. Doğal bir polimer olan selülozun daha çok uygulama alanı bulabilmesi için ucuz ve çevre dostu çözücülerdeki çözme araştırmaları yoğun bir şekilde yapılmaktadır. Bu çalışmada, çevre dostu tersiyer amin N-metilmorfolin N-oksit (NMMO) selüloz çözücüsü olarak kullanılmış ve elde edilen çözünmüş selüloz membran şekline dönüştürülmüştür. Elde edilen hidrofilik özellikteki selüloz membranların seçiciliğini arttırmak amacıyla, nano boyutta zeolit ilavesi yapılarak oluşturulan membranların pervaporasyon ile su uzaklaştırma işleminde kullanılabileceği gösterilmiştir.

4.1. Selüloz Membranların Yapısı

%50'lik NMMO çözeltisinin kimyasal yöntemle elde edilmiş beyazlatılmış selüloza ilave edilerek yaklaşık 90ºC'lik bir sıcaklıkta, selülozun çözünmesi sağlanmıştır. Çözünmüş selülozun cam bir yüzey üzerinde film aplikatörü ile çekilmesi ve suda çöktürülmesi gibi membran hazırlama aşamaları süresince membran özelliklerini etkileyen parametreler konusunda çeşitli çalışmalar gerçekleştirilerek en uygun koşulların belirlenmesine çalışılmıştır.

4.1.1. Kimyasal selüloz türünün membran özelliklerine etkileri

Bitkisel elyaflı hammaddenin kimyasal ya da mekaniksel yöntemlerle lifsel hale dönüştürülmesi sonucu selüloz (kağıt hamuru-pulp) elde edilmektedir. Ülkemizde Selüloz ve Kağıt Sanayiinde kimyasal yolla elde edilmiş kağıt hamuru "Selüloz" olarak, mekaniksel yöntemle elde edilmiş olan ise "Odun hamuru" olarak adlandırılmaktadır. Elyafı oluşturan temel polimerik hammadde ise selüloz olarak isimlendirilmektedir.



Selüloz ve Kağıt Endüstrisinin en önemli kaynağı olan odun iki ana gruba ayrılmaktadır;

- Yumuşak odun olarak isimlendirilen, yapraklarını dökmeyen ağaçlar (çam, ladin, köknar vb.)
- Sert odun olarak isimlendirilen, yapraklarını döken ağaçlar (kavak, huş, kayın, vb.)

Yumuşak odun elyaf uzunluğu, sert odun elyaf uzunluğuna göre daha fazla olduğundan, yumuşak odundan elde edilen selüloz "uzun elyaflı selüloz" olarak isimlendirilmekte ve bu özelliğinden dolayı selüloz üretiminde daha çok tercih edilmektedir. Odun haricinde saman, kendir, pamuk gibi yıllık bitkilerin kimyasal yolla selüloza dönüştürülmesi de yaygın olarak kullanılmaktadır. Uzun elyaf içeren kendir, pamuk ve linter, özellikli kağıt yapımında kullanılan önemli hammaddelerdir. Kullanılan hammadde özelliklerine göre elde edilen selülozun özellikleri ve kullanım alanları farklılık göstermektedir. Farklı hammaddelerin kullanılması sonucu elde edilen selülozdan üretilen kağıt özelliklerinde de farklılıklar görülmektedir. Tablo 4.1.'de "selüloz" üretiminde kullanılan yöntemler ve elde edilen özellikler gösterilmektedir.

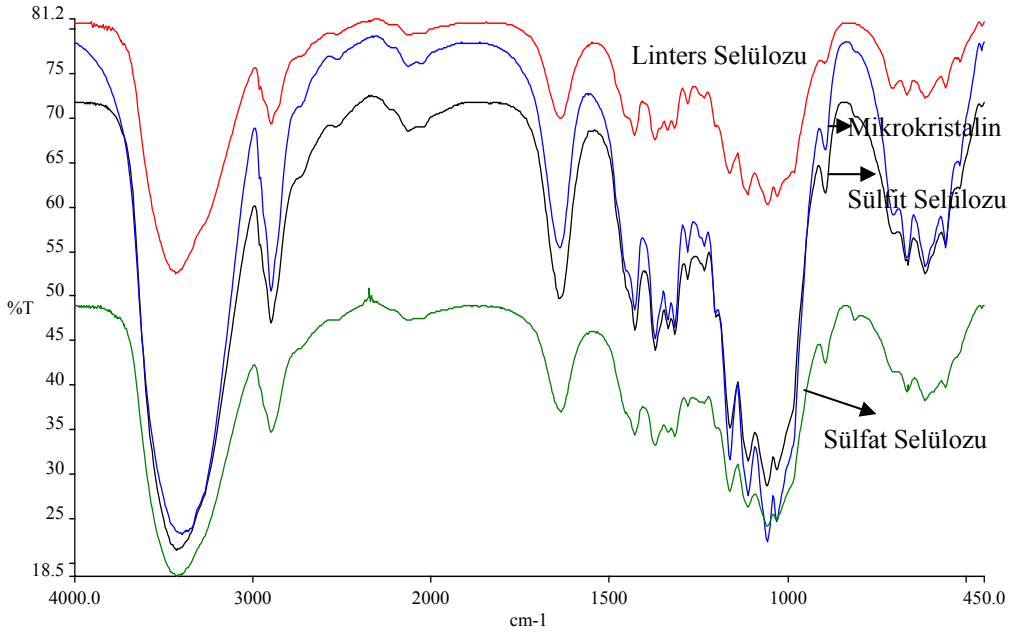
Tablo 4.1: Selüloz üretim yöntemleri ve elde edilen selülozun özellikleri (Biermann, 1993)

Süreçler	Özellikleri
1.Kimyasal Yöntem • Kraft (Sülfat) • Sülfit • Soda	• Mukavemeti yüksek selülozdur. • Yumuşak, esnek elyaf içeren orta dayanımlı selülozdur. • Saman ve sert ağaçlar için kullanılan bir süreçtir.
2. Mekaniksel Yöntem • SGW (Stone Ground Wood) • RMP (Refiner mechanical.Pulp) • TMP (Thermomechanical. Pulp) • CTMP (Chemithermo-mechanical Pulp) • CMP (Chemimechanical Pulp)	Mekaniksel yöntemle üretilen selülozlarda lignin içeriği yüksektir. Bu selülozlar daha çok gazete, kitap ve magazin kağıdı üretiminde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada hammadde olarak odundan kimyasal yöntem ile üretilmiş beyaz sülfat ve sülfit selülozları, pamuk linterinden soda yöntemi ile üretilmiş linter selülozu kullanılmıştır. Hammadde özellikleri incelendiğinde linter selülozunun en yüksek alfa yani saf selüloz içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Polimer zincir uzunluğu, yani molekül ağırlığının bir göstergesi olan polimerizasyon derecesi yönünden karşılaştırıldığında ise sülfat selülozunun diğer selülozlardan daha yüksek polimerizasyon derecesine sahip olduğu görülmektedir. Polimerizasyon derecesi, odun veya yıllık bitkilerin kimyasal yöntemle selüloza dönüştürülmesinde kullanılan kimyasal madde konsantrasyonu, pişirme sıcaklığı ve süresi, beyazlatmada kullanılan kimyasal madde türü ve konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Pişirme ve beyazlatma koşullarının ağırlaşması ile polimerizasyon derecesi azalmaktadır, yani selüloz polimerinde bozunma (degradation) olmaktadır. Ticari olarak linter hammaddesinden farklı polimerizasyon derecesinde selülozlar üretilmekte ve üreticiler tarafından satılmaktadır (Örn. Buckeye Linter Selülozu).

NMMO çözeltisindeki çözme işleminde, polimerizasyon derecesinin çözme sonrası elde edilen selüloz/NMMO/su çözeltisinin viskozitesinde önemli etkiye sahip olduğu yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir. Aynı selüloz konsantrasyonlarında gerçekleştirilen çözme işleminde, sülfat selülozu kullanımında daha viskoz bir çözelti elde edildiği görülmüştür. Çünkü sülfat selülozu diğer selülozlara göre daha yüksek polimerizasyon derecesine sahiptir. 90ºC deki selüloz/NMMO/su çözelti viskozitesinin ölçümü mevcut viskozite ölçüm yöntemlerinin (Brookfields, Ubbelohde, vb) kullanılması ile gerçekleştirilememiştir.

Kullanılan üç farklı kimyasal selülozun, saf selüloz kaynağı olan mikrokristal selülozlarla karşılaştırmalı yapılan FTIR sonuçlarına göre, 4000-2995 cm^{-1} frekans aralığında hidrojen bağlı OH gerilme (stretching) tüm selüloz örneklerinde görüldüğü ve genel anlamda farklılık olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.1.). Tablo 4.2.'de (Carrillo ve diğ., 2004) verilen özellikler incelenerek, OH düzlem içi eğilmenin linter selülozda 1155 cm^{-1} frekansda sadece Selüloz I'in, diğerlerinde ise 1162 cm-1 frekansında hem Selüloz I hem de Selüloz II'nin neden olduğu sonucuna varılmıştır. Selüloz I, hammaddede bulunan doğal selülozu, Selüloz II ise doğal selülozun çözünmesi sonrası elde edilen selülozu göstermektedir.



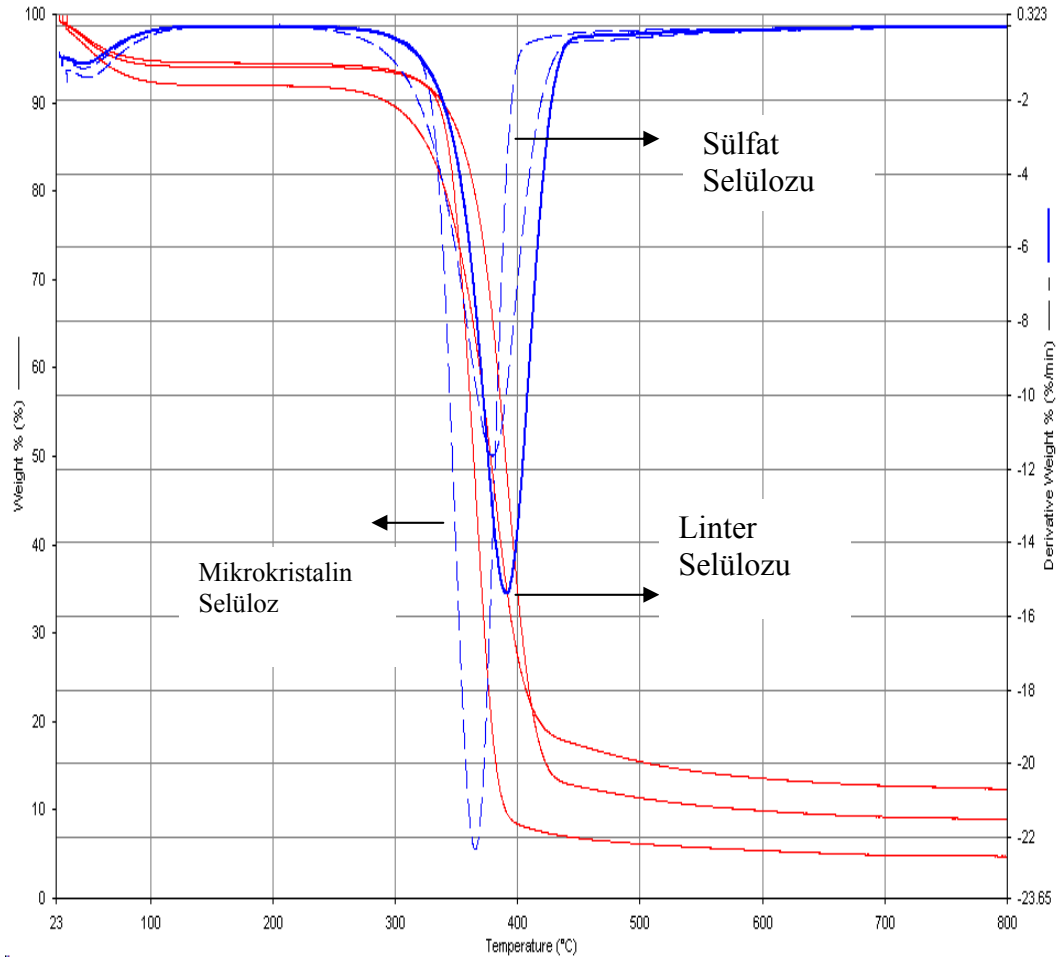
Şekil 4.1:. Kullanılan selülozların FTIR sonuçları

Tablo 4.2: Selüloza ait infrared frekanslarının özellikleri (Carrillo ve diğ., 2004)

Frekans (cm^{-1})	**Özellik**	**Bileşen**
3488	-OH gerilme-intramoleküler hidrojen bağları	Selüloz II
3447	-OH gerilme-intramoleküler hidrojen bağları	Selüloz II
3405	-OH gerilme-intramoleküler hidrojen bağları	Selüloz I
3350	-OH gerilme-intramoleküler hidrojen bağları	Selüloz I ve II
3175	-OH gerilme-intramoleküler hidrojen bağları	Selüloz II
2970	CH gerilme	Selüloz I ve II
2945	CH gerilme	Sel I(2945) Sel II (2955)
2900	CH gerilme	Selüloz I ve II
2853	CH_2 asimetrik gerilme	Selüloz I ve II
1635	Selülozda absorplanmış su OH'ı	Sel I(1430) Sel II (1420)
1455	-OH düzlemde eğilme	Sel I(1455) Sel II (1470)
1420	CH_2 asimetrik eğilme	Selüloz I ve II
1375	CH eğilmesi	Selüloz I ve II
1335	-OH düzlemde eğilme	Sel I(1336) Sel II (1335)
1315	CH_2 sallanma	Sel I(1317) Sel II (1315)
1278	CH eğilmesi	Sel I(1282) Sel II (1278)
1200	-OH düzlemde eğilme	Sel I(1205) Sel II (1200)
1155	C-O-C asimetrik gerilme	Sel I(1155) Sel II (1162)
1111	Halka asimetrik gerilme	Sel I(1111) Sel II (1007)
1055	C-O gerilme	Selüloz I ve II
1035	Gerilme C-O	Selüloz I ve II
893	Grup C1 Frekansı	Sel I(895) Sel II (893)

Termal karakterizasyon

Kimyasal selülozların termal özelliklerindeki farklılığı göstermek amacıyla yapılan TGA (Thermal Gravimetric Analysis) ölçümlerinde linter ve sülfat selülozda 200ºC'ye kadar, mikrokristal selülozda ise 230ºC'ye kadar ağırlık değişimi gözlenmemiştir (Şekil 4.2ve Tablo 4.3). Bu sıcaklık termal bozunumun başladığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Maksimum ağırlık kaybı genel olarak 366-391ºC aralığında gerçekleşmiştir. Azot ortamında 800ºC de bakiye oranları incelendiğinde ise, bakiyenin en fazla sülfat selülozda (%12,3) olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2:. Çeşitli selülozlara ait termogramlar

Tablo 4.3: Termogram sonuçlarına göre ağırlık kayıpları

	Linters Selüloz	Sülfat Selülozu	Mikrokristalin Selüloz
İlk ağırlık kaybı (°C)	200	200	230
Maksimum ağırlık kaybı (T_d,°C)	391	379	366
800 °C'de Bakiye (% ağırlıkça) (Azot ortamında)	8.9	12.3	4.7

Polimerizasyon derecesi

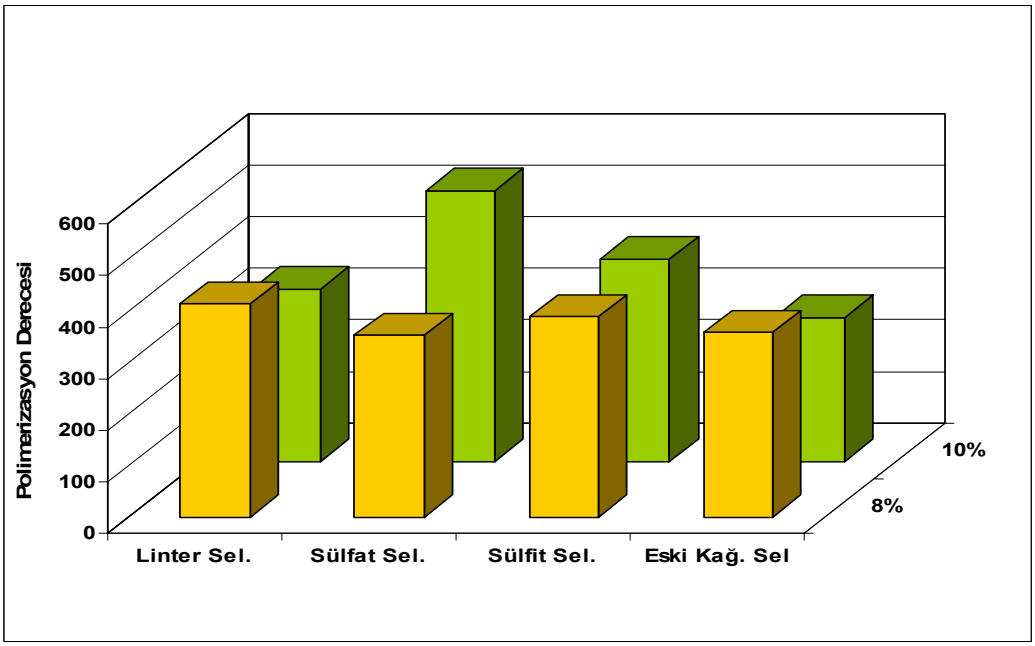
NMMO'da çözünen selülozun sulu ortamda çöktürülmesi esnasında selüloz molekülündeki OH grupların etkisiyle zincirler arasında hidrojen bağlanması sonucunda oluşan membrandaki polimerizasyon derecesi tekrar biraraya gelmiş glikoz ($C_6H_{10}O_5$, 162 gr/mol) moleküllerinin sayısını gösteren bir kavramdır.

Polimerizasyon derecesi ile selüloz polimerinin molekül ağırlığı arasındaki bağlantı aşağıda verilmektedir.

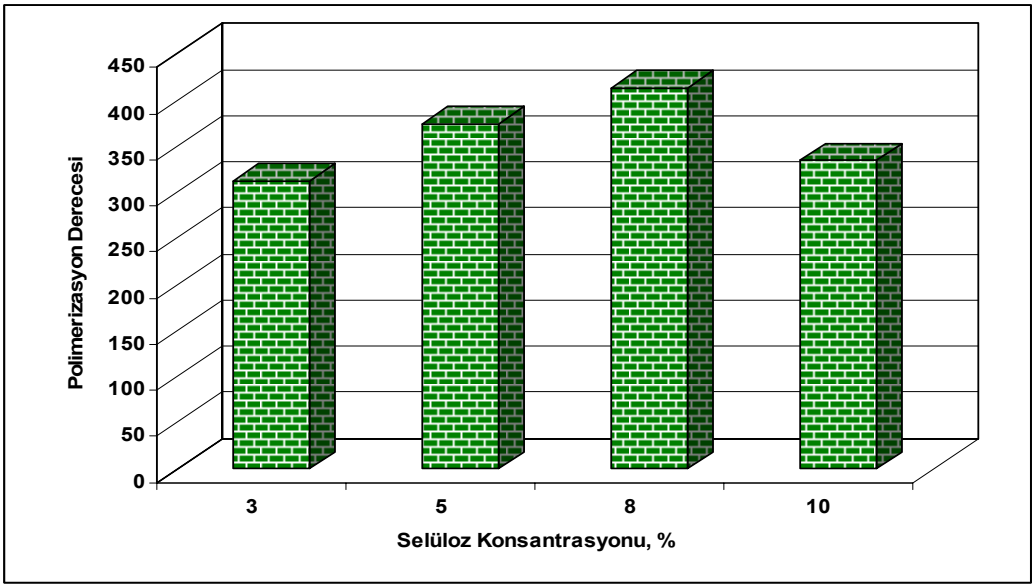
MA = DP x 162

Kimyasal selülozlardan farklı konsantrasyonlarda elde edilen membranlar, 5ºC sıcaklıkta su banyosunda çöktürüldükten sonra, vakumda 12 saat kurutulmuştur. Daha sonra, bu hazırlanmış membranların görünüşünde, polimerizasyon derecesinde ve kristalinite yüzdesinde hammaddelerin etkileri incelenmiştir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi, %8 selüloz konsantrasyonunda linter selülozdan hazırlanmış membranın diğerlerine göre daha yüksek polimerizasyon derecesine sahip olduğu görülmektedir. %10 selüloz konsantrasyonunda sülfat selülozu kullanılarak hazırlanmış membranın ise en yüksek polimerizasyon derecesi verdiği gözlenmiştir. Ancak diğer kimyasal selülozlara göre yüksek polimerizasyon derecesine sahip sülfat selülozu kullanarak %10 konsantrasyonundaki selüloz çözeltisinin hazırlanması ve membran haline getirilmesinde zorluklar yaşanılmıştır.

Linter selülozu kullanarak %3, 5, 8, ve 10 selüloz konsatrasyonlarında hazırlanmış membranlarda en yüksek polimerizasyon derecesi, %8 selüloz konsantrasyonunda elde edilmiştir (Şekil 4.4). % 3 selüloz konsantrasyonunda hazırlanmış membranın çöktürülmesi sırasında membranın parçalandığı görülmüştür. Bu durum selüloz miktarının düşük olması nedeniyle selüloz polimer zincirlerinin oluşturulamaması şeklinde açıklanmaktadır. %5 selüloz konsantrasyonunda hazırlanan membranların ise, dayanıksız olduğu ve pervaporasyon çalışmalarında kullanılamayacağı gözlenmiştir. Ayrıca düşük selüloz konsantrasyonundaki membranlarda gözeneklerin oluştuğu ve geçirgenliğinin yüksek olduğu yapılan çeşitli araştırma çalışmalarında belirtilmiştir (Zhang ve diğ., 2001, Abe ve Mochizuki, 2002). Elde edilen bu gözlemlere göre linter selülozu ile %8 konsantrasyonunda yapılacak çalışmanın uygun olacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.3: Selüloz türlerinin membranların polimerizasyon derecesine etkileri

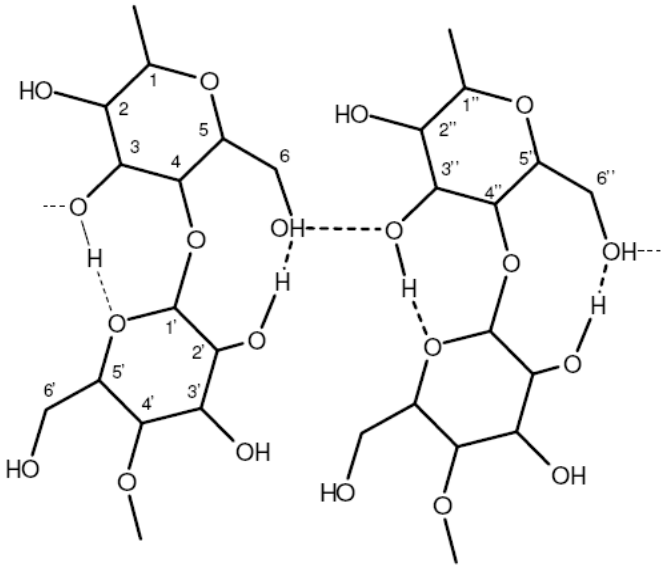


Şekil 4.4: Farklı linter selüloz konsantrasyonlarının membranların polimerizasyon derecesine etkileri

Selüloz kristalinite ölçümü

NMMO'lu membranlarda kristalinite yüzdesi DSC ve XRD yöntemlerine göre belirlenmiştir.

DSC Yöntemi : Selüloz moleküllerinin birleşmesi, zincirin bitişik glikoz birimleri arasındaki hidrojen bağlanma (intramoleküler) ve farklı zincirler arasındaki hidrojen bağlanmayı (intermoleküler) oluşturan fazla sayıdaki hidroksil gruplarının sayesinde gerçekleşmektedir (Şekil 4.5). Ancak selüloz elyaflarında, özellikle selülozun kristal olmayan bölgelerinde, birçok serbest hidroksil grupları bulunmaktadır. Selüloz elyaflarındaki su absorplama kapasitesi, serbest halde bulunan hidroksil grupların varlığına bağlı olduğundan su absorplamanın tamamen selülozun amorf bölgesinde oluştuğu ve kristal bölgedeki serbest hidroksil grupların ihmal edilebileceği düşünülmüştür. Bu varsayımla, 24 saat %79 bağıl nem ortamında bekletilmiş selüloz örneklerinde DSC (Differential Scanning Calotimetry) ile yapılan çalışmada, 110 ve 160ºC arasında elde edilen endotermik dehidratasyon pik yüksekliğinin selülozdaki kristal alan ile doğru orantılı olduğu gösterilmiştir. (Bertran ve Dael, 1986).



Şekil 4.5: Hidrojen bağlanmanın şematik olarak gösterilmesi (Gardner, 2001)

Bu varsayım dikkate alınarak, linter selülozu ile bu selülozdan farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış membranlar, 3-4 mm'lik küçük parçalar haline getirildikten sonra 0,5 gr olacak şekilde tartılarak %79 bağıl nemin sağlandığı desikatörde değişmez ağırlığa erişinceya kadar (yaklaşık 24 saat) bekletilmiş ve sonrada DSC cihazında 40ºC/dak. ısıtma hızında taramaya tabi tutulmuştur. Şekil 4.6.'da linter selülozu için ve Şekil 4.7.'de %10 linter selüloz selüloz konsantrasyonuna sahip membran için gösterilen DSC termogramında, 110 ºC ve 160ºC sıcaklık aralığında elde edilen endotermik pik, selülozun amorf bölgesi tarafından absorbe olan suyun giderilmesi için gerekli ısı miktarını göstermektedir. Bu değerler ΔH_N (joul/gr) olarak kaydedilmiştir (Tablo 4.4.). Kristalinite yüzdesi %0 (amorf yapı oranı %100) olan selüloz triasetat için ölçülmüş ΔH_0 değeri, 51,6 joul/gr olarak alınmıştır (Bertran ve Dael, 1986)**.** Şekil 4.6 ve 4.7'de linter selüloza ve %10 selüloz konsantrasyonundaki membrana ait DSC termogramları gösterilmekte olup, termogramda görülen endotermik entalpi değerleri esas alınarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Kristal Yapı, \%} = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_N}{\Delta H_0} \times 100$$

DSC yöntemine göre; linter selülozdaki kristal yapı yüzdesi %63, bu selülozdan elde edilmiş %8 selüloz konsantrasyonuna sahip membrandaki kristal yapı yüzdesi ise %18 olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.4 Membranlarda DSC yöntemine göre kristalinite yüzdesi

Selüloz Örnekleri	**DSC Yöntemi**		
	ΔH, joul/gr	**Kristal Yapı %**	**Amorf Yapı %**
Selüloz Triasetat**	51,6	0	100
Linter Selülozu	80,5	63	37
Membranlar			
Linter 5%	300,7	-0	100
Linter 8%	177	18	82
Linter10%	256,4	0	100

**Bertran ve Dael, 1986

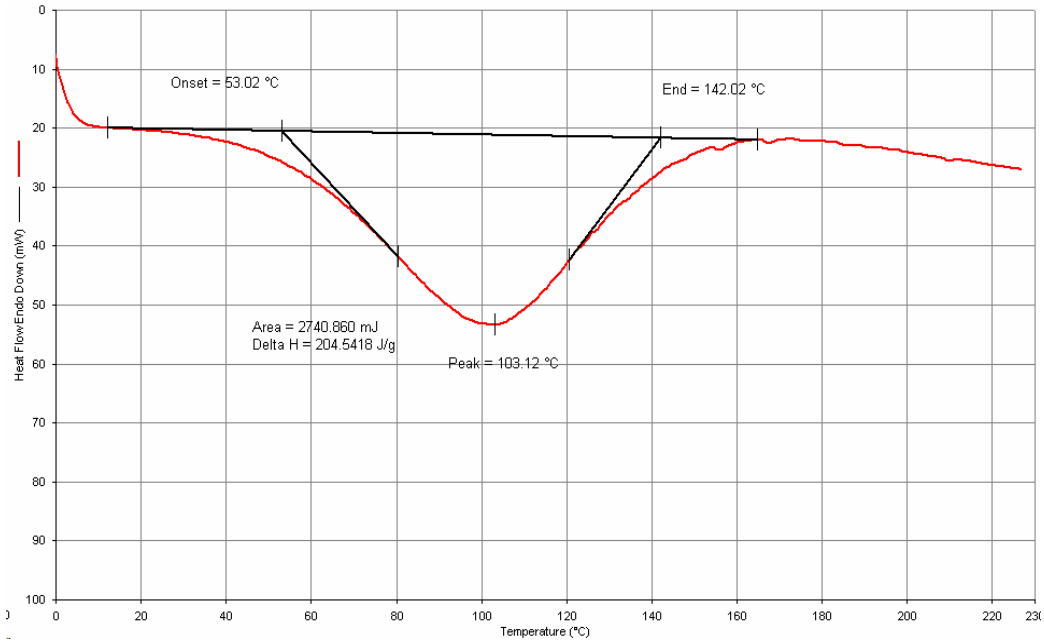
XRD Yöntemi : Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Ürünleri Fakültesinde gerçekleştirilen çalışmalarda Rigaku 3D/Max difraktometre cihazı ile CuK_α -X-Işını tüpü (λ=0.1542 nm) kullanılarak selüloz örneklerinde kristalinite değerleri Segal yöntemine göre hesaplanmıştır (Gümüşkaya, E., 2003).

$$\text{Kristal Yapı, \%} = \frac{I_{002} - I_{amorf}}{I_{002}} \times 100$$

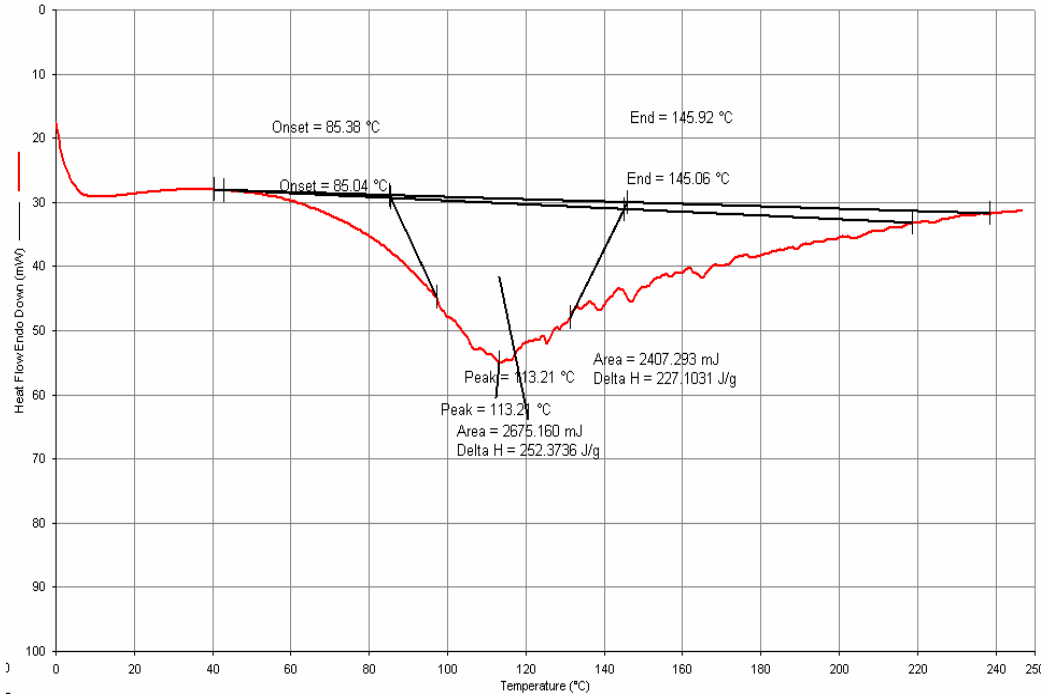
Tablo 4.5 Membranlarda XRD yöntemine göre kristalinite yüzdesi

Selüloz Türü	Selüloz Kons. %	Çöktürme Sıcaklığı, °C	Kristal Yapı %
Linter	5	5	77,7
	8	5	77,7
	10	5	79,2
	8	25	81,4
	8	50	80,1
Sülfat	8	5	78,7
Sülfit	8	5	81,2
Selofan (Ticari)			78,8

Farklı iki yöntemle gerçekleştirilen selüloz ve membranlara ait kristalinite ölçüm sonuçları farklılık göstermekte olup, literatür değerleriyle karşılaştırıldığında XRD sonuçlarının kabul edilebilir olduğu gözlenmiştir. XRD sonuçlarına göre selüloz ve membranlarda kritalinite yüzdelerinde önemli bir fark olmadığı Tablo 4.5.'de görülmektedir.



Şekil 4.6: Linter selüloza ait DSC termogramı



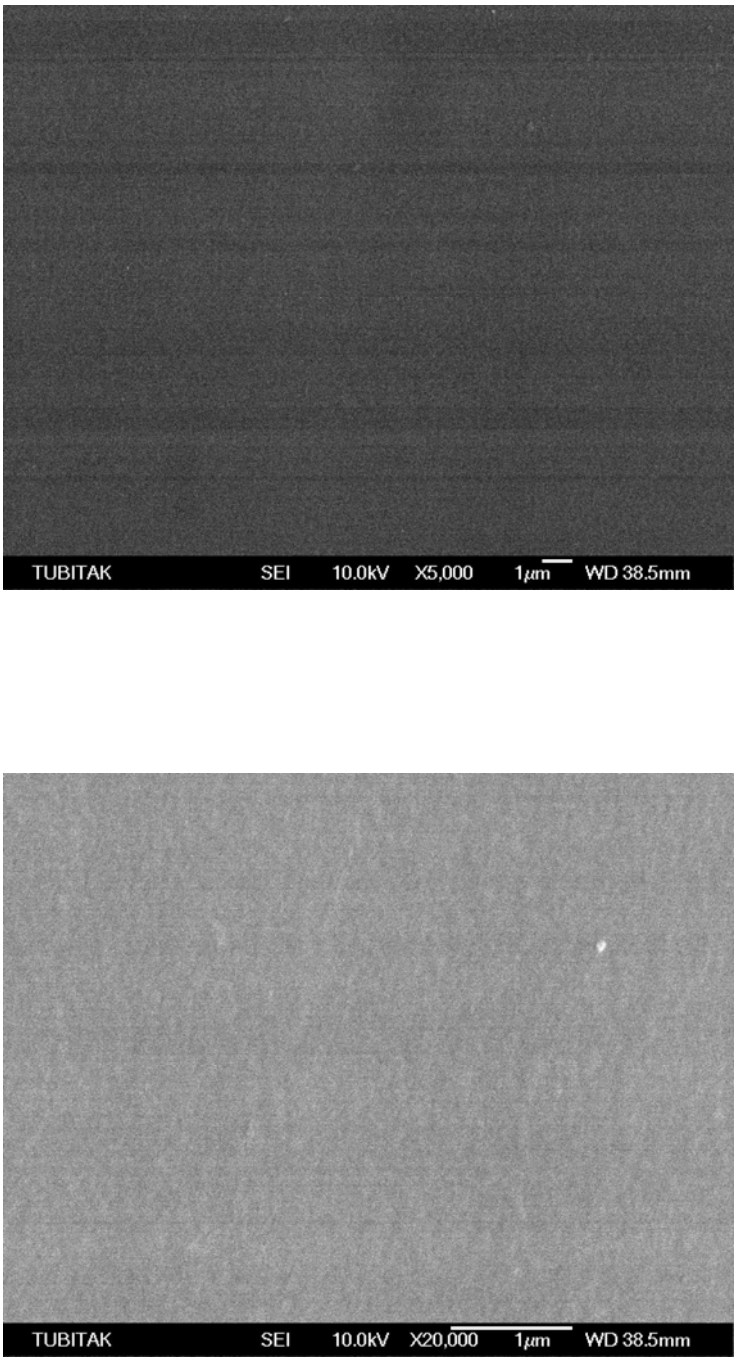
Şekil 4.7: %10 linter selüloz konsantrasyonuna sahip membrana ait DSC termogramı

Morfolojik özellikler

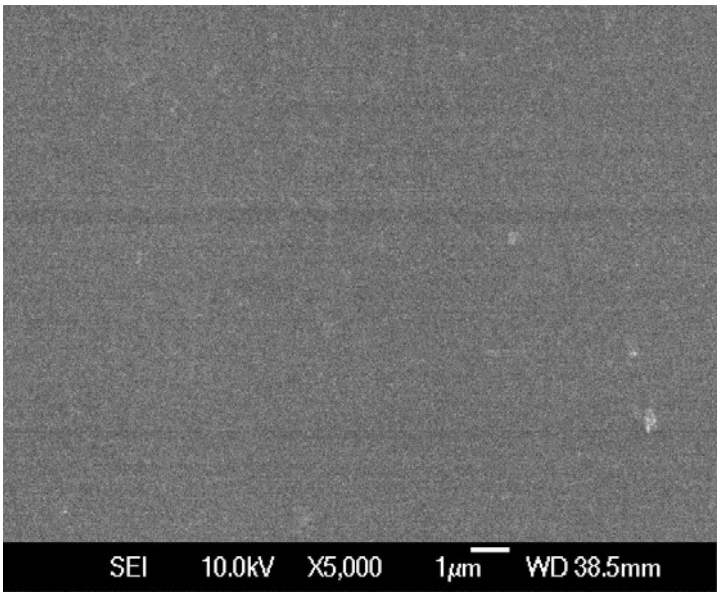
Farklı selüloz türlerinden hazırlanmış gözeneksiz selüloz membranların SEM fotoğrafları çekilerek morfolojik yapı açısından incelenmiştir (Şekil 4.8-4.11). %8 selüloz konsantrasyonunda farklı selüloz türlerinden hazırlanmış selüloz bazlı membranların farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları incelendiğinde her bir selülozdan elde edilen membranların gözeneksiz olduğu ve X20000 büyütmede dahi morfolojik açıdan farklı olmadığı gözlenmiştir. Ticari olarak satılan selofan membran ile bu tez çalışması kapsamında üretilen membranların morfolojik açıdan benzerlik gösterdiği ise Şekil 4.12'de görülmektedir. Bazı fotoğraflarda görülen taneciklerin kurutma veya saklama sırasında ortamdan membran üzerine yapıştığı tahmin edilmektedir. Bu nedenle bu tür membranların özel temiz bir oda ortamında hazırlanması ve saklanması gerektiği sonucuna varılmıştır.

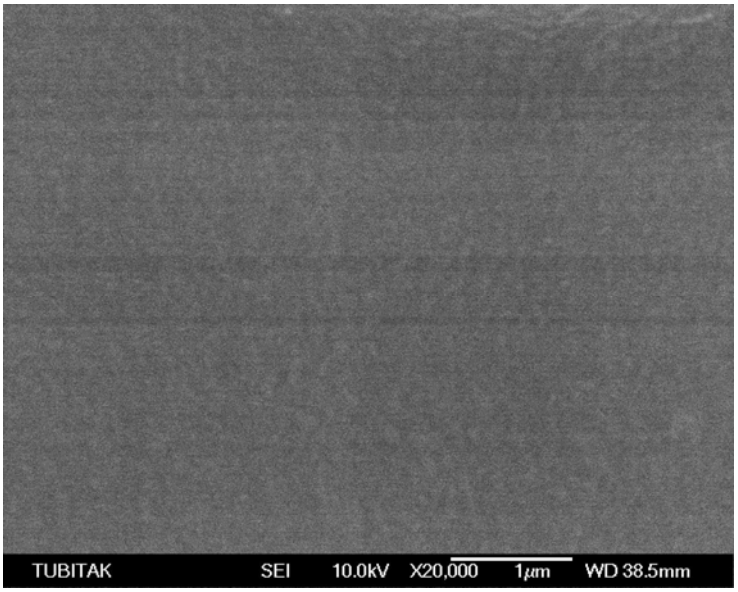
Eski kağıt kullanılarak elde edilen membranlarda, kağıt üretimi sırasında bir takım süreç ve fonksiyonel yardımcı maddelerin kullanılması sonucu elyaf üzerine birikmiş olma ihtimali, bu eski kağıt hamurundan üretilmiş membranların SEM fotoğraflarında (Şekil 4.11) doğrulanır biçimde bu maddelerin varlığı görülmektedir.

Linter selülozu kullanarak %5, %8 ve %10 konsantrasyonlarında hazırlanmış membranlara ait SEM fotoğrafları Şekil 4.13'de verilmekte olup, burada homojen ve gözeneksiz membranların elde edildiği gösterilmektedir.

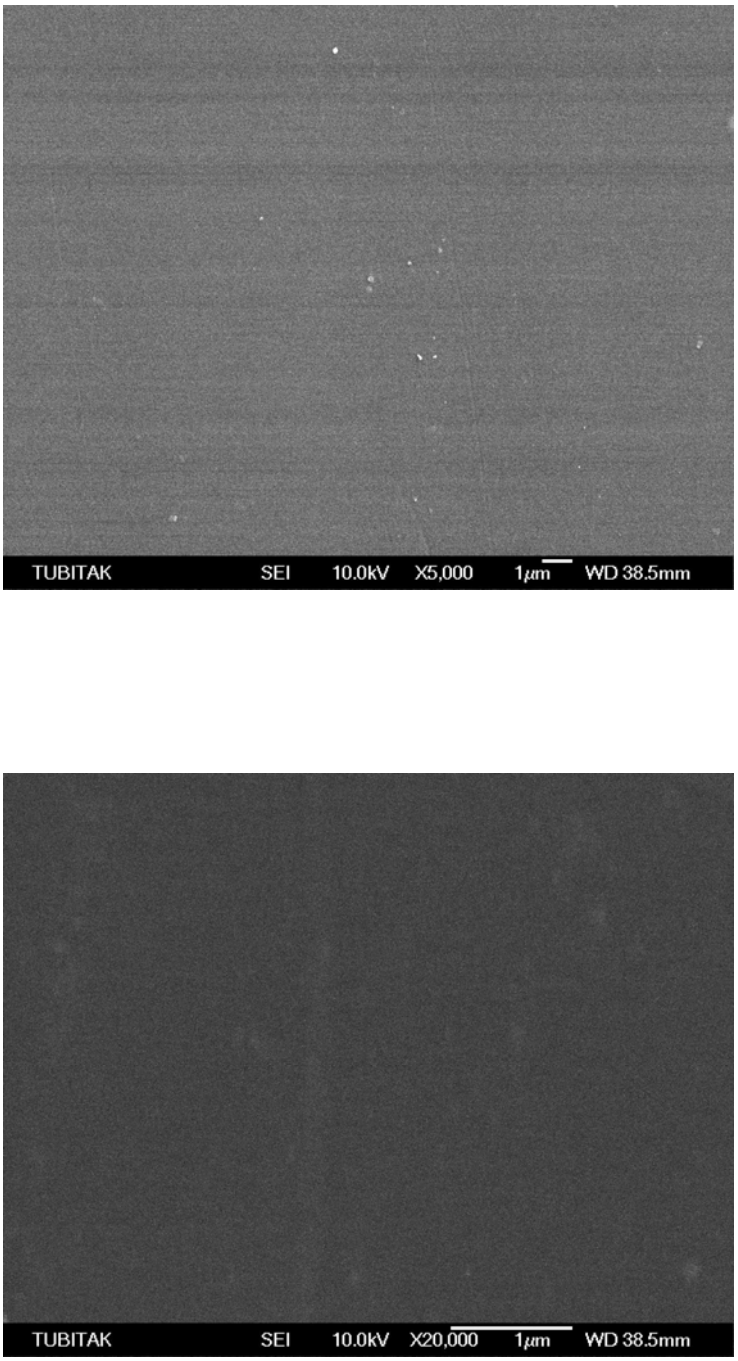


Şekil 4.8: Sülfat selülozundan üretilmiş %8 selüloz konsantrasyonundaki membrana ait SEM fotoğrafı (X5000 ve X20000)

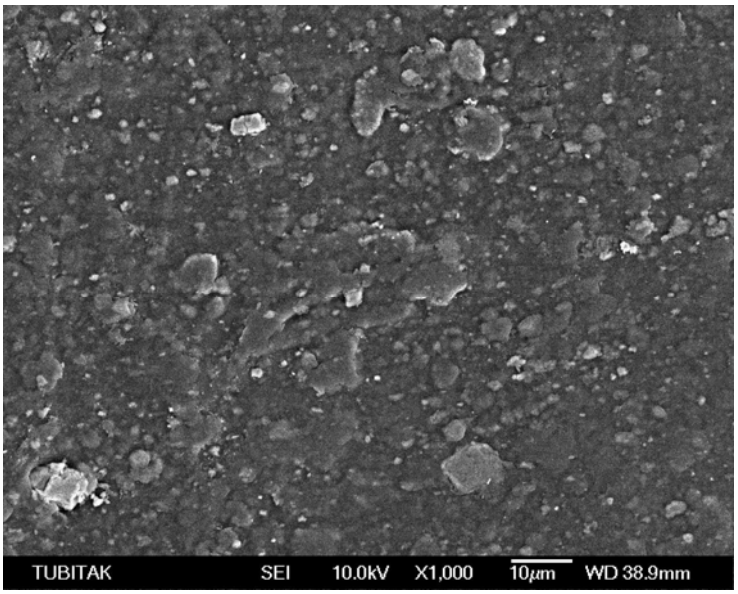


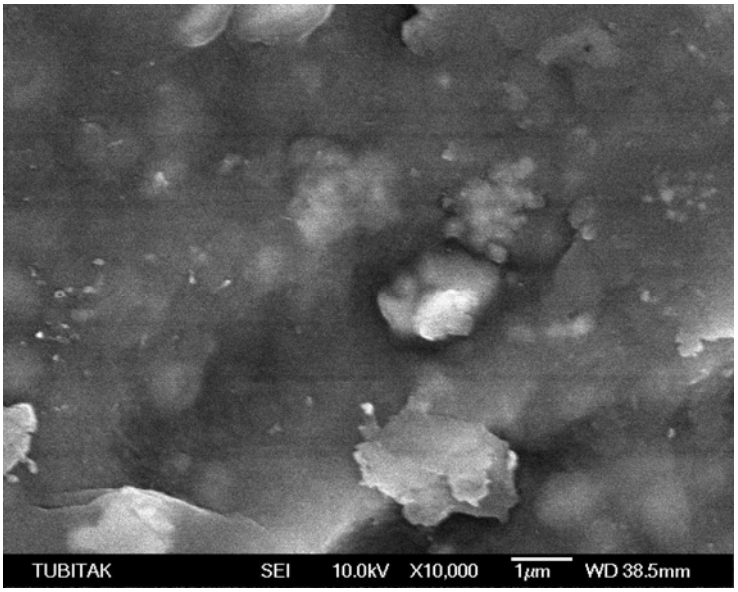


Şekil 4.9: Sülfit selülozundan üretilmiş %8 selüloz konsantrasyonundaki membrana ait SEM fotoğrafı (X5000 ve X20000)

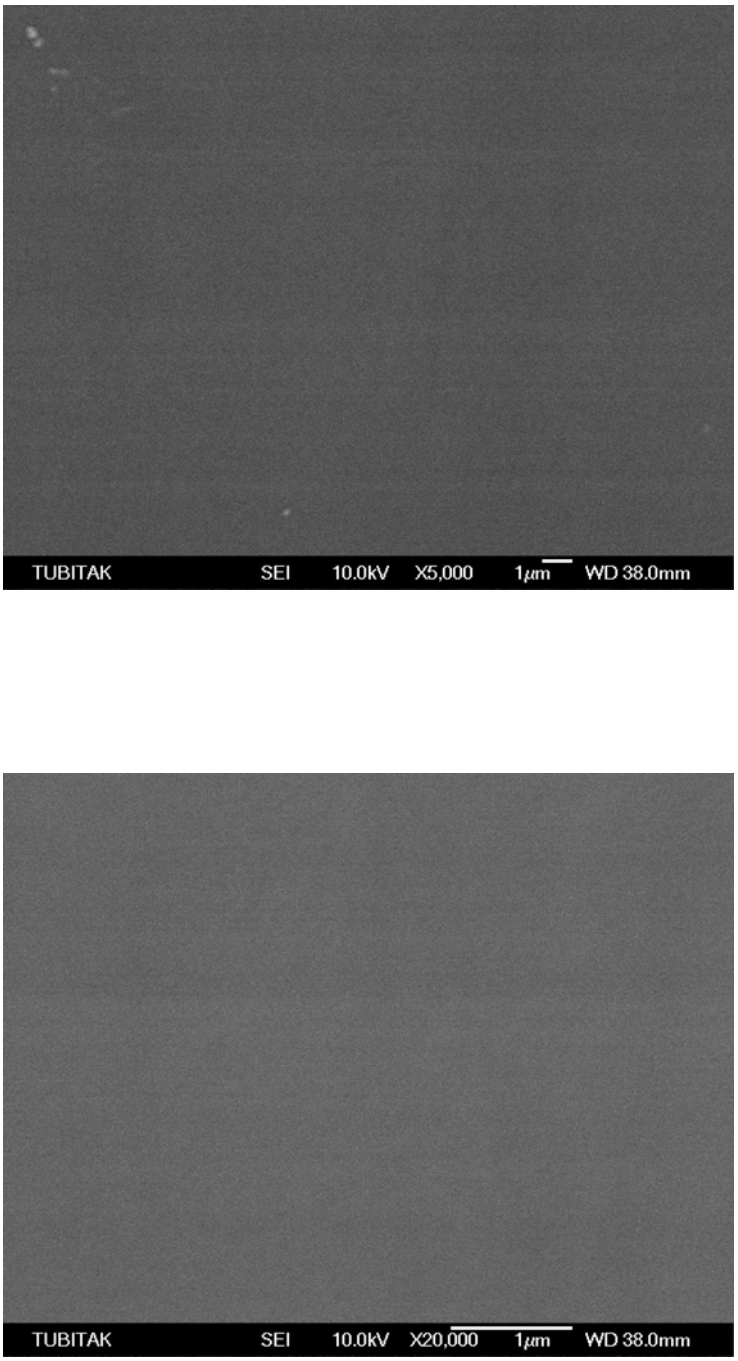


Şekil 4.10:Linter selülozundan üretilmiş %8 selüloz konsantrasyonundaki membrana ait SEM fotoğrafı

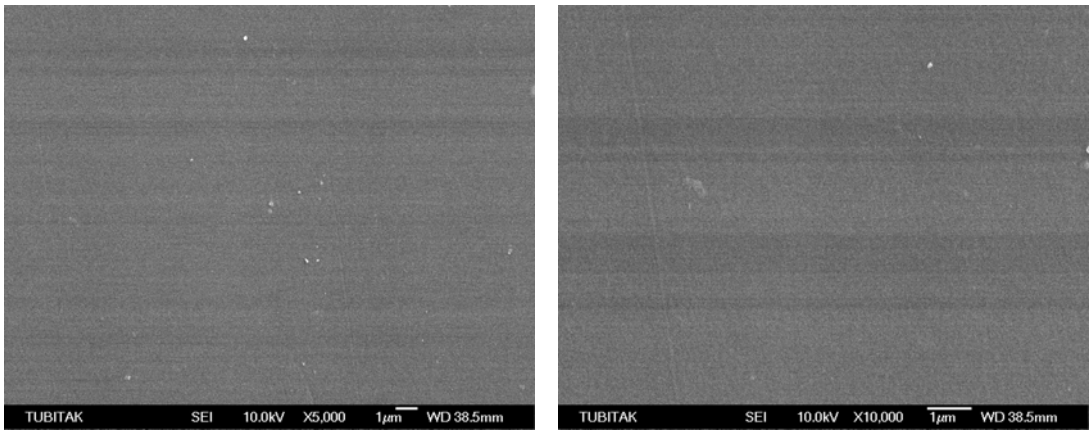




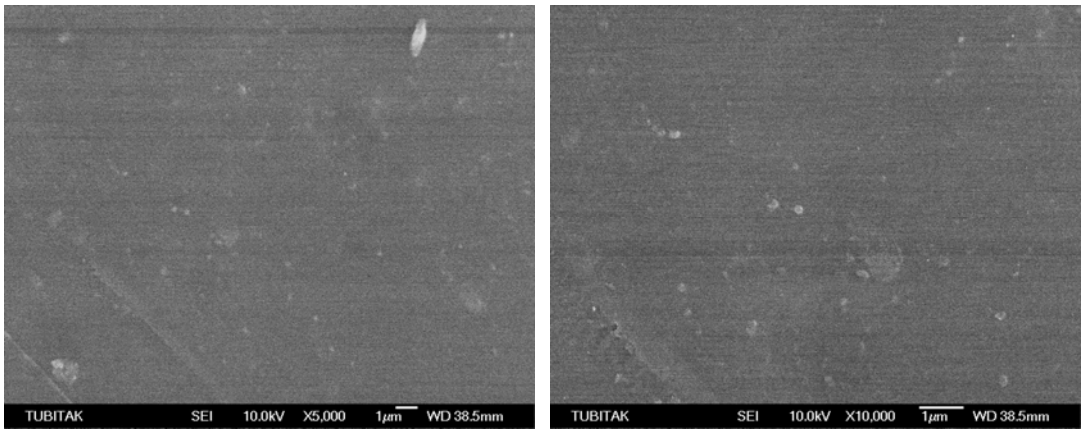
Şekil 4.11: Eski kağıt selülozundan üretilmiş %8 selüloz konsantrasyonundaki membrana ait SEM fotoğrafı



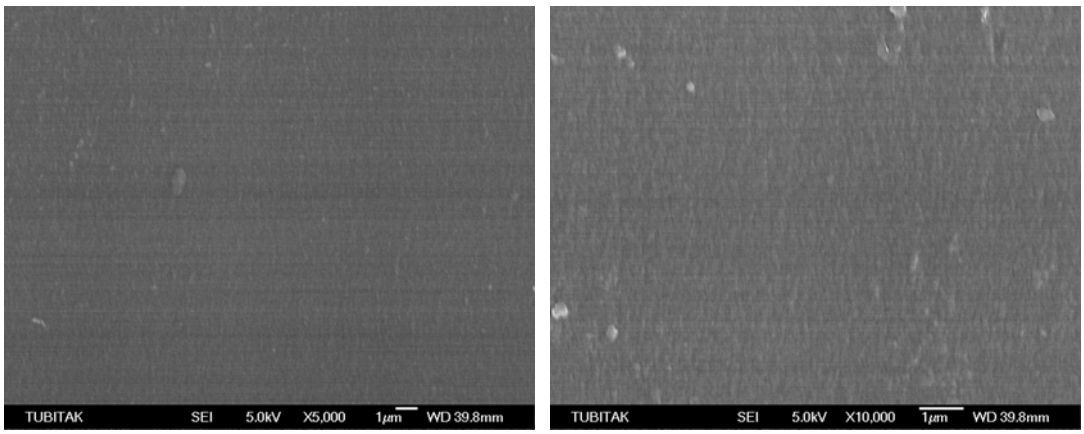
Şekil 4.12: Ticari selofan membrana ait SEM fotoğrafı



Selüloz konsantrasyonu : %5



Selüloz konsantrasyonu : %8



Selüloz konsantrasyonu : %10

Şekil 4.13: Linter selülozundan farklı konsantrasyonlarında üretilmiş membranlara ait SEM fotoğrafları

4.1.2. Membran çöktürme koşullarının etkisi

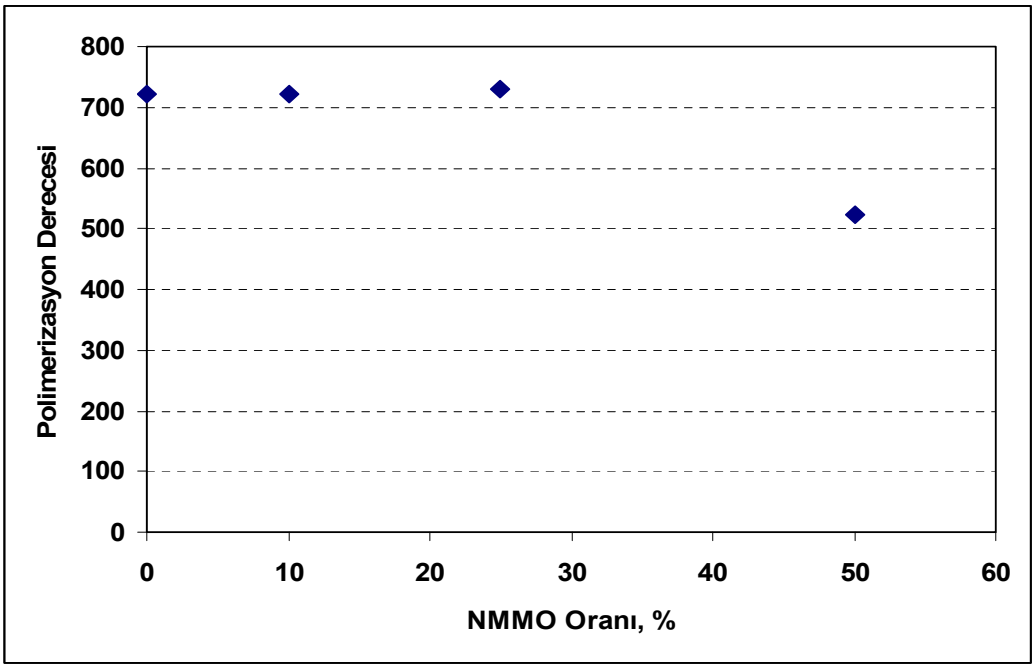
Selüloz/NMMO/su çözeltisinin sıcak cam çerçeve üzerine sıcak film aplikatörü ile membran haline dönüştürülmesinden sonra çözünmüş selüloz monomer veya oligomerlerin su etkisiyle hidrojen bağlanması, yani polimer zincirini oluşturması amacıyla sulu ortamda bekletilmesi işlemi çöktürme (coagulation veya precipitation) olarak adlandırılmaktadır. Çöktürme ortamının sıcaklığı ve bileşimi selüloz polimer zincirinin oluşumunda önemli etkiye sahip olduğu daha önce yapılan araştırma çalışmalarında da gösterilmiştir (Abe, 2002, 2003a, 2003b).

Su içine konulmuş film halindeki NMMO'lu selüloz çözeltisinde selülozun polimerizasyonu sağlanırken, NMMO su fazına difüze olmaktadır. Çöktürme banyosuna belirli oranlarda NMMO'nun ilavesi ile çökme işleminin daha yavaş olması sonucu polimerizasyon derecesinde farklılık olacağı belirtilmiş ve ilave edilecek NMMO veya diğer kimyasal madde konsantrasyonlarının önemli olduğu ifade edilmiştir. (Abe, 2002 ve Bang, 1999).

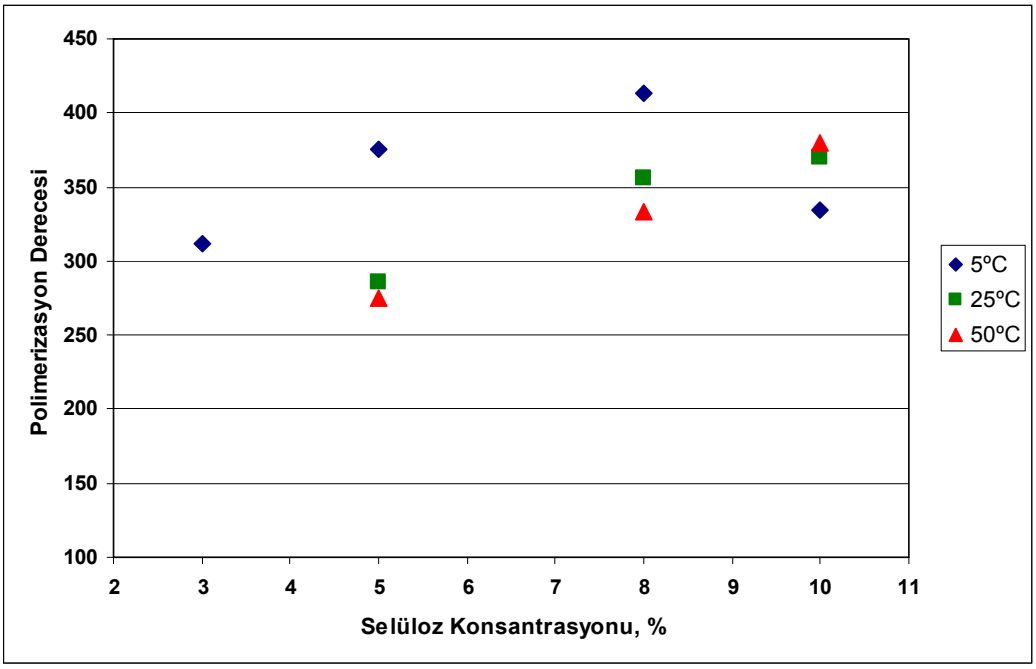
Farklı NMMO oranları içeren su ile yapılan çöktürme işlemi sonucunda, %25 NMMO ilavesine kadar membranın polimerizasyon derecesinde önemli bir değişim olmamasına karşın NMMO oranı %50'ye arttırıldığında düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.14). Bu sonuçlar, çöktürme banyosundaki NMMO yüzdesinin çöktürmede önemli bir etkisi olmadığını göstermiş ve bu nedenle membran hazırlama çalışmalarının NMMO'suz su ortamında yapılmasına karar verilmiştir.

Linter selülozu kullanılarak farklı selüloz konsantrasyonlarında hazırlanmış membanlar, 5ºC, 25ºC, ve 50ºC sıcaklıklardaki su banyosunda çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Banyo sıcaklığının artmasıyla membranın polimerizasyon derecesinde düşüş gözlenmiştir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla hızlı bir şekilde selüloz molekülünün çökmesi sonucu daha kısa zincirli polimer yapının oluştuğu şeklinde açıklanmıştır.

Deneyler, %8 selüloz konsantrasyonundaki membranın 5ºC sıcaklığa sahip %100 su banyosunda çöktürülmesi ile en yüksek polimerizasyon derecesi elde edildiğini göstermektedir (Şekil 4.15).

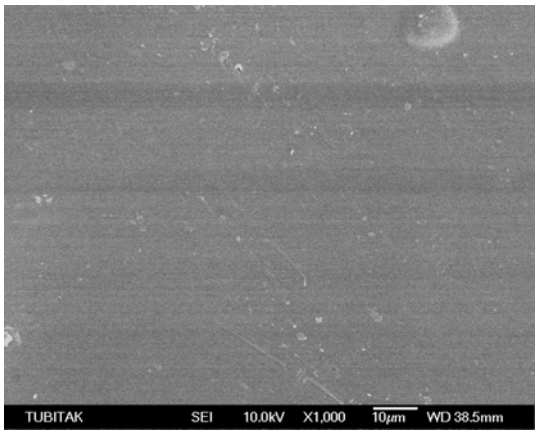


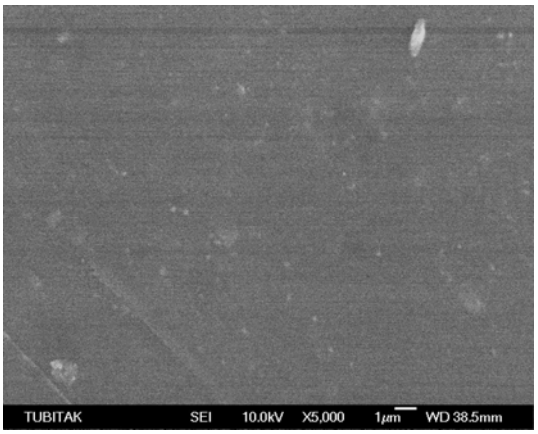
Şekil 4.14: Çöktürme banyosunda NMMO oranının membran polimerizasyon derecesine etkisi



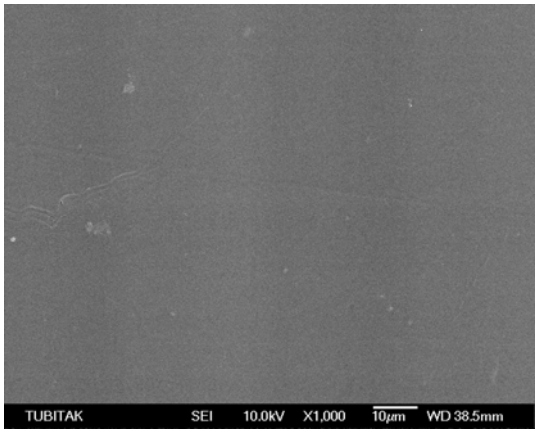
Şekil 4.15: Çöktürme banyo sıcaklığının membran polimerizasyon derecesine etkisi

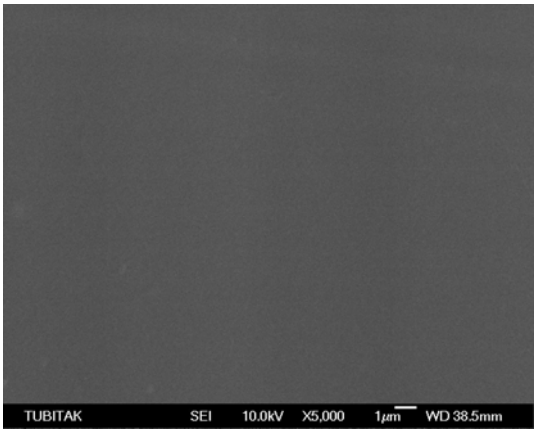
Farklı sıcaklıklarda çöktürülmüş membranların SEM fotoğrafları incelendiğinde 50ºC sıcaklıkta çöktürülmüş membranın 25 ºC ve 5ºCsıcaklıklarda çöktürülmüş membrandan farklı bir görüntüye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.16). Yüksek sıcaklıklarda yapılan çöktürmelerde, sıcaklık artışıyla oluşturulan membranlardaki gözenek sayısı artmaktadır. Sıcaklığın artması ile selüloz moleküllerin biraraya gelerek bağlanması daha hızlı olduğundan membranda gözenekli bir yapı oluştuğu varsayılmaktadır.



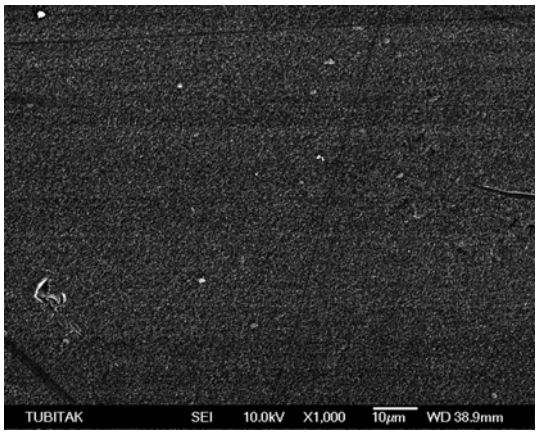


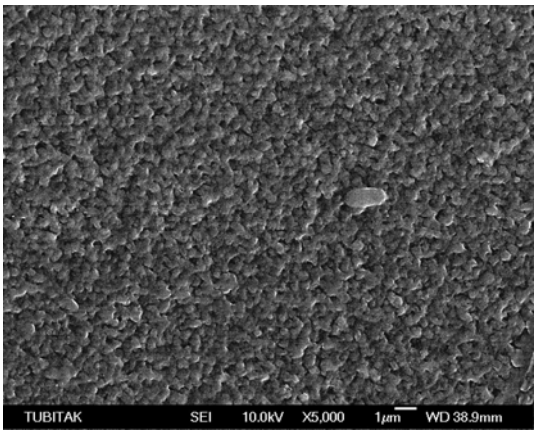
a). Çöktürme sıcaklığı : 5ºC





b). Çöktürme sıcaklığı : 25ºC





c). Çöktürme sıcaklığı : 50ºC

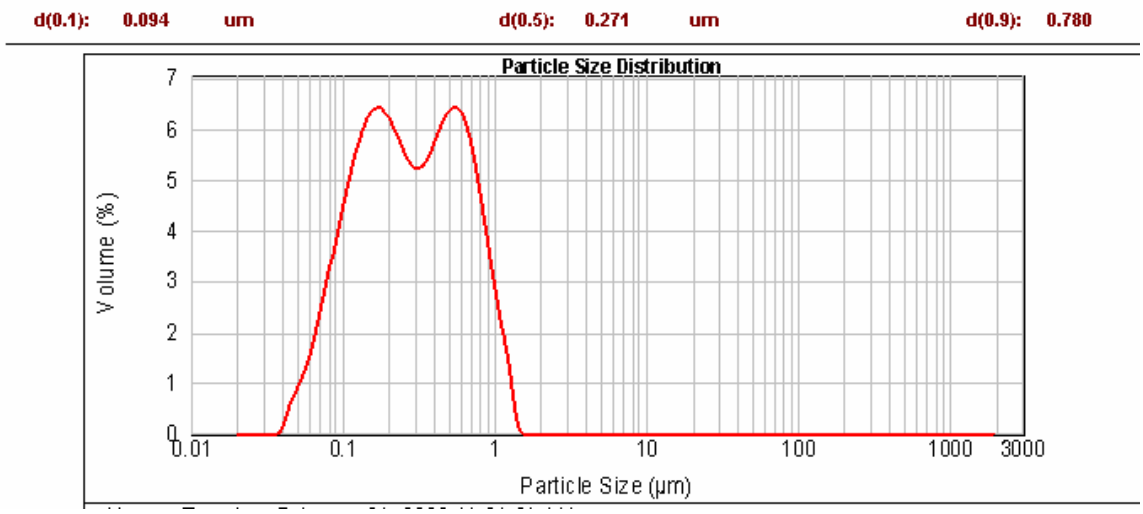
Şekil 4.16: %8 Selüloz konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarda çöktürülmüş membranlara ait SEM fotoğrafları

4.2. Zeolit Katkılı Selüloz Membranların Karakterizasyonu

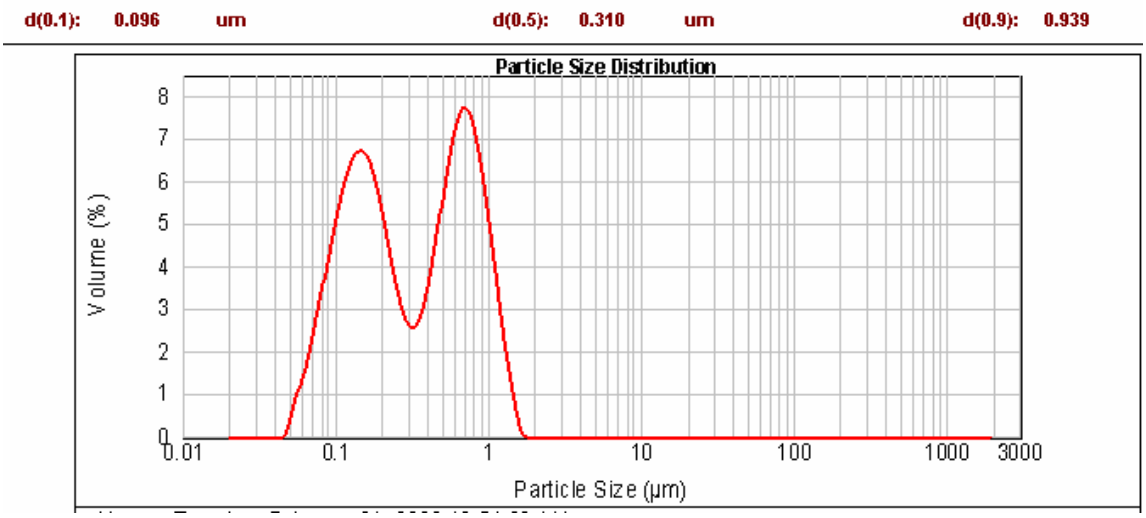
Moermans ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada polidimetilsiloksan (PDMS) polimerine nano boyutta silikalit taneciklerinin ilavesi ile sulu etanol çözeltisinin pervaporasyon performansının arttırıldığı gösterilmiştir. Gözenekli yapıya sahip zeolitin adsorplama özelliğinin olması nedeniyle zeolit katkılı polimerik membranın adsorpsiyon özelliği artmaktadır. Ayrıca zeolit tarafından adsorplanan bileşenler pervaporasyon koşulları altında kolaylıkla desorbe olmaktadır.

Bu tez çalışmasında da, hidrofilik özellikteki selüloz membrana nano boyutta zeolit ilavesi ile sade membrana göre pervaporasyon işleminde özellikle seçicilik özelliklerinde iyileşme olacağı varsayılarak zeolit katkılı membranlar tasarlanarak üretilmiş ve pervaporasyonda denenmiştir.

Orjinal tane boyutları sırasıyla < 5 µm ve < 2µm olan Zeolit 4A ile Zeolit 13 X sulu ortama bırakılarak nano boyuta ulaşana kadar dekantasyon işlemi uygulanmış ve %2,5 nano zeolit içeren bir çözelti elde edilmiştir. Nano boyutta elde edilmiş zeolitlerin tane boyut dağılımı Mastersizer tane boyut cihazı ile ölçülmüş olup, tane boyut dağılımı Şekil 4.17 ve 4.18'de gösterilmektedir.



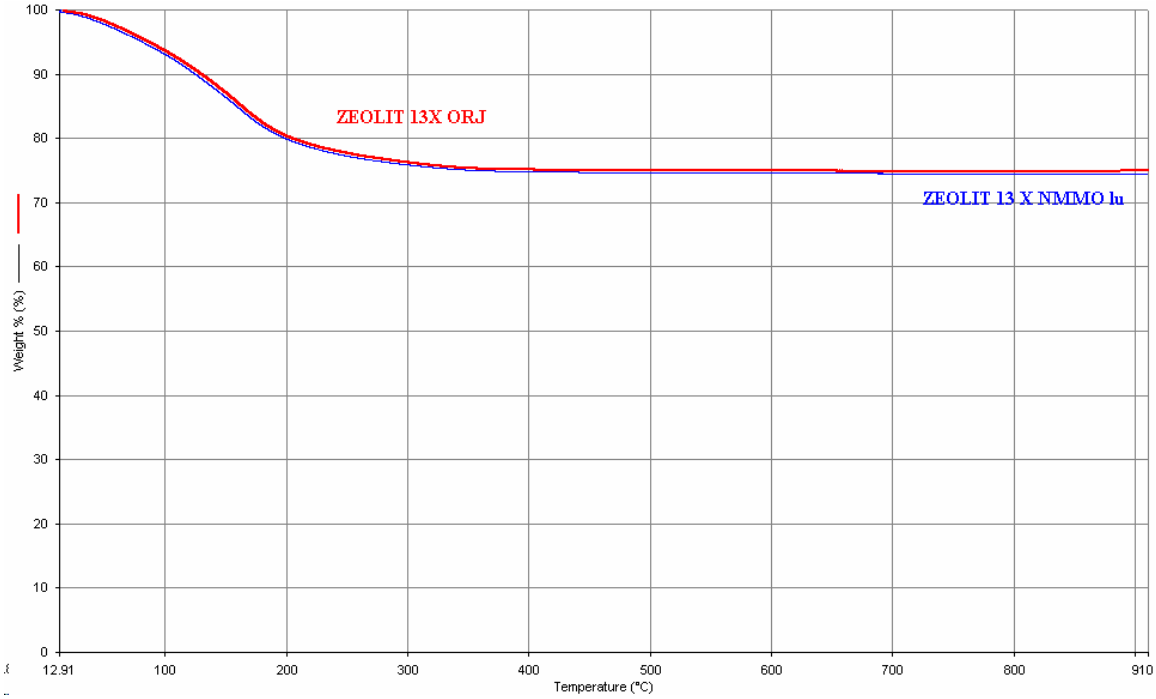
Şekil 4.17: Nano boyutta Zeolit 4 A çözeltisinin tane boyut dağılımı



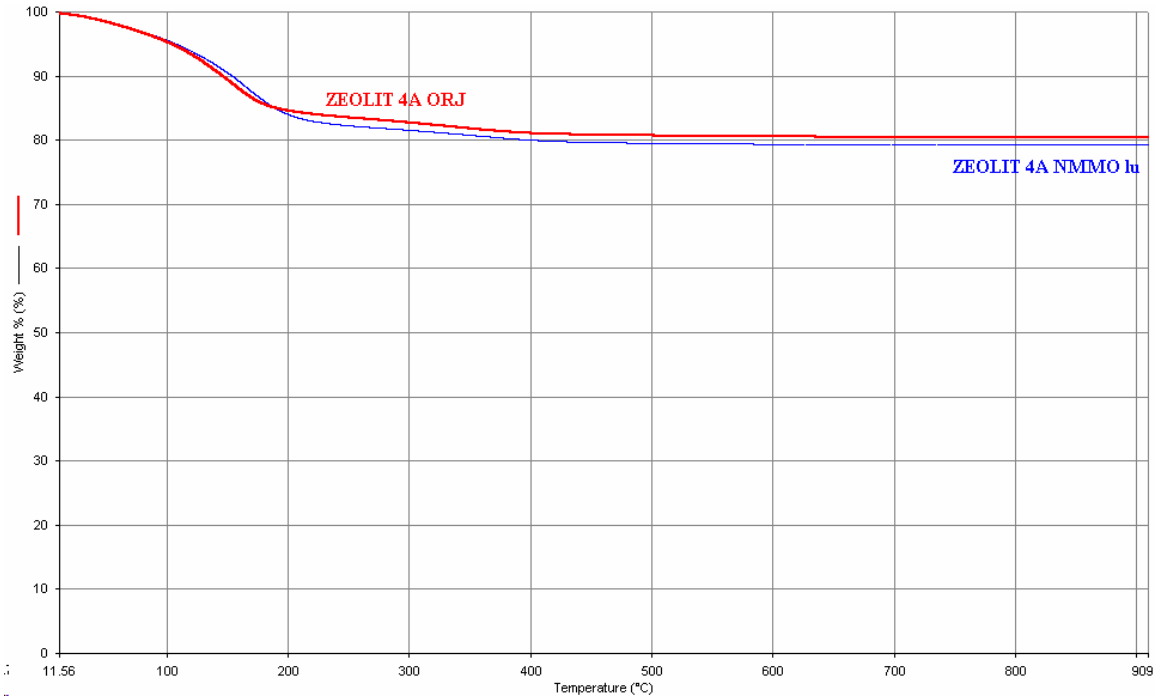
Şekil 4.18: Nano boyutta Zeolit 13X çözeltisinin tane boyut dağılımı

Selüloz elyafına %50 lik NMMO çözeltisi ile birlikte kolloidal halde elde edilmiş ve katı madde konsantrasyonu %2,5 olan zeolit çözeltisi ilave edilerek zeolitli ortamda selülozun çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra da NMMO'nun selülozu çözme konsantrasyonuna erişene kadar sistemdeki suyun buharlaştırılması sağlanmıştır. Zeolit ile NMMO arasında herhangi bir etkileşimin olup olmadığını belirlemek amacıyla, 90ºC'de selülozsuz ortamda zeolit ile NMMO karıştırılmıştır. Süzme yoluyla ayrılan zeolit yıkandıktan sonra kurutularak Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile NMMO'nun farklı gözenek boyutlarına sahip zeolit 4A ve zeolit 13X gözeneklerinde adsorplanıp adsorplanmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.19 ve 4.20). Aynı çalışma orjinal zeolitlerle de yapılmıştır. Termogramların karşılaştırmalı olarak incelenmesinde,

- hem orjinal zeolitlerde hem NMMO ile işleme tabi tutulmuş zeolitlerde 200°C'de elde edilen ağırlık kaybı birbirine yakın olup, zeolit gözeneklerindeki suyun uzaklaştırıldığı,
- NMMO'nun farklı gözenek boyutuna sahip her iki zeolit türü tarafından adsorplanmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.19: Zeolit 13X ‘de NMMO varlığının termogram ile belirlenmesi



Şekil 4.20: Zeolit 4A’da NMMO varlığının termogram ile belirlenmesi

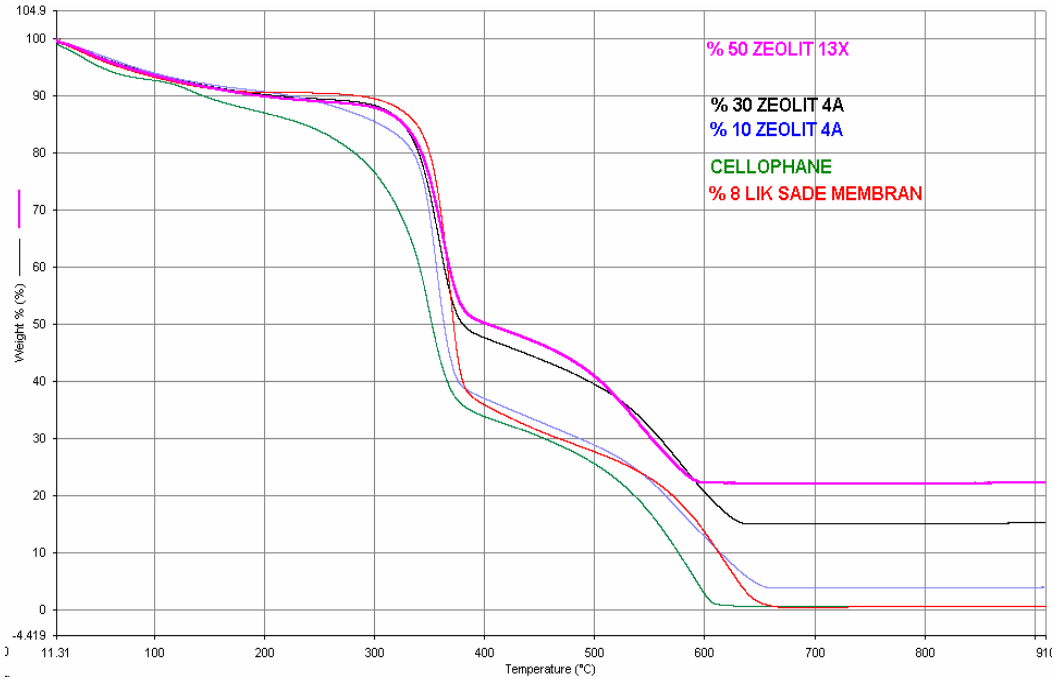
Zeolitsiz selüloz ile zeolitli selüloz çözeltilerinden elde edilen membranlarda yapılan TGA analizi sonucunda, zeolitli selülozların ısıl dayanıklılığının beklenildiği gibi arttığı gözlenmiştir. Zeolit gibi inorganik katkıların membrana ilavesi ile yanma geciktirici özellik de kazandırılmıştır diğer bir ifade ile membrandaki zeolit oranlarının artması ile membran dayanıklılıklarında artış gözlenmişitir (Şekil 4.21). Ayrıca NMMO'lu sade membranın 300°C'deki bozunum miktarının selofan membrandan belirgin şekilde daha az olduğu da gözlenmiştir.

Membrandaki zeolit oranının %50 den fazla olduğu durumda, membranın dayanımında azalma, yani kırılganlık artışı tespit edildiğinden dolayı daha yüksek oranlarda zeolit katkılı membranlar üretilmemesi gerektiği anlaşılmıştır.

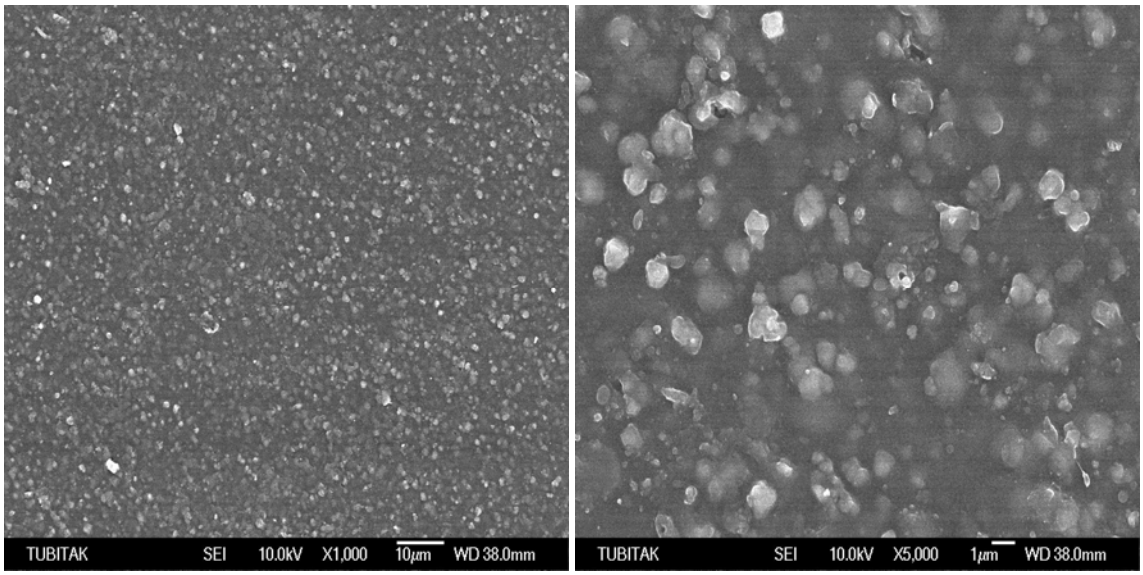
İki farklı gözenek çapına sahip hidrofilik özellikteki nano boyutlu zeolitler (Zeolit 4A ve Zeolit 13X), selülozun kuru ağırlığına göre %10, 20, 30 ve 50 oranlarda tartılarak NMMO'lu çözeltiye ilave edilmiştir. Ultrasonik bir banyoda oda sıcaklığında yaklaşık 30 dak. karıştırılan bu çözeltinin içinde kolloidal halde bulunan nano boyuttaki zeolitin selüloz yapısında homojen bir dağılım sağladığı ve zeolit tanelerinin selüloz polimeri tarafından kaplandığı, membranların yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğraflarından (Şekil 4.22-4.25) görülmektedir. Ayrıca yüzey morfolojisini gösteren X 5000 büyütmeli SEM fotoğrafların incelenmesinde bazı membranların dış yüzeyinde zeolitlerin selüloz ile kaplanmadığı ve yüzeyin dışında kaldığı görülmüştür. %50 oranındaki nano boyutlu zeolit 13X ilave edilmesi durumunda topaklanma (aglomerasyon) olduğu Şekil 4.25 de, aynı orandaki zeolit 4A ilavesinde ise, topaklanmanın daha az olduğu Şekil 4.26'da görülmektedir.

Farklı zeolitlerle ve farklı zeolit oranlarında elde edilmiş membranların kesit görüntülerinin alınabilmesi için membranlar epoksi reçine içine yerleştirilmiştir. Özellikle yüksek zeolit içeriğine sahip membranların SEM'de elde edilen kesit morfolojisinde gözeneklerin görülmesi, epoksi reçine yerleştirilmesi sırasında zımparalama işlemi ile zeolit taneciklerin ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Selülozun çöktürülmesi esnasında selüloz zincirlerinin, zeolit taneciklerin çevresini dolanarak

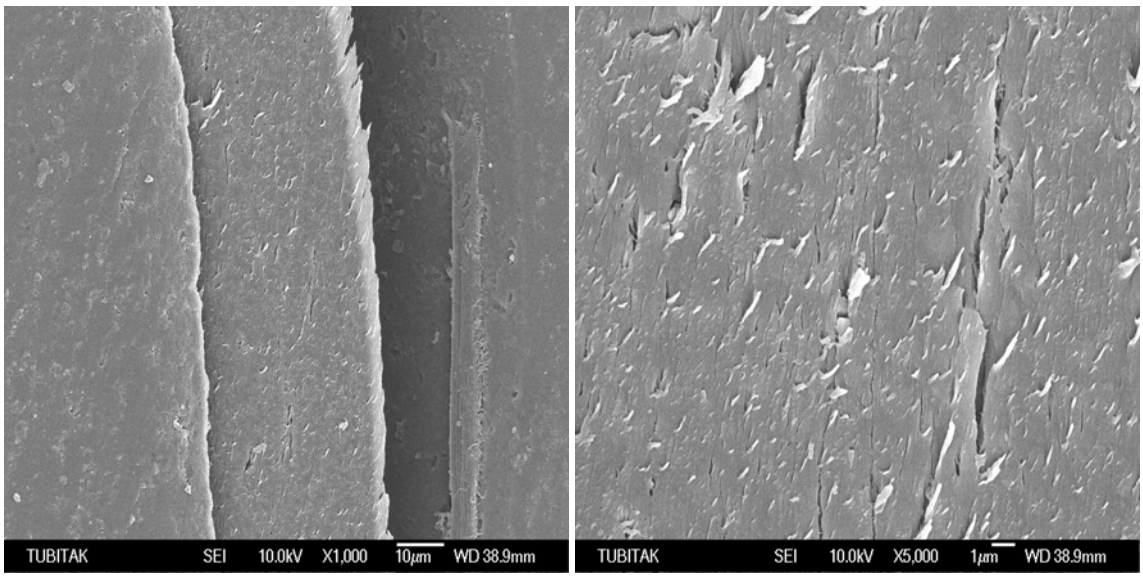
oluştuğu kesit morfolojilerinin SEM fotoğraflarından görülmektedir. Selüloz polimerinin oluşumu sırasında zeolit taneciği ile çok iyi bir yapışma ve sızdırmazlığın sağlanamadığı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.21: Zeolit ilavesinin membranın sıcaklık dayanımına olan etkisi

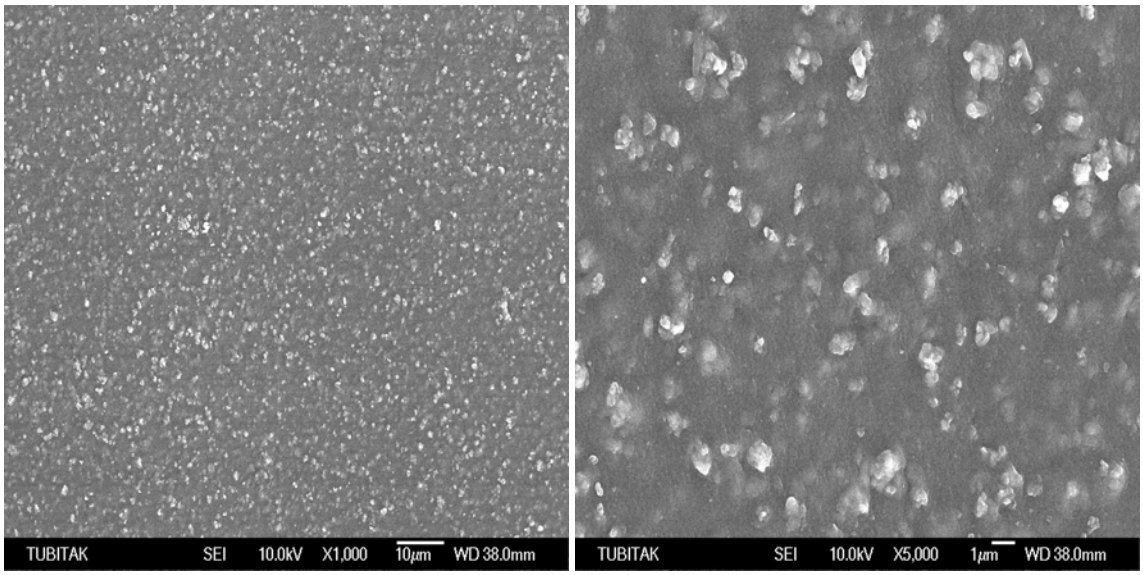


Yüzey Morfolojisi

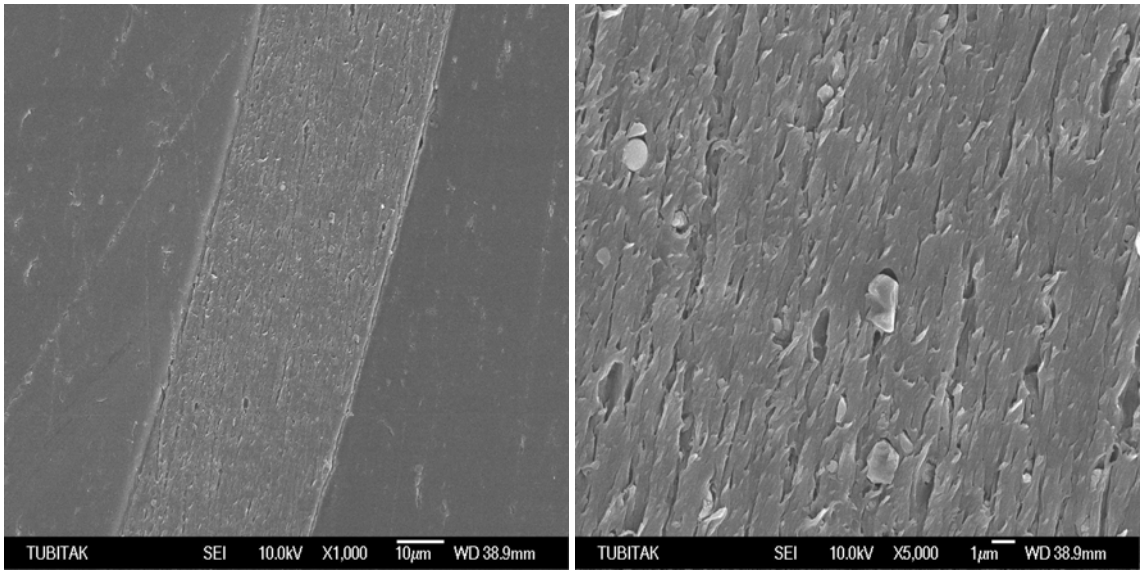


Kesit Morfolojisi

Şekil 4.22:%10 Zeolit 13X içeren selüloz membranlarına ait SEM fotoğrafları

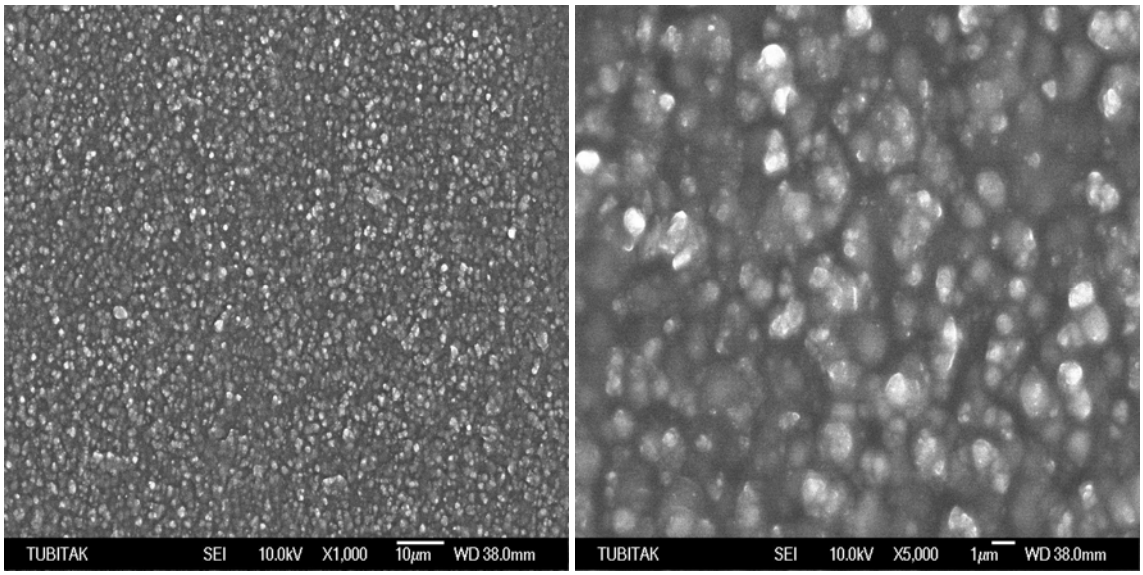


Yüzey Morfolojisi

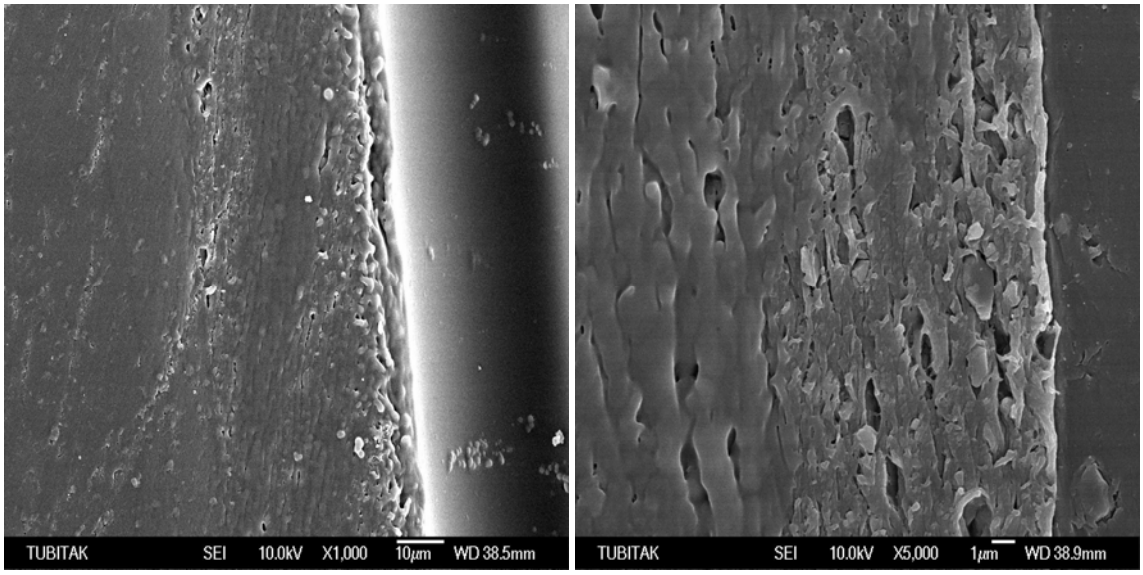


Kesit Morfolojisi

Şekil 4.23: %20 Zeolit 13X içeren selüloz membranlarına ait SEM fotoğrafları

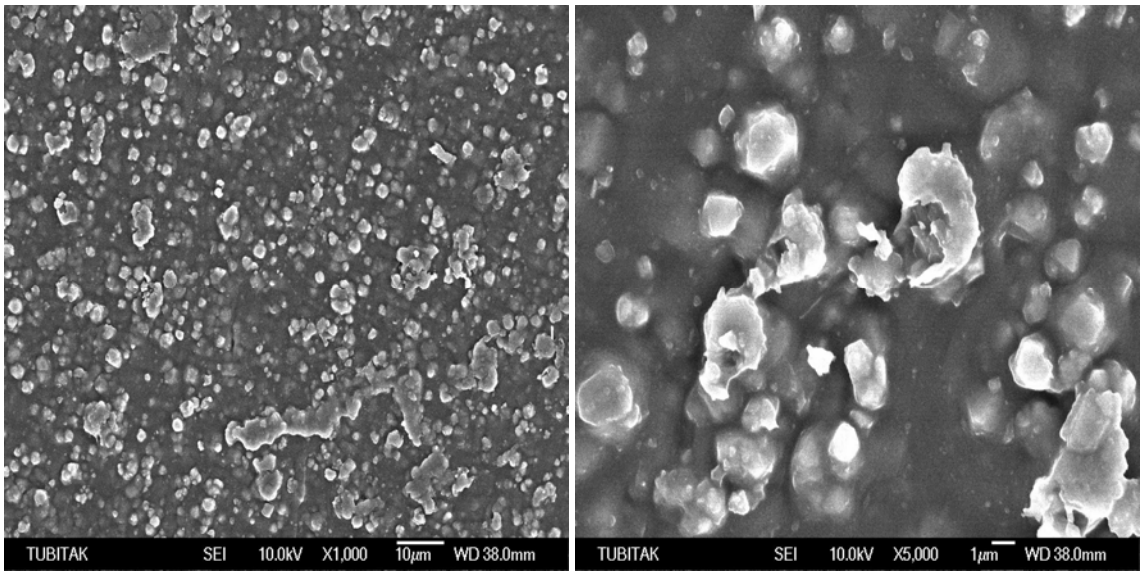


Yüzey Morfolojisi

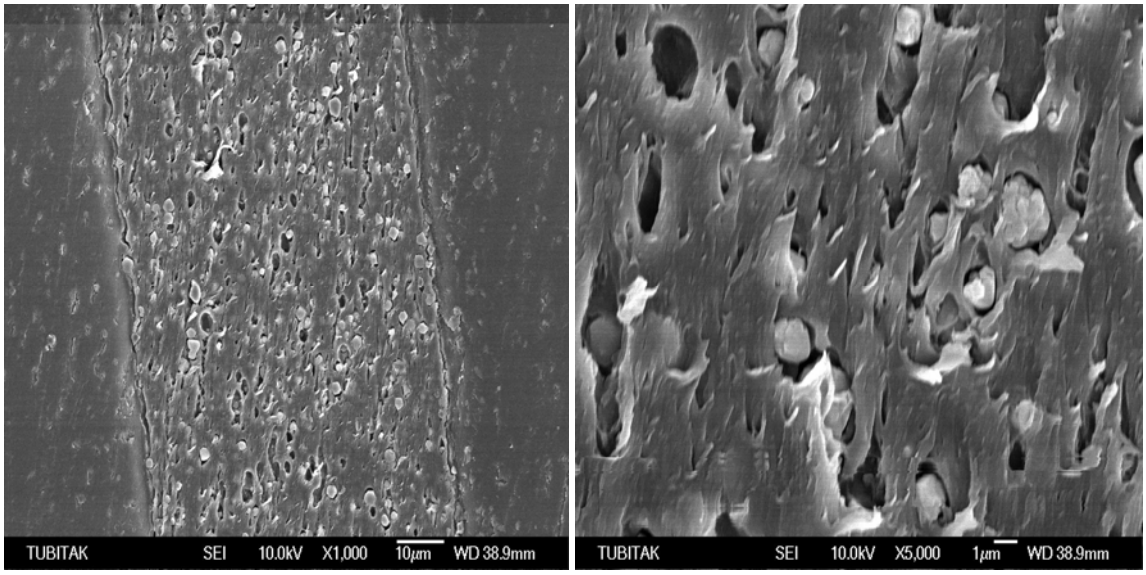


Kesit Morfolojisi

Şekil 4.24: %30 Zeolit 13X içeren selüloz membranlarına ait SEM fotoğrafları

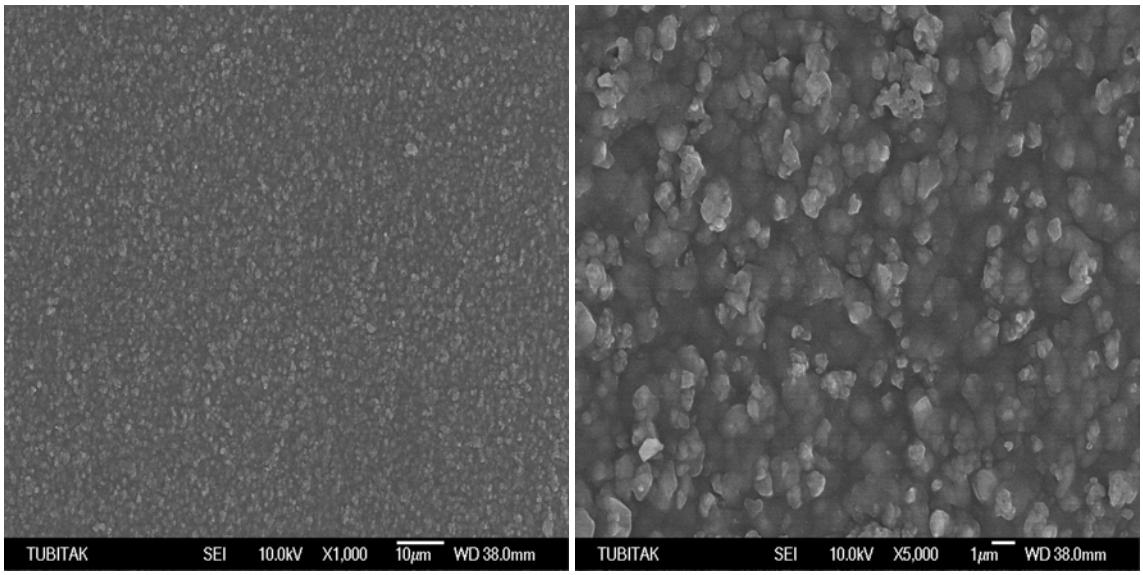


Yüzey morfolojisi

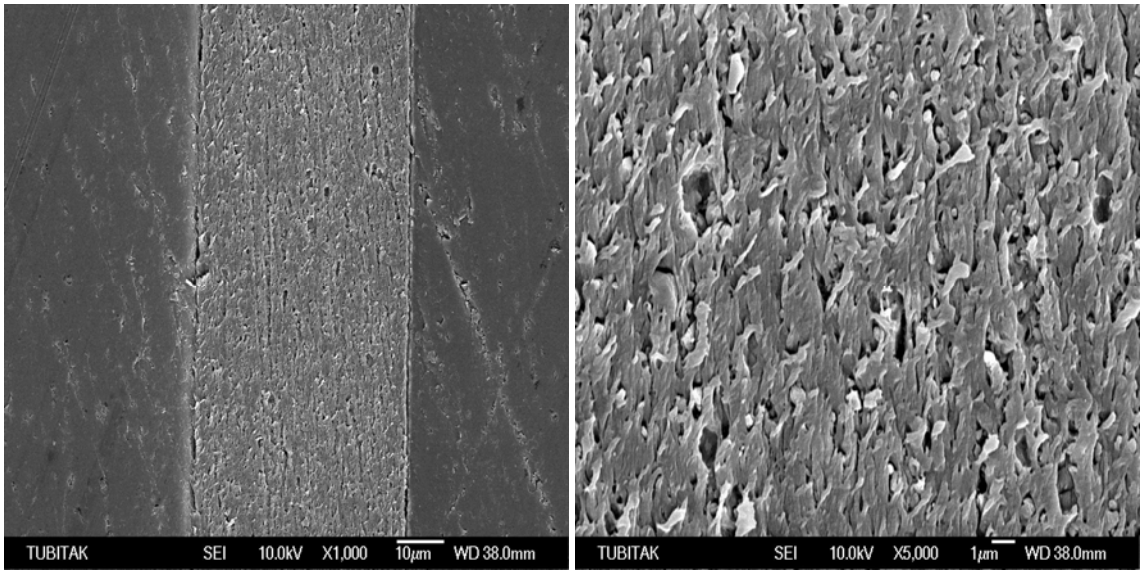


Kesit morfolojisi

Şekil 4.25: %50 Zeolit 13X içeren selüloz membranlarına ait SEM fotoğrafları



Yüzey morfolojisi



Kesit morfolojisi

Şekil 4.26: %50 Zeolit 4A içeren selüloz membranlarına ait SEM fotoğrafları

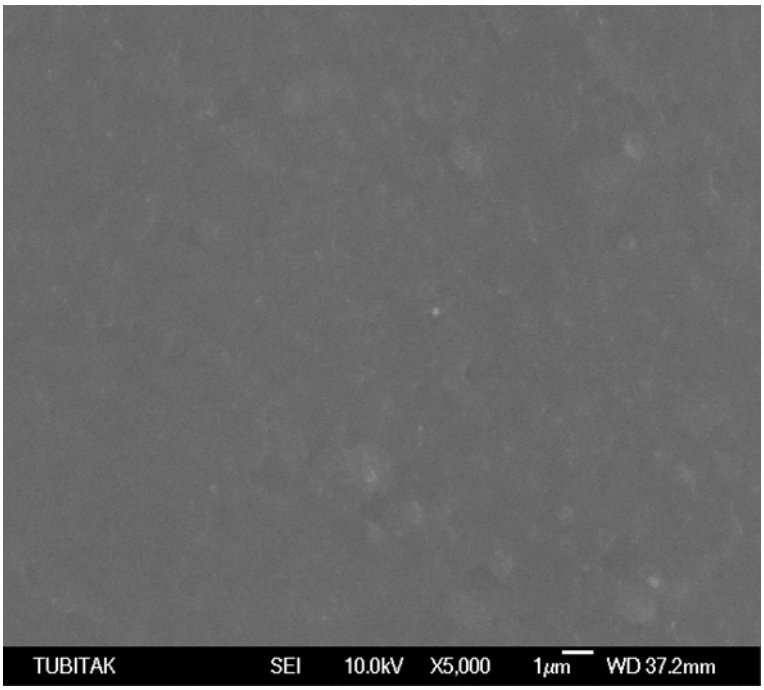
4.3. Kitosan Kaplamalı Selüloz Membranlar

Selüloz gibi doğal bir polimer olan kitosan, kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilmektedir. Kitin, β-1,4- glikozidik bağlara sahip N-asetil-D-glukozamin (GlcNAc) rezidülerinden oluşmuş bir organik polimerdir. Selülozdan sonra doğada en fazla bulunan biyopolimer olup, yengeç, istakoz ve karides gibi deniz kabuklularının dış iskelet yapılarından, böceklerden ve fungusların hücre duvarlarından elde edilmektedir (Kumar, 2000).

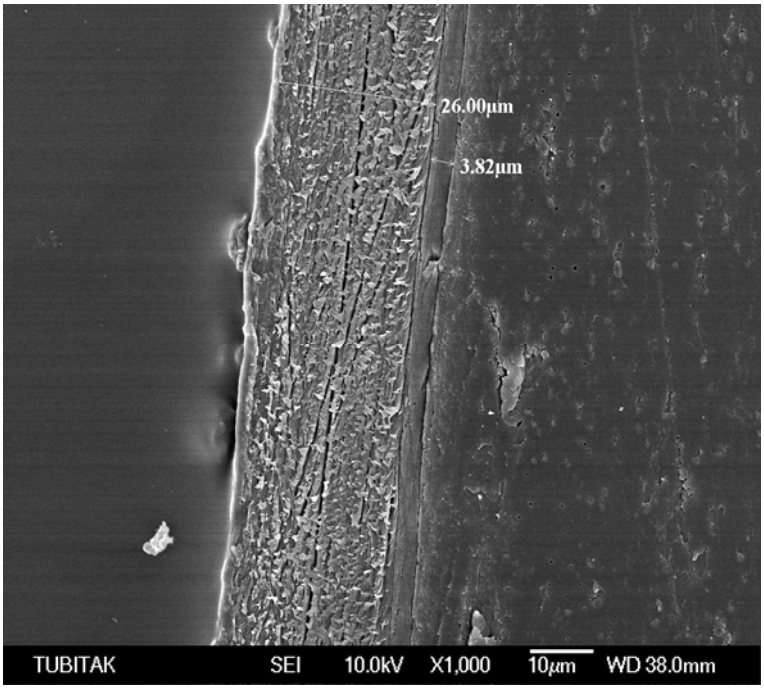
Polikatyonik özelliğe sahip olan kitosanın, bakteri ve funguslara karşı etkilerinin yanısıra, antioksidan etkileri, yüksek adsorbsiyon kapasitesi, jel oluşturma kabiliyeti ve şelat oluşturma yeteneği gibi özelliklere sahiptir. Kitosanın gıdalarda kullanımı, bağırsaklarda yağ emilimini azaltmakta ve plazma kollesterolü ve trigliseridler seviyelerini düşürmektedir. Kitosanın toksik olmaması, vücutta parçalanabilmesi ve ekonomik olması kitosanın gıdalardaki kullanım potansiyelini artırmaktadır. Kitosan genel olarak biomedikal, gıda, tekstil, kimya endüstrileri gibi çeşitli bilimsel alanlarda kullanılmaktadır. Kimya endüstrisinde ultrafiltrasyon, ters osmoz, pervaporasyon ve diğer benzeri uygulamalarda membran olarak kullanılmaktadır. Su-etanol karışımınının pervaporasyonunda hidrofilik kitosan membranın kullanılması ile yüksek ayırma faktörü elde edildiği literatürde yer almaktadır. Kitosan homojen membran olarak kullanılabildiği gibi kompozit membranlar üzerinde üst tabaka olarak da kullanılabilmektedir (Ge ve diğ., 2000).

Doğal polimer olarak selülozun NMMO'da çözünmesiyle elde edilen katkısız ve zeolit katkılı selüloz membranların seçiciliğini arttırmak amacıyla çalışmanın bu kısmında yenilik olarak membranlar kitosan çözeltisi ile kaplanmıştır. %2'lik kitosan çözeltisi ile kaplanan mebranların kurutulmasından sonra elde edilen SEM fotografları Şekil 4.27'de gösterilmektedir. Kaplanmış membranın homojen olduğu ve gözenek içermediği görülmektedir. Kesit fotografları incelendiğinde yaklaşık 26 μm kalınlığında olan membranlara kaplanan kitosan kalınlığının yaklaşık 3,8 μm olduğu gözlenmiştir.

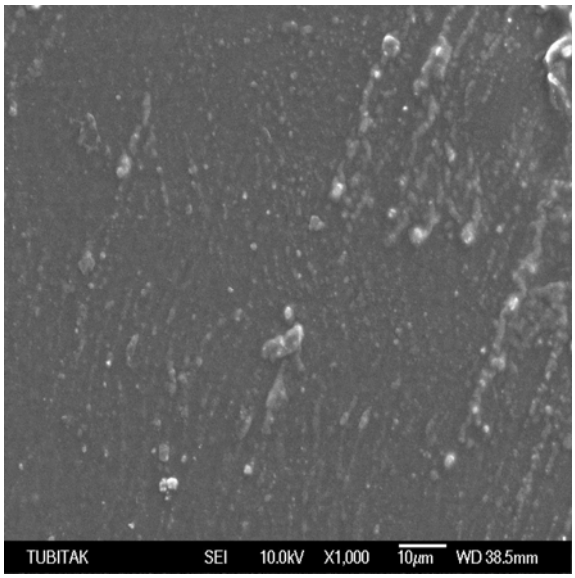
Zeolit katkılı selüloz membranlarda (Şekil 4.28) selüloz polimeri ile örtünmeyen zeolit taneciklerin kitosan ile kaplandığı görülmektedir. Bu durumda kitosan kaplı membranların özellikle küçük moleküllü bileşenlere karşı daha seçici davranacağı tahmin edilmektedir. Daha önce yapılan araştırma çalışmalarında da kitosan membranın genellikle suyun uzaklaştırılmasında etkili olduğu belirtilmektedir.



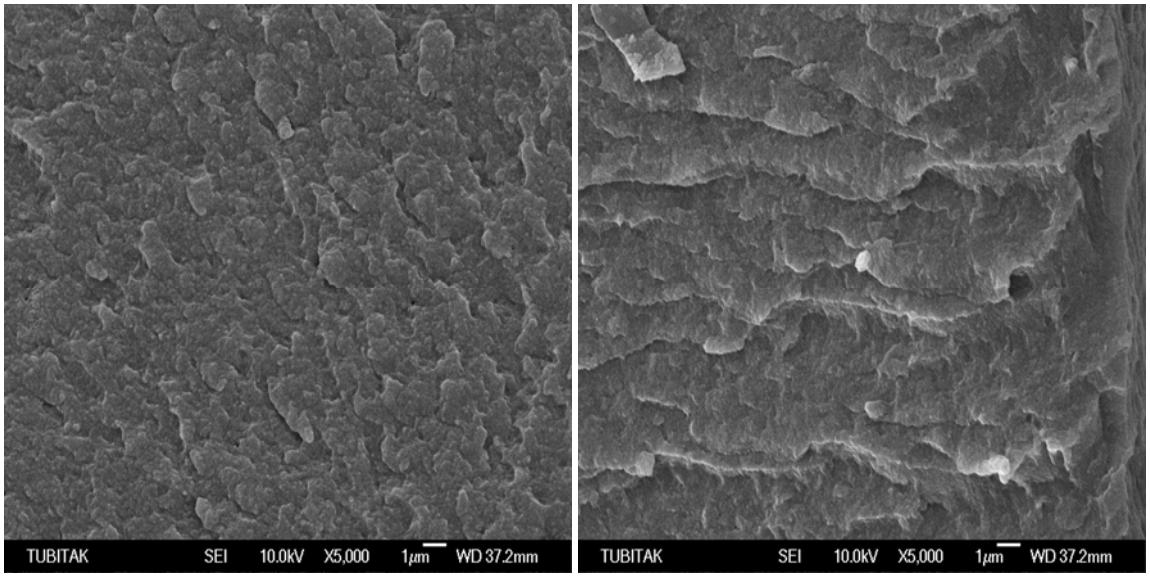
Yüzey morfolojisi



Şekil 4.27:Kitosan kaplı katkısız selüloz bazlı membranın SEM fotoğrafı



Yüzey morfolojisi



Kesit morfolojisi

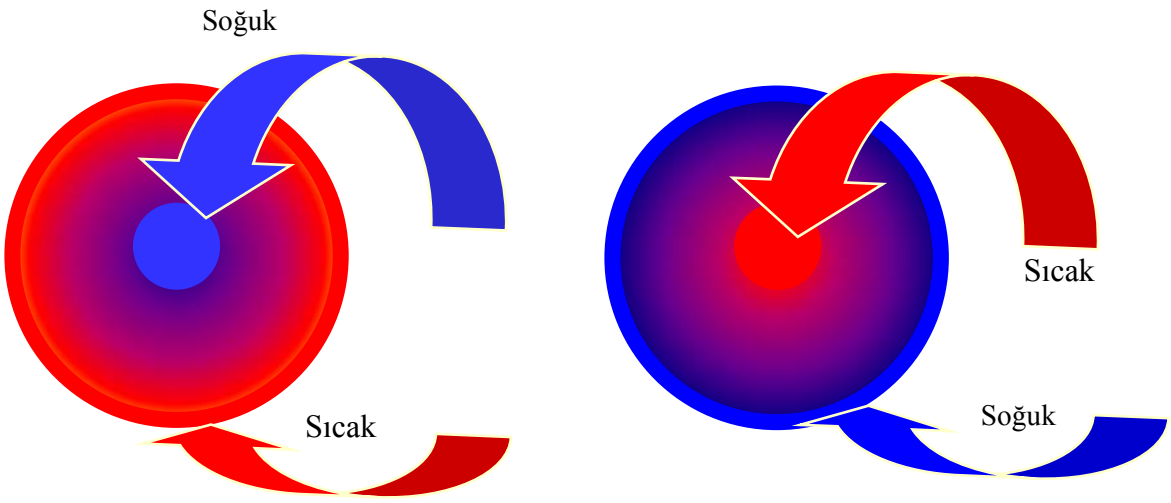
Şekil 4.28: Kitosan kaplı %30 Zeolit 4A katkılı selüloz esaslı membranın SEM fotoğrafı

4.4. Mikrodalgada Selüloz Çözme Çalışmaları

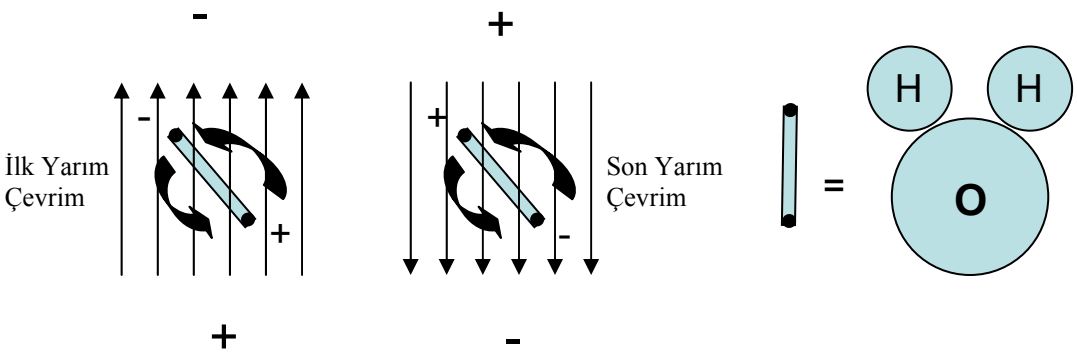
İkinci dünya savaşından itibaren, çeşitli alanlarda ısıtma amaçlı olarak mikrodalga kullanımı önem kazanmıştır. Mikrodalga uygulamalarında enerjinin verimli bir şekilde kullanılması ile birlikte, maddelerin hızlı bir şekilde ısıtılması da sağlanmaktadır. Günümüzde mikrodalga ile ısıtma gıda alanında, odun kurutmada, plastik ve lastik işlenmesinde, seramiklerin ön ısıtılmasında ve çeşitli organik maddelerin sentezinde uygulanmaktadır. Mikrodalga ile ilgili araştırma çalışmaları son yıllarda yoğun bir şekilde yapılmaktadır.

Mikrodalga radyasyonu, mikrodalga frekans aralığı 300 MHz-300 GHz olan elektromanyetik radyasyon olarak ifade edilmektedir. Evlerde ve sanayide kullanılan mikrodalga fırınlar genellikle 2,45 GHz frekansda çalışmaktadır.

Klasik ısıtma yöntemlerinde ısıtılan maddede suyun buharlaşması dış kısımdan orta kısma doğru oluşurken, mikrodalga ısıtmadaki buharlaşması orta kısımdan dış kısma doğru hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 4.29). Isıtma, ısıtılacak maddenin fiziksel ve kimyasal yapısına da bağlı olmaktadır. Elektromanyetik alandaki iyonik iletim ile dipol rotasyon, mikrodalga ısıtma sırasında sıcaklığın artmasına neden olmaktadır. Mikrodalga ısıtma esnasında polar ve küçük moleküllerden oluşan maddeler mikrodalgayı etkin bir şekilde absorplamaktadır. Su gibi birçok molekülün polar özellik göstermesinden (bir uçta pozitif bir uçta negatif yükün olması) dolayı mikrodalga enerjinin uygulanması sonucu oluşturulmuş elektriksel bir alanda, moleküller kendilerini aynı sıraya dizmeye çalışırken, moleküllerin dönme hareketi gerçekleşmektedir. Dönen moleküllerin diğer moleküllerle çarpışması ve onların da dönmesini sağlaması sonucu oluşan bu moleküler hareketlilik ile üretilmiş enerji, ısı enerjisine dönerek sıcaklık artışı yaratmaktadır (Şekil 4.30). Böylece ürün kendi kendini ısıtmış olmaktadır. Sonuçta saatlerce ısıtma yerine saniye ve dakikada gerçekleşebilen ani bir ısıtma meydana gelmektedir. Anlaşıldığı gibi, elektrik yükü olmayan maddelerin mikrodalgada ısıtılması kolay olmamaktadır.



Şekil 4.29: Mikrodalga ve konvansiyonel ısıtma arasındaki farkın şematik olarak gösterilmesi



Şekil 4:30: Su moleküllerinin mikrodalga ısıtmada hareketliliği

Klasik ısıtma teknikleri ile karşılaştırıldığında mikrodalganın sağladığı avantajlar aşağıda verilmektedir:

- Isıtma hızı daha yüksek olduğundan üretim zamanı azalır.
- Isıtılan madde ve ısıtma kaynağı arasında doğrudan bir temas oluşmamaktadır.
- Isıtma veya kurutma süreci daha çok kontrol edilebilmektedir.
- Ekipman boyutu ve atık miktarı azaltılmıştır.
- Bakım için ayrılan zaman kısadır.
- Yükleme ve boşaltma zamanı daha kısadır.
- Bir tesiste işletme maliyeti azalmaktadır.

Susuz ortamda iyonik çözücüler kullanılarak selülozun mikrodalga ısıtma ile çözünmesi sonucu çözünmenin daha kısa sürede ve daha az enerji tüketimi ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca aynı çalışmada selülozun polimerizasyon derecesinde meydana gelen kaybın daha az olduğu da bulunmuştur (Swatloski, 2003).

Odun, saman ve diğer lignoselülozik maddelere, erime sıcaklığı -50ºC ve 120 ºC olan iyonik çözücülerin (örn. 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-BMIMC-) ilavesi ile 80-150ºC aralığında mikrodalgada ısıtılması sonucu lignoselülozik maddelerin çözünebileceği gösterilmiştir (Myllymaki ve diğ., 2005). Bir başka çalışmada ise, mikrodalga radyosyonu ile uygulanan mikrodalga gücüne (300-700 W) bağlı olarak 5-20 dakika gibi kısa sürede glikol ve organik asit anhidritlerinin varlığında odunun sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir (Krzan, Kunaver, 2006). Zhu ve arkadaşları (2005, 2006) tarafından yapılan çalışmalarda ise, samanın enzimatik hidrolizi için samanın alkali ile ön işleme tutulmasında mikrodalga uygulamasının mümkün olabileceği gösterilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, linter selülozunun %50'lik NMMO çözeltisinde çözme işleminde vakum uygulanmış ve mevcut suyun uzaklaştırılması yapılarak bu çözeltideki çözmenin gerçekleşebileceği selüloz/NMMO/su konsantrasyonuna ulaşılabileceği

belirlenmiştir. Çalışmanın bu kısmında, suyun uzaklaştırılması için harcanan enerji ve zamandan tasarruf sağlamak amacıyla, bu suyun buharlaştırılması ile istenilen selüloz/NMMO/su konsantrasyonuna ulaşılması için mikrodalga ısıtması kullanılmıştır.

Arçelik ARMD-580 mikrodalga fırın kullanılarak 460, 350, 210 ve 105 W enerji kademelerinde %5, %8 ve %10 selüloz konsantrasyonuna sahip selüloz çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden elde edilen membranlar ise 5ºC sıcaklığa sahip sulu çözeltide çöktürüldükten sonra vakumda 24 saat kurutulmuştur. Hazırlanmış membranlarda karakterizasyon çalışmaları yapılarak, normal koşullarda elde edilen membran özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

Mikrodalga fırınında selüloz çözme işlemi sırasında, 15 sn aralıklarla alınan numune karıştırılarak tekrar fırına yerleştirilmiştir. Bu sırada buharlaşan su miktarı tartım yoluyla ve sıcaklık probu ile de sıcaklık ölçümü gerçekleştirilmiştir.

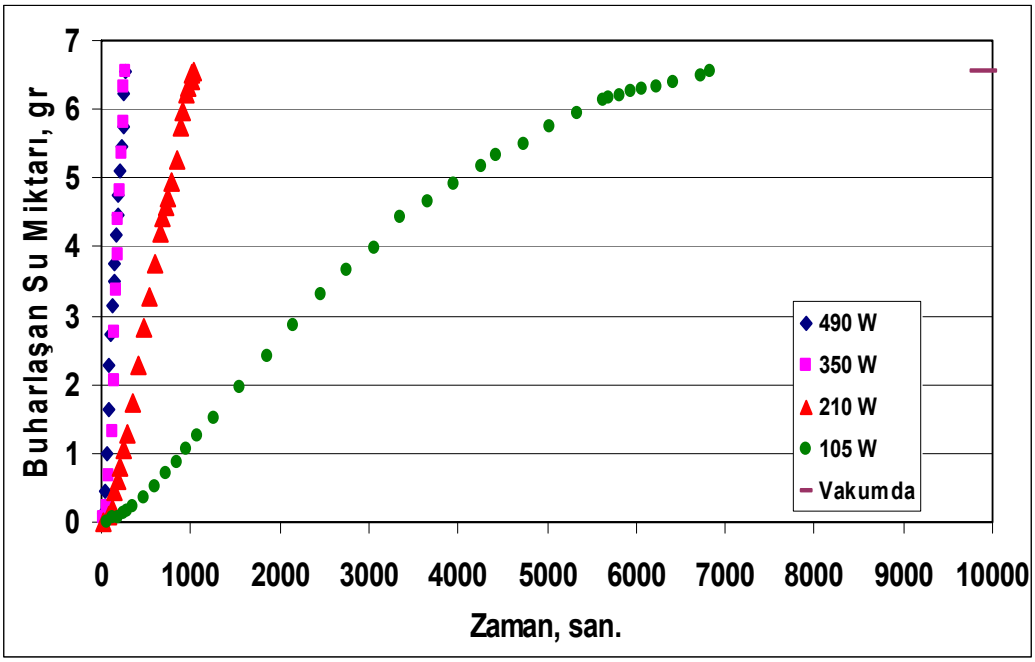
Farklı selüloz konsantrasyonlarında çözelti hazırlamak için buharlaşması gereken suyun buharlaşma süresinin uygulanan farklı mikrodalga güçlerine gore değişimi Şekil 4.31-Şekil 4.34'de gösterilmektedir. %5 selüloz konsantrasyonunda çözelti hazırlanması sırasında buharlaşması gereken 6,54 gr su, vakum altında 2 saat 45 dakikada buharlaşırken, en düşük mikrodalga gücünün (105 W) uygulanmasında buharlaşma süresi 1 saat 45 dak., 210 W mikrodalga gücünde 17 dakika, 490 ve 350 W'da ise 4 dakika olarak bulunmuştur.

%8 selüloz konsantrasyonuna sahip çözeltinin hazırlanmasında 210 W'lık mikrodalga gücünde 12 dakikada çözme işlemi tamamlanırken, 490 ve 350 W'da bu işlem 3,5 – 4,0 dakikada tamamlanmıştır. Buharlaşması gereken su 105 W ve vakum şartlarında ise aynı sürede yani 155 dakikada gerçekleştirilmiş olup, düşük mikrodalga enerjisinin uygulanmasında zaman açısından tasarruf sağlanmadığı tespit edilmiştir.

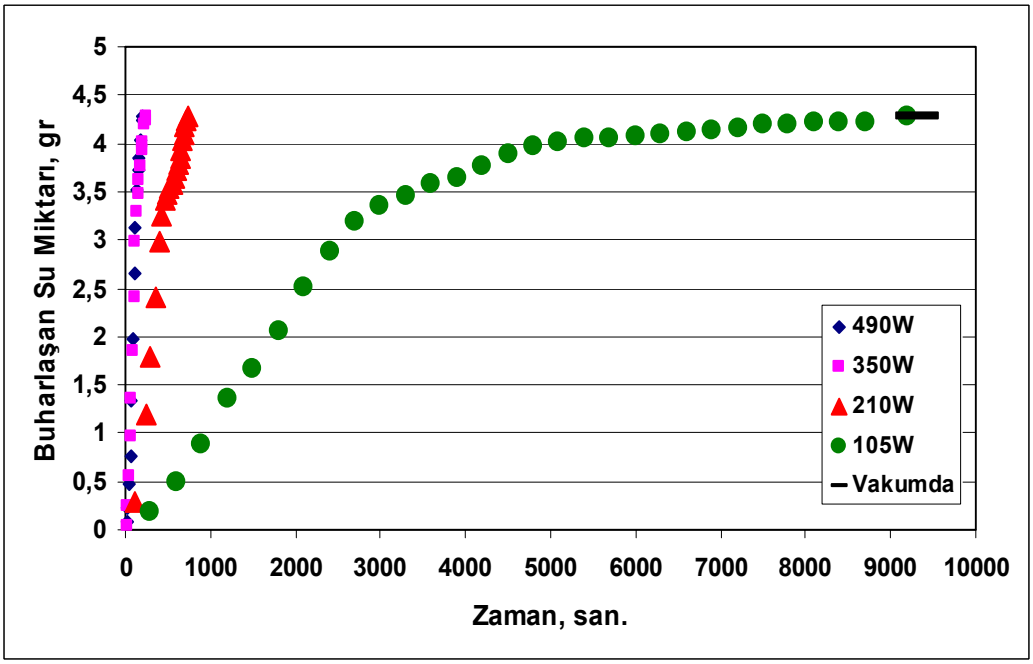
Selüloz konsantrasyonunun artması ile buharlaşacak su miktarında azalma olduğundan sürenin daha kısa olması beklenirken, %10 selüloz konsantrasyonunda çözelti hazırlamadaki tüm farklı güç uygulamalarına ait buharlaşma süresinde %8'lik selüloz konsantrasyonunda elde edilenden çok farklı olmadığı gözlenmiştir. Buharlaşması gereken 3,44 gr su, 105 W mikrodalga gücünde 115 dakikada, 210 W'da 7 dak., 350 W-490 W'da yaklaşık 3 dakikada buharlaşmıştır.

Mikrodalga fırında yapılan selüloz çözme işlemi için 350 ve 460 W mikrodalga gücüyle maksimum 126ºC'ye ulaşıldığı (Şekil 4.35) belirli zaman aralıklarda alınan numunelerin sıcaklık probu ile yapılan ölçüm sonucuyla tespit edilmiştir.

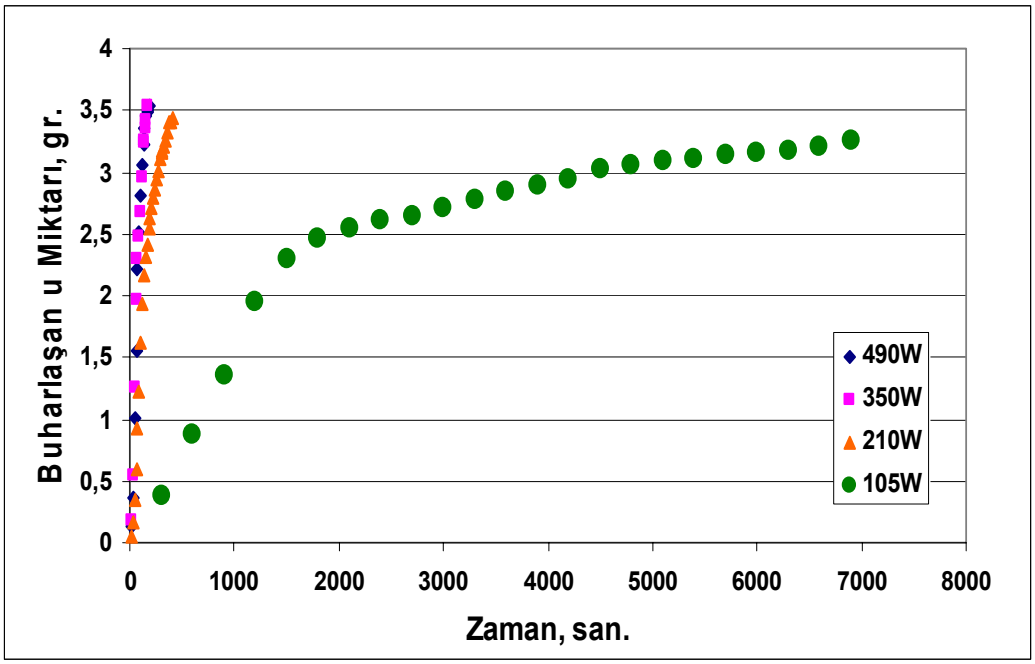
Farklı mikrodalga gücünde çözülerek elde edilen selüloz çözeltilerinden membranlarda polimerizasyon derecesi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. %8 selüloz konsantrasyonuna sahip membranlara ait polimerizasyon derecelerinde fark olmadığı Şekil 4.36'da gösterilmektedir. Polimerizasyon dereceleri arasında çok büyük bir farkın görülmemiş olması (Şekil 4.37), mikrodalga ile çözme işleminin selüloz membranlarının üretiminde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.



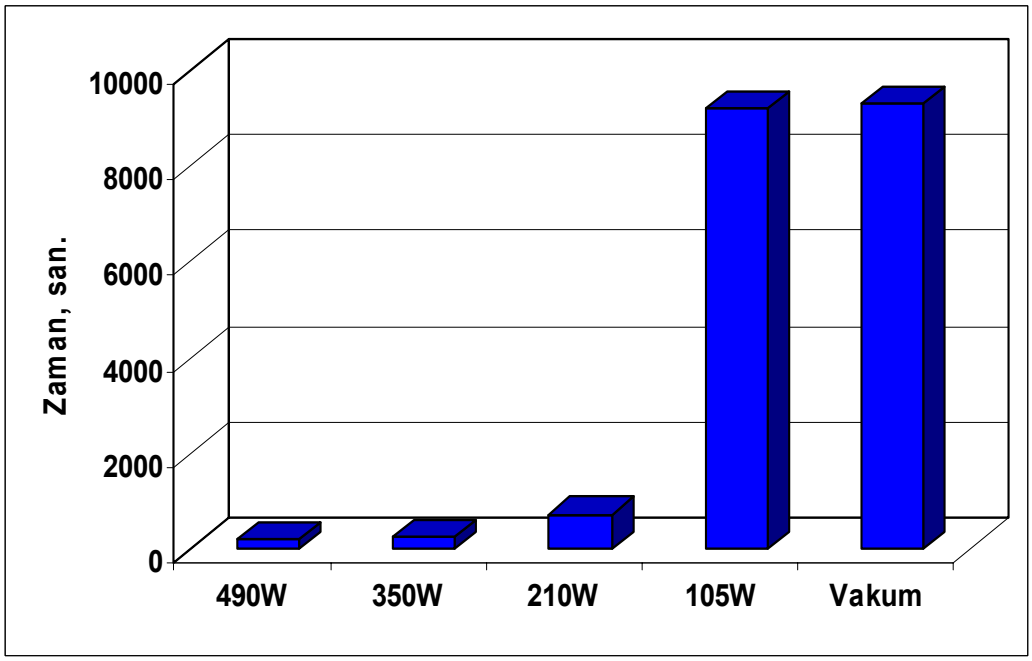
Şekil 4.31: Farklı mikrodalga güçlerinde ısıtma ile buharlaşan su miktarının süreye göre değişimi (%5 selüloz konsantrasyonunda)



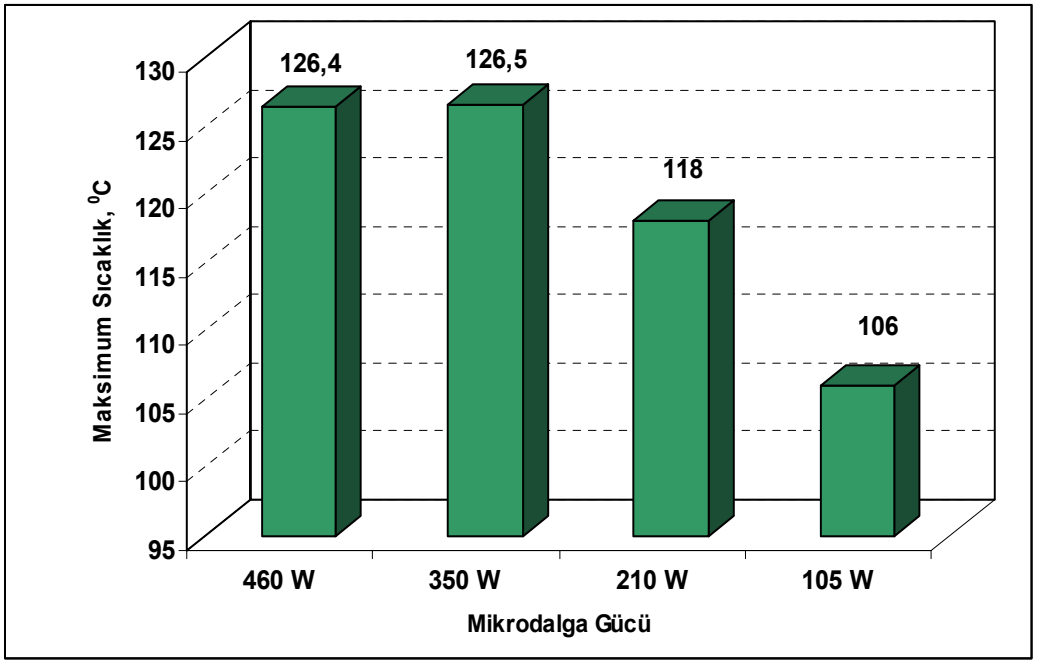
Şekil 4.32: Farklı mikrodalga güçlerinde ısıtma ile buharlaşan su miktarının süreye göre değişimi (%8 selüloz konsantrasyonunda)



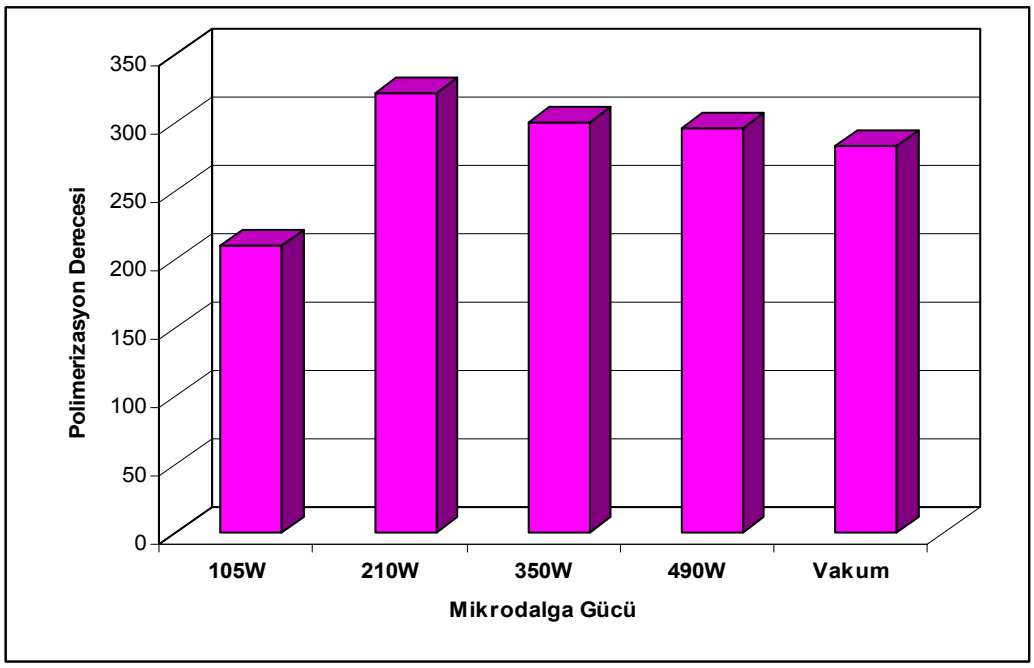
Şekil 4.33: Farklı mikrodalga güçlerinde ısıtma ile buharlaşan su miktarının süreye göre değişimi (%10 selüloz konsantrasyonunda)



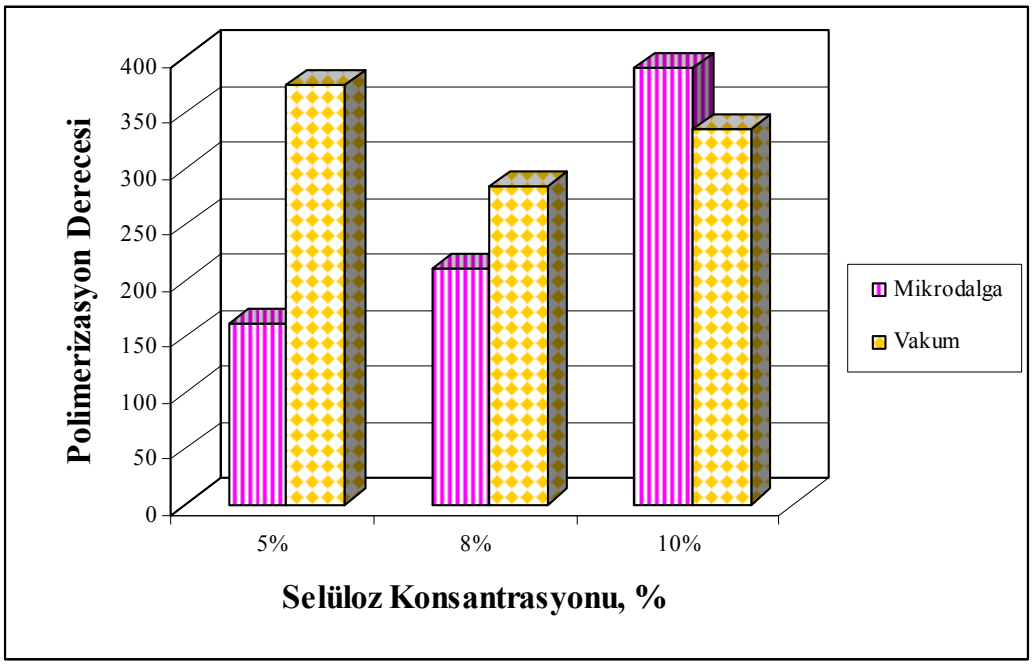
Şekil 4.34: Farklı mikrodalga güçlerinde ısıtma ile %8 selüloz konsantrasyonunda çözelti hazırlama sürelerinin karşılaştırılması



Şekil 4.35:Farklı mikrodalga güçlerinde ulaşılan maksimum sıcaklıklar



Şekil 4.36: Farklı mikrodalga güçlerine göre polimerizasyon derecesinin değişimi (%8 selüloz konsantrasyonunda)



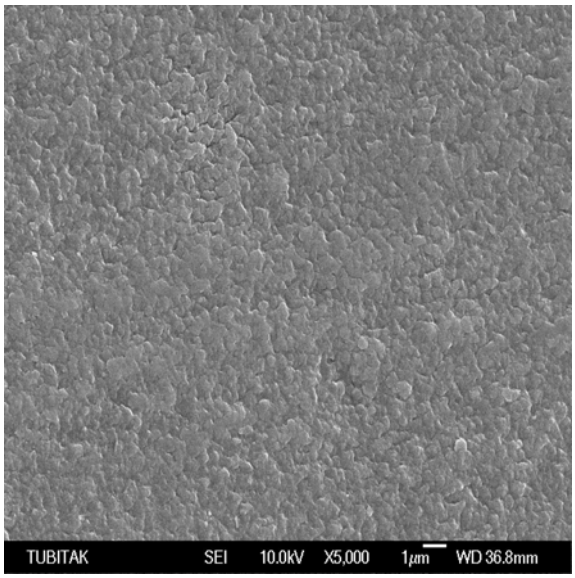
Şekil 4.37: 105 W mikrodalga gücünde selüloz konsantrasyonlarına gore polimerizasyon derecesinin değişimi

Farklı selüloz konsantrasyonlarında elde edilmiş membranlarda XRD yöntemine göre gerçekleştirilmiş kristalinite ölçümleri Tablo 4.6'da gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre konsantrasyon ve mikrodalga gücü ile membran kristalinitesi arasında herhangi bir ilişki görülmemektedir.

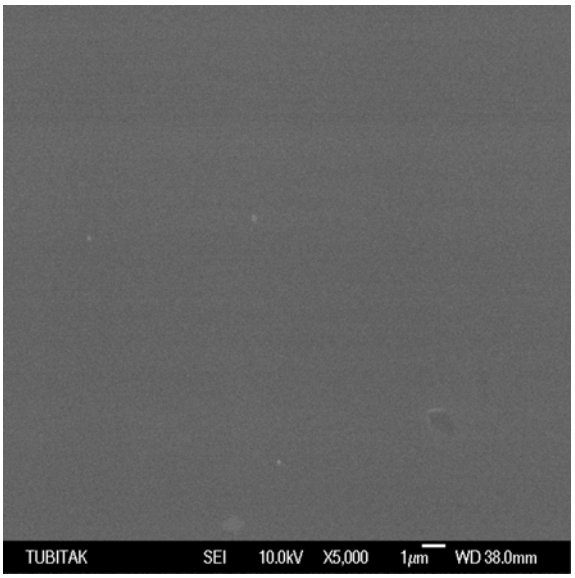
Tablo 4.6: Mikrodalgada ve normal koşullarda çözünen selülozların kristalizasyon yüzdesi

Çözme Şartları		Selüloz Konsantrasyonu, %		
		5	8	10
		Kristalinite, %		
Mikrodalgada Çözme	105 W			79,1
	210 W	-	69,5	79,7
	350 W			-
	460 W			78,7
Normal Uygulama			77,7	79,2

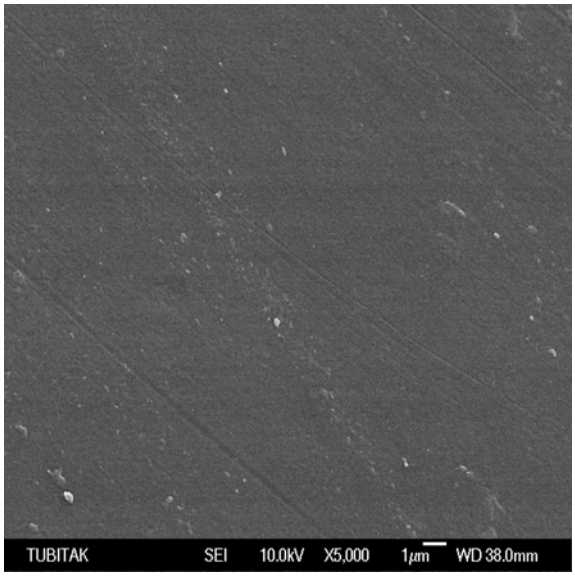
Mikrodalga çözme işlemi sonunda elde edilen membranlara ait SEM fotoğrafları incelendiğinde; %5 selüloz konsantrasyonunda elde edilmiş membran yüzeyinin pürüzlü, %8 ve %10 konsantrasyonlarda hazırlanmış membranların ise daha homojen olduğu görülmektedir (Şekil 4.38 ve Şekil 4.39). Ancak Şekil 4.13'de gösterilen SEM fotoğrafları ile karşılaştırıldığında, normal koşullarda üretilmiş %5 konsantrasyonundaki membran görüntüsünden farklı bir yapı elde edilmiştir. Mikrodalga kullanılarak yapılan bu grup çalışmalar, %8 selüloz konsantrasyonundaki çözme işleminin 210 W mikrodalga gücünde yapılması durumunda, normal yöntemle yapılabilen membran özelliklerine eşdeğer kalitede ve daha kısa sürede membran elde edilebileceğini göstermiştir.



% 5 selüloz konsantrasyonu

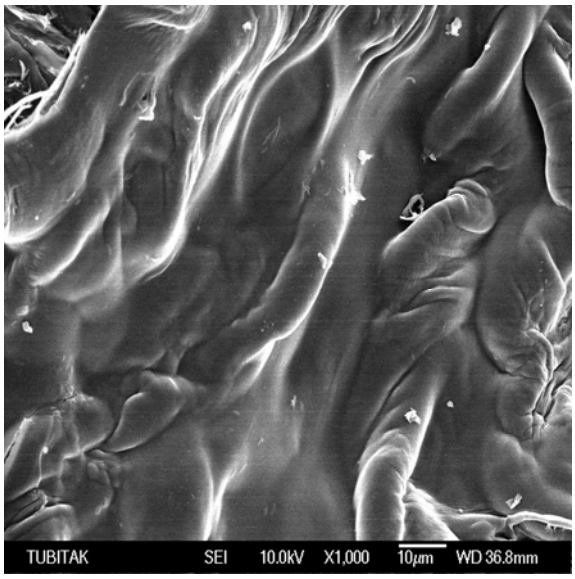


% 8 selüloz konsantrasyonu

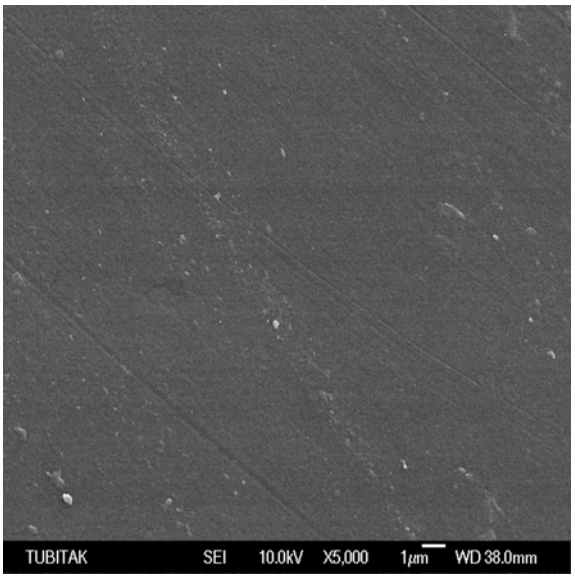


% 10 selüloz konsantrasyonu

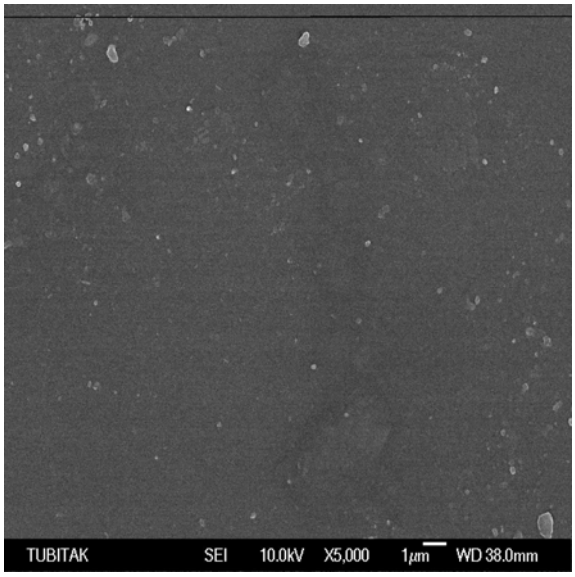
Şekil 4.38**:** Mikrodalgada çözünmüş (210 W) ve selüloz konsantrasyonu %5 olan membrana ait SEM fotoğrafı



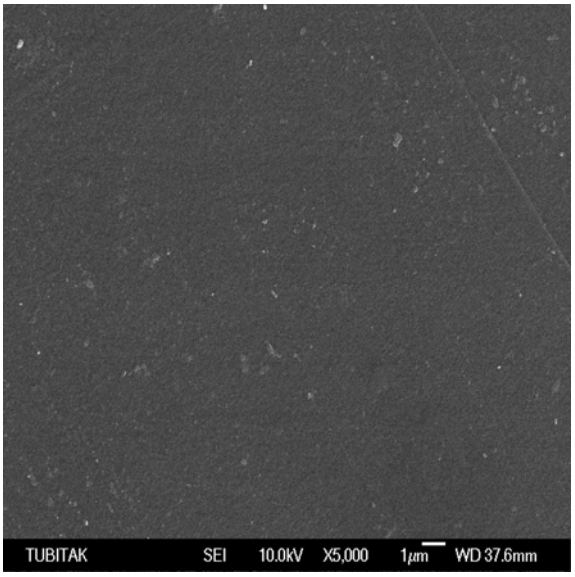
a). 105 W



b). 210 W



c). 350 W



d). 460 W

Şekil 4:39: Mikrodalgada çözünmüş (210 W) ve selüloz konsantrasyonu %10 olan membranlara ait SEM fotoğrafları

4.5. Pervaporasyon Çalışmaları

Pervaporasyon süreci, ayrılması zor olan, yani azeotrop oluşturan, karışımların ayrılmasında etkin bir süreç aracı olarak kullanılmaktadır. Yüksek saflıkta ürün almak üzere sıvı organik bileşiklerin susuzlaştırılması (etil alkol, izopropil alkol, vb. alkollerden suyun alınması gibi), organiklerin sudan ayrılması (etil alkolün, etil asetatın ve fenolün sudan ayrılması gibi) ve organiklerin birbirinden ayrılması (metil alkolün MTBE'den, toluenin heptandan vb. ayrılması gibi) en önemli pervaporasyon uygulamalarıdır.

Bu çalışma kapsamında geliştirilmiş zeolit katkılı ve katkısız selüloz esaslı membranların pervaporasyon performansının ölçülmesi için, toluen ve n-heptan karışımından toluenin ayrılması, dimetil karbonat/su/metil alkol karışımından metil alkol ve suyun ayrılması ve trialkol-su, di alkol-su ve mono alkol-su karışımlarından suyun ayrılması çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. Aromatik/alifatik bileşiklerin ayrılması

Kimya ve Petrol Sanayiinde aromatik yapıdaki bileşiklerin aromatik olmayan (alifatik) bileşiklerden ayrılmasında atmosferik veya vakum destilasyon, solvent ekstraksiyonu (fenol, furfural, N-metil pyrolido, glikol, vb.) ve adsorpsiyon (doğal veya sentetik moleküler elek- zeolit) süreçleri kullanılmaktadır.

Geleneksel olarak kullanılmakta olan tüm bu süreçlerdeki enerji gerekesiniminin yüksek olması ve bu süreçleri takiben farklı işlemlere gerek duyulması (ekstraksiyonda çözücülerden aromatik bileşiklerin ayrılması veya adsorban maddelerden aromatiklerin desorpsiyonu gibi) nedeniyle bileşiklerin ayrılması ile ilgili farklı uygulamalar üzerine araştırmalar yapılmış ve halen yapılmaktadır. Aromatik-alifatik hidrokarbon bileşiklerinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması ilk defa 25 yıl önce gerçekleştirilmiştir. Bu alanda yapılan çalışmalar ve performans sonuçları Tablo 4.7'de sunulmaktadır (Smitha ve diğ., 2004).

Aynı tabloda bu çalışma haricinde literatürde bulunan toluen/n-heptan pervaporasyon çalışmalarında kullanılan membran türleri, çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar da gösterilmektedir. Bu çalışmalardan en yüksek akı değerinin faujasit türü zeolit (zeolit X) kullanımı sonucunda elde edildiği, polietilen membran kullanımı ile de seçicilik değeri 1,4 olduğu anlaşılmıştır (Aptel ve diğ, 1976).

Tablo 4.7: Literatürde yapılan aromatik/alifatik hidrokarbon pervaporasyon çalışmaları

Karışım	Membran	Seçicilik (α)	Akı (kg µm/m^2.sa)	Sıcaklık (°C)	Kaynak
Toluen (%10-70)/ n-Hekzan	Poliüretan	2.8-5.8	1.1 – 3.5	25	Rautenbach, 1980
Toluen/n-Heptan	Faujasit zeolit (Zeolit X) membran	45	-	60	Nikolokis,2001
Toluen (%5-100)/ n-Heptan	PEGH, poliüretan, diisosiyanat ve eter kopolimeri	9 (%50 de)	10-70	50	Roizard, 2001
Toluen (%50)/ n-oktan	Poliesterimit esaslı kompozit	70	10	-	Ho, 1990
Toluen (%11)/ n-oktan	Sülfonil içeren poliimit	155	1.1	40	Hao,1997
Toluen (%50)/ i-oktan	İyonik çapraz bağlı Metil, etil, n-bütil akrilat-akrilik asit kopolimerleri	2.5-13	20-1000	40	Matsui, 2002, 2003
Benzen(%20-100)/n-hekzan	PVA Asimetrik Homojen	2.2-28.35 2.45-∞	-	50	Yamasaki, 1997
Benzen (%10-70)/n-hekzan	Poliüretan	1.7-9.5	1-39.5	25	Cunha, 2002
Benzen/n-hekzan	Sülfonil içeren poliimit	22	1.2	40	Hao, 1997
Benzen (%8)/n-hekzan	Plazma ile dallanmış membran	210	0.9	70	Wang,1999
Benzen (%20)/n-heptan	Poliüretan	9.3	0.5	30	Brun, 1976
Benzen/toluen (%10-100)	PET membran	-	1-21	40	Suzuki, 1982
Toluen (%20)/n-heptan	Modifiye edilmiş poliakrilonitril	7.3	0.7	80	Frahn, 2004
Toluen (%60)/n-heptan	Polietilen	1.4	0,27	30	Aptel, 1976
Toluen /n-heptan	Selofan	7	1-2	25	Black, 1989a,b
Toluen (%20)/n-heptan	%1 ağp-(MMA-ko-MASPE) 7.5-1 ve %10 ağ BDDDMAC	4.7	1,07	80	Schwarz ,2001
Toluen (%30)/n-heptan	Zeolit 13X katkılı selüloz membran	1.2	0,345	25	Bu çalışma

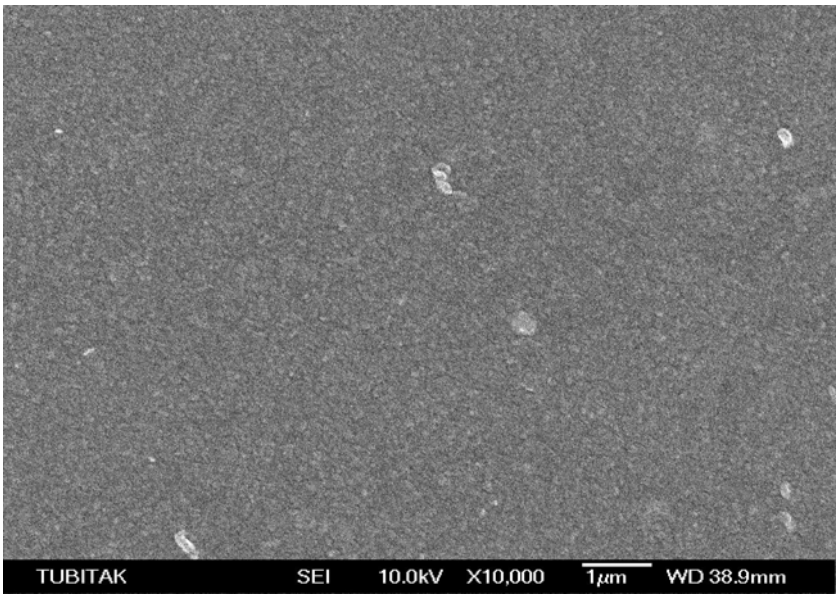
4.5.1.1. Toluen/heptan karışımlarının pervaporasyon ile ayrılması

Black, (1989a ve 1989b) tarafından selüloz esaslı selofan membranın toluen/heptan pervaporasyonunda kullanılması ile ilgili yapılan çalışmanın devamı olarak düşünülen bu çalışma kapsamında NMMO'da çözünerek hazırlanmış selüloz membranın söz konusu toluen/heptan karışımının ayrıştırılması için kullanılabilirliği araştırılmıştır. Linter selülozundan üretilmiş selüloz membranlarının kullanıldığı bu grup çalışmalarda membran hazırlama koşulları Tablo 4.8'de gösterilmektedir.

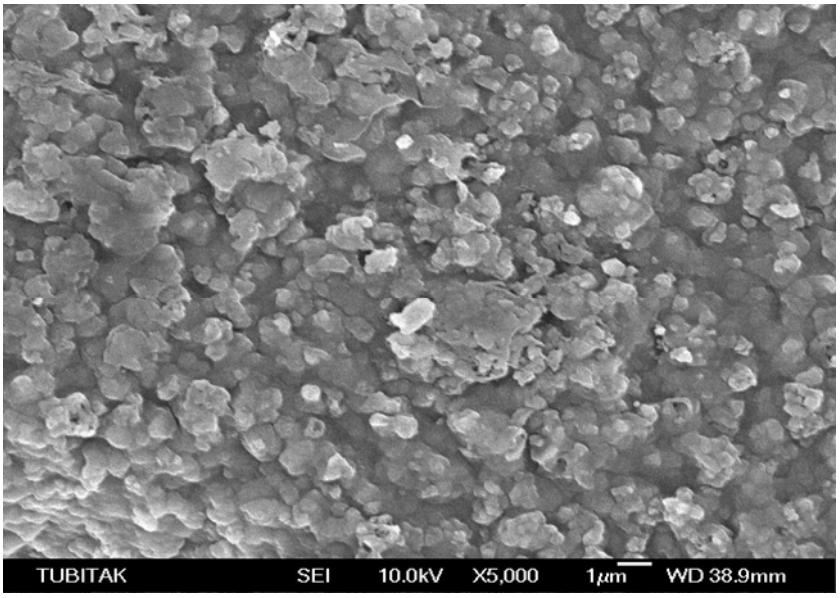
NMMO'da çözünmüş selülozun çöktürülmesi sırasında ilk defa Kymene (poliakrilamit esaslı) ve polietilen glikol gibi katkı maddelerin çöktürme banyosuna ilavesi yapılarak daha sık ve aromatik bileşiklere karşı daha seçici membran elde edilmesi amaçlanmıştır (Şekil 4.40). Literatürde, seramik bir destek üzerine sentezlenerek oluşturulmuş Faujasit zeolit membranın toluen/heptan pervaporasyonunda kullanılması sonucu seçicilik değerinin 45 olarak elde edildiği belirtilmektedir (Nikolokis, 2001). Bu bilgilere dayanılarak bu tezin konusu olan hidrofilik özellikteki selüloz membrana faujasit türünde gözenek çapı 7.4 Å olan Zeolit 13X ilave edilerek yeni membran hazırlanmıştır. Hazırlanan zeolitli membranın SEM fotoğrafı Şekil 4.41'de gösterilmekte olup, zeolit dağılımının homojen olduğu görülmektedir. Bu yeni membranla yapılan pervaporasyon çalışmaları 25ºC'de ve 5 mbar vakumda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.8**:** Toluen/Heptan karışımının pervaporasyon çalışmalarında kullanılan membranların hazırlanma yöntemleri

Membran Kodu	Selüloz Kons.	Zeolit			1 Çöktürme Koşulları			
		Tür	Oran	Boyut	T °C	Ortam	NMMO %	İlave Madde
S7,5K25	7,5	-	-	-	25	Su	-	-
S7.5K5N15M	7,5	-	-	-	5	Su	%15	Kymene %15
S7,5K25PEG	7,5	-	-	-	25	Su	-	PEG6000 %12
S7,5ZXK5N15M	7,5	13X	20	<2μ	5	Su	%15	Kymene %15

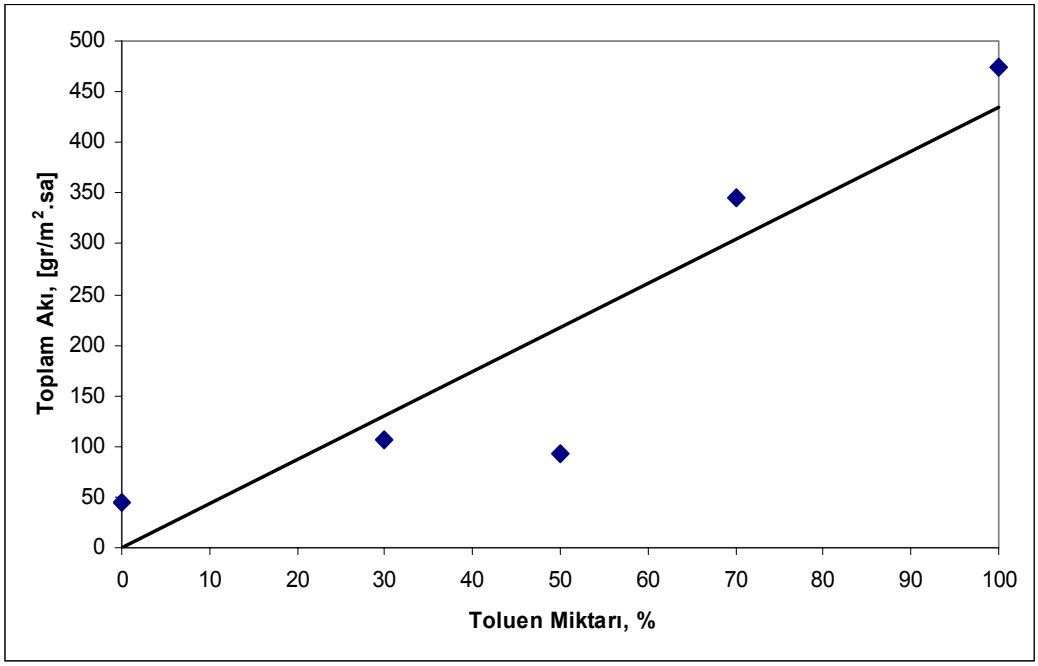


Şekil 4.40: S7.5K5N15M kodlu (%7,5 selüloz konsantrasyonunda sade membran) membranın SEM fotoğrafı



Şekil 4.41:S7,5ZXK5N15M kodlu (%20 Zeolit 13X, %7,5 selüloz konsantrasyonu) membran özellikleri

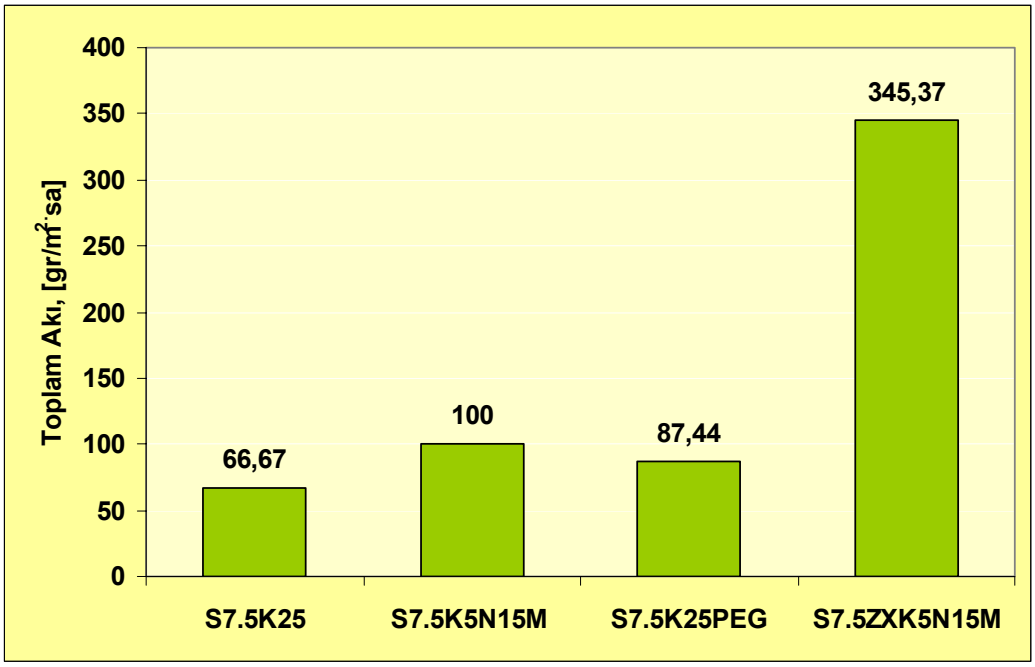
%20 oranında Zeolit 13X içeren %7,5 selüloz konsantrasyonuna sahip membran ile 25ºC'de ve farklı toluen konsantrasyonlu besleme akımlarında yapılan çalışmada toluen konsantrasyonunun artması ile toplam akı miktarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.42). Ayrıca %100 toluen ile yapılan pervaporasyon çalışmasında toplam akı miktarı heptandan 9 kat daha fazla olarak elde edilmiştir. Bu da, ikili sıvı karışımların pervaporasyonla ayrılmasında bir bileşenin difüzyon hızının karışımda bulunan diğer bileşen tarafından etkilendiğini göstermektedir (Suzuki 1982). Ancak S7,5ZXK5N15M kodlu (%20 Zeolit 13X, %7,5 selüloz konsantrasyonunda membran) membranla yapılan deneysel çalışmada seçicilik değeri 1,2 olarak elde edilmiş olup, seçici bir ayırımın gerçekleştirilemediği belirlenmiştir. Çünkü burada hazırlanan membran hidrofilik özellikte olduğundan, organik bileşikleri seçici olarak geçirmemiş, ve toluen ve heptan için seçici olmayan bir geçirgenlik göstermiştir.



Şekil 4.42: Farklı toluen konsantrasyonunda toplam akı değerindeki değişim
(S7,5ZXK5N15M - %20 Zeolit 13X , %7,5 selüloz konsantrasyonunda)

Farklı koşullarda hazırlanan (Tablo 4.8.) dört adet membranın (S7,5K25, S7.5K5N15M, S7,5K25PEG, S7,5ZXK5N15M) % 30 toluen ve %70 n-heptan karışımı için elde edilen toplam akı değerlerindeki değişimler, Şekil 4.43'de gösterilmektedir. Faujasit türü olarak bilinen Zeolit 13X katkılı selüloz membranda (S7,5ZXK5N15M) akının yüksek olması, geçişin hem zeolit gözeneklerinden hem de polimerik kısımdan sağlandığı şeklinde yorumlanabilmektedir. Ancak dört farklı membran için elde edilen seçicilik değerlerinin 1.0-1.4 arasında değiştiği belirlenmiş olup, membranların toluen için seçici olmadığı sonucuna varılmıştır.

Daha sıkı yapıda membran elde edileceği varsayılarak çöktürme banyosuna çeşitli katkı maddelerinin ilavesiyle üretilen selüloz esaslı membranlarda toplam akı miktarındaki değişimin fazla olmadığı (S7,5K25 için 66,67 iken S7.5K5N15M için 100 ve S7.5K25PEG için 87,44) gözlenmiştir (Şekil 4.43).



Şekil 4.43: Farklı membranlarda toplam akının değişimi (% 30 toluen / %70 n-heptan karışımı)

4.5.1.2. Toluen/Heptan karışımı için sorpsiyon denemeleri

Selüloz esaslı membran kullanılarak Toluen/Heptan karışımından toluenin pervaporasyon ile ayrılması için yapılan deneysel çalışmalardaki değerler ile literatürde verilen değerlere göre oldukça düşük seçicilik değerleri elde edilmiştir. Selüloz esaslı membranın çeşitli polimerlerle kaplanmasından sonra yapılan pervaporasyon çalışmasında elde edilebilecek performansın belirlenmesi amacıyla, % 100 toluen ve % 100 n-heptan çözeltiler kullanılarak sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon çalışmalarında kullanılan selüloz membranlar poliüretan, PVA ve melamin ile kaplanarak veya zeolit Y ve PVA gibi katkı maddelerinin doğrudan selüloz çözme kademesinde ilave edilmesiyle elde edilmiştir. Tablo 4.9'da, sade poliüretan membranda sorplanan toluen miktarının diğer membranlarca sorplanan toluen miktarından yaklaşık 10 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Ancak poliüretan kaplı selüloz membranın toluen ile şişme derecesi %5,8, sade poliüretan membranda ise %13,2 olarak elde edilmiş olup, şişme derecesinde yaklaşık %44 oranında bir azalma söz konusudur.

Literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında (Tablo 4.7), Zeolit 13X katkılı selüloz membran ile elde edilen toplam akı miktarının (450 gr/m^2.sa = 0,45 kg/m^2.sa) karşılaştırılabilir özellikte olduğu görülmektedir. Nikolakis ve diğ., (2001) tarafından yapılan çalışmada faujasit türü zeolit membran ile toluen seçicilik değeri 45 olarak elde edilmiş olduğu halde, %20 oranında faujasit türü olan Zeolit 13X katklı selüloz esaslı membran çalışmasında oldukça düşük seçicilik değeri elde edilmiştir. Ancak Aptel ve diğ. (1976) tarafından polietilen membran kullanımı ile elde edilen seçicilik değeri ile bu çalışmadaki seçicilik değeri benzerlik göstermektedir.

Tablo 4.9:Modifiye selüloz esaslı membranlarda sorpsiyon deneme sonuçları

	%100 Toluen			%100 Heptan		
	İlk ağırlık,mgr	Son Ağırlık, mgr	Şişme Oranı, %	İlk ağırlık,mgr	Son Ağırlık, mgr	Şişme Oranı, %
Sade Selüloz Membran	8,3	8,3	0	6,3	6,4	2,7
Sade Poliüretan Membran	34,1	38,6	13,2	27,8	28,1	1,1
Poliüretan Kaplamalı Selüloz membran	22,03	23,3	5,8	26,9	27,1	0,7
PVA Kaplamalı Selüloz Membran	12,7	13,2	3,9	13,6	13,6	0
Melamin Kaplamalı Selüloz Membran	27,9	27,9	0	33,6	32,4	-
Zeolit Y Katkılı Selüloz Membran	23,2	23,6	1,7	19,1	19,2	0,5
PVA Katkılı Selüloz Membran	7,3	7,7	1,7	5,4	5,5	1,9

Pervaporasyon ve sorpsiyon deney sonuçlarından da görüldüğü gibi,

- Karışımı oluşturan bileşenlerin kritik çapı ile zeolit 13X'in gözenek çapı dikkate alındığında; %100 n-heptan kullanımında daha yüksek akı değeri beklenirken %100 toluen kullanımında 9 kat daha fazla akı değerinin elde edildiği,

	Kritik çap, nm
Toluen	0,60
Heptan	0,43
	Gözenek çapı, nm
Zeolit 13 X	0,74

- %30 Toluen /%70 n-heptan içeren karışımdan toluenin pervaporasyon ile ayrılmasında; %7,5 selüloz konsantrasyonuna sahip %20 Zeolit 13X (tane boyutu >2 μm) katkılı membran kullanılması durumunda toplam akı miktarının katkısız selüloz membrana göre 5 kat arttığı,

- Toluen-heptan karışımının pervaporasyonunda umulan yüksek toluen seçiciliğinin elde edilmemesi besleme karışımındaki toluen-n-heptan bileşenleri arasında ikili etkileşimden dolayı olabileceği, yani bir bileşenin membran içinden geçişi sırasında diğer bileşenin, serbest hacim etkisi (plastikleşme etkisi) ile veya polimerik membran içinde her iki bileşenin etkileşimi nedeniyle olabileceği, (Huang, 1991)
- Literatürde verilen diğer hidrofilik membranların (PVA, PAN, Selofan, Zeolit X) sıvı organik karışımların ayrılmasında kullanılmasına rağmen, bu çalışmada geliştirilen selüloz membranların zeolitli ve zeolitsiz olarak organik karışımların ayrılmasında seçici geçirgenlik göstermediği,
- Bu çalışma kapsamında geliştirilmiş selüloz esaslı membranların toluen/n-heptan yani aromatik-alifatik ayrımı için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır

4.5.2. Organik bileşiklerden suyun uzaklaştırılması

Su ile azeotrop oluşturan organik bileşiklerinden suyun giderilmesi için uygulanmakta olan klasik destilasyon işlemleri yetersiz kaldığından, su ayırma işlemi için ilaveten azeotropik veya ekstraktif destilasyon veya basınçlı salınım adsorpsiyon uygulanmaktadır. Endüstriyel uygulamalar ve ekonomik değerlendirmeler, pervaporasyon işlemlerini düşük maliyetinden dolayı yukarıdaki işlemlere alternatif bir süreç olarak göstermektedir. Pervaporasyona olan güven ve tecrübeler doğrultusunda, organik bileşiklerden suyun giderilmesi için bu teknolojinin uygulanması kaçınılmaz olmuştur.

Pervaporasyon uygulamalarında kullanılmakta olan membran özelliklerine bağlı olarak elde edilecek akı ve seçicilik değerlerinin yüksek olması, ekonomik değerlendirme açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle pervaporasyon amaçlı kullanılacak membranların geliştirilmesi yönünde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında geliştirilmiş olan selüloz esaslı membranların çeşitli organik bileşiklerden suyun uzaklaştırılmasındaki performansını belirlemek amacıyla sistematik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar ile ilgili sonuçlar bu konu kapsamında sunulmaktadır.

4.5.2.1. DMC/Metil alkol/Su karışımından suyun ve metil alkolün pervaporasyon ile uzaklaştırılması

Çevresel baskılar ve yasalar kimya sanayisini daha temiz süreç geliştirmesi için zorlamaktadır. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar sonucu, çevre dostu olan ve toksin özellik göstermeyen di metil karbonatın (DMC) karbonatlama (polikarbonat ve poliüretan üretiminde) ve metilasyon (metil halit ve metil sülfatın yerine) maddesi olarak kullanımına geçilmiştir. 1970'li yılların sonunda metil tert bütil eter (MTBE), gazolin oksitleyici madde olarak kullanılmaya başlamıştır. Ancak 20. yüzyılın başındaki çevresel baskılar nedeniyle A.B.D.'deki EPA (Environmental Protection Agency) kuruluşu, MTBE için kısıtlamalar getirmiştir. MTBE'nin yerine çevre ve insan sağlığı

açısından herhangi bir olumsuzluğa sahip olmayan ve yüksek oranda oksijen içeren (%53) DMC'nin güçlü bir yakıt katkısı adayı olarak gözükmektedir.

İlk defa 1943 yılında DMC'nin dizel yakıtlarda yüzey gerilimi azalttığı bulunmuştur (Gaylor, 1943). 1980'li yıllarda yayınlanan birkaç patent çalışmasında da DMC'nin yakıt özellikleri açısından oldukça iyi performans gösterdiği belirtilmiştir. DMC'nin aşağıda belirtilen olumlu özelliklerine rağmen ticari olarak henüz fuel katkısı olarak kullanılmamaktadır (Won, 2002).

Di Metil Karbonatın Avantajları
▪ Toksin bir madde değildir. ▪ Biyolojik parçalanması hızlıdır. ▪ Yüksek oksijen içeriğine sahiptir. ▪ Karışma özellikleri iyidir. ▪ Gazolin/su karışımındaki dağılımı oldukça iyidir. ▪ Pusluluk derecesi düşüktür

DMC, fosgen ve metil alkol reaksiyonu sonucu üretilmekteydi. Ancak fosgenin toksin ve tehlikeli bir kimyasal olması nedeni ile, 1980'li yılların ortalarında DMC çevre dostu olarak bilinen Enichem sentezi ile üretilmeye başlanılmıştır. Bu yöntemde DMC üretimi %5 KCl katkılı bakır klorür katalizörü varlığında metil alkol ve karbon di oksidin reaksiyonu sonucu üretilmektedir.

$$2CH_3OH + CO_2 \rightarrow CH_3\text{–}OCOO\text{-}CH_3 + H_2O$$

Bu reaksiyon sonucu elde edilen ürün; DMC, metil alkol ve su içermektedir. Metil alkol, su karışımı azeotrop oluşturduğundan sistemden uzaklaştırılması oldukça önem taşımaktadır. Bu bağlamda ekstraktif distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, zeolit ile adsorpsiyon ve düşük sıcaklıkta kristalizasyon gibi çeşitli ayırma süreçleri denenmiştir.

Seçici bir ayırım sağlayan pervaporasyon sürecinin ise yukardakilerden daha etkili olduğu düşünülmektedir. Pervaporasyonla DMC ayrılması konusunda çok az çalışma yapılmıştır.

Pasternak (1990) tarafından yapılan bir çalışmada, poliakrilonitril destek tabakası üzerinde polivinil alkol veya poliakrilik asit kompozit membranı kullanılarak metil alkolün DMC'den pervaporasyon ile ayrılmasına çalışılmıştır.

Won ve diğ. (2002, 2003) tarafından yapılan çalışmalarda ise, DMC/metil alkol/su üçlü karışımın ayrıştırılması için doğal bir polisakarit polimer olan kitosan membranlar kullanılmıştır. DMC/metil alkol ayrımı ve DMC dehidrasyonu için bu membranların iyi performans sergiledikleri bulunmuştur. DMC/metil alkol/su üçlü karışımı ile yapılan pervaporasyon çalışmasında membrandan geçen bileşenler arasındaki etkileşimin, membran performansına önemli etkisi olduğu gösterilmiştir. Yapılan bir başka çalışmada ise, seyreltik sülfürik asit ile çapraz bağlanmış kitosan membran ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde DMC/metil alkol/su karışımından pervaporasyon ile metil alkol ve su ayrılması konusunda yapılan çalışma sonuçları Tablo 4.10'da gösterilmektedir.

Yakıt katkısı olarak kullanılmakta olan di metil karbonatın üretimi esnasında reaktör sonrası karışım %50-70 metil alkol, %30-40 DMC ve %2-5 oranlarında su içermektedir. Damıtma kulesinin tepe kısmından azeotrop oluşturan DMC/metanol karışımı alınarak reaktöre gönderilirken, alt kısımdan sulu DMC çözeltisi alınmaktadır. Üçlü DMC/metanol/su karışımından suyun ve metanolün uzaklaştırılması için uygulanmakta olan geleneksel ayırma işlemleri yerine, kitosan gibi polisakarit yapıda olan selüloz esaslı membranlarla DMC/su/metil alkol karışımından metil alkol ve suyun başarılı bir şekilde ayrılabileceği düşünülmüş ve hidrofilik özelliğe sahip selüloz esaslı membranları kullanacak bir pervaporasyon işleminin uygulanması gerçekleştirilmiştir. Selüloz esaslı membranlarla yapılan çalışmalarda metanol/su, DMC/su, DMC/metanol ikili karışımları ve DMC/metanol/su üçlü karışımlar denenmiştir. Karışımı oluşturan her bileşenin özellikleri 3. bölümde verilmektedir.

Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'de verilmekte olan membranların fotoğraflarından, nano boyuttaki zeolitlerin homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Pervaporasyon çalışmaları 25ve 45ºC de ve 5 mbar vakum koşullarında gerçekleştirilmiştir. Besleme karışımı ile çıkan karışımın bileşimleri GC ile analiz edilmiştir.

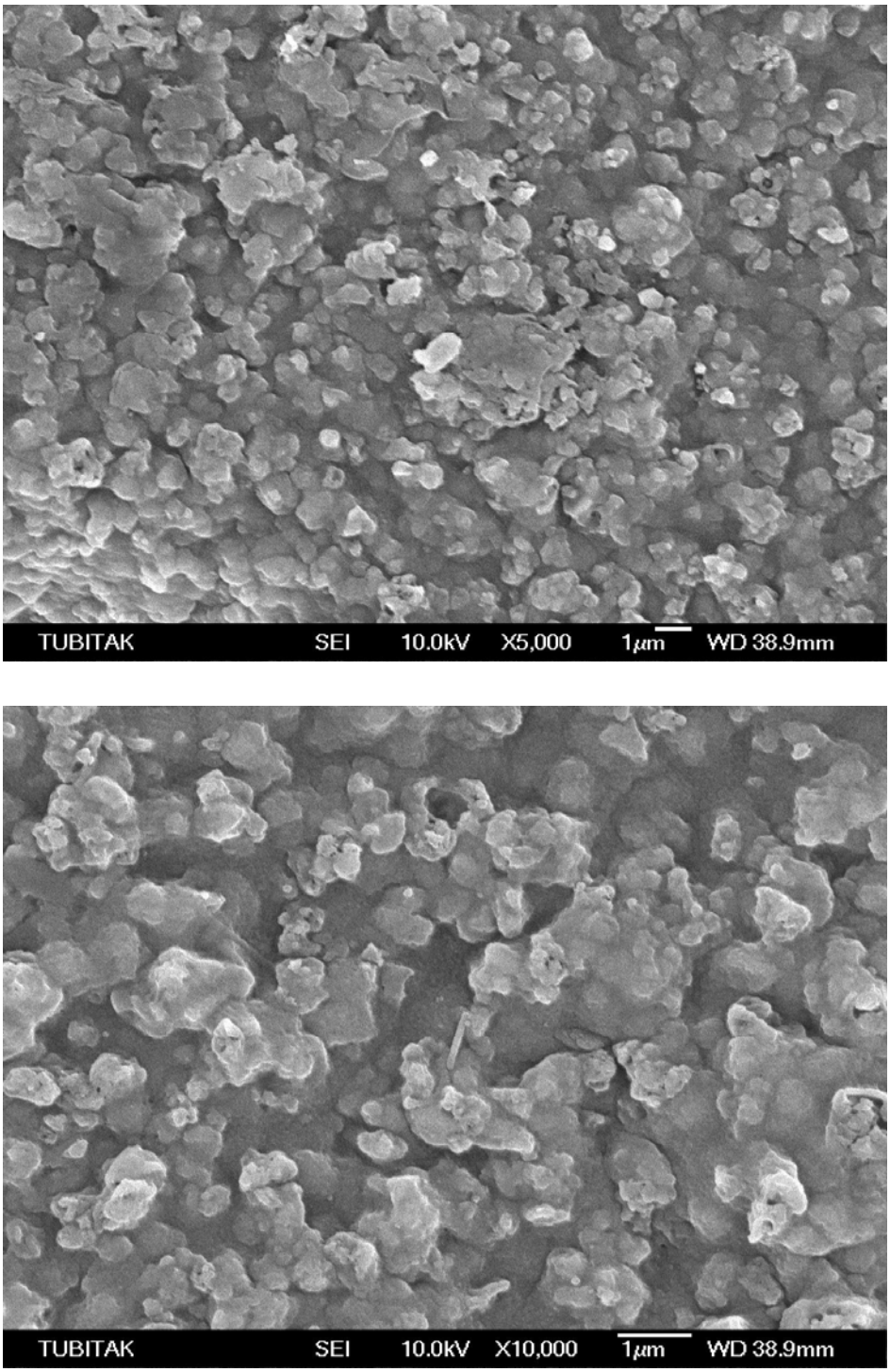
Tablo 4.10: Literatürde yapılan DMC/metil alkol ve DMC/su karışımlarına ait pervaporasyon çalışmaları

Karışım	**Membran**	**Seçicilik (α)**	**Akı ($g/m^2.sa$)**	**Sıcaklık (ºC)**	**Kaynak**
DMC, %97,4 /su, %2,6	Kitosan	1460	310 240 200	25 40 65	Won, 2002
DMC, %98 /su, %2		930	155 140 90	25 40 65	
DMC %95/ metil alkol %5		70 62 56	20 25 35	25 35 55	
DMC %47/ metil alkol %53		20 14 11	75 120 225	25 35 55	
Metil alkol % 98 /su % 2		2,8 2,8 3,1	300 320 590	25 35 55	
DMC, %97,4 /su, %2,6	Çapraz bağlı kitosan	441 359 280	40 40 40	25 40 65	Won, 2003
DMC, %98 /su, %2		451 451 440	20 20 10	25 40 65	
DMC %94/ metil alkol %6		90 65 57	45 50 52	25 35 55	
DMC %46/ metil alkol %54		18 15 15	110 150 330	25 35 55	
Metil alkol % 98.1 /su % 1.9		3,1 3,1 3,1	180 220 380	25 35 55	
DMC %82/ Metil alkol %18	Sülfoetil selülozun sodyum tuzu	7	13600	50	Schwarz, 2001
DMC /Metil alkol	PVA/PAA* (115/250) PVA/PAA (96/250) PVA/PAA (96/90)	53,5 4,5 5,0	130 1620 2260	70	Pasternak, 1990

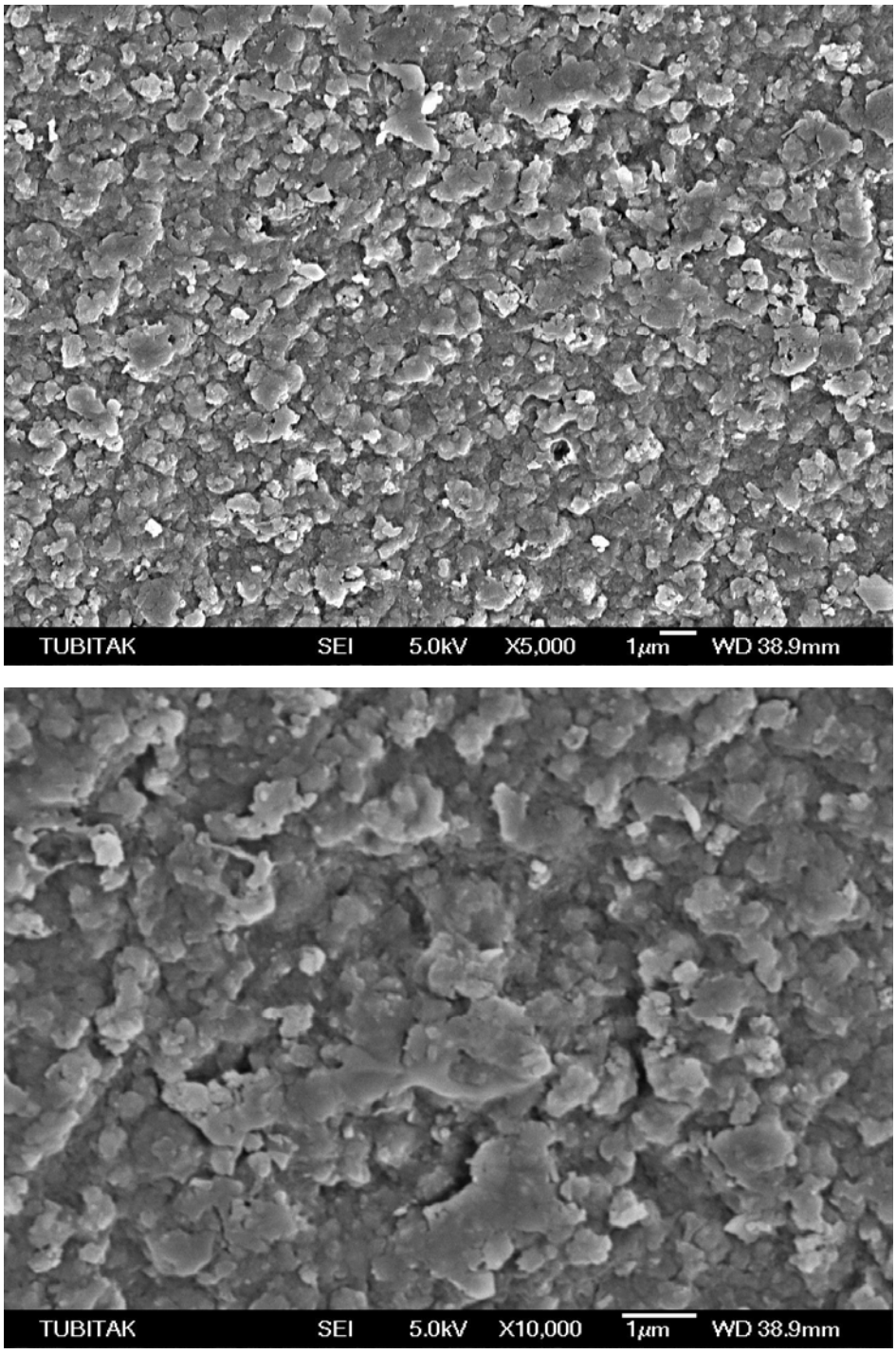
* PVA/PAA 50/50 oranlarında olup molekül ağırlığı oranları olarak gösterilmektedir (MW_{PVA}x1000/MW_{PAA}x1000)

Tablo 4.11: DMC/Metil alkol/Su pervaporasyon çalışmalarında kullanılan membranların hazırlanma yöntemleri

No	Membran Kodu	Selüloz Kons.	Zeolit			Polimer	Koagülasyon Koşulları		
		%	Türü	Oranı	Boyut nm		Sıc. °C	NMMO %	Ek Madde
1	LS5.35KN15	5,35	-	-	-	-	5	15	-
2	LS5.35KM15	5,35	-	-	-	-	5	-	Kymene %15
3	LS5.35Z20	5,35	ZSM5	20	200		5	15	-
4	LS5.35Z50	5,35	ZSM5	50	200		5	15	-
5	S7ZXK5N15	7	13X	50	280		5	15	-
6	S7K5N15	7	-	-	-	-	5	15	-
7	S7.5K5N15	7,5	-	-	-	-	5	15	-
8	S7,5ZSMK25	7,5	ZSM5	30			25	-	-
9	S5K25	5	-	-	-	-	25	-	-
10	S5K25PVA	5	-	-	-	PVA %3	25	-	-



Şekil 4.44: S7ZXK5N15 kodlu (%20 Zeolit 13X katkılı) membranın farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafı



Şekil 4.45: LS5,35Z20 kodlu (%20 ZSM 5 katkılı) membranın farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafı

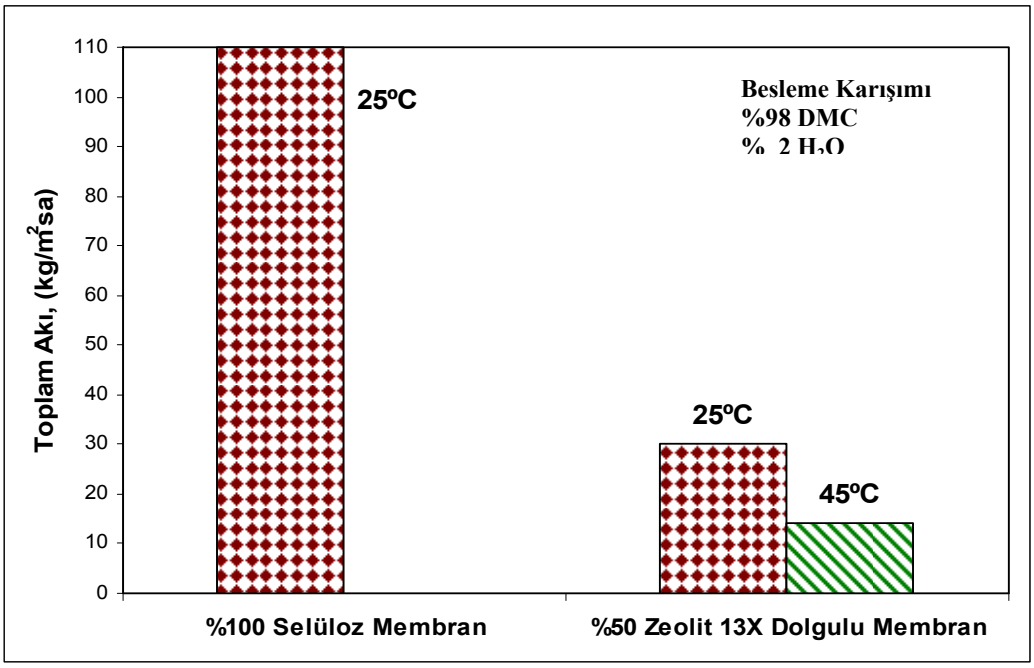
4.5.2.1.1. DMC/su pervaporasyon çalışmaları

%100 selülozdan elde edilmiş membranın kullanıldığı pervaporasyon sisteminde %98 DMC ve %2 su içeren karışımdan 25 ve 45°C sıcaklıklarda suyun uzaklaştırılma işleminde oldukça yüksek (> 110 kg/m^2.saat.) akı elde edilmiş, ancak membranın seçici bir ayırım gerçekleştirmediği tespit edilmiştir (Şekil 4.46). Aynı ikili karışım için %50 oranında Zeolit 13X içeren selüloz membranlarının kullanımı durumunda 25 ve 45°C sıcaklıklarda yapılan pervaporasyon çalışmasında toplam akı, sırasıyla 30 ve 14 kg/m^2.sa olarak elde edilmiştir. Zeolit 13X'in ilavesi ile toplam akıda %30-14 oranında azalma sağlanırken seçicilikte herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

200 nm tane boyutunda ve gözenek çapı 0,74 nm olan zeolit 13 X, selüloz membrana ilave edilmiş ve SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi zeolit polimer yapısı içinde homojen olarak dağılmıştır. Zeolit katkısı ile akının azalmasının nedeni, nano boyuttaki zeolit taneciklerin topaklaşarak moleküllerin geçiş yolunu uzatmış olmasından dolayı geçiş hızını azaltması şeklinde yorumlanmaktadır (Huang ve Meagher, 2001). Moleküllerin kritik çapları ile zeolit gözenek çapı karşılaştırıldığında her bir molekülün bu tür zeolit gözeneklerinden geçebilecek boyutlarda olduğu görülmektedir.

	Kritik çap*, nm
DMC	0,52
Metil alkol	0,38
Su	0,26
	Gözenek çapı, nm
Zeolit 13 X	0,74
ZSM 5	0,6

*(Breck, 1974)



Şekil 4.46: Dimetil karbonattan suyun uzaklaştırılmasında toplam akının sıcaklığa ve membran türüne gore değişimi (Membran Kodu: S7ZXK5N15)

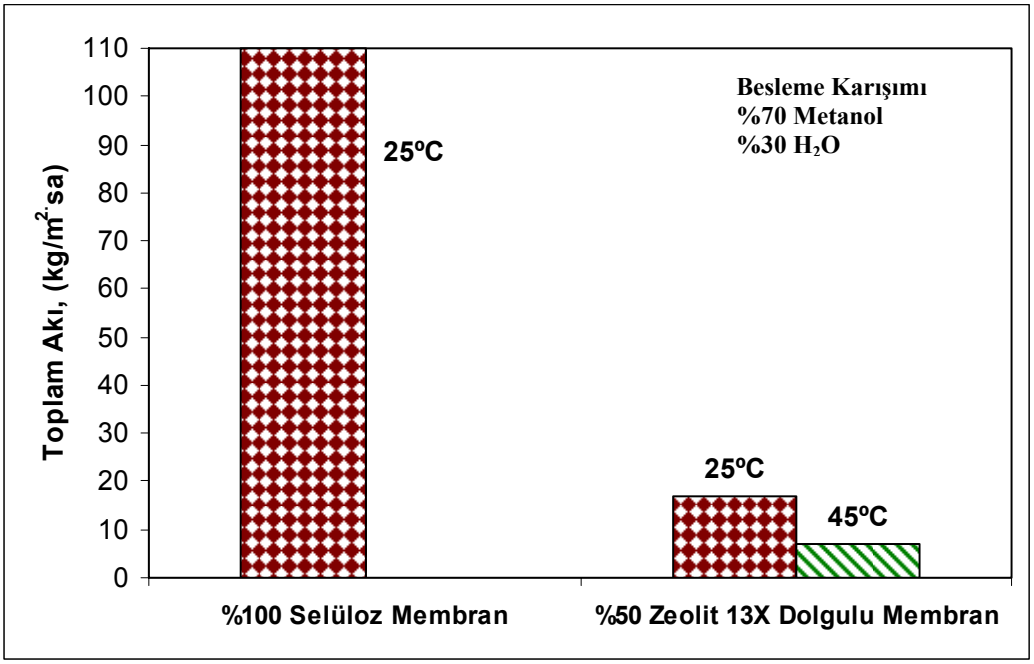
Won ve diğ. (2002) kitosan membran kullanarak yaptıkları DMC/Su ikili karışımından suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılması çalışmasında da, aynı besleme karışımı için 25°C de elde edilen toplam akı yaklaşık 150 gr/m^2.sa iken 45°C'de 125 gr/m^2.sa olarak bulunmuş olup, sıcaklığın artması ile yaklaşık %17'lik bir azalma belirlenmiştir. Zeolit 13X ilaveli selüloz esaslı membran ile yapılan çalışmamızda ise, sıcaklığın artması ile toplam akı değerinde %53 oranında bir azalma elde edilmiş olup, literatürle (Won, 2002, 2003) aynı eğilimin elde edildiği gösterilmiştir. Söz konusu çalışmalarda sıcaklığın artması ile suyun DMC'de çözünürlüğünün arttığı yani DMC çözeltisinde suyu tutan kuvvetlerin arttığı belirtilmiştir. Ayrıca kitosan membran içinde suyun çözünürlüğünün azaldığı, yani suyun çözelti fazından membrana geçebilmesi için gereken kuvvetlerin azaldığını ve böylece membranın daha az suyu absorpladığı tahmin edilmiştir. Bu çalışmada da zeolit katkılı membranda aynı sonuç elde edilmiştir.

4.5.2.1.2. Metil alkol/su pervaporasyon çalışmaları

% 70 metil alkol ve % 30 su içeren ikili karışım, %100 selüloz ve %50 oranında Zeolit 13X içeren selüloz membranlarının kullanıldığı pervaporasyon çalışmalarında iki farklı sıcaklıkta da (25°C ve 45°C) oldukça yüksek (>110 kg/m^2.saat) akı elde edilmiş olup, %100 selüloz membranın seçici bir ayırım gerçekleştirmediği, ancak söz konusu karışım için zeolit katkılı membran kullanımı durumundaki su seçiciliği, 3.12 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.47).

Won. ve diğ. (2002) kitosan membran kullanarak yaptıkları çalışmada, seçicilik değeri 25°C'de 2.8, 45°C'de 3.00 olarak elde edilmiştir. Kitosan membran ile yapılan çalışmalarda 45°C'de toplam akı yaklaşık 1,2 kg/m^2.sa olarak elde edilirken bu tez çalışmasındaki toplam akı 7 kg/m^2.sa olarak elde edildiği halde, kitosan membran ile elde edilmiş seçicilik değerine ulaşılmıştır. Ancak metil alkol/su karışımından suyun uzaklaştırılması için geliştirilmiş bazı membranların kullanımı sonucu 13,8 gibi yüksek değerlerin elde edildiği literatürde yer almaktadır (Gao, 1996).

Selüloz esaslı membran kullanımında çok yüksek akı elde edilirken, zeolit katkılı membran kullanımında akı değerinde düşme olduğu halde yine de akı değeri yüksek olarak değerlendirilmektedir. Membranın hidrofilik özelikte olmasından dolayı, polar özellikteki her iki bileşen de membrandan geçmektedir. Zeolit 13X'li membran kullanımı durumunda az da olsa seçici bir geçirgenlik olduğu sonucuna varılmıştır. Zeolit katkılı membranlardaki zeolit, moleküler elek olarak görev almaktadır.

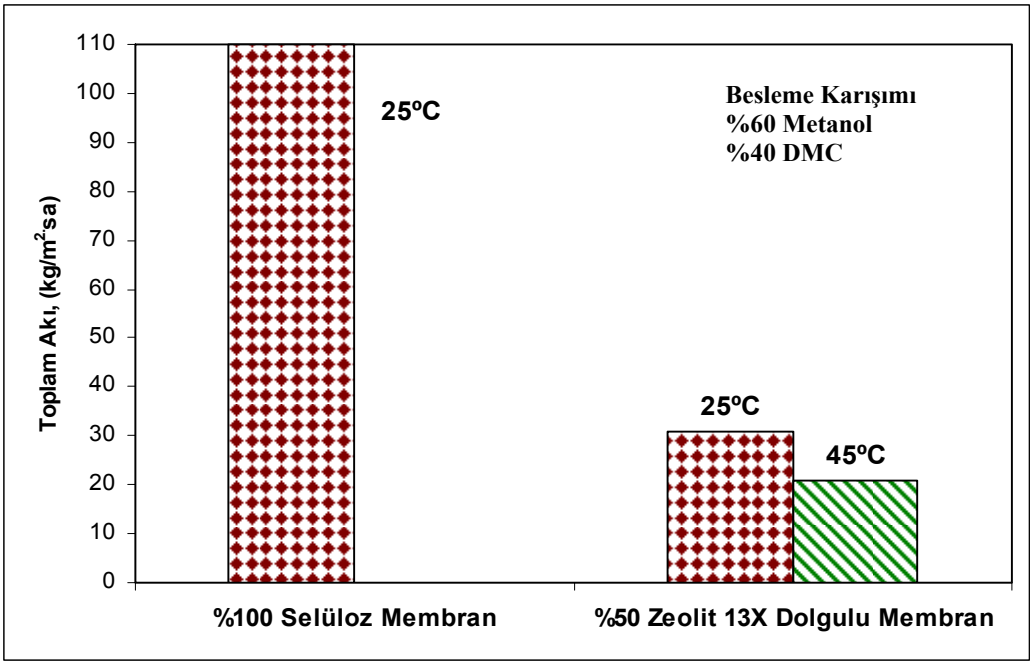


Şekil 4.47: Metil alkol/su karışımında suyun uzaklaştırılmasında toplam akının sıcaklığa ve membrane türüne gore değişimi

4.5.2.1.3. DMC/metil alkol pervaporasyon çalışmaları

DMC/metil alkol ikili karışımından metil alkolün uzaklaştırılmasında %100 selüloz kullanılarak üretilmiş membran ile yapılan çalışmalarda (Şekil 4.48) bir önceki çalışmalara benzer sonuçlar elde edilmiş olup, yüksek akı (>110 kg/m^2.sa) ve düşük seçicilik elde edilmiştir. %50 Zeolit 13X katkılı selüloz membranla yapılan çalışmalar sonucu elde edilen toplam akı değerleri kitosan membran ile elde edilen değerlerden (Won ve diğ., 2002) yaklaşık 117 kat daha fazla, seçicilik değeri ise 20 kat daha düşük olarak elde edilmiştir.

Sıcaklığın 25ºC'den 45ºC'ye artması ile toplam akıda %32 oranında azalma sağlanmıştır.



Şekil 4.48: DMC/metil alkol karışımında suyun uzaklaştırılmasında toplam akının sıcaklığa ve membran türüne gore değişimi

4.5.2.1.4. DMC/metil alkol/su pervaporasyon çalışmaları

%50 Zeolit 13X katkılı membran kullanarak %70 Metil alkol, %29 DMC ve %1 H_2O içeren üçlü karışım ile yapılan pervaporasyon çalışması 45ºC'de gerçekleştirilmiş olup, toplam akı 21 kg/m^2.sa., seçicilik ise hem metil alkole göre hem de suya göre 1 olarak elde edilmiştir.

%20 ZSM 5 katkılı membran kullanarak %20 Metil alkol, %60 DMC ve %20 H_2O içeren üçlü karışım ile yapılan pervaporasyon çalışması 25º C'de gerçekleştirilmiş olup, toplam akı 20 kg/m^2.sa olarak elde edilmiş ve geçen akımda %36,8 metil alkol, %37,3 DMC ve % 26 H_2O bulunarak bu membran ile metil alkol ve su ayrımında yüksek seçicilik elde edilmediği ve ancak kısmi bir ayırma olduğu görülmüştür. Gözenek çapı yaklaşık 0,6 nm olan ve hidrofobik özellik gösteren ZSM 5 katkılı membranın kullanılması sonucunda metil alkol (kritik çapı 0,38 nm) geçişinin daha fazla olması, üçlü karışımların pervaporasyonunda gözenek boyutunun önemli olduğunu göstermiştir.

Pervaporasyon çalışmalarında :

- Şekil 4.5'de gösterildiği gibi **s**elüloz esaslı membran yapısında polimer zincirleri arasındaki açıklığın her üç bileşeni de geçirebilecek şekilde olduğu **(**Gardner 1974) ve ilave edilen zeolitin seçiciliğe herhangi bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.
- Zeolit ilavesi durumunda akı değerinin azalması, nano boyuttaki zeolit taneciklerin topaklaşarak moleküllerin geçiş hızını azaltacağı tahmin edilmektedir (Huang ve Meagher, 2001).
- Schwarz ve diğ.(2001) tarafından yapılan çalışmada da selüloz türevinden üretilmiş membranın DMC/metil alkol ayırımı için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.
- Won ve diğ. (2002, 2003) sıcaklığın artması ile akı miktarındaki azalmayı aşağıdaki gibi açıklamıştır : Sıcaklığın artması ile suyun DMC'de çözünürlüğünün arttığı, yani DMC çözeltisinde suyu tutan kuvvetlerin arttığı, belirtilmiştir. Ayrıca kitosan membranda suyun çözünürlüğünün azaldığı, yani suyun çözelti fazından membrana geçebilmesi için gereken kuvvetlerin azaldığını, ve böylece membranın daha az suyu

absorpladığı tahmin edilmiştir. Bu çalışmada da aynı sonuç gözlenmiş olup, zeolit katkılı selüloz esaslı membranın da kitosan membran gibi davrandığı ortaya çıkmıştır.

- Zeolit katkılı membranlarda; moleküllerin zeolitin gözenek yüzeyine doğru difüze olduğu ve zeolitin gözenek çapının %60'ından daha büyük molekül çapında olan moleküllerin şekilsel difüzyon yoluyla iletileceği ve karışımda farklı boyutlara sahip moleküllerden gözenek boyutuna uyanların geçebileceği uymayanların ise geçemeyeceği, böylece bu karışımın moleküler elek ile ayrılabileceği belirtilmektedir (Bowen ve diğ., 2004). DMC/metanol/su karışımının zeolit katkılı membran ile ayrılmasında selüloz polimeri içinde bulunan zeolitin moleküler elek gibi davrandığı, dolayısıyla tüm bileşenleri geçirdiği gözlenmiştir. Buna göre 0,3 nm gözenek çapına sahip Zeolit 3A ile uygun bir ayırım sağlanabileceği düşünülmektedir..

4.5.2.2. Mono ve poli alkol bileşiklerinden suyun uzaklaştırılması

Karbon atomuna doğrudan doğruya -OH grubunun bağlı olduğu organik bileşikler alkol olarak tanımlanmakta olup, bağlı olan OH sayısına göre mono, dihidrik, tri hidrik ve tetrahidrik olarak adlandırılmaktadır.

Mono alkoller üç ayrı sınıfta toplanmaktadır:

a) Primer (birincil) alkoller: -OH grubu bir uçtaki karbona bağlı olup bu karbona en az iki H atomu bağlı olur. CH_3 -CH_2-OH gibi.

b) Sekonder (ikincil) alkoller: -OH grubu aradaki herhangi bir karbona bağlı olan alkollerdir. -OH grubunun bağlı olduğu karbona bir H atomu bağlı olur. CH_3-CHOH-CH_3 gibi.

c)Tersiyer (üçüncül) alkoller: -OH grubu H'sı olmayan karbona bağlıdır. $(CH_3)_3COH$ gibi.

Polialkoller sınıfını temsil eden en basit örnekler, dihidrik alkol (etilen glikol), trihidrik alkol (gliserin) ve tetrahidrik alkol (eritritol)dür:

CH_2OH-CH_2OH (Etilen glikol)

CH_2OH-CHOH-CH_2-OH (Gliserin)

CH_2OH-CHOH-CHOH-CH_2OH (Eritritol)

Çalışmanın bu kısmında, tri alkol (gliserin)/su, dialkol(etilen glikol)/su ve mono alkol (etil alkol)/su karışımlarından suyun ayrılmasında zeolit katkılı ve katkısız selüloz esaslı membranın performasının belirlenmesi için pervaporasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı su içeriği için yapılan ilk denemelerde hiç bir alkol için sonuç alınamadığından, daha sonraki denemelerde besleme akımı %90 alkol/%10 su olarak sabitlenmiştir.

Etilalkol/su, etilen glikol/su ve gliserin/su karışımlarından suyun uzaklaştırılmasında kullanılan membranlara ait özellikler Tablo 4.12'de verilmektedir.

Tablo 4.12: Alkol/su ayrımında kullanılan membran özellikleri

Özellikler	
Selüloz Türü	Linter
Selüloz Konsantrasyonu, %	8
Çöktürme Sıvısı	Su
Çöktürme Sıcaklığı, ºC	5
Membran kalınlığı, µm	26 - 36
Zeolit Türleri	Zeolit 4A Zeolit 13 X
Zeolit Oranları, %	10, 20, 30, 50
Zeolit 4A Tane Boyut, nm	273
Zeolit 13X Tane Boyutu,nm	300

Besleme karışımı ile çıkan karışımın bileşimleri Karl Kolb 21596 Model refraktometre kullanılarak, 25°C de analiz edilmiştir.

4.5.2.2.1. Etil alkol / su karışımından suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılması

Etil alkol, arpa veya buğday gibi nişasta içeriği yüksek ürünlerin ısı etkisiyle sulandırılmasından sonra enzim vasıtasıyla fermente olabilen şeker bileşiklerine dönüştürülmesi ve maya ilavesi ile bu şeker bileşiklerin fermentasyonu sonucu elde edilmektedir.

Etil alkol üç temel kullanım alanına sahiptir :

1. Endüstriyel, parfüm ve çeşitli temizleyicilerin üretiminde,
2. İçki sanayi, alkol esaslı içeceklerin üretiminde,
3. Yakıt olarak, gazoline karıştırılarak oktan sayısının arttırılmasında.

Etil alkolün belirtilen alanlarda kullanılabilmesi için su içeriğinin ağırlıkça %1 'den az olması gerekmektedir. Yaklaşık % 4,4 su içeriğinde azeotrop oluşturması nedeniyle etil alkol, atmosferik destilasyon işlemi ile istenilen su seviyesine getirmek mümkün değildir.

Yüksek saflıkta etil alkol elde etmek için; benzen gibi bir sürükleyici çözücü (entrainer) ile rektifikasyon, moleküler elek kurutma süreci, sıvı - sıvı ekstraksiyonu gibi süreçlerin kullanımı, bu süreçlerin pahalı olması nedeniyle etil alkol üretimini pahalılaştırmaktadır. Bu üretimi ekonomik hale getirmek için pervaporasyon işlemi uygulanmaktadır. Ticari olarak uygulanmakta olan pervaporasyon ile % 99.9 saflıkta etil alkol üretilebilmektedir. Etil alkolün pervaporasyon ile dehidrasyonunun zaruri olmasının nedeni ise, etil alkolün su ile % 95 konsantrasyonda azeotrop oluşturmasıdır. Etil alkol-su pervaporasyonunda toplam akısı ve seçiciliği yüksek, üretim maliyeti düşük olacak polimerik, inorganik veya kompozit membranların geliştirilmesi için günümüzde halen çok sayıda araştırma çalışmaları yapılmaktadır.

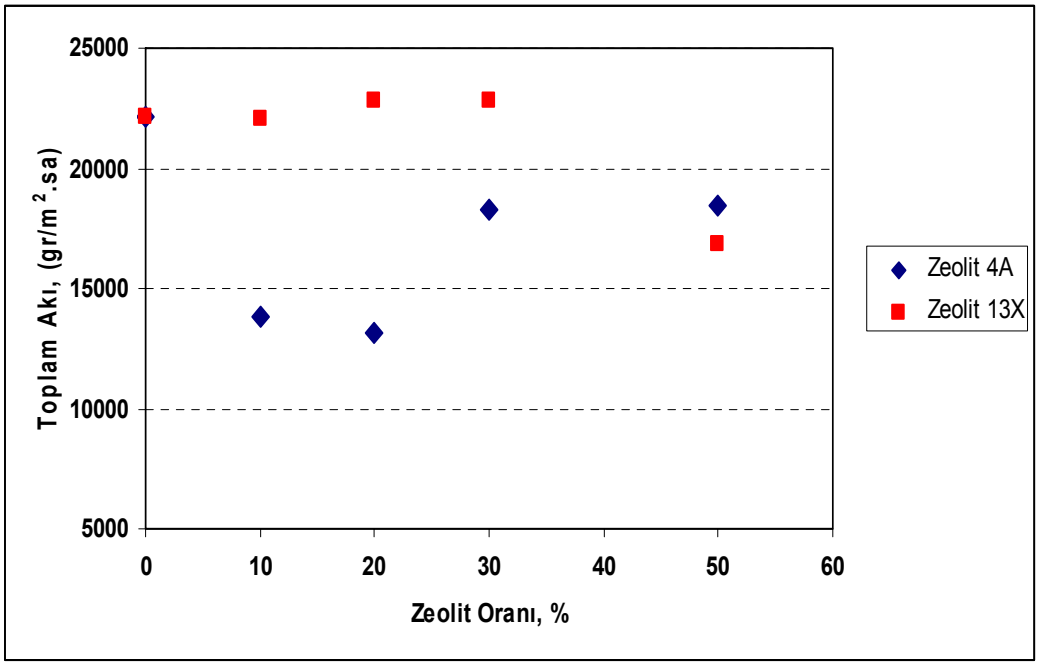
Doğal polimerlerlerden üretilmiş membranlar kullanılarak alkol/su karışımlarının ayrılması konusunda literatürde birçok çalışmanın varlığına rastlanmıştır. Mochizuki ve diğ. (1989) tarafından selofan (cellophane) membran kullanılarak yapılan etil alkol/su

ayrımında, membranın suya seçiciliğini arttırmak için etil alkol-su besleme karışımına çeşitli kobalt tuzları (kobalt sülfat, kobalt klorür, kobalt nitrat, vb.) ilave edilmiştir. Etil alkol/su (%35/%65) karışımına ilave edilen $CoSO_4$, ile akı miktarı değişmezken, seçicilik 6,7 değerinden (kullanılan tuz miktarına, sıcaklığa ve besleme karışımına bağlı olarak) maksimum 194 değerine ulaştırılmıştır. Burada ilave edilen tuzların etkisiyle membrandaki polimer zincirinin termal hareketi ile oluşan boşlukların (holes) küçülmesi nedeniyle, seçiciliğin arttığı tahmin edilmiştir.

Etil alkol/su pervaporasyon çalışmaları 30º C'de ve 5 mbar vakum koşullarında %90 Etil alkol/%10 su karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan membran özellikleri Tablo 4.12'de verilmiştir.

Şekil 4.49'dan görüldüğü gibi, katkısız selüloz membran ile ve %10, 20 ve 30 oranlarında Zeolit 13X içeren membranlar ile yapılan çalışma sonucunda toplam akı değeri değişmemiş ve yaklaşık 22 kg/m^2.sa olarak elde edilmiştir. Ancak %50 zeolit 13X katkılı selüloz membran ile yapılan çalışma sonucunda toplam akı değerinde %24 oranında bir azalma gözlenmiştir. Literatür değerleri ile karşılaştırıldığında zeolit katkılı membranla bile oldukça yüksek akı değerlerinin elde edilmiş olmasından, ifade edilen farkın önemli olmadığı sonucuna varmak mümkündür.

Zeolit 4A ile yapılan çalışmada elde edilen toplam akı değeri, katkısız selüloz membrana göre %10 ve 20 oranlarında nano boyuttaki zeolit 4A'nın ilavesi ile %37-40 iken %30 ve 50 oranlarında zeolit 4A'nın ilavesi ile yaklaşık %17 oranında azalmıştır. Zeolit 4A'nın gözenek çapının Zeolit 13 X'e göre daha düşük olması nedeniyle birim zamanda ve birim alanda geçen miktarın çok az bir oranda düşeceği tahmin edilmektedir. Ancak her iki tür zeolitin kullanılması sonucu tüm membranlarla yapılan çalışmalarda seçici bir ayırım sağlanamadığı gözlenmiştir.

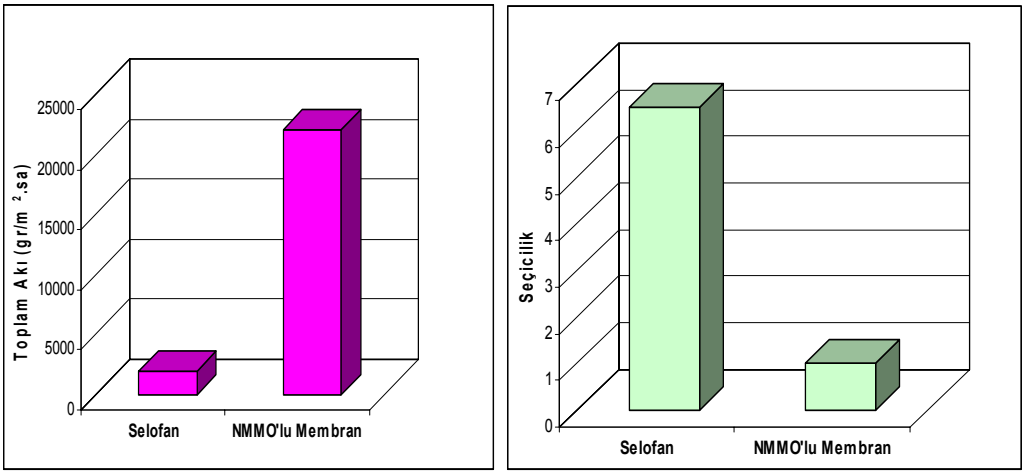


Şekil 4.49: Toplam akının zeolit türüne ve miktarına göre değişimi

Aynı pervaporasyon sıcaklığında (30°C de) NMMO'lu ve ticari selofan membranı ile yapılan etil alkol/su pervaporasyon çalışma sonuçlarının karşılaştırılmasında, toplam akı miktarının NMMO'lu membranda 10 kat daha fazla olduğu ve selofan membranın seçici davrandığı belirlenmiştir (Şekil 4.50). Selofan membranı ile bu çalışmada elde edilen seçicilik değeri (6,5), Mochizuki ve diğ. (1989) tarafından yapılan çalışmada elde edilen değerle hemen hemen aynıdır (6,7). Bu sonuçlar çalışmalarımızda kullanılan pervaporasyon sisteminin doğru çalıştığını teyit etmiştir.

	Kritik çap*, nm
Etil alkol	0,43
Su	0,26
	Gözenek çapı, nm
Zeolit 13 X	0,74
Zeolit 4A	0,4

*(Breck, 197



Şekil 4.50: Selofan ve NMMO'lu membranın karşılaştırılması

Çalışmamız kapsamında geliştirilmiş selüloz esaslı gözeneksiz yoğun membranın, zeolit katkılı ve katkısız da olsa, pervaporasyonla etil alkol/su ayrımı için uygun olmadığı belirlenmiştir. Buna sebep olarak, selüloz esaslı olan ancak türevlendirilmiş çözücülerde çözünerek hazırlanmış selofan (viskoz süreci) membranların, NMMO ile çözme sonucu hazırlanmış membran yapısından farklı olması, NMMO'lu membranda selüloz polimer zincirleri arasındaki boşluğun selofan'lıya kıyasla daha fazla olması gösterilmiştir. SEM çalışmaları sonucunda elde edilen görüntüler (Şekil 4.10 ve Şekil 4.12) ise iki membran arasında farkı ortaya koymadığı gözlenmiştir. Nano boyuttaki zeolit katkısının olumlu etki oluşturmadığı tespit edilmiş olup, bu çalışmaın konusu olan selüloz esaslı membranın hem etil alkol hem de su için geçirgen özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, Okumuş ve diğerlerinin (1990, 1994) bir selüloz türevi olan selüloz asetat içine zeolit 13X ve 4A ilavesi ile elde edilmiş dolgulu membranı etil alkol/su karışımının pervaporasyonunda kullandığı ve toplam akıda 2 kat artış sağlanırken seçicilikte azalma gözlemledikleri anlaşılmaktadır. Söz konusu çalışmada gözlenen bu azalmanın nedeni olarak, zeolit ilavesi ile membranda heterojen mikromorfolojik yapının oluşması ile rastgele dağılmış zeolit parçacıklarının gözenekli bir yapı oluşması belirtilmiştir.

Gao ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada ise, hidrofilik membranlara (PVA) yapılan zeolit ilavesinin seçicilik ve akı değerlerini arttırdığı ve özellikle zeolitlerin moleküler elek vazifesi görerek daha küçük moleküllerin geçişine izin verirken büyük molekül geçişini engellediği ortaya koyulmuştur. Ayrıca, alkolün molekül uzunluğunun artması ile zeolit katkılı membranlardaki akı miktarında azalma ve ayırma faktöründe ise artış olduğu belirtilmiştir.

Bu grup pervaporasyon çalışmalarında**,**

- Besleme karışımında bulunan etanol ve suyun ayrılmasında selüloz membranın seçici davranmadığı ve yüksek akı elde edildiği (22 kg/m^2.sa) gözlenmiştir.
- Sade selüloz membran ile kıyaslandığında Zeolit 4A ilaveli membranda toplam akıda azalma ve Zeolit 13X ilaveli membranda toplam akıda değişim olmadığı, ancak %50 zeolit oranında akıda azalma olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak da, daha önce açıklandığı gibi zeolit taneciklerin selüloz ile karıştırılmasında oluşan topaklanma ve Zeolit 4A'nın gözenek çapının Zeolit 13 X'e göre daha düşük olması nedeniyle birim zamanda ve birim alanda geçen miktarın Zeolit 4A'lı membranda azaldığı ve Zeolit 13X'de ise çok az bir oranda değişebildiği tahmin edilmektedir. Ancak her iki tür zeolitin kullanılması sonucu oluşturulan tüm membranlarla yapılan çalışmalarda, seçici bir ayırım sağlanamadığı gözlenmiştir.
- Karşılaştırma amaçlı olarak Selofan ve NMMO'lu membran ile yapılan pervaporasyon çalışmaları sonucunda; NMMO'lu membranda yüksek akıya ulaşılırken, 7 kat daha düşük seçicilik elde edilmiştir. Bu da NMMO'lu selüloz polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlanma sonucu oluşan mesafelerin boyutları, her iki molekülün boyutunda oldukları için, akının yüksek, seçiciliğin düşük olduğu düşünülmektedir.
- Zeolit 3A kullanımı veya selüloz membranın çapraz bağlanması konusunda yapılacak çalışmalar ile membranın etanol/su ayrımı için iyileştirilmesinin mümkün olabileceği tahmin edilmektedir.

4.5.2.2.2. Etilen Glikol/Su karışımından suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılması

Etilen glikol (EG), iki OH grubu içeren bir alkoldür (diol). Etilen oksidin hidrasyonu sonucu üretilmektedir.

$$C_2H_4O + H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2OH$$

Üretim sonrası etilen glikolde mevcut olan su fazlalığının giderilmesi gerekmektedir.
Etilen glikolün kullanım alanları :

- Motorlarda donmayı önleyici olarak (antifreezing),
- Plastik sanayinde poliester üretiminde ve polietilen tereftalat gibi reçinelerin üretiminde,
- Etilen glikolün yüksek kaynama noktası ile suya karşı olan ilgisinden dolayı doğal gaz üretiminde su uzaklaştırıcı olarak.

Etilen glikol-su karışımı azeotrop oluşturmamaktadır. Etilen glikolün kaynama noktası 197,6°C olup, sudan daha yüksek kaynama noktası sıcaklığına sahiptir. EG üretiminde destilasyon ve su giderme operasyonları uygulanmaktadır. Ancak bu süreçler yoğun enerji tüketen süreçlerdir. Bu nedenle, yukardaki bu süreçlere alternatif olarak pervaporasyon uygulanması mümkün olmaktadır.

Diol olarak seçilen etilen glikol/su karışımından suyun uzaklaştırılması için yapılacak çalışmalarda ilk karışımdaki etilen glikol içeriğinin %80'den yüksek olması gerektiği ilgili kaynaklardan tespit edilmiştir.

Etilen glikol/su pervaporasyon çalışması 30°C de, 2-5 mbar vakumda ve zeolitli, zeolitsiz selüloz esaslı membranlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu grup çalışmalarda kullanılan membran özellikleri, Tablo 4.12'de verilmektedir.

Pervaporasyon çalışmalarında kullanılan besleme karışımı, %90 etilen glikol ve %10 sudan oluşmaktadır. Sade selüloz esaslı membranın kullanımı sırasında pervaporasyon hücresinin çeperinde etilen glikol damlacıklarına rastlanılmıştır. Hidrofilik özellikte olan

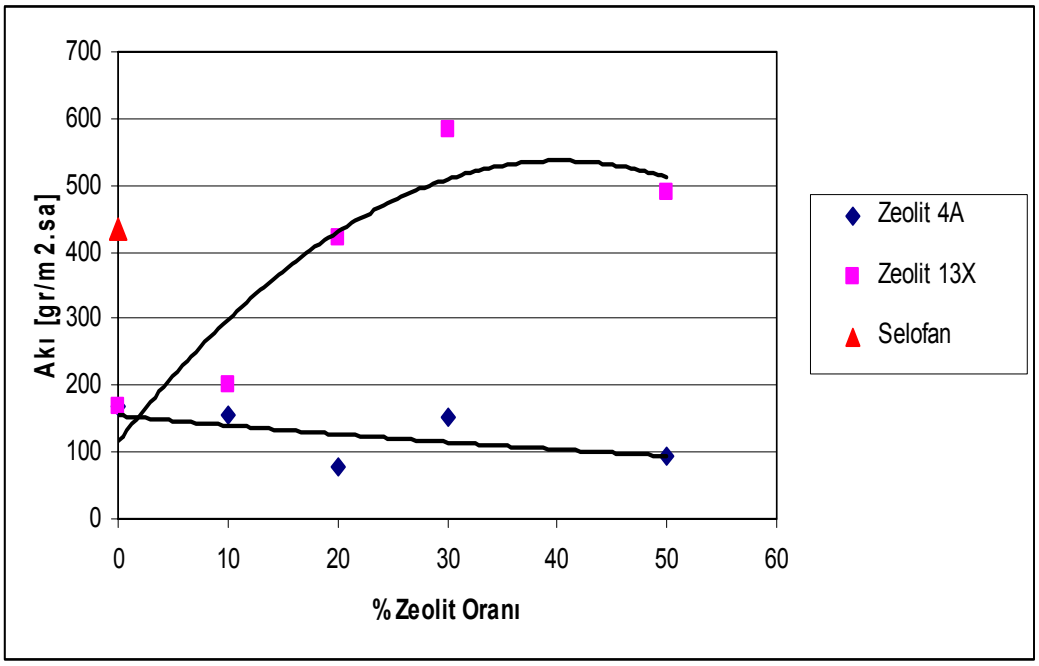
selüloz membranının polar özellikteki suyun (dipol momenti 1,85 debye) geçişine olanak sağlayacağı varsayılarak gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda, dipol momenti 2,28 debye (20ºC'de) olan ve polar özellik gösteren etilen glikolün de selüloz membranı tarafından sorplandığı gözlenmiş olduğundan sade membranın etilen glikol ayrımı için doğrudan kullanılamayacağı düşünülmüştür.

Bu grup çalışmalarda, etilen glikol geçişini engellemek amacıyla selüloz esaslı membran üretiminin çözelti aşamasında farklı oranlarda iki türlü hidrofilik özellikte zeolit ilave edilmiştir. Yapılan çalışmalarda, etilen glikol/su karışımından suyun ayrılmasında zeolit oranının etkisi olmadığı ve %30 oranında zeolit 13X'in ilavesi ile elde edilen membran kullanımında en yüksek akı değerinin elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.51). Ancak seçicilik değerleri incelendiğinde 4A'lı membranların daha çok su geçişine izin verdiği görülmektedir (Şekil 4.52). Bu da, daha büyük gözenek çapına sahip zeolit 13X'in etilen glikol geçişine izin verdiğini ve bu nedenle daha yüksek akı elde edildiğini göstermektedir. Elde edilen bu sonuç, zeolit katkılı membranlar ile çeşitli alkol bileşiklerinden suyun uzaklaştırılması çalışmasında elde edilen sonucu doğrulamaktadır (Gao ve diğ., 1996).

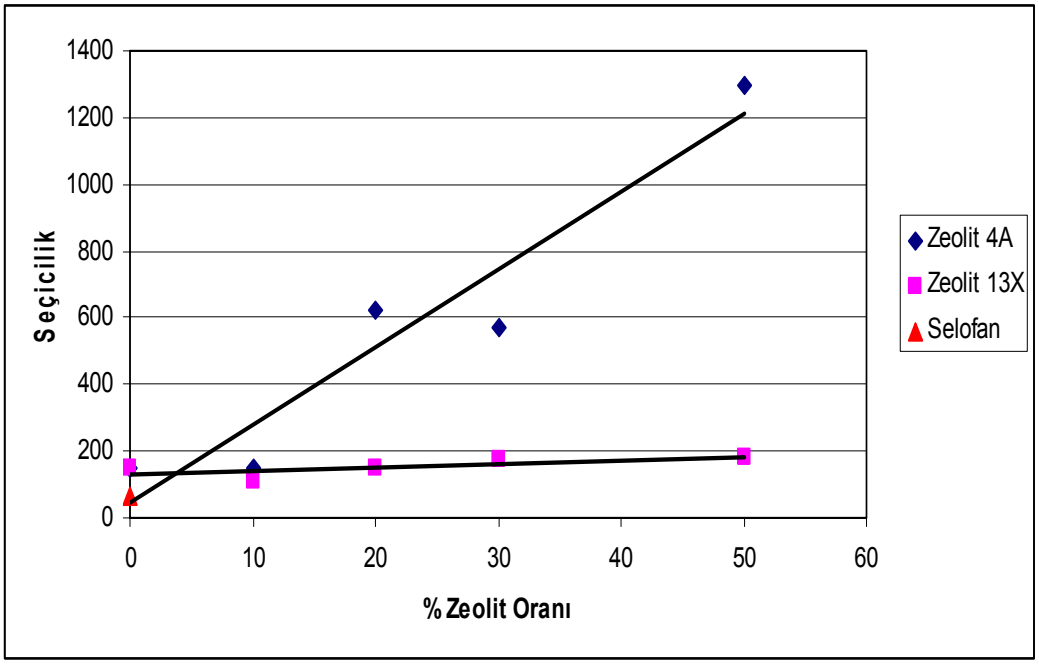
Ayrıca kritik çapı 0,45 nm olan etilen glikolün, gözenek çapı 0,4 nm olan zeolit 4A gözeneklerini tıkayabileceği ve bu nedenle akı azalırken sadece suyun geçişine izin verdiği için seçiciliğin arttığı bu çalışmada gözlendiği gibi, Nik ve diğ. (2006) tarafından yapılan zeolit 4A membran çalışmalarında da gözlenmiştir.

	Kritik çap*, nm
Etilen glikol	0,45
Su	0,26
	Gözenek çapı, nm
Zeolit 13 X	0,74
Zeolit 4A	0,4

*(Breck, 1974)

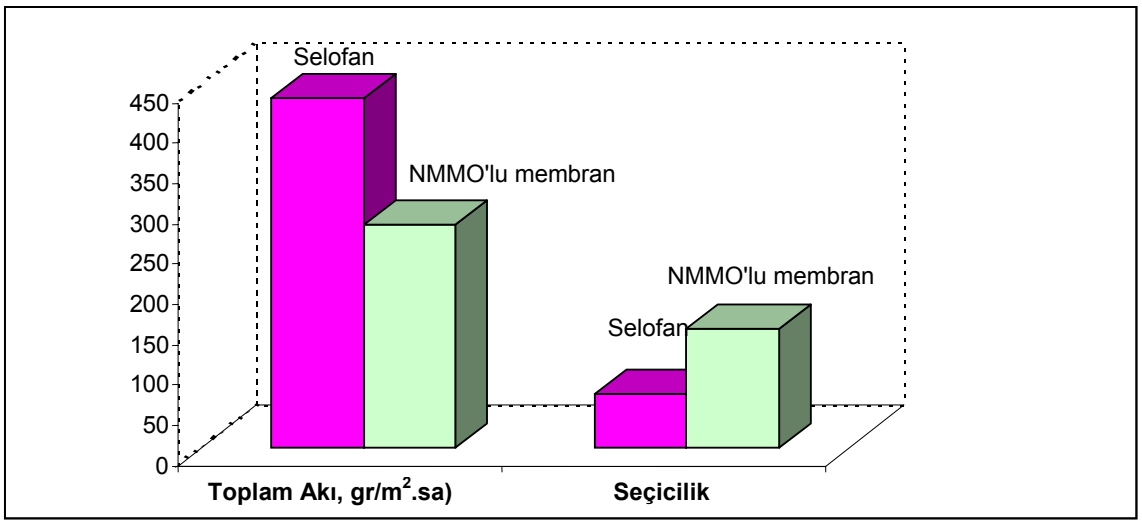


Şekil 4.51: Etilen glikol/su karışımının pervaporasonunda toplam akının zeolit türüne ve oranına göre değişimi (Besleme karışımı %90 etilen glikol-%10 su)



Şekil 4.52: Etilen glikol/su karışımının pervaporasonunda toplam akının zeolit türüne ve oranına göre değişimi (Besleme karışımı %90 etilen glikol-%10 su)

Ticari selüloz membran (selofan) ile NMMO'lu selüloz membranının akı ve seçicilik yönünden karşılaştırılması sonucu (Şekil 4.53) selofan membran ile daha yüksek toplam akı elde edilirken, daha düşük seçicilik değeri elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 4.53: Selofan ile NMMO'lu membranıın etilen glikol/su pervaporasyon performansı yönünden karşılaştırılması

Ancak zeolit katkılı membranlarla yapılan tüm çalışmalarda altı buçuk-yedi saat kesintisiz olarak devam eden etilen glikol-su pervaporasyon çalışmaları sırasında çalışmanın dördüncü veya beşinci saatlerinde pervaporasyon ünitesinde membranın alt kısmında bulunan hücre çeperlerinde buğlanma görülmüştür. Çalışma sonrası damlalık ile alınan buğlanmış damlacık numunelerinde yapılan inceleme sonucu, damlacıkların besleme çözeltisi ile aynı bileşime sahip olduğu yani etilen glikolün geçtiği görülmüştür.

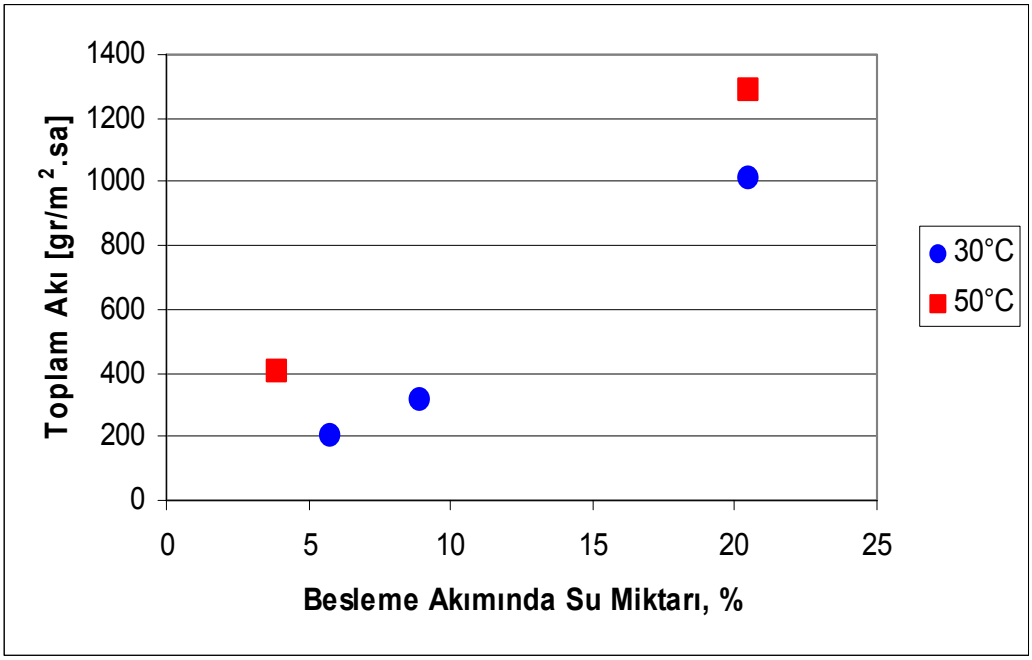
Bu grup çalışmaların devamında, zeolit katkılı membrandan etilen glikol geçişini engellemek amacıyla membranın selüloz gibi doğal bir polimer olan kitosan ile kaplanmasına karar verilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda polisülfon gibi çeşitli polimerlerle kitosanın karışımından elde edilen membranların kullanımı ile etilen glikol-su pervaporasyonunda yüksek akı ve seçicilik elde edilmesi yukardaki kararı desteklemiştir (Feng, 1996 ve Chen, 1998). Zeolit 4A oranı %30'dan fazla olduğunda akının düşmesi ve seçicilik değerinin oldukça yüksek olması nedeniyle, %30 Zeolit 4A içeren selüloz esaslı membranın kitosan ile kaplanması kararlaştırılmasıdır.

Şekil 4.54'de gösterildiği gibi farklı su içeriğine sahip etilen-glikol karışımı kullanılarak iki farklı sıcaklıkta kitosan membran ile yapılan çalışma sonucunda; düşük su içeriğine sahip karışımda düşük akı elde edilirken, yüksek su içeriğine sahip karışımlarda yüksek akı elde edilmiştir. Serbest hacim teorisine göre, polimer zincirlerinin amorf bölgedeki termal hareketi serbest hacim oluşturmakta ve sıcaklığın artması ile zincirlerdeki değişim artarak serbest hacimlerin daha büyük olmasını sağlamaktadır. Pervaporasyon işleminde de alt akıma geçen moleküller, bu bölgelerden difüze olmaktadır (Huang, 1991). Bu nedenle burada da sıcaklığın artması ile akı miktarında artış elde edilmiştir.

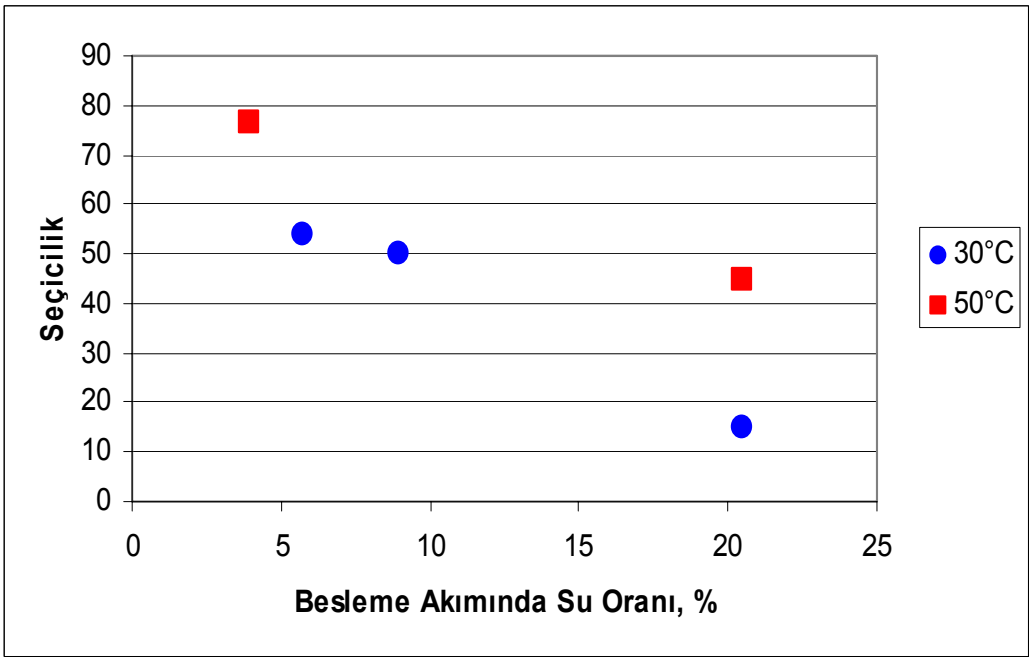
Besleme akımında su içeriğinin azalması ile seçicilik değeri artmaktadır (Şekil 4.55). 30 ve 50 °C'de yapılan çalışmalarda kitosan kaplı membranla elde edilen membranın düşük su içeriğinde seçicilik açısından oldukça uygun bir sonuç verdiği gözlemlenmiştir.

%30 oranında zeolit 4A içeren selüloz esaslı membran ile bu membranın kitosanla kaplı olanına ait morfolojik özellikler Şekil 4.27-28'de gösterilmektedir. Kitosan kaplı membran ile yapılan çalışmalarda akı ve seçicilik değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu azalma, selüloz polimeri ile zeolit tanecikleri arasında oluşabilen boşlukların kitosan ile kaplanmış olması ile açıklanmaktadır. Kitosan kaplı membran ile yapılan çalışmalarda membranın alt kısmında yer alan hücrede herhangi bir etilen glikol damlacığına (buğlanmaya) rastlanılmamıştır.

Bu çalışmada kullanılan selüloz esaslı membranlarla literatürde kullanılan membranların karşılaştırmalı olarak performansları Tablo 4.13'de gösterilmektedir. Diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, bu çalışma kapsamında elde edilen kitosan kaplı zeolit 4A'lı membranın daha düşük seçicilik ancak karşılaştırılabilir bir akı değeri gösterdiği görülmektedir. Etilen glikol için elde edilen bu değerler ticari açıdan kabul edilebilir düzeydedir.



Şekil 4.54: Kitosan kaplı zeolit 4A membranında toplam akının su miktarına ve sıcaklığa gore Değişimi



Şekil 4.55. Kitosan kaplı zeolit 4A membranında seçiciliğin su miktarına ve sıcaklığa gore değişimi

Tablo 4.13: Etilen glikol/Su pervaporasyonu ile ilgili literatür sonuçları

Polimer-	Beslemede Su (ağ.%)	Sıcaklık (ºC)	Basınç	Akı ($gr/m^2.sa$)	Seçicilik (α)	Referans
Kitosan/Polisülfon	10	35	60 Pa	300	103	Feng 1996
PVA/PS	15	80		680	1411	Nam, 1997
PVA/PAN(GFT1001)	10	75		224	1116	Nam, 1999
PVA/PAN(GFT1000)	10	75		56	141	Nam, 1999
PVA/PAN(GFT1510)	10	75		1700	591	Nam, 1999
PVA/PAN(DEG167)	10	75		500	991	Nam,1999
PVA/PES	17	80		383	402	Chen, 1996, 1998
Yüzeyi çapraz Bağlı kitosan/PES	20	80		1130	796	Nam, 1999
PAA/PVA	10 20 60	30		335 450 800	900 180 5	Bursche, 1998
Zeolit 4A	30	70		940	1177	Nik, 2006
Zeolit Katkılı Selüloz Membran	10	30	5 mbar	569	500*	Bu çalışma
Kitosan kaplamalı Zeolit 4A Katkılı Selüloz Membran	6	30 50	5 mbar	311 406	50 76	

*: veri buğulanmadan dolayı güvenilir değildir.

Çalışmanın bu grubunda yapılmış olan etilen glikol/su karışımından suyun pervaporasyonla uzaklaştırılmasında,

- Zeolit 4A katkılı selüloz esaslı membranın kitosanla kaplanması durumunda yüksek akı ve seçicilik değeri (50) elde edildiği,
- Besleme akımında su oranı %10'dan az olduğu durumda daha iyi bir ayrımın gerçekleştiği,
- Ticari membran selofan ile karşılaştırıldığında daha düşük akı ve daha yüksek seçicilik elde edildiği

gözlenmiştir.

4.5.2.2.3. Gliserin/Su karışımından suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılması

Gliserin, çeşitli ürünlerde çözücü, nemlendirici, plastikleştirici ve yumuşatıcı madde olarak kullanılmaktadır. Sabun ve deterjan endüstrisinde kullanılacak gliserinde mevcut olabilecek çok az miktardaki suyun ayrılması, vakum destilasyonu ile sağlanmaktadır. İlaç ve farmakolojik ürünlerin üretiminde ve dinamit oluşumundaki gliserin içeriğinin %99,9 olması istenilmektedir. Çok tesirli evaporatör çıkışında elde edilen %80'lik gliserin çözeltisi, fazla enerji gerektiren vakum destilasyon ünitesinde saflaştırılmaktadır. Saf gliserin üretiminde suyun uzaklaştırılması önemli bir kademedir. Gliserinin kaynama noktası 290°C ve bozunum sıcaklığı 190°C olduğundan, sıcaklık ihtiyacını azaltmak için vakum uygulanması zorunlu bulunmaktadır. Vakumlu koşullarda ise gliserinin bozunumunu ve polimerizasyonunu önlemek mümkün değildir. Vakum destilasyon uygulaması yerine düşük sıcaklıklarda suyun uzaklaştırılması için pervaporasyon, oldukça olumlu bir yöntem olarak görülmektedir.

Gliserin-su karışımından suyun uzaklaştırılması için çeşitli gliserin konsantrasyonlarında hazırlanmış besleme çözeltileri kullanılmıştır. Pervaporasyon, 30°C sıcaklıkta ve 2-5 mbar vakumda ve zeolitli, zeolitsiz selüloz esaslı membranlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan membran özellikleri Tablo 4.12'de verilmektedir.

Farklı gliserin ve su oranlarından oluşan besleme karışımı kullanılarak gerçekleştirilen pervaporasyon çalışmaları sonuçlarına göre; yüksek su oranına sahip besleme çözeltisinin kullanımı durumunda pervaporasyon sistemindeki alt hücre kısmında gliserin damlacıkları görülmüş ve %5-20 arasında su içeriğine sahip besleme çözeltisindeki suyun uzaklaştırılması mümkün olmuştur. Tablo 4.14'de farklı gliserin konsantrasyonlarında yapılan pervaporasyon işlemi sonrasında alt hücreye gliserin geçişinin oluştuğu koşullar gösterilmektedir.

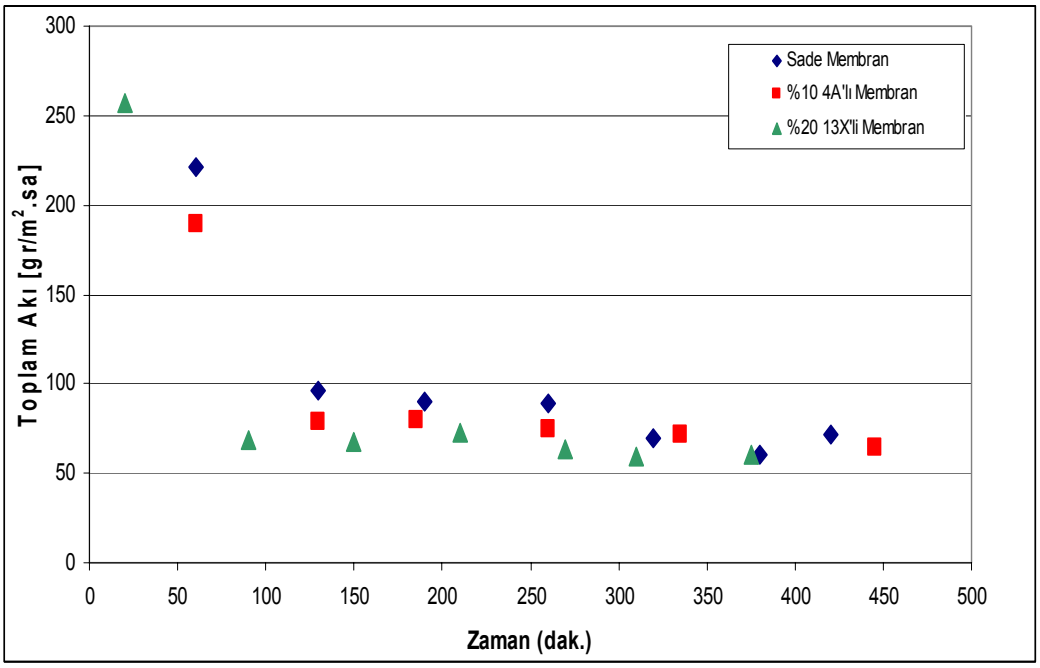
Tablo 4.14: Gliserin-su karışımının pervaporasyon çalışmaları

	Selüloz Kons. %	Katkı Türü	Besleme Çözelti Bileşimi,%		Akı, (gr/m^2. sa)	Gliserin Geçişi	
			Gliserin	Su		Var	Yok
1	8	Zeolit 13X, %50 (300 nm)	95	5	73		X
2	8	Zeolit 13X, %50 (300 nm)	90	10	69		*X*
3	8	Zeolit 13X, %50 (300 nm)	80	20	150	X	
4	8	Zeolit 13X, %50 (300 nm)	60	40	416	X	
5	8	Zeolit 4A, %50 (300 nm)	95	5	61		X
6	8	Zeolit 4A, %50 (300 nm)	70	30	229	X	
7	8	Zeolit 4A, %50 (300 nm)	40	60	2244	X	
8	8	Zeolit 4A, %50 (300 nm)	20	80	3096	X	
9	8	Zeolit 4A %20, 300nm	95	5	57		X
10	8	Zeolit 4A %20, 300nm	70	30	879	X	
11	8	Zeolit 4A %20, 300nm	40	60	1172	X	
12	8	Sade membran	95	5	31	X	
13	8	Sade membran	70	30	62	X	
14	8	Sade membran	40	60	1875	X	
15	8	Sade membran	0	100	4940		X
16	5	Sade membran	95	5	59	X	
17	5	Sade membran	70	30	539	XX	
18	8	Çitosan Kaplı	80	20	483		X

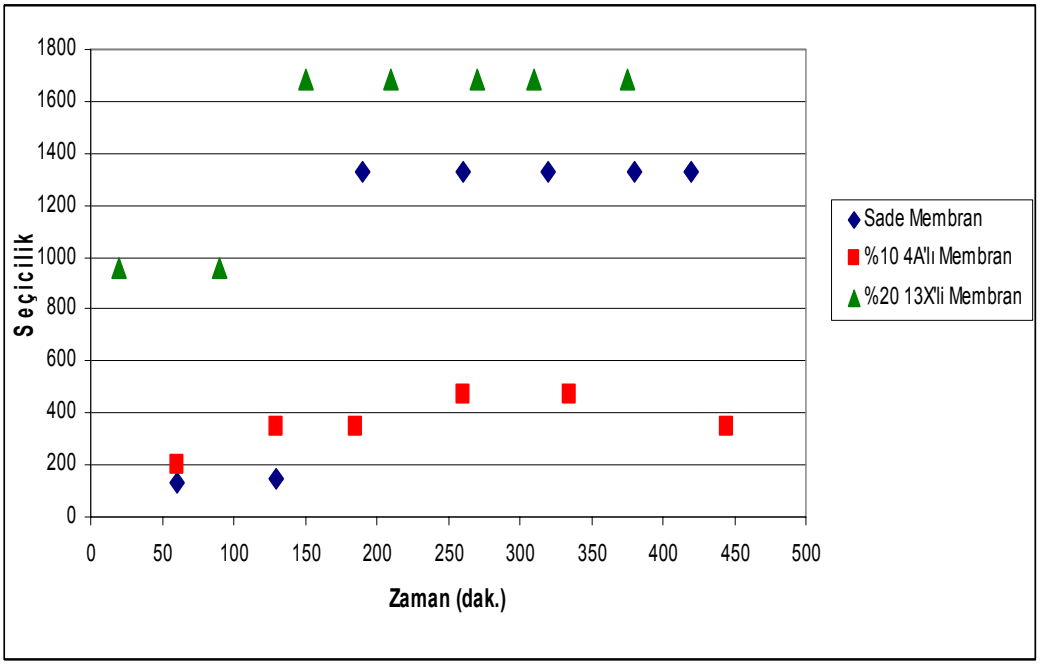
Gliserin bozunumunu ve polimerizasyonunu önlemek için vakum distilasyon yerine karışımda bulunan çok az miktardaki suyun pervaporasyon işlemi ile uzaklaştırılmasının tercih edilmesi ve daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda yüksek su oranına sahip karışımın pervaporasyonunda alt hücre kısmında gliserin damlacıklarının görülmesi üzerine, bu grup çalışmalarımızda besleme karışımındaki su oranı %5-20 arasında sınırlandırılmıştır.

Selüloz esaslı ticari selofan membranı ile gliserin-su karışımlarında pervaporasyon ile suyun uzaklaştırılmasının düşük su oranlarında etkin bir şekilde mümkün olabileceği literatürde de gösterilmiştir (Biswas ve diğ., 2000).

Pervaporasyon çalışmaları sırasında membranların performansı, kararlı durumlarındaki akı ve seçiciliğe göre değerlendirilmektedir. Biswas ve diğ. (2000) tarafından geliştirilen model ve deneysel çalışmalara göre, gliserin-su ayrımında selüloz esaslı selofan membran için yaklaşık 50. dakikadan sonra kararlı hale ulaşılma söz konusudur. Gliserin-su (%90/%10) pervaporasyon çalışmalarımız için temsili olarak seçilen birkaç membranın akı ve seçicilik için kararlı duruma ulaşma süreleri Şekil 4.56 ve 4.57'de gösterilmekte olup, bu membranların literatürde selofan membran için belirtilen süre ile aynı sürede kararlı hale geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.56: Zamana göre toplam akı miktarının değişimi



Şekil 4.57: . Zamana göre seçicilik değerinin değişimi

Çalışmanın bu grup deneylerinde :

- Zeolit katkılı selüloz esaslı membranlar kullanarak gliserin/su karışımından suyun pervaporasyonla uzaklaştırılması, farklı su konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiş olup, ancak besleme karışımında gliserin içeriği en az %80 olduğu durumlarda iyi bir ayırma işleminin gerçekleştirilebileceği görülmüştür.
- %90 Gliserin %10 su içeren karışımlar için zeolit içermeyen ve iki farklı zeolit içeren selüloz esaslı membranlar kullanılarak zeolit türünün ve oranlarının membran akı ve seçiciliğine etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

4.5.2.2.3.1. Zeolit türünün ve zeolit içeriğinin membran performansındaki etkileri

Pervaporasyon işleminde kullanılan membranların kabul edilebilir bir seçicilik yanında yüksek bir akıya sahip olması istenildiğinden dolayı, selüloz esaslı membranın hidrofilik özelliğini ve seçiciliğini arttırmak amacıyla üretilecek membran hidrofilik özellik gösteren Zeolit 4A ve Zeolit 13 X zeolitleri ilave edilmiştir. Zeolit 4A da gözenek çapı 0,4 nm iken, Zeolit 13 X de 0,74 nm'dir.

Besleme karışımı olarak %90 Gliserin/%10 Su karışımına uygulanan pervaporasyon işleminde sıcaklık 30°C ve vakum 2-5 mbar olarak seçilmiştir.

Yapılan deneylerde, zeolit içermeyen selüloz membran ile ticari olarak satılan selofan membran (Biswas ve diğ., 2000) kullanımı durumunda birbirine yakın akı değerleri elde edilmiştir**.** Bu da ticari olarak üretilen ve literatürde çeşitli pervaporasyon işlemlerinde kullanıldığı belirtilen selüloz esaslı membran ile bu çalışma kapsamında laboratuarda farklı yöntemle üretilmiş olan membran yapısının gliserin-su ayrımı için uygun olduğu sonucunu getirmektedir.

Yakın akı değerleri, kritik çapı 0,63 nm olan gliserinin, membrana gözenek çapı 0,4 nm olan Zeolit 4A'nın ilavesi durumunda, gözenekleri tıkamış olmasından ve suyun hızlı bir şekilde geçişini engellemesinden dolayı elde edildiği varsayılmaktadır.

Zeolitli membranların %10 ve %20 oranlarındaki Zeolit 4A içerenlerinde aynı oranlardaki Zeolit 13X'e göre daha yüksek akı elde edilirken, daha düşük seçicilik elde edilmiştir Bu nedenle Zeolit 4A kullanımı durumunda gerek toplam akı ve gerek ise seçicilikte önemli bir değişiklik elde edilmemiştir (Şekil 4.58 ve Şekil 4.59). Zeolit 4A'dan daha yüksek gözenek çapına sahip olan Zeolit 13X'in yüksek seçicilik göstermesinde gözenek çapı önemli etkiye sahiptir (Gao ve diğ., 1996). Su gibi küçük moleküllerin, Zeolit13 X'in gözeneklerinden geçişi Zeolit 4A'ya göre daha kolay olmaktadır.

	Kritik çap*, nm
Gliserin	0,63
Su	0,26
	Gözenek çapı, nm
Zeolit 13 X	0,74
Zeolit 4A	0,4

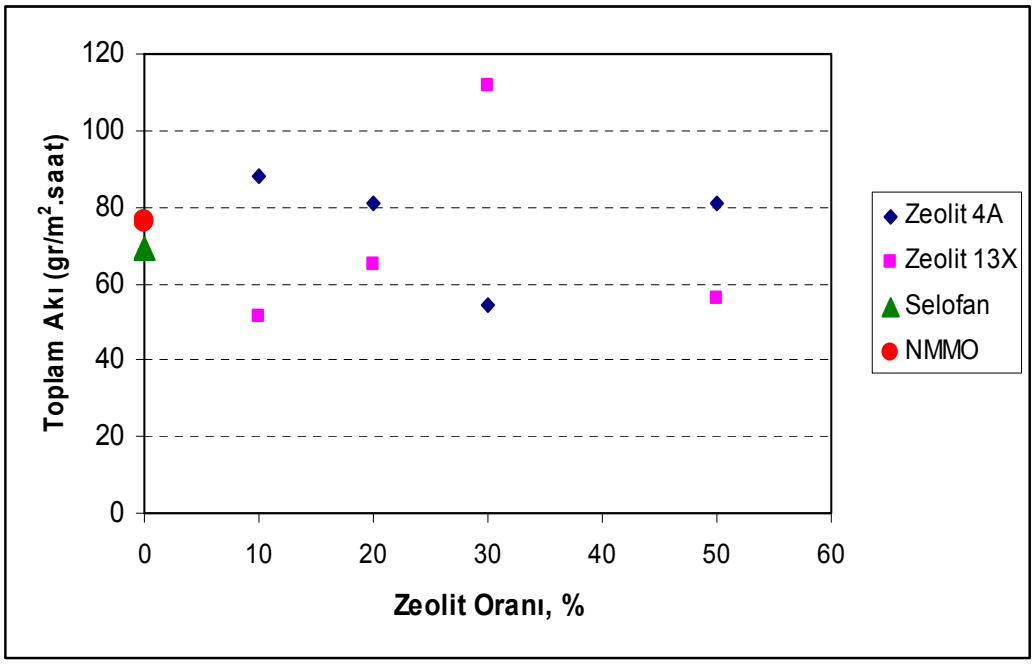
*(Breck, 1974)

Kritik çapı 0,63 nm olan gliserin, gözenek çapı 0,4 nm olan zeolit 4A'nın gözeneklerinden giremeyecek olduğundan, sadece suyun geçişi mümkün olacaktır. Bu nedenle zeolit 4A kullanımı durumunda gerek akı ve gerekse seçiciliğin zeolit oranı ile değişimi önemsenmeyecek derecede düşüktür. Gözenek boyutu 0,74 nm olan zeolit 13X kullanımı durumunda ise %10 zeolit oranlarında gliserinin zeolit gözeneklerini tıkayabileceği mümkün olduğundan sade membranın akısından daha düşük akı elde edilmiştir.

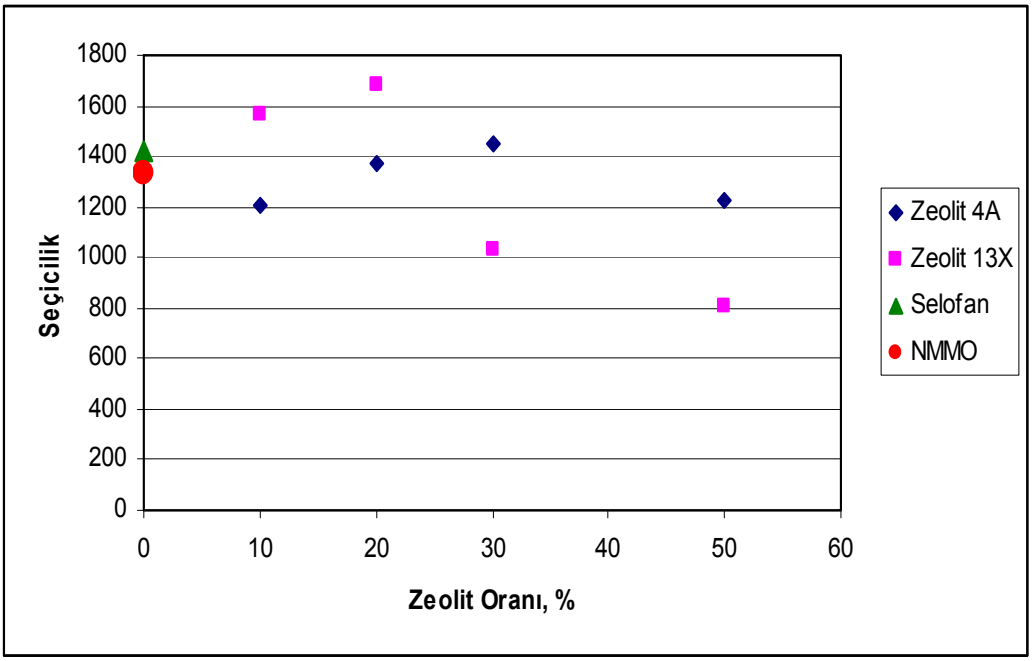
Literatürdeki bazı çalışmalarda zeolit oranının artması sonucu zeolit ve polimer arasındaki çekim kuvvetinin zayıf olmasından dolayı zeolit polimer ara yüzeyinde boşlukların olabileceği belirtilmektedir (He ve diğ., 2001, Ahmad ve diğ., 2006). Moermans ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada, nano boyutta zeolitin PDMS'e ilavesi sonrası nanokristaller arasında boşluklardan dolayı mezogözeneklerin oluşumu sonucu membran tarafından sorplanan moleküllerin serbest yol bularak geçebileceği gösterilmiştir. Bu çalışmada akının artması ve seçiciliğin düşüşü membranda polimer ve zeolit parçacıkları arasındaki boşluklardan kaynaklanabileceği varsayılmaktadır. Zeolitli membranların kesit morfolojisini gösteren SEM fotoğraflarından (Şekil 4.22-4.26)

polimer içinde zeolit taneciklerinin dağılımı Şekil 4.60'da şematik olarak gösterilmektedir. Zeolit 13X oranı %30 olduğunda, toplam akı değeri maksimum değere yükselirken seçicilikte düşüş gözlenmiştir.

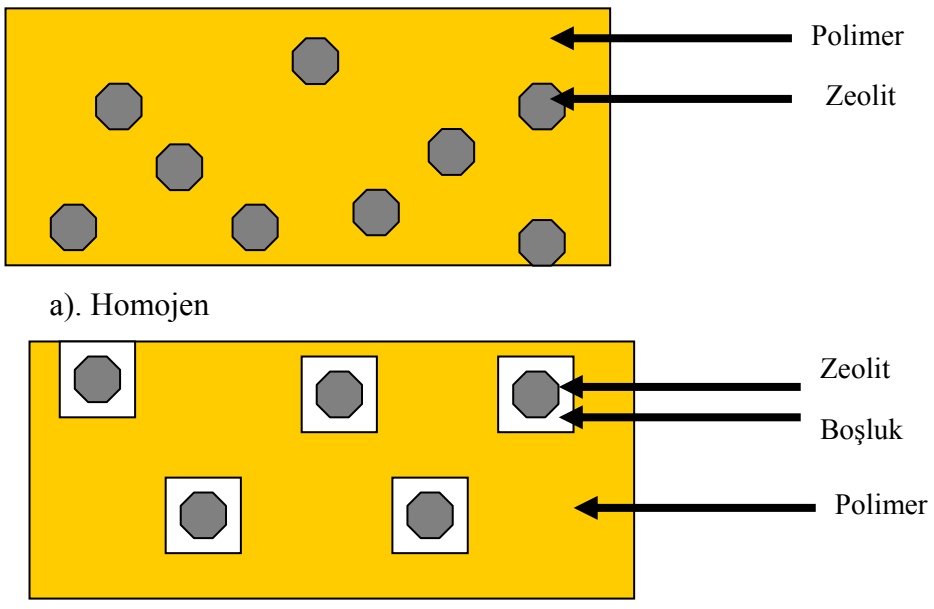
Gözenek çapı 0,74 nm olan Zeolit 13X katkılı membrandan gliserin molekülleri yerine su moleküllerinin geçişi mümkün olup, zeolit miktarının %30'a çıkartılması ile akı miktarı en yüksek değere ulaşırken, %20 zeolit içeriğinde de en yüksek seçicilik değeri elde edilmiştir. Bu grup çalışmalarda %20 zeolit 13X içeren selüloz esaslı membranların gliserin-su ayrımında kullanılabileceği belirlenmiştir.



Şekil 4.58: Toplam akının zeolit türüne ve miktarına göre değişimi



Şekil 4.59: Seçiciliğin zeolit türüne ve miktarına göre değişimi



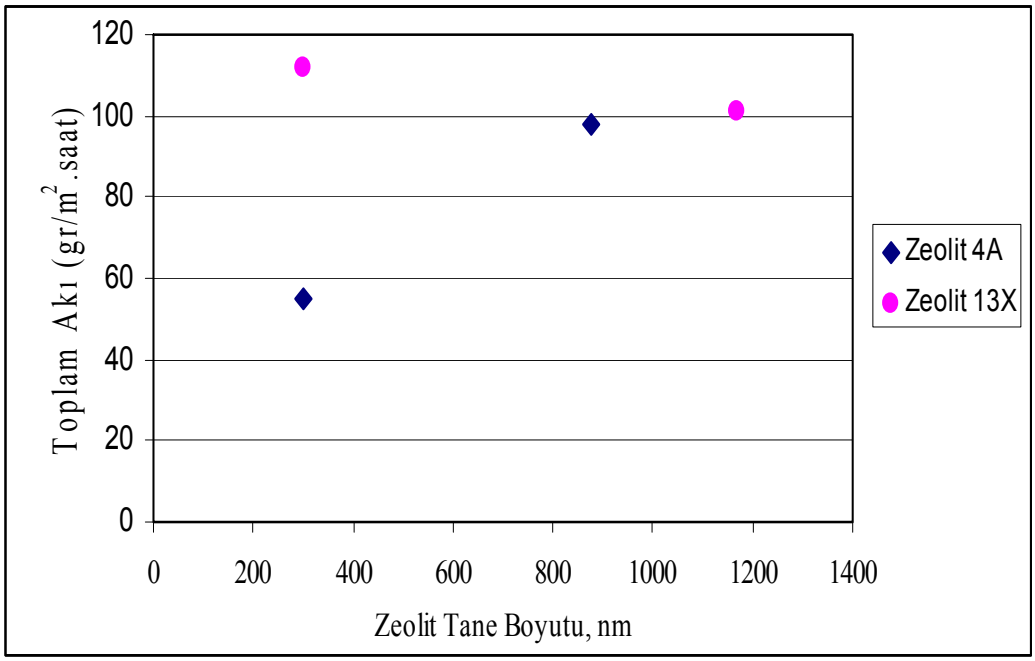
a). Homojen

b). Polimer-zeolit arasında çekim olmaması

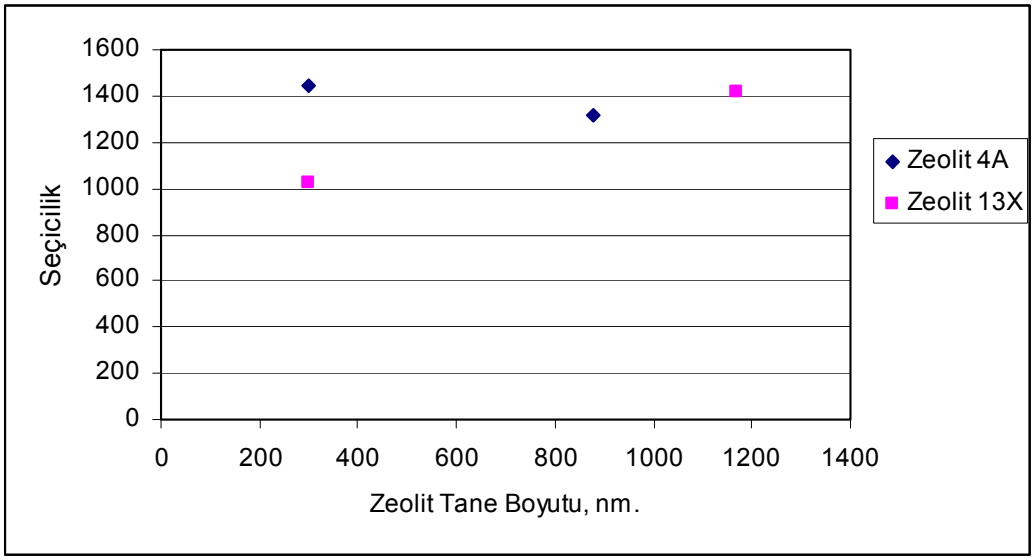
Şekil 4.60: Polimer fazı içinde zeolit taneciklerin dağılım durumları

4.5.2.2.3.2. Zeolit tane boyutunun etkisi

Yukarıda gliserin/su ayrımı için yapılan deneylerde zeolit tane boyutu sabit (300 nm) tutulmuştur. Zeolit tane boyutunun pervaporasyona olan etkisini gözlemlemek amacıyla, tane boyutu 1000 nm civarında olan 4A ve 13X zeolitlerinden %30 oranında ilave edilerek yeni membranlar hazırlanmıştır. Tane boyutunun artması ile pervaporasyon sisteminin alt hücresinde gliserin geçişleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.61 ve Şekil 4.62). Bu sonuçlar çalışmalarda 1000 nm 'boyutuna sahip zeolitlerin kullanımının uygun olmadığını göstermiştir. Bu durum, daha önce de belirtildiği gibi, zeolit tanecikleri ile polimer arasında oluşan boşluklar nedeniyle besleme akımında bulunan büyük veya küçük moleküllerin geçişinin mümkün olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.61: Zeolit tane boyutunun toplam akı miktarına olan etkisi

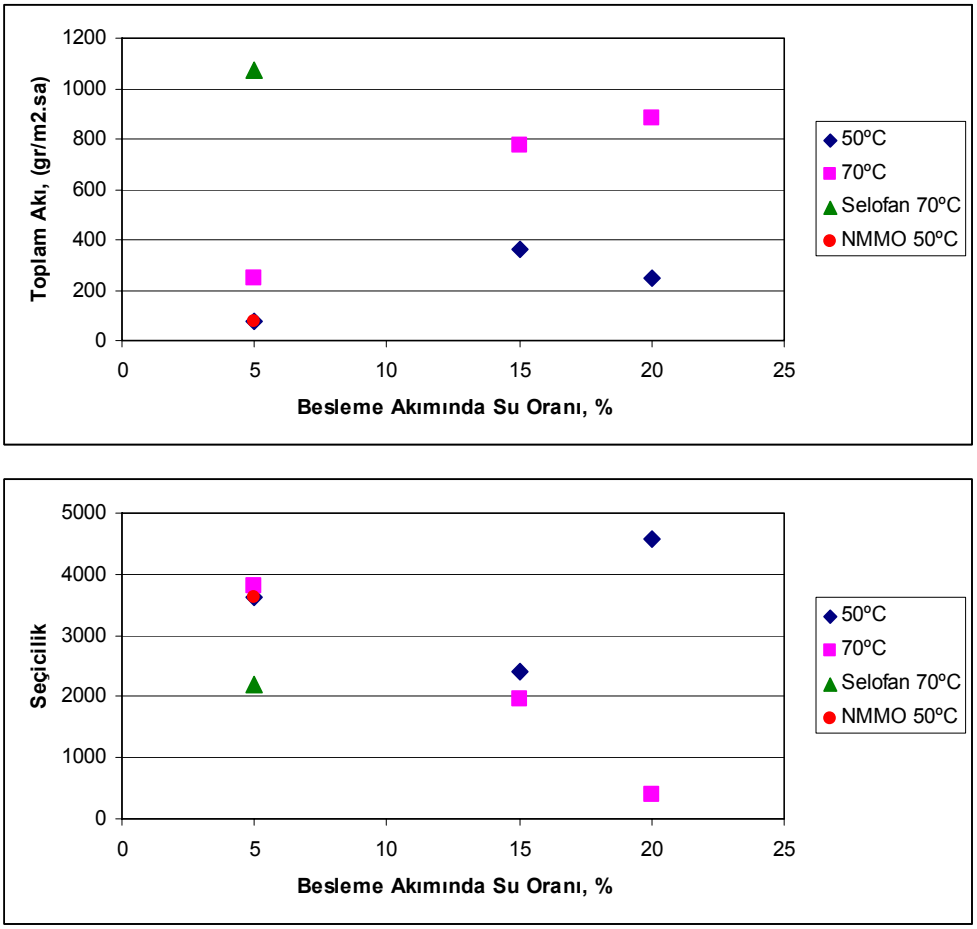


Şekil 4.62: Zeolit tane boyutunun seçiciliğe olan etkisi

4.5.2.2.3.3. Pervaporasyon sıcaklığının etkisi

Gliserin/su ayrımında, pervaporasyon sıcaklığının artması ile toplam akı miktarı artarken, seçicilik önemli ölçüde azalmıştır (Şekil 4.63). Sıcaklık arttırılarak, 50°C ve 70°C de yapılan tüm çalışmalarda membranın kararlı duruma ulaştığı 4. veya 5. saatlerde, pervaporasyon alt hücrede gliserin damlacıkların neden olduğu hafif buğlanmalara rastlanılmıştır. Ticari olarak satılan selofan membranla yapılan çalışmada da aynı sonuç gözlemlenmiş olup, Biswas ve diğ. (2000) tarafından yapılan selofan ile gliserin-su karışımından suyu uzaklaştırma çalışmasında sıcaklık artışı ile yaşanılan bu durum ile ilgili herhangi bir yorum yapılmamıştır. Daha önce de açıklandığı gibi, sıcaklık artışı ile polimerik yapıda serbest hacimlerin oluşumu nedeniyle membrandan geçen kısmın miktarı artmaktadır.

Gliserin/su ayrılmasında optimum besleme çözeltisinin sıcaklığı 30ºC olup, bu ayırımın zeolit katkılı selüloz esaslı membranlar ile yapılmasında başarılı sonuçlar elde edilmektedir.



Şekil 4.63: Pervaporasyon sıcaklığının toplam akı miktarına ve seçiliğe olan etkisi

Literatürde gliserin/su karışımının pervaporasyonu konusunda oldukça az çalışmaya rastlanılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan membranlar ve alınan sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.15'de gösterilmektedir.

Tablo 4.15: Gliserin/su pervaporasyonu ile ilgili literatür sonuçları

Besleme Karışımı (% ağ. Su)	**Membran**	**Sıcak. (°C)**	**Akı ($gr/.m^2sa.$)**	**Seçicilik (α)**	**Kaynak**
10	Nafion	30	400	1800	Biswas, 2000 Bursche,1999
10	Selüloz Asetat	30	200	1800	
10	Polyetilsülfon	30	200	1800	
10	Polyimid	30	100	1500	
10	Selofan	30	300	∞	
10	Selüloz Membran	30	79,5	1329	Bu çalışma
10	Selofan	30	69	1417	
10	%20 Zeolit 13X Katkılı Selüloz Membran	30	65	1681	

Gliserin/su ayrımının araştırıldığı bu grup pervaporasyon çalışmaları sonunda,

- Besleme karışımındaki su oranı, %10'dan daha az olduğu durumlarda iyi bir ayrımın gerçekleştiği görülmüştür.
- Selüloz membrana farklı oranlarda zeolit 4A ilavesinde akı ve seçicilik değerlerinde önemli bir değişim gerçekleşmediği gözlenmiş olup, kritik çapı büyük (0,63 nm) olan gliserinin 0,4 nm gözenek çapına sahip zeolit 4A gözeneklerini tıkayabileceği düşünülmektedir.
- Gliserin/su ayrılmasında besleme çözeltisinin sıcaklığı 30ºC iken, zeolit katkılı selüloz esaslı membranlar ile başarılı ayırma sonuçları elde edilmiştir.
- Bu ayırma için, %20 zeolit 13X içeren selüloz esaslı membranların gliserin-su ayrımında kullanılabileceği uygun görülmektedir.

4.5.2.2.3.4. Tekrarlanabilirlik çalışmaları

%90 gliserin/%10 su karışımının pervaporasyon deneylerinin tekrarlanabilirlik çalışmaları farklı zeolit türünde ve miktarında hazırlanmış selüloz membranlar için yapılmış olup, sonuçlar Tablo 4.16'da gösterilmektedir. Zeolit katkılı selüloz membranlar, Tablo 4.12'de gösterilen koşullarda hazırlanmıştır.

Tablo 4.16'dan da görüldüğü gibi membranların akı değerlerinde önemli bir sapma yoktur. Her bir pervaporasyon çalışması için ayrı membranlar hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, pervaporasyon deneylerinin tekrarlanabilirliği için literatürde verilen değerler aralığında yer almaktadır. Bu sonuçlar, zeolit katkılı selüloz membranın da tekrar üretilebilir özellikte yapıldığının bir göstergesi olarak düşünülebilir. Çünkü bu durum için literatürde verilen sapma %40 a kadar olabilmektedir (Huang, 1991). Tekrarlanabilirlik değerlerini hesaplama yöntemi Ek B'de verilmektedir

Tablo 4. 16:. Tekrarlanabilirlik verileri

	Zeolit Türü	Zeolit Miktarı	Toplam Akı ($gr/m^2.sa.$)	Seçicilik	Toplam Akıda % Tekrarlanabilirlik
Deney 1	Zeolit 13X	10	51,28	1570,41	29,3
			68,87	1417,15	
Deney 2		20	54,44	1417,15	20,8
			70,31	2526,76	
Deney 3		30	109,69	1004,33	2,10
			106,48	1026,74	
Deney 4	Zeolit 4A	20	83,50	1417,15	1,95
			80,96	1373,75	
Deney 5		30	63,83	1417,15	0,27
			63,53	1445,35	

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

NMMO yöntemine göre hazırlanmış selüloz bazlı membranların pervaporasyon amaçlı kullanılabilirliliğini göstermek amacıyla gerçekleştirilen sistematik çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- Sülfat, sülfit ve linter kimyasal selüloz gibi farklı selüloz türlerinin NMMO yöntemi ile çözünerek ve %5, %8 ve %10 selüloz konsantrasyonlarında hazırlanmış membranların karakterizasyon çalışmaları sonucunda,
  - Linter kimyasal selüloz kullanılarak hazırlanmış %8 selüloz konsantrasyonuna sahip çözeltiden (%80 NMMO ve %12 su) elde edilen membranların daha yüksek polimerizasyon derecesine yani daha uzun selüloz polimer zincirine sahip olduğu,
  - Çözünen selülozun 5ºC sıcaklıktaki su banyosunda çöktürülmesi sonucu, daha yüksek polimerizasyon derecesinde ve daha homojen gözeneksiz yapıda membranlar elde edildiği belirlenmiştir.
- Linter kimyasal selülozun NMMO yöntemi ile çözmede ilk defa mikrodalga ısıtma işleminin uygulanmasıyla, çözme işleminin daha kısa sürede tamamlanması sağlanmış ve 210 W mikrodalga gücünde yüksek polimerizasyon derecesine sahip homojen ve gözeneksiz membran elde edilmiştir.
- NMMO ile çözme aşamasında yaklaşık 300 nm boyuta sahip kollloidal halde bulunan nano zeolitin ilave edilmesi ile selülozun su banyosunda ve 5ºC de çöktürülmesi sırasında oluşturulan yeni selüloz polimer zincirinin zeolit taneciklerini içine alacak şekilde çöktüğü SEM fotoğraflarından (Şekil 4.22 – 4.26) belirlenmiştir. Nano boyutta zeolitin, selüloz çözme aşamasında katılması ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiş olup, selülozun çözünmesinde ve daha sonra çöktürülmesinde herhangi bir olumsuz etki oluşturmadığı gözlenmiştir.

- Zeolit ilavelerinde yüksek zeolit konsantrasyonlarının daha homojen bir dağılım verdiği, ancak zeolit taneciklerin topaklandığı (agregation) belirlenmiştir. Düşük oranlı zeolit ilavelerinde ise zeolit ile selüloz polimer zinciri arasında iyi bir yapışmanın olmadığı ve boşlukların oluştuğu, SEM fotoğraflarından görülmüştür.
- Gözeneksiz olarak elde edilen hidrofilik özellikteki katkısız selüloz membranların, polar yapıdaki metanol/su, etanol/su karışımlarından suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılması için uygun olmadığı belirlenmiştir. Bu durumun, ticari olarak kullanılmakta olan ve selülozun türevlendirilmiş halinde bulunan selofandan farklı olarak, türevsiz olan NMMO'lu membrandaki hidrojen bağların oluşturduğu selüloz zincirleri arasından karışım bileşenlerin geçişinin kolaylıkla gerçekleşmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.
- NMMO'lu selüloz membrana nano boyutta farklı zeolit türlerinin ilavesi ile DMC/metanol/su, DMC/su, DMC/metanol, metanol/su ve etanol/su karışımlarının pervaporasyon ile ayrılmasında su seçiciliği 1 civarında elde edilmiş, toluen/n-heptan ayrılmasında ise yüksek seçicilik değerine ulaşılamamıştır. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi, zeolit katkılı selüloz membranların yüzeyinde selüloz polimeri tarafından örtülmemiş zeolit taneciklerinin varlığı, selüloz polimeri ile tanecikler arasındaki boşlukların oluşması, söz konusu moleküllerin (etanol, metanol ve DMC gibi molekülleri) kritik çapının zeolit gözenek çapından daha küçük olması nedeniyle, bu bileşenlerin zeolit gözeneklerinden ve boşluklardan kolaylıkla geçtiği tahmin edilmektedir.
- Literatürde verilen diğer hidrofilik membranların (PVA, PAN, Selofan, Zeolit X) organik karışımların ayrılması için kullanılabileceği bildirilmesine rağmen, bu çalışmada zeolitli ve zeolitsiz olarak geliştirilen selüloz esaslı membranların organik karışımların ayrılmasında seçici geçirgenlik göstermediği, yani aromatik-alifatik (toluen / n-heptan) ayrımı için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır
- Etilen glikol/su karışımından suyun uzaklaştırılmasında, bu çalışmada geliştirilen zeolit katkılı membranların kitosan gibi doğal bir polimerle kaplanması sonucu, etilen glikolün selüloz polimer zincirleri arasından ve zeolit ile selüloz polimer zinciri arasında oluşan boşluklardan geçişi önlenerek etkin bir su ayırımı sağlanmıştır.

- Gliserin gibi büyük molekülllü bileşenlerden suyun pervaporasyon ile uzaklaştırılmasında, geliştirilen zeolit katkılı membranların kullanımı ile yaklaşık 1681gibi çok yüksek seçicilik değeri elde edilmiştir. Nano boyutta zeolit oranının yüksek olması durumlarda, suyun geçebilmesi için serbest yol bulmasının zor olması nedeniyle, düşük akı değeri elde edilirken seçicilikte önemli bir değişim gözlenmemiştir.
- Selüloz esaslı membranlar, suyu seven (hidrofilik) yapıda olduğundan, pervaporasyon işlemi sırasında membranda su konsantrasyonu arttıkça membranın şişme derecesi de artmaktadır. Bu durumda birbirine hidrojen bağ ile bağlanan polimer zincirleri arasında mesafe artmakta ve su ile birlikte diğer bileşen de sürüklenerek toplam akının artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle etanol/su, etilen glikol/su ve gliserin /su karışımlarından pervaporasyon ile suyun uzaklaştırılabilmesi için bu karışımlardaki su içeriği %10 dan daha düşük olması gereği gösterilmiştir.
- Çalışmada geliştirilen zeolitli selüloz membran içinde yer alan zeolitin, moleküler elek olarak görev yaptığı görülmüştür.

Yapılan çalışmalar sonucunda türevlendirilmeden elde edilen çözünmüş selülozdan hazırlanmış membranların pervaporasyon için daha uygun hale getirilerek bu alandaki kullanımları arttırmak ve bu amaca yönelik olarak ayırma mekanizmasını daha iyi anlamak için;

- Zeolit katkılı selüloz membranlarındaki polimer zincirleri arasından geçişin engellenmesini sağlamak için çapraz bağlama işleminin yapılması,
- Zeolit gözenek çapını azaltmak için iyon değiştirme işlemi ile sodyum içeren 4A zeolitin, daha büyük atom çapına sahip potasyum iyonu ile yer değiştirerek küçük molekküllere olan seçiciliğinin arttırılması,
- DMC/metanol/su karışımından suyun ve metanol ayrılmasında iki kademeli pervaporasyon işleminin uygulanarak her bir kademede farklı membranların kullanılması,

önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Abe, Y., Mochizuki, A., "Hemodialysis Membrane Prepared from Cellulose/N-Methylmorpholine-N-oxide Solution. I. Effect of Membrane Preparation Conditions on Its Permeation Characteristics", ***Journal of Applied Polymer Science***, 84, 2302-2307, (2002).

Abe, Y., Mochizuki, A., "Hemodialysis Membrane Prepared from Cellulose/N-Methylmorpholine-N-oxide Solution. II. Comparaive Studies on the Permeation Characteristics of membranes Prepared drom N-Methylmorpholine-N-oxide and Cuprammonium Solutions" ***Journal of Applied Polymer Science***, 89, 333-339, (2003a).

Abe, Y., Mochizuki, A., "Hemodialysis Membrane Prepared from Cellulose/N-Methylmorpholine-N-oxide Solution. III. The Relationship Between the Drying Condition of the Membrane and Its Permeation Behavior" ***Journal of Applied Polymer Science***, 89, 1671-1681 (2003b).

Ahmad, A.L., Nawawi, M.G.M., So, L.K., Characterization and performance Evaluations of Sodium Zeolite-Y Filled Chitosan Polymeric membrane: Effect of Sodium Zeolite-Y Concentration", ***Journal of Applied Polymer Science***, 99, 1740-1751, (2006)

Aptel, P., Challard, N., Cuny, J., Neel, J., "Application of the Pervaporation Process to Separate Azeotropic Mixtures", ***Journal of Membrane Science***, 1, 271-287, (1976)

Araujalian, A., "Ethanol Recovery from an Aqueous Medium Using a Pervaporation Membrane", Doktora Tezi, ***Universite Laval, Quebec***, 14-24, (2001).

Bang, Y.H., Lee, S., Park, J.B., Cho, H.H., "Effect of Coagulation Conditions on Fine Structure of Regenerated Cellulosic Films Made from Cellulose/N-Methylmorpholine-N-Oxide/H_2O Systems", ***Journal of Applied Polymer Science***, 73, 2681-2690, (1999).

Bertran, M.S., Dale, B., "Determination of Cellulose Accessibility by Differential Scanning calorimetry", ***Journal of Applied Polymer Science***, 32, 4241-4253 (1986).

Bierman, C.S., éessential of Pulping and Papermaking", ***Academic Press, Inc***., (1993)

Bigat, T.K., "SEKA Linters Selülozdan Viskon Üretimi", ***TÜBİTAK MAM Rapor*** (1975).

Biswas, K., Datta, S., Chaudhuri, S., Kargupta, K., Datta, S., Sanyal, S.K., "Dehydration of Glycerol-Water Mixtures Using Pervaporation : Influence of Process Parameters", ***Separation Science and Technology***, 35, 9, 1391-1408, (2000).

Blachot, J.F., Brunet, N., Navard, P., Cavaille, J.Y. "Rheological Behavior of Cellulose/monohydrate of N-Methylmorpholine N-oxide Solutions. Part 1. Liquid State", ***Rheol. Acta***, 37,107-114, (1998).

Blachot, J.F., Chazeau, Cavaille, J.Y., "Rheological Behavior of Cellulose/ monohydrate of N-Methylmorpholine N-oxide Solutions. Part 2. Glass Transition Domain", ***Polymer,*** 43, 881-889, (2002).

Black, L.E., "Selective Permeation of Aromatic Hydrocarbons Through Polyethylene Glycol Impregnated Regenerated Cellulose or Cellulose Acetate Membranes", ***US Patent: 4,802,987*** (1989a).

Black, L.E., "Aromatics-non aromatics Separation by Permeation Through Themally Crosslinked Nitrile Rubber Membranes", ***US Patent :4,885, 096***, (1989b)

Bowen, T.C., Noble, R.D., Falconer, J.L., "Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes", ***Journal of Membrane Science***, 245, 1-33, (2004).

Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves", ***John Wiey & Sons***, New York, (1974).

Brun, J.P., "Process for Separating Hydrocarbons", ***US Patent: 3,930,990***, (1976).

Bungay, P.M., Lonsdale, H.K., de Pinho, M.N., "Synthetic membranes : Science Engineering and Applications", ***NATO ASI Series***, (1983).

Bursche, M.C., Sawant, S.B., Joshi, J.B., Pangarkar, V.G., "Dehydration of Ethylene Glycol by Pervaporation Using haydrophilic IPN's of PVA, PAA and PAAM Membranes", ***Separation and Purification Technology*** ,13, 47-56, (1998).

Burshe, M.C., Sawant, S.B., Pangarkar, "Dehydration of Glycerine-Water Mixtures by Pervaporation", ***JAOCS***, ***Vol: 76 No: 2, 209-214***, (1999).

Carrillo, F., Colom, X., Sunol, J.J., Saurina, J., "Structural FTIR Analysis and Thermal Characterisation of Lyocell and Viscose Type Fibers", ***European Polymer Journal***, 40, 2229-2234, (2004).

Casey, J.P., "Selüloz ve Kağıt Kimyası ve Kimyasal Teknolojisi", Cilt:1, Selüloz Basımevi, İzmit, (1960).

Cibik, T., "Untersuchungen am System NMMO/H2O/Cellulose", Doktora Tezi, ***Von der Fakultüt III prozesswissenschaften der Techischen Universitat***, Berlin (2003)

Chen, F.R., Chen, H.F., "Pervaporation separation of ethylene glycol-water mixtures using crosslinked PVA-PES composite membranes. Part I. Effects of membrane preparation conditions on pervaporation performances, ***Journal of Membrane Science***, 109 247-256, (1996).

Chen, F.R., Chen, H.F., "A Diffusion Model of the Pervaporation Separation of Ethylene Glycol – water Mixtures Through Cropsslinked Poly(vinyl alcohol) membranes", ***Journal of Membrane Science***, 139, 201-209, (1998).

Coda, R., **"**Study of Cellulose Based Biodegradable Foams and Sponges", Yüksek Lisans Tezi, ***Georgia Institute of Technology***, (2005).

Cunha, V.S., Paredes, M.L.L., Borges, C.P., Habert, A.C., Nobrega, R., "Removal of Aromatics from Multicomponent Organic Mixtures by Pervaporation Using Polyurethane Membranes . Experimental and Modeling", ***Journal of Membrane Science***, 277-290, (2002).

Diamamtoglou, M., "Cellulosic Membranes", ***US Patent :5,068,269***, (1991).

Diamamtoglou, M., Nywlt, M., Hölz, W.,"Method of Making Cellulosic Dialysis Membranes", ***US Patent :6,019,925,*** (2000).

DuCharme, P.E., Protnoy, N.A., Markulin, J., Nicholson, M.D., "Reinforced Cellulosic Film", ***US Patent : 5,603,884***, (1997).

Duval, J.M., Folkers, B., Mulder, M.H.V., ve diğ., "Separation of a Toluene-Ethanol Mixture by Pervaporation Using Active Carbon Filled Polymeric Memranes", ***Sep. Sci. and Technol***., 29(3), 357-373, (1994).

Feng, X., Huang, R.Y.M., "Pervaporation with Chitosan Membranes. Part I. Separation of Water from Ethylene Glycol by a Chitosan/Polysulfone Composite Membrane", ***Journal of Membrane Science***, 116, 67–76, (1996).

Fink, H.P., Weigel, P., Purz, H.J., Ganster, J., "Structure Formation of Regenerated Cellulose Materials from NMMO-solutions", ***Progress in Polymer Science***, 26, 1473-1524 (2001).

Fink, H.P., Weigel, P., Purz, H.J. ve Bohn, A., "Structural Aspect of New Cellulose Fibers and Films from NMMO-Solution", ***Recent Research Development In Polymer Scince***, 2, 387-403, (1998).

Gao, Z., yue, Y., ve Li., W., "Application of Zeolite-Filled Pervaporation membrane", ***Zeolites***, 16.70-74, 1996

Gardner, K.H., Blackwell, "The hydrogen bonding in native cellulose" ***Journal of Biopolymers***, 13, 1975-2001, (1974)

Gaylor, P.J., " Modified Fuel" , ***US Patent: 2,331,386*** (1943).

Ge, J., Cui, Y., Yan,Y., Jiang, W., "The Effect of Structure on Pervaporation of Chitosan Membrane", ***Journal of Membrane Science***, 165, 75-81, (2000).

Gunnars, S., Wagberg, L., Cohen Stuart, M.A., "Model Films of Cellulose : I. Method Development and Initial Results", ***Cellulose***, 239-249, (2002).
Hafez, Mamound M., Pauls, Henry W., "Method for Preparing Thin Regenerated Cellulose Membranes of High Flux and Selectivity for Organic Liquids Separations", ***US Patent: 4,496,456,*** (1985).

Gümüşkaya, E., Usta, M., Kırcı, H., "The Effects of Various Pulping Conditions on Crystalline Structure of Cellulose in Cotton Linters", ***Polymer Degradation and Stability***, 81, 559-564, (2003).

Hao, J., Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K., "The Pervaporation Properties of Sulfonyl Containing Polyimide membranes to aromatic/aliphatic Hydrocarbon Mixtures", ***Journal of Membrane Science,*** 132, 97-108, (1997).

He, X., Chan, W., NG, C., "Water-Alcohol Separation by Pervaporation Through Zeolite-Modified Poly(Amidesulfonamide)", ***Journal of Applied Polymer Science***, 82, 1323-1329, (2001).

Ho, W.S., Satori, G., Thaler, W.A. ve diğ., ***US Patent : 4,944,880*** (1990).

Ho, W.S. Winston, Sirkar, K.K., " Membrane Handbook", ***Van Nostrand Reinhold***, New York, (1992).

Huang,, R.Y.M., "Pervaporation Membrane Separation Processes", ***Elsevier Science Publishers B.V***., Amsterdam (1991).

Huang, J., Meagher, M.M., "Pervaporative Recovery of n-butanol from Aqueous Solutions and ABE fermentation broth Using Thin-film Silicalite-filled Silicone Composite Membranes", ***Journal of Membrane Science***, 192, 231-241, (2001).

Kesting, R.E., "Synthetic Polymeric Membranes", ***McGraw-Hill, Inc***., (1971).

Kim, S.O., Shin, W.J., Cho, H., Kim, B.C., Chung, I.J., "Rheological Investigation on the Anisotropic Phase of Cellulose-NMNO/H2O Solution System", ***Polymer***, 40, 6443-6450, (1999).

Kim, S.O., Lee, Y.M., Lee, W. S., et all, "Double Crystallization Behavior in Dry-Jet Wet Spinning of Cellulose/ N-Methylmorpholine N-oxide Hydrate Solutions ", ***European Polymer Journal***, 38, 109-119, (2002).

Klemm, D., Schmauder, H.P., Heinze, T., "Cellulose", ***Biopolymer in 10 Volumes, Vol:6, Wiley-Vch***, 275-312, (2004).

Krassing, H., Schurz, J., Steadman, R.G., Schliefer, K., Albrecht, W. "Cellulose", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry , ***VCH Verlagsgessel Schaft mbh***., Vol: A5, 375-416, (1986).

Krzan, A., Kunaver, M., "Microwave heating in Wood Liquefaction", ***Journal of Applied Polymer Science, Vol.101***, 1051-1056, (2006).

Kumar, M.N.V.R., "A Review of Chitin and Chitosan Applications", ***Reactive & Functional Polymers***, 46, 1-27, (2000).

Lipnizki, F., Hausmanns, S., Ten, P.K., Field, R.W., Laufenberg, G., "Organophilic pervaporation : prospects and performance", ***Chemical Engineering Journal***, Vol:73, No:2, 113-129, (1999).

Lipnizki, F., Tragardh, G., "Modelling of Pervaporation : Models to Analyze and Predict the Mass Transport in Pervaporation ", ***Separation and Purification Methods***, 30, 1, 49-125, (2001)

Mandal, S., Pangarkar, V.G. "Separation of Methanol-Benzene and Methanol-toluene Mixtures by Pervaporation : Effects of Thermodynamics and Structural Phenomenon", Journal of Membrane Science, 201, 175-190, (2002).

Mandal, S., Pangarkar, V.G., "Effect of Membrane Morphology in Pervaporative Separation of Isopropyl Alcohol-Aromatic Mixtures-Athermodynamic Approach to membrane Selection", Journal of Applied Polymer Science, Vol:90, 14, 3912—3921, (2003).

Matsui, S., Paul, D.R., "Pervaporation Separation of Aromatic Aliphatic Hydrocarbons by a Series of Ionically Crosslinked Poly(n-alkyl acrylate) Membranes", ***Journal of Membrane Science***, 213, 67-83, (2003).

Mochizuki, A., Sato, Yoshio, Hisashi Ogawara, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixtures through Polysaccharide Membranes. I. The Effects of Salts on the Permselectivity of Cellulose Membrane in Pervaporation" ***Journal of Applied Polymer Science***, Vol.37, 3357-3374 (1989)

Moermans, B., Beuckelaer, W.D., Vankelecom, I.F.J., Ravishankar, R., martens, J.A., Jacobs, P.A., "Incorporation of nano-sized zeolites in membranes", ***Chemistry Communication***, 2467-2468, (2000)

Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology", ***Kluwer Academic Publisehers,*** Netherlands, (1996),.

Myllymaki, V., Aksela, R., "Dissolution method For Lignocellulosic Materials", ***WO2005/017001***, (2005).

Nam, S.Y.. Lee, Y.M , "Pervaporation and Properties of Chitosan-poly(acrylic acid) Complex Membranes", ***Journal of Membrane Science,*** 135, 161-171, (1997).

Nam, S. Y., Lee, Y.M., "Pervaporation of Ethylene Glycol/Water Mixtures . Pervaporation Performance of Surface Crosslinked Chitosan Membranes", ***Journal of Membrane Science*** , 153, 155-162, (1999).

Neal E. Frank, Julianna K. Varga, "Process for Making a Shapeable Cellulose and Shaped Cellulose Products", ***US Patent: 4 196 282***, (1980)

Nik, O.G., Moheb, A., Mohammadi, T., "Separation of ethylene glycol/water Mixtures Using NaA Zeolite Membranes", ***Chemical. Engineering Technology***, 29, 11, 1340-1346, (2006).

Nikolakis, V., George, X., Ayome, A., Mark, D., Michael, T., Dionisios,V., "Growth of faujasite-type zeolite membranes and its application in the separation of saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures", ***Journal of Membrane Science***, 184, 209–219, (2001).

Nunes, S.P., Peinemann, K.V., "Membrane Technology in the Chemical Industry", ***Wiley-VCH Verlag GmbH***, Weinheim, (2001).

Okumuş, E., "Separation of Ethanol-Water Mixtures by Pervaporation", Yüksek Lisans Tezi, ***Orta Doğu Teknik Üniversitesi***, Ankara, (1990).

Okumuş, E., Gürkan, T., Yılmaz, L., "Development of a Mixed-Matrix membrane for Pervaporation", ***Separation Science Technology***, 29, 2451-2473, (1994).

Pasternak,M., Bartels, C.R., Reale Jr., "Separation of Organic Liquids", ***US Patent: 4,798,674***, (1989).

Rautenbach, R., Albrecht, R., "Separation of Organic Binary Mixtures by Pervaporation", ***Journal of Membrane Science***, 7, 203-223, (1980)

Roizard, D., Nilly, A, Lochon, P., "Preparation and Study of Polyurethane Films to Fractionate Toluene–*n*-heptane Mixtures by Pervaporation", ***Separation and Purification Technology***, 22–23, 45–52, (2001).

Rosenau, T., Potthast, A., Sixta, H., Kosma, P., "The Chemistry of Side Reactions and Byproduct Formation in the System NMMO/cellulose (Lyocell Process)", ***Progress in Polymer Science***, Lenzing, Avusturya, 26, 1763-1837, (2001).

Rosenau, T., Potthast, A., Adorjan, I., et all "Cellulose Solutions in N-Methyl morpholine-N-Oxide(NMMO)- Degradation Processes and Stabilizers", Cellulose, 9: 283-291, (2002a).

Rosenau, T., Potthast, A., Sixta, H., Kosma, P., "Radicals Derived from N-Methylmorpholine-N-oxide (NMMO) : Structure, Trapping and Recombination Reactions", ***Tetrahedron***, 58, 3073-3078, (2002b).

Röder, T., Morgenstern, B., "The Influence of Activation on the Solution State of Cellulose Dissolved in N-Methylmorpholine-N-oxide Monohydrate", ***Polymer,*** 40, 4143-4147, (1999).

Schwarz, H.-H., Malsch, G., "Polyelectrolyte membranes for aromatic–aliphatic hydrocarbon separation by pervaporation", ***Journal of Membrane Science***, 247, 143–152, (2005).

Schwarz, Hans-H., Apostel, R., Paul, D., "Membranes Based on Polyelectrolyte-Surfactant Complexes for Methanol Separation", ***Journal of Membrane Science***, 194, 91-102, (2001).

Shah, D., "Pervaporation of Solvent Mixtures Using Polymeric And Zeolitic Membranes: Separation Studies And Modeling", Doktora Tezi, ***University of Kentucky***, A.B.D., (2001).

Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., Ramakrishna, "Separation of Organic-Organic Mixtures by Pervaporation – A Review", ***Journal of Membrane Science***, 241, 1-21, (2004).

Strathmann, H., "Membranes and Membrane Separation Processes", ***Ullman's Encylopedia of Industrial Chemistry, Vol: A16***, 187-263, (1992).

Suzuki, F., Onozato, K., Takahashi, N., "Pervaporation of a Thermal Mixture of benzene-toluene by Poly(ethylene terepthalate) Membrane and Synergetic Effect on Concentration Dependence of Diffusion Rate", ***Journal of Applied Polymer Science***, 27, 2179-2188, (1982).

Swatloski , R.P., "Disolution and Processing of Cellulose Using Ionic Liquids", ***WO 03029329***, (2003)

Xiao, C., Zhang, Z., Zhang, J., Lu, Y., Zhang, L., "Properties of Regenerated Cellulose Films Plasticized with α –Monoglycerids", ***Journal of Applied Polymer Science***, Vol. 89, 3500-3505, (2003).

Wang, H., Tanaka, K., Kita, Okamoto, K., "Pervaporation of Aromatic/non-aromatic Hydrocarbons Through Plasma Grafted Membranes", ***Journal of Membrane Science***, 221-228, (1999)

Weigel, P., Fink, H.P., Frigge, K., Schwarz, W., "Method of Making Blown Films of Cellulose", ***US Patent : 6,113,842***, (2000).

Won. W., Feng, X., Lawless, D., "Pervaporation with chitosan membranes: separation of dimethyl carbonate/methanol/water mixtures" ***Journal of Memrane Science***, 209, 493-508, (2002).

Won. W., Feng, X., Lawless, D., " Separation of Dimethyl carbonate/Methanol/ Water Mixtures by Pervaporation Using Crosslinked Chitosan Membranes", ***Separation and Purification Technology***, 31, 129-140, (2003).

Won, W., , "Modified Regenerated Cellulose Membrane for Non-Aqueous Separations", ***US Patent : 4,853,129***, (1989).

Yamasaki, A., Mizoguchi, K., "Pervaporation of Benzen/cyclohexane and Benzene/n-Hexane Mixtures through PVA Membranes" ***Journal of Applied Polymer Science***, 64, 1061-1065, (1997)

Yang, G., Zhang, L., "Regenerated Cellulose Microporous Membranes by Mixing Cellulose Cuoxam with a Water Soluble Polymer", ***Journal of Membrane Science***, 114, 149-155, (1996).

Yang, G., Zhang, L., Yamane, C., Miyamoto, I., Inamoto, M., Okajima, K., "Blend Membranes from cellulose/konjac glocomannan cuprammonium Solution", ***Journal of Membrane Science***,139, 47-56, (1998).

Yang, G., Zhang, L., Feng, H., "Role of Polyethylene Glycol in Formation and Structure of Regenerated Cellulose Microporous Membrane", ***Journal of Membrane Science***, 161, 31-40. (1999).

Yang, G., Zhang, L., Liu, Y., "Structure and Microporous Formation of Cellulose/Silk Fibroin Blend Membranes I. Effect of Coagulants", ***Journal of Membrane Scienc***e, 177, 153—161, (2000a).

Yang, G., Zhang, L., Peng, T., Zhong, W.,), "Effects of Ca^{2+} Bridge Cross-linking on Structure and Pervaporation of Cellulose/alginat Blend Membranes", ***Journal of Membrane Science***, 175, 53-60. (2000b).

Zhang, L., Yang, G., Fang, W., "Regenerated Cellulose Membrane from Cuoxam/zincoxene Blend", ***Journal of Membrane Science***, 56, 207-215, (1991).

Zhang, L., Yang, G., Xiao, L., "Blend Membranes of Cellulose cuoxam/casein", ***Journal of Membrane Science***, 103, 65-71, (1995).

Zhang, L., Ruan, D., Gao, S., "Dissolution and Regeneration of Cellulose in NaOH/Thiourea Aqueous Solution", ***Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics,***:40, 14, 1521-1529, (2002).

Zhang, Y., Shao, H., Wu, C., Hu, X., "Formation and Characterization Cellulose Membranes from N-Methylmorpholine-N-oxide Solution", ***Macromolecular Bioscience*** Vol: 1, No.4, 141-148, (2001).

Zhang, Y., Shao, H., Hu, X., "Atomic Force Microscopy of Cellulose Membranes Prepared from the N-Methylmorpholine-N-oxide/Water Solvent System", ***Journal of Applied Polymer Science***, 86, 3389-3395, (2002).

Zhang, Y., Shao, H., Hu, X., " Atomic Force Microscopy of Cellulose membranes Prepared from the N-Methylmorpholine-N-Oxide Solution", ***Journal of Polymer Science*** , V: 86, No:13, 3389-3395, (2002).

Zhou, J., Zhang, L "Structure and Properties of Blend Membranes Prepared from Cellulose and Alginate in NaOH/Urea Aqueous Solution", ***Journal of Polymer Science B. Polymer Physics***, Vol.39, 4, 451-458. ., (2001).

Zhou, J., Zhang, L., Cai, J., Shu, H., "Cellulose Microporous Membranes Prepared from NaOH/üre Aqueous Solution", ***Journal of Membrane Science***, 210, 77-90. (2002),

Zhu, S., Wu, Y., Yu, Z., Liao, J., Zhang, Y., "Pretreatment by Microwave/alkali of Rice straw and its enzymatic Hydrolysis", ***Process Biochemistry***, 40, 3082-3086, (2005).

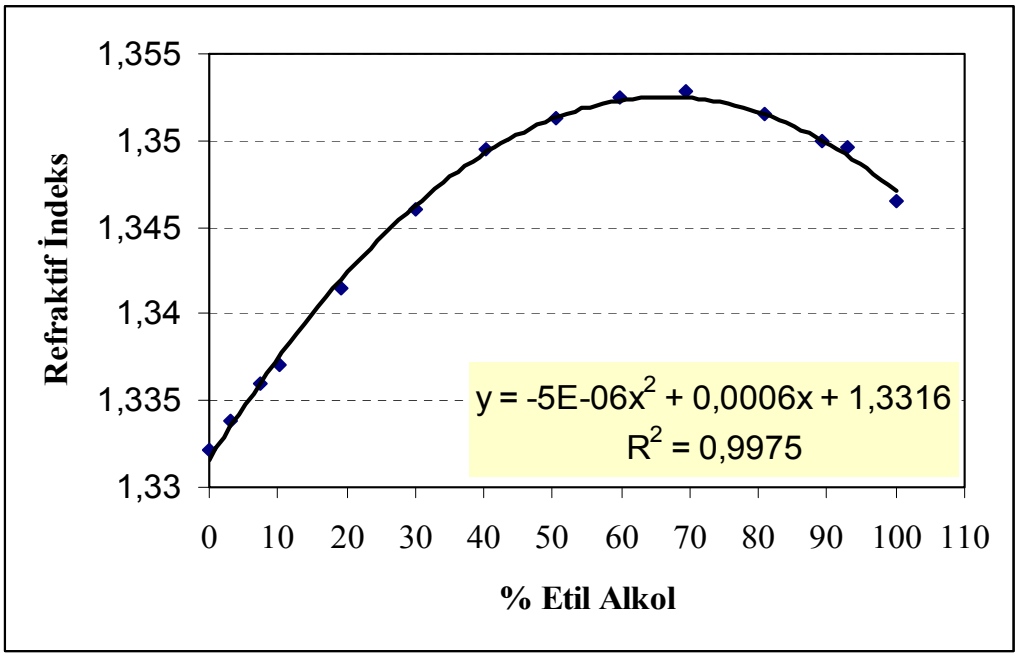
Zhu, S., Wu, Y., Yu, Z., Chen, Q., Wu, G., ve diğ., "Microwave-assisted Alkali pre-treatment of wheat Straw and its Enzymatic Hydrolysis", ***Biosystems Engineering***, 94 (3), 437-442, (2006).

EKLER

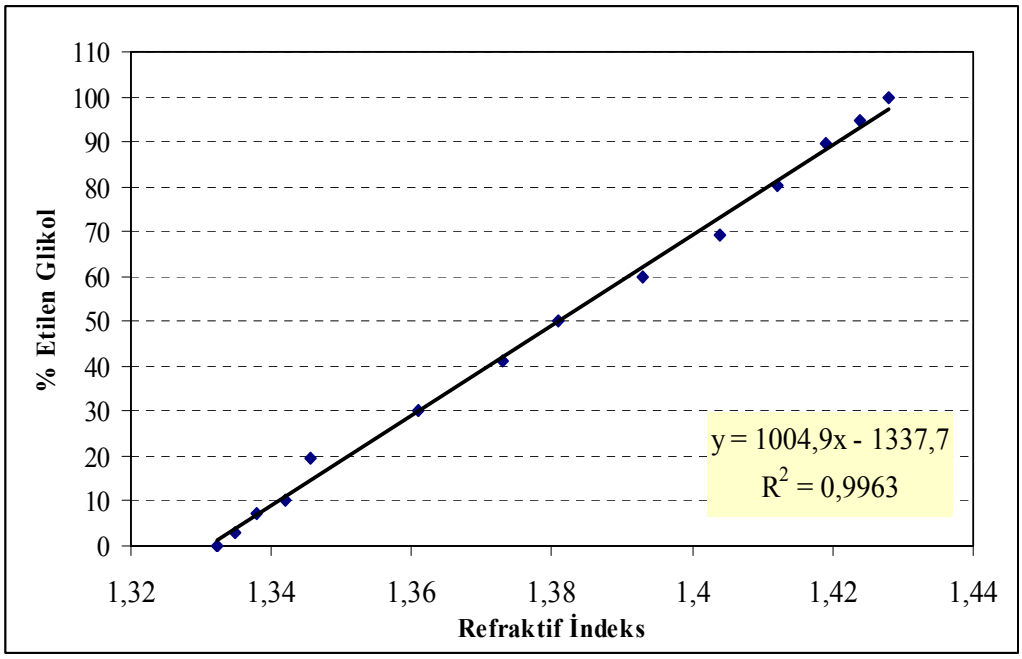
EK A.
REFRAKTİF İNDEKS ÖLÇÜMLERİ

Besleme ve geçen akımdaki her bir bileşenin konsantrasyonu, Karl Kolb 21596 Model refraktometre ile belirlenmiştir. HAAKE marka termosirkülatöre bağlı olan refraktometredeki ölçümler sabit sıcaklıkta (25ºC) yapılmıştır. Belirli konsantrasyonlarda hazırlanmış tüm karışımlar için kalibrasyon eğrisi çizilerek, ölçülen refraktif indekse göre besleme akımı ve geçen akımdaki konsantrasyonlar belirlenmiştir.

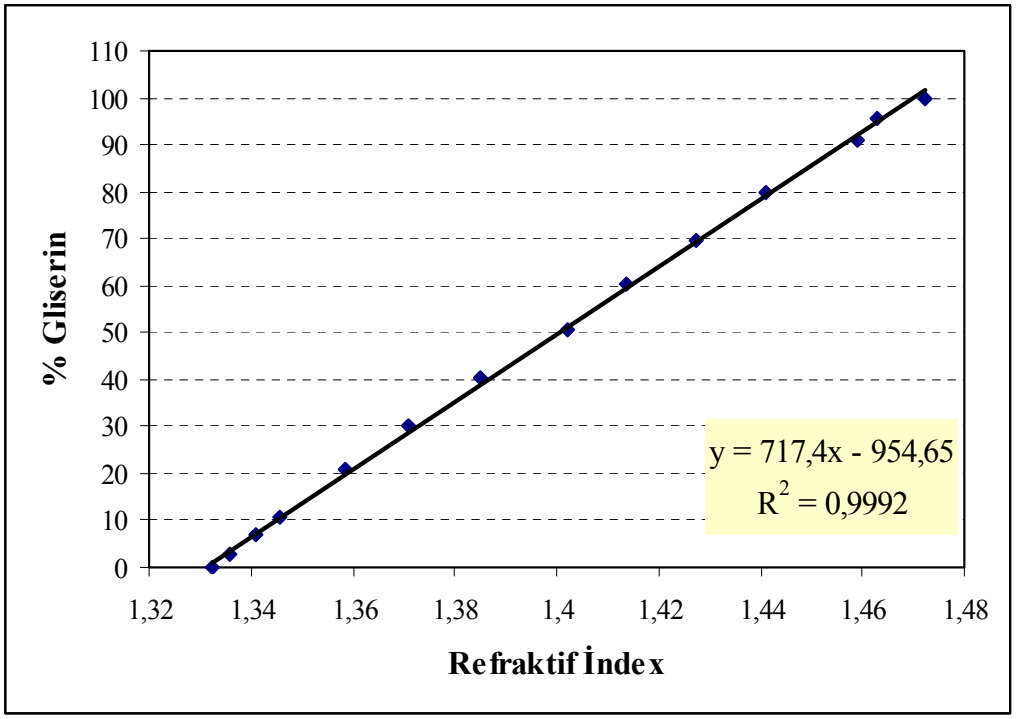
Etil alkol/su karışımı için hazırlanmış refraktif indeks –konsantrasyon eğrisi Şekil EKA.1'de, etilen glikol/su karışımı için Şekil EKA.2'de ve gliserin/su karışımı için Şekil EKA.3'de verilmektedir.



Şekil EKA.1. Farklı konsantrasyonlarda etil alkol/su karışımına ait refraktif indeks grafiği



Şekil EKA.2. Farklı konsantrasyonlarda etilen glikol/su karışımına ait refraktif indeks grafiği



Şekil EKA.3. Farklı konsantrasyonlarda etil alkol/su karışımına ait refraktif indeks grafiği

EK B.

TEKRARLANABİLİRLİK DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

Ortalama Değer :

$$\overline{X} = \frac{\sum_1^N X_i}{N}$$

X_i = i No'lu ölçüm

N = Toplam ölçüm adedi

Standart Sapma : Ölçüm değerlerinin ortalama değerden ne kadar uzaklaştığının ölçüsüdür.

$$S = \frac{\sqrt{\sum_1^N (X_i - \overline{X})^2}}{\sqrt{N-1}}$$

Örnek için

S = Standart Sapma

Varyans : Standart sapmanın karesi olarak tanımlanmaktadır.

$$S^2 = \frac{\sum_1^N (X_i - \overline{X})^2}{N-1}$$

Tekrarlanabilir Standard Sapma

$$S_r = \sqrt{\frac{S^2}{N}}$$

Tekrarlanabilirlik (repeatability)

$$r = k \times S_r$$

%95 güvenilirlik düzeyi için k değeri 2 olarak alınmaktadır.

Tekrarlanabilirlik değerinin % olarak hesaplanması aşağıdaki formüle göre verilmektedir.

$$\%r = \frac{r}{N} x100$$

Tekrarlanan deneyler için detaylı hesaplamalar Tablo EKB.1'de verilmektedir.

Tablo EKB.1. Tekrarlanana deneyler için tekrarlanabilirlik hesaplamaları

		Deney 1	**Deney 2**	**Deney 3**	**Deney 4**	**Deney 5**
I. deney sonuçları	x1	51,3	54,44	109,69	83,5	63,83
II. deney sonuçları	x2	68,9	70,31	106,48	80,96	63,53
Hesaplamalar						
Ortalama	X	60,10	62,38	108,09	82,23	63,68
Standart sapma	Sx	12,45	11,22	2,27	1,80	0,21
Deney Sayısı	p	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
Standart sapmanın karesi	S2x	154,88	125,93	5,15	3,23	0,04
Tekrar standard deviation	Sr	8,80	6,48	1,13	0,80	0,09
Tekrarlanabilirlik	r	17,60	12,96	2,27	1,61	0,17
Tekrarlanabililik %	%r	29,28	20,77	2,10	1,95	0,27

EK C.

TEST YÖNTEMLERİ

1. Alfa selüloz tayini	Yöntem : TAPPI T 203
2.Polimerizasyon derecesi tayini	Yöntem : TAPPI 230
3. Nem tayini	Yöntem: TAPPI 550
4. Kappa sayısı	Yöntem : ISO 302

T 203 cm-99

TENTATIVE STANDARD – 1931
OFFICIAL STANDARD – 1932
REVISED – 1974
OFFICIAL TEST METHOD – 1983
REVISED – 1988
CORRECTED – 1992
REVISED – 1993
CLASSICAL METHOD – 1999
© 1999 TAPPI

The information and data contained in this document were prepared by a technical committee of the Association. The committee and the Association assume no liability or responsibility in connection with the use of such information or data, including but not limited to any liability or responsibility under patent, copyright, or trade secret laws. The user is responsible for determining that this document is the most recent edition published.

CAUTION:
This method may require the use, disposal, or both, of chemicals which may present serious health hazards to humans. Procedures for the handling of such substances are set forth on Material Safety Data Sheets which must be developed by all manufacturers and importers of potentially hazardous chemicals and maintained by all distributors of potentially hazardous chemicals. Prior to the use of this test method, the user should determine whether any of the chemicals to be used or disposed of are potentially hazardous and, if so, must follow strictly the procedures specified by both the manufacturer, as well as local, state, and federal authorities for safe use and disposal of these chemicals.

Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp

1. Scope

This method for determination of alpha-, beta- and gamma-cellulose can be applied to bleached or delignified pulps only. Unbleached and semi-bleached pulps must be delignified before testing.

2. Summary

Pulp is extracted consecutively with 17.5% and 9.45% sodium hydroxide solutions at 25°C. The soluble fraction, consisting of beta- and gamma-celluloses, is determined volumetrically by oxidation with potassium dichromate, and the alpha-cellulose, as an insoluble fraction, is derived by difference (see Note 6).

3. Significance

3.1 Separation of the cellulose in pulp into alpha-, beta- and gamma-cellulose fractions is an empirical procedure, originally devised by Cross and Bevan *(1)* around 1900, and has been widely used to evaluate pulps for various purposes, such as aging characteristics and response to refining operations. In a modified form, the method was adopted first as a TAPPI tentative standard in 1931 *(2)*.

3.2 In general, the alpha-cellulose indicates undegraded, higher-molecular-weight cellulose content in pulp; the beta-cellulose indicates that of a degraded cellulose, and the gamma-cellulose consists mainly of hemicellulose *(3, 4)*.

4. Definitions

Alpha-cellulose is the pulp fraction resistant to 17.5% and 9.45% sodium hydroxide solution under conditions of the test. Beta-cellulose is the soluble fraction which is reprecipitated on acidification of the solution; gamma-cellulose is that fraction remaining in the solution.

Approved by the Chemical Properties Committee of the Process and Product Quality Division TAPPI

5. Apparatus

5.1 *Pulp dispersion apparatus* (Fig. 1)[1], consisting of a variable speed motor and a stainless steel stirrer with a shell. The speed of the motor and the angle of the blades should be adjusted so that no air is drawn into the pulp suspension during stirring.

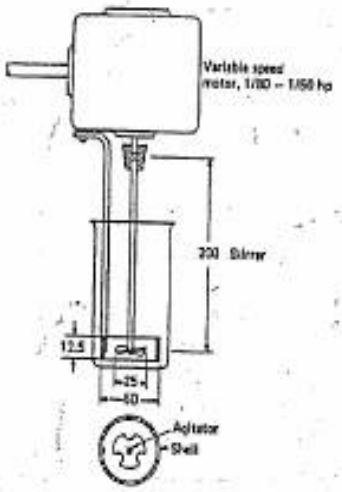


Fig. 1 Pulp dispersion apparatus. (Dimensions are in mm).

5.2 *Constant temperature bath*, to maintain a temperature of 25°C ± 0.2°C.

5.3 *Timer*, stop watch or electric timer.

5.4 *Filtering funnel or crucible*, 50 or 100 mL, with a fritted glass disk of coarse (40 to 60 mm) porosity.

5.5 *Other glassware*: beakers, tall-form, 300-mL; pipets, 10, 25, 50, and 75 mL; buret 50-mL; flasks, 250- and 300-mL; filtering flasks, 250-mL; graduated cylinders, 25-, 50-, and 100-mL; glass stirring rods.

6. Reagents

6.1 *Sodium hydroxide solution*, 17.5% NaOH by weight, 5.21 ± 0.005*N*, carbonate free. Prepare a concentrated (about 50%) NaOH solution and let stand until the suspended carbonates have settled. Then decant the clear solution, dilute with CO_2-free (recently boiled) distilled water, and adjust the normality as specified to 5.21 ± 0.005*N*.

6.2 *Potassium dichromate solution*, 0.5*N*. Dissolve 24.52 g of $K_2Cr_2O_7$ in water and dilute to 1000 mL.

6.3 *Ferrous ammonium sulfate solution*, 0.1*N*. Dissolve 40.5 g of $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in water, add 10 mL of concentrated H_2SO_4, and dilute to 1000 mL. The solution is not stable and the exact normality should be determined daily by titration with 0.100*N* potassium dichromate standard solution.

6.4 *Phenanthroline - ferrous sulfate*. Dissolve 1.5 g of 1, 10-phenanthroline monohydrate, $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ and 0.7 g of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 mL of water. The indicator solution is also available commercially as "Ferroin."

6.5 *Sulfuric acid*, concentrated H_2SO_4, 96 to 98%, sp gr 1.84.

6.6 *Sulfuric acid*, 3*N*. Add 83.5 mL of concentrated H_2SO_4 to an excess of water and dilute to 1000 mL.

---

[1] Names of suppliers of testing equipment and materials for this method may be found on the Test Equipment Suppliers list in the bound set of TAPPI Test Methods, or may be available from the TAPPI Technical Operations Department.

7. Sampling

7.1 Obtain a representative sample of bleached pulp equivalent to about 5 g oven-dry in accordance with the sampling section of TAPPI T 210 "Weighing, Sampling, and Testing Pulps for Moisture" or another appropriate sampling procedure.

7.1.1 If the sample is a pulp sheet, split it in layers and tear by hand in small pieces about 10 mm across. Do not cut or shred the pulp by mechanical devices.

7.1.2 If the sample is a slush pulp, remove water by filtering and by pressing between blotters. Tear the pulp in small pieces and dry thoroughly in air or in an oven at a temperature not higher than 60°C.

8. Test specimen

Allow the sample to come to moisture equilibrium in the atmosphere near the balance, and weigh out two test specimens of 1.5 ± 0.1 g to the nearest 0.1 mg. At the same time weigh out another specimen for moisture determination. See TAPPI T 550 "Determination of Equilibrium Moisture in Paper and Paperboard for Chemical Analysis."

9. Procedure

9.1 Place the test specimen in a 300-mL tall-form beaker and add 75.0 mL of 17.5% NaOH reagent, adjusted previously to 25° ± 0.2°C. Note the time at which the reagent is added.

9.2 Stir the pulp with the apparatus until it is completely dispersed. Avoid drawing air into the pulp suspension during stirring.

NOTE 1: Some pulps can be dispersed readily by stirring and macerating with a glass rod; however, complete dispersion is essential and too high an alpha-cellulose value will be obtained if pulp dispersion is not complete.

9.3 When the pulp is dispersed, raise the stirrer and remove the adhered pulp fibers with a pointed glass rod. Rinse the stirrer with 25.0 mL of 17.5% NaOH reagent, adding it to the beaker, so that exactly 100.0 mL of the reagent have been added to the pulp. Stir the pulp suspension with a rod and place in a bath at 25° ± 0.2°C.

9.4 After a period of 30 min from the first addition of the NaOH reagent, add 100.0 mL of distilled water at 25° ± 0.2°C to the pulp suspension and stir thoroughly with a rod.

9.5 Leave the beaker in the bath for another period of 30 min so that the total extraction time is 60 ± 5 min.

9.6 At the end of the 60-min period, stir the pulp suspension with a rod and transfer to a filtering funnel. Discard the first 10 to 20 mL of the filtrate, then collect about 100 mL of the filtrate in a clean and dry filtration flask.

CAUTION: Do not rinse or wash the pulp with water and do not draw air through the pulp on the filter.

9.7 *Alpha-cellulose determination*

9.7.1 Pipet 25.0 mL of the filtrate and 10.0 mL of 0.5*N* potassium dichromate solution into a 250-mL flask. Add cautiously, while swirling the flask, 50 mL of concentrated H_2SO_4 (see Note 3).

9.7.2 Allow the solution to remain hot for 15 min, then add 50 mL of water and cool to room temperature. Add 2 to 4 drops of Ferroin indicator and titrate with 0.1*N* ferrous ammonium sulfate solution to a purple color.

NOTE 2: If available, an electrometric apparatus such as an automatic titrator may be used instead of the indicator solution to determine the endpoint of the titration, applying standard techniques used with such equipment.

NOTE 3: If the solubility of a pulp is high (alpha-cellulose content low) and the back-titration of dichromate takes less than 10 mL, reduce the volume of the pulp filtrate to 10 mL and that of the sulfuric acid to 30 mL.

9.7.3 Make a blank titration substituting the pulp filtrate with 12.5 mL of 17.5% NaOH and 12.5 mL of water.

9.8 *Beta- and gamma-cellulose determination*

9.8.1 Pipet 50.0 mL of the pulp filtrate into a 100-mL graduated cylinder having a ground glass stopper. Add 50.0 mL of 3*N* H_2SO_4 and mix thoroughly by inverting.

9.8.2 Heat the cylinder submerged in a hot water bath at about 70°-90°C for a few minutes to coagulate the

beta-cellulose. Allow the precipitate to settle for several hours, preferably overnight, then decant or filter, if necessary, to obtain a clear solution.

NOTE 4: A centrifuge may be used for a rapid separation of the beta-cellulose after precipitation.

9.8.3 Pipet 50.0 mL of the clear solution and 10.0 mL of 0.5N $K_2Cr_2O_7$ into a 300-mL flask and add cautiously 90 mL of concentrated H_2SO_4. Allow the solution to remain hot for 15 min, then proceed with titration as outlined in 9.7.2.

9.8.4 Make a blank titration substituting the solution with 12.5 mL of 17.5% NaOH, 12.5 mL of water and 25 mL of 3*N* H_2SO_4.

10. Calculations

10.1 Calculate the alpha-cellulose content in pulp:

$$\text{Alpha-cellulose, \%} = 100 - \frac{6.85\,(V_1 - V_2) \times N \times 20}{A \times W}$$

where:

V_1 = titration of the pulp filtrate, mL
V_2 = blank titration, mL
N = exact normality of the ferrous ammonium sulfate solution
A = volume of the pulp filtrate used in the oxidation, mL
W = oven-dry weight of pulp specimen, g

NOTE 5: Theoretically, 1 milliequivalent of $K_2Cr_2O_7$ corresponds to 6.75 mg of cellulose and other hexosans, and 6.60 mg of pentosans. Under conditions of the test procedure, less oxidant is consumed, and 1 milliequivalent has been found to correspond to 6.85 mg of cellulose and other dissolved carbohydrates.

10.2 Calculate the gamma-cellulose content in pulp:

$$\text{Gamma cellulose, \%} = [6.85\,(V_4 - V_3) \times N \times 20] / [25 \times W]$$

where:

V_3 = titration of the solution after precipitation of beta-cellulose, mL
V_4 = blank titration, mL

10.3 Calculate the beta-cellulose content in pulp:

$$\text{Beta-cellulose, \%} = 100 - (\text{alpha-cellulose \%} + \text{gamma-cellulose \%})$$

NOTE 6: In the first oxidation, the total dissolved fraction (beta-cellulose plus gamma-cellulose) is determined, and the alpha-cellulose is calculated as an undissolved fraction by difference between the total pulp specimen (100%) and the dissolved fraction in per cent. In the second oxidation, the gamma-cellulose only is determined, and the beta-cellulose is found by difference between the first and the second oxidations.

11. Report

Report the percentages of alpha-, beta, and gamma-cellulose content, as an average of two determinations, to the nearest 0.1%.

12. Precision

12.1 Repeatability of the alpha-cellulose = 0.4%; reproducibility of the alpha-cellulose = 1.3%; comparability

= not known; in accordance with the definition of these terms in T 1206 "Precision Statement for Test Methods." These values are based on an interlaboratory study conducted by five laboratories on four bleached pulp samples with alpha-cellulose content from 83.8% to 96.8%.

12.2 Repeatability of the beta-cellulose = 9.0%; repeatability of the gamma-cellulose = 8.5%, as found in one laboratory; reproducibility and comparability = not known.

13. Keywords

Pulp, Cellulose, Alpha cellulose, Beta cellulose, Gamma cellulose, Bleached pulps, Hemicellulose

14. Additional information

14.1 Effective date of issue: November 21, 1999.

14.2 Related method: CPPA G.29. TAPPI Useful Method 249 "Delignification of Unbleached Pulp (Chlorine Gas Method)" can also be used for delignification of unbleached pulps.

14.3 This method was reclassified as Classical by committee action in 1999.

References

1. Cross, C.F., and Bevan, E.J., "Researches on Cellulose" Vol. III, Longmans, Green and Co., London, 1912.
2. Willets, W. R., "Determination of Alpha Cellulose," *Tech. Assoc. Papers* **XIV**: 121 (1931).
3. Ranby, B. G., "The Physical Characteristics of Alpha-, Beta- and Gamma-Cellulose," *Svensk Papperstid.* **55**(4):115 (1952).
4. Wilson, K., Ringstrom, E., and Hedlund, I., "The Alkali Solubility of Pulp," *Svensk Papperstid.* **55**(2):31 (1955).
5. Bray, M.W., and Andrews, T.M., "An Improved Method for the Determination of Alpha-, Beta and Gamma-Cellulose," *Ind. and Eng. Chemistry* **15**(4):377 (1923).
6. Launer, H.F., "Simplified Volumetric Determination of Alpha, Beta and Gamma Cellulose in Pulps and Papers," *J. of Res. N.B.S.* **18**:333 (1937).
7. Tyden, H., "The Determination of Alpha-, Beta- and Gamma-Cellulose" (Swedish), *Svensk Papperstid.* **43**(12):221 (1940); *B.I.P.C.* **11**(2):45 (1940).

Your comments and suggestions on this procedure are earnestly requested and should be sent to the TAPPI Technical Operations Manager.

T 230 om-99

SUGGESTED METHOD – 1946
OFFICIAL STANDARD – 1976
OFFICIAL TEST METHOD – 1982
REVISED – 1989
REVISED – 1994
REVISED – 1999
© 1999 TAPPI

The information and data contained in this document were prepared by a technical committee of the Association. The committee and the Association assume no liability or responsibility in connection with the use of such information or data, including but not limited to any liability or responsibility under patent, copyright, or trade secret laws. The user is responsible for determining that this document is the most recent edition published.

CAUTION:
This method may require the use, disposal, or both, of chemicals which may present serious health hazards to humans. Procedures for the handling of such substances are set forth on Material Safety Data Sheets which must be developed by all manufacturers and importers of potentially hazardous chemicals and maintained by all distributors of potentially hazardous chemicals. Prior to the use of this test method, the user should determine whether any of the chemicals to be used or disposed of are potentially hazardous and, if so, must follow strictly the procedures specified by both the manufacturer, as well as local, state, and federal authorities for safe use and disposal of these chemicals.

Viscosity of pulp (capillary viscometer method)

1. Scope

This method describes a procedure for determining the viscosity of 0.5% cellulose solutions, using 0.5*M* cupriethylenediamine as a solvent and a capillary viscometer. Measurements may be made on bleached cotton and wood pulps. Conventional kraft pulps with up to 4% lignin, as defined by TAPPI T 222 "Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp" can also be analyzed. The applicability of this procedure to extended delignification pulps has not been determined.

2. Summary

2.1 This procedure describes the techniques for dissolving the pulp and measuring of the viscosity of the pulp solution. The procedure gives two alternative techniques for dissolving the pulp sample. This first technique involves mechanical shaking of the sample-solvent mixture in a closed bottle containing glass beads. The second technique involves stirring the sample and solvent in an open tube with a copper rod. A survey of users and an interlaboratory test program indicated an equal preference for the two techniques.

2.2 The second technique, which involves stirring the sample and solvent in an open tube, has the potential for oxidation of the cupriethylenediamine solution. If this occurs the method will give erroneous results. Caution should be taken to minimize the potential oxidation by continuous flooding of the open end of the dissolving tube.

3. Significance

3.1 The solution viscosity of a pulp gives an indication of the average degree of polymerization of the cellulose. Such a test therefore gives a relative indication of the degradation (decrease in cellulose molecular weight) resulting from the pulping and/or bleaching process.

Approved by the Pulp Properties Committee of the Process and Product Quality Division TAPPI

3.2 Caution should be exercised in drawing conclusions about pulp strength properties strictly from viscosity results unless previous investigation has identified the relationship.

4. Apparatus

4.1 *General.*

4.1.1 *Cylinder of nitrogen gas,* purity 99.998%, fitted with a pressure reducing valve to give 14 to 21 kPa (2 to 3 psi) pressure.

4.1.2 *Constant temperature bath,* capable of being maintained at 25.0 ± 0.1°C and equipped with clamps to support the viscometers in the thermostating fluid.

4.1.3 *Viscometer,* capillary type, size chosen according to expected viscosity range in compliance with the following characteristics for oil calibrations:

Size number	*Viscosity range, mPa•s (cP)*
50	0.8–3.2
100	3–11
150	7–27
200	19–76
300	48–190

In order to avoid correction for the kinetic energy effect, choose a viscometer with an efflux time of over 100 s, but less than 800 s. Viscometer calibration is given in Appendix A.

4.1.4 *Stopwatch or electric timer,* readable to 0.1 s.

4.1.5 *Buret,* 25 mL, automatic gravity fill, all openings sealed to air; for solvent.

4.1.6 *Buret or pipet,* 25 mL; for water.

4.1.7 *Büchner funnels,* for forming slush pulps into pads.

4.1.8 *Glass filter,* coarse, small diameter; and vacuum flask.

4.2 *Bottle technique.*

4.2.1 *Dissolving bottles,* 118-mL (4-oz) flat medicine bottles with plastic screw cap and polyethylene liner or rubber septa caps.

4.2.2 *Glass beads,* approximately 6 mm diameter.

4.2.3 *Mechanical shaker,* such as Burrell wrist action shaker.

4.3 *Copper stirring rod technique.*

4.3.1 *Dissolving tube,* round flat-bottom glass tube, 19 mm (3/4 in.) inside diameter and 150 mm (6 in.) high (see Fig. 1), such as A.O.C.S. color comparison tubes, Kimbel #45290, or equivalent.

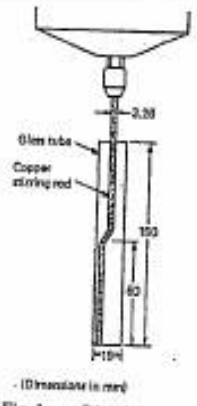


Fig. 1. Dissolving tube.

4.3.2 *Copper stirring rod,* made from 3.2-mm (1/8-in.) diameter electrolytic copper rod (No. 8 B&S gauge) and shaped as shown in Fig. 1.

4.3.3 *Stirring motor,* capable of operation at 400 ± 25 rpm.

5. Reagents

5.1 *Standard viscosity oil*[1], Table 1 lists the viscosity standards available.

5.2 *Cupriethylenediamine solution,* 1.0 ± 0.02*M* in cupric ion and 2.0*M* in ethylenediamine. This solution can be purchased commercially[1] or prepared according to the procedure given in Appendix B. Cupriethylenediamine solutions must be stored under nitrogen at all times. *The concentrations of cupric ion and ethylenediamine should be checked as prescribed in Appendix B no less frequently than monthly.*

5.3 *Acetone,* reagent grade, if used for viscometer cleaning.

Table 1. Standard viscosity oils.

Viscosity standard	*Approximate viscosity, mPa•s (cP) at 25°C**
S3	4.0
S6	8.9
S20	34
S60	120

*Refer to specifications in ASTM D-446.

6. Safety

Sulfuric acid cleaning solution is a strong acid. Cupriethylenediamine solution is a strong caustic. Both require care in handling. Avoid contact of the solution with skin, eyes, and clothing or breathing its vapor.

7. Sampling and test specimen

Obtain a 5–7-g sample of the pulp and reduce to the air-dried state as follows. Form slush pulp specimens into thin sheets on a Büchner funnel or sheet mold and air dry. Slurry hard, dry specimens of pulp in water by shaking or by mixing in a blender and make into thin sheets. Tear apart the air-dry sheets by hand into small pieces. Thick pulp sheets could also be shredded by means of a clean, coarse file. Do not cut or use a mechanical shredder because the viscosity is likely to be lowered as the result of this process of disintegration. Where possible, the sample used for the actual viscosity measurement should be air-dried and never dried above 60°C.

8. Procedure

8.1 Allow the sample to attain moisture equilibrium in a constant temperature-humidity atmosphere according to TAPPI T 402 "Standard Conditioning and Testing Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets, and Related Products." Determine the moisture content of duplicate 2-g portions of the sample according to TAPPI T 550 "Determination of Equilibrium Moisture in Pulp, Paper, and Paperboard for Chemical Analysis." Use the average moisture content to calculate the specimen weight of conditioned pulp that must be weighed to give an amount of the sample that is equivalent to 0.1250 or 0.2500 ± 0.0005 g of oven-dry pulp depending on the dissolving technique to be used. *Duplicate specimens must be prepared.*

8.2 *Closed bottle procedure.*

[1] Names of suppliers of testing equipment and materials for this method may be found on the Test Equipment Suppliers list in the bound set of TAPPI Test Methods, or may be available from the TAPPI Technical Operations Department.

8.2.1 Weigh into a dissolving bottle containing approximately eight 6-mm glass beads and an amount of air-dry pulp equivalent to 0.2500 g of moisture-free pulp. Add from a buret or pipet exactly 25.00 mL of distilled water, then cap the bottle and shake to disperse in the water. Allow the bottle to stand for about 2 min.

8.2.2 Add exactly 25.00 mL of the cupriethylenediamine solution. Purge with nitrogen for 1 min. Cap the bottle and shake until the fiber is completely dissolved. Usually, a period of 15 min is sufficient.

NOTE 1: Some difficult-to-dissolve pulps require preliminary shaker dispersion with only water or longer shaking time. It has been the experience of some workers that up to 90 min is required. The solution remaining after the viscometer has been filled can be filtered through a glass filter to verify that the pulp has been completely dissolved. The presence of gelatinous residue on the filter indicates that a repeat analysis employing more vigorous dissolving conditions is needed. A third technique for handling difficult-to-disperse pulps is to add 1/5 the prescribed amount of cupriethylenediamine, agitate until the pulp appears well dispersed, then complete the addition of the cupriethylenediamine.

NOTE 2: The sample preparation procedures give a final solution concentration of 0.5% pulp in 0.5*M* cupriethylenediamine.

8.2.3 At the end of the shaking time, place the solution bottle on its side for 2 min to allow the solution to degas.

8.3 *Copper rod stirring technique.*

8.3.1 Weigh into a dissolving tube an amount of air-dry pulp equivalent to 0.1250 g of moisture-free pulp. Add from a buret or pipet exactly 12.50 mL of distilled water and stir gently with the motor-driven copper rod for about 30 s. (See Note 1 for additional information).

8.3.2 After purging the dissolving tube with nitrogen for 1 min, add exactly 12.50 mL of the cupriethylenediamine solution, and stir the mixture for 15 min with the stirrer rotating at approximately 400 rpm. To prevent chances of oxidation the open end of the tube should be continuously flooded with nitrogen.

8.4 *Viscosity measurement.*

8.4.1 Fill the viscometer by immersing its small-diameter leg into the solution and drawing the liquid into the instrument by applying suction to the other end. Draw the liquid level to the second etch mark. Remove the tube from the solution, wipe the outside clean and return the instrument to a position within 1° of the vertical. Place the viscometer in the constant temperature bath at 25.0 ± 0.1°C and allow at least 5 min for the vessel to reach the temperature.

NOTE 3: The initial temperature of the solution will affect the time needed for the solution to reach the equilibrium temperature in the bath. Use a kinematic thermometer to verify that the time is adequate for the solution to reach the equilibrium temperature.

8.4.2 Draw the solution up into the measuring leg of the viscometer with a suction bulb, then allow the solution to drain down to wet the inner surfaces of the viscometer. Determine the efflux time by drawing the liquid above the upper mark and measuring the time required for the meniscus to pass between the two marks. Repeat the measurement of efflux time; the results should check within ± 2.0%. Poor repeatability can result from incomplete dissolution of the pulp, inadequate temperature control, a dirty viscometer, or impurities in the nitrogen gas.

NOTE 4: The viscometer size is selected to give efflux times of over 100 s, but less than 800 s. In practice, efflux times greater than 350 s should be avoided as reproducible results will be difficult to obtain. To adjust the efflux time, change the size of the viscometer accordingly.

8.5 *Viscometer cleaning.* Drain the CED solution from the viscometer immediately after the viscosity determination is complete. Rinse the tube well with water to remove all traces of the CED solution. Clean each tube with a sulfuric acid based cleaning solution designed for use with laboratory glassware. Soak especially dirty tubes for 24 hours or more to remove all traces of contaminants. Drain all cleaning solution from the tube and rinse well with deionized or distilled water. Viscometer tubes may be dried in two ways, by using a forced air oven or by rinsing with acetone with air drying. With either drying method, traces of moisture or condensation should not be visible in tube after drying.

8.5.1 To dry a viscometer in a forced air oven, place the viscometer in an oven set at 105 ± 2°C. Allow the viscometer tube(s) to remain in the air oven just until all traces of moisture are removed.

8.5.2 To dry a viscometer with acetone, rinse the tube well with reagent grade acetone, drain, and allow the tube to air dry.

NOTE 5: CED solution is highly alkaline and will etch the interior of the viscometer tubes over a period of time. This will change the calibration constant. For this reason, do not allow the CED solution to remain in the tube after the viscosity determination is complete. Drain all CED solution from the tube and rinse it with water to remove all traces of CED solution immediately after the determination is complete.

9. Calculation

Calculate the viscosity, V, of the pulp solution from the formula:

$$V = Ctd$$

where

V = viscosity of cupriethylenediamine solution at 25.0°C, mPa•s (cP)
C = viscometer constant found by calibration
t = average efflux time, s
d = density of the pulp solution, g/cm³ (= 1.052)

10. Report

Report the average result of two determinations in mPa•s to three significant figures, and identify it as the cupriethylenediamine (CED) viscosity of the 0.5% pulp solution by the capillary viscometer method.

11. Precision

11.1 The values of repeatability and reproducibility provided below have been calculated for test results, each of which is an average of two test determinations. The values are based on data obtained in an interlaboratory test program with 18 participants using six materials. Table 2 gives a statistical summary of the data. The footnote to Table 2 lists a description of the materials tested.

Table 2. Statistical summary of data.

Statistical parameter	Sample*					
	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
Grand mean, mPa•s	6.04	11.18	43.2	15.8	19.6	22.6
Repeatability, mPa•s	0.109	0.327	2.63	0.60	0.95	1.02
Repeatability, %	1.8	2.9	6.1	3.8	4.8	4.5
Reproducibility, mPa•s	0.58	1.38	11.0	3.19	3.65	6.15
Reproducibility, %	9.6	12.3	25.4	20.1	18.6	27.2

*A = sulfite - cellophane grade; B = prehydrolyzed kraft; C = cotton linters; D = kraft bleached pine; E = kraft semi-bleached pine; F = sulfite paper grade.

TÜBİTAK Marmara
Araştırma Merkezi
Cahit Arf Kütüphanesi

11.2 Repeatability (within a laboratory) = 4.0%. The range of average repeatability for all materials in the study was between 1.8 to 6.1% (0.109 to 2.63 mPa•s) with the % repeatability increasing as the grand mean increases.

11.3 Reproducibility (between laboratories) = 19%. The range of average reproducibility for all materials in the study was between 9.6 to 27.2% (0.58 to 11.0 mPa•s).

11.4 The repeatability and reproducibility are in accordance with the definitions of these terms in TAPPI T 1206 "Precision Statement for Test Methods."

12. Keywords

Pulp, Viscosity, Capillarity, Cuene, Cellulose

13. Additional information

13.1 Effective date of issue: September 2, 1999.

13.2 The 1999 revision includes a change in the requirements for check results for the viscosity measurement. Section 8.4.2 was changed from a "check within ± 0.25" to "a check within ± 2.0%." This change permits the use of this method on extended lignification pulps which have a wider range of times. The results with other chemical pulps is not significantly affected.

13.3 The falling ball viscometer method, as described in Useful Method 247 "Falling Ball Measurement of Cupriethylenediamine Disperse Viscosity of Pulp," may be applied as a control procedure. This is a less reliable procedure. Four laboratories used the falling ball viscometer method in the interlaboratory program and the results showed a repeatability of 10% and a reproducibility of 38%.

13.4 Related methods: CPPA G.24, "Cupriethylenediamine Viscosity of Pulp," Canadian Pulp & Paper Association, Montreal, Canada; SCAN-C 15-16, "Viscosity of Cellulose in Cupriethylenediamine Solution (CED)," Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden; ISO Standard 5351/1; ASTM D 446-93, "Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometer."

13.5 The 1966 edition of this method included provisions for delignifying unbleached pulps as a means to extend the scope of the method. Chlorite delignification does attack cellulose and when used in conjunction with this procedure may result in lower viscosity measurements. If delignification is used, the results should be considered only as approximations. It has been noted that pulps above 35 to 40 kappa number should be delignified with a mild treatment of sodium chlorite or chlorine dioxide to obtain meaningful results. A mild treatment will minimize cellulose degradation.

13.6 It has been observed that oxygen pulping and oxygen or ozone bleaching of pulps produces viscosity/strength relationships different from traditionally bleached sulfite and kraft pulps.

13.7 Methods for make-up of the required reagents have been simplified in this revision.

Reference

1. Sihtola, H., Kyrklund, B., Laamanen, L., Palenius, I., "Comparison and Conversion of Viscosity and DP-Values Determined By Different Methods," *Paperi ja Puu* **45**:225 (1963).

Appendix A
Calibration of viscometers

A.1 The calibration constant, *C*, for each viscometer is determined by the use of standard viscosity oils of known viscosity and density at 25.0 ± 0.1°C. Depending on the viscometer size, the appropriate oil is selected from Table 1.

A.2 Fill the viscometer by immersing its small diameter leg into the oil and drawing the liquid into the instrument by applying suction to the other end. Draw the liquid level to the second etch mark. Remove the tube from the solution, wipe the outside clean and return the instrument to a vertical position within 1° of vertical. Place the viscometer in the constant temperature bath at 25.0 ± 0.1°C and allow at least 5 min for the vessel to reach the temperature.

NOTE 6: The initial temperature of the solution will affect the time needed for the solution to reach the equilibrium temperature in the bath. Use a kinematic thermometer to verify that the time is adequate for the solution to reach the equilibrium temperature.

A.3 Draw the solution up into the measuring leg of the viscometer with a suction bulb, then allow the oil to drain back into the reservoir to wet the inner surface of the measuring vessel. Determine the efflux time by drawing the liquid above the upper mark and measuring the time required for the meniscus to pass between the reference lines. Make duplicate measurements; these should check within ± 0.2 s. Failure to obtain the required repeatability is indicative of a dirty viscometer or inadequate temperature control.

A.4 The viscometer constant, *C*, is calculated from the formula:

$$C = Vtd$$

where

γ = viscosity of standard oil, mPa•s
d = density of standard oil, g/cm^3 at 25°C
t = efflux time, s

Appendix B
Preparation of 1*M* cupriethylenediamine

B.1 *Preparation of $Cu(OH)_2$.*

B.1.1 Dissolve 250 g of reagent grade copper sulfate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) in approximately 2000 mL of hot distilled water. Heat to boiling and add reagent grade NH_4OH slowly with vigorous agitation until the solution is faintly alkaline to pH (about 115 mL of NH_4OH are required). Let the precipitate settle, and wash by decantation with 1000-mL portions of distilled water, four times with hot water and twice with cold. Then add sufficient cold water to make the volume of the slurry 1500 mL; cool below 20°C (preferably below 10°C), and add slowly 850 mL of cold 20% NaOH solution with vigorous stirring. Wash the precipitated $Cu(OH)_2$ with distilled water by decantation until the washings are colorless to phenolphthalein indicator and give no precipitation of sulfate upon addition of $BaCl_2$ solution.

B.1.2 Cupric hydroxide purchased from chemical reagent suppliers may be used provided it is free from ammonia, chlorides, sulfates, and nitrates, and retains its blue-green color when heated 1 h at 100°C. In this case, 97.5 ± 0.5 g of cupric hydroxide shall be used beginning at step B.2.1. Cupric hydroxide of good quality has a blue-green color. If the sample is not pure, and particularly if it contains ammonia, it will gradually decompose and turn brown due to formation of the oxide. Such a discolored product is not satisfactory for the preparation of the reagent. If the hydroxide contains chlorides, sulfates, or nitrates, the determination of ethylenediamine will give too low results.

B.2 *Preparation of cupriethylenediamine (CED) solution.*

B.2.1 Transfer the washed $Cu(OH)_2$ slurries, using sufficient water to make a total volume of 500 mL, to a 1000-mL reagent bottle (see Fig. 2). The bottle is equipped with a rubber stopper carrying two glass tubes, one of which (A) is straight and extends to within approximately 50 mm of the bottom of the bottle, and the other having two side tubes (B and C) at right angles and extending just through the rubber stopper. One of the side tubes (B or C) is connected to a suction source and the other to the nitrogen supply.

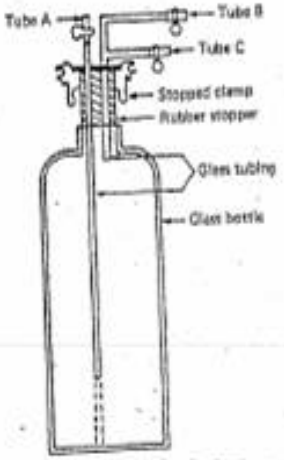


Fig. 2. Solution or stock bottle $Cu(En)_2$ viscosity solvent.

B.2.2 Clamp down the rubber stopper, exhaust the air with a laboratory water aspirator and refill the bottle with nitrogen at 14 kPa (2 psi) pressure three separate times. The rubber tubes and pinch clamps attached to the glass tubes of the solution bottle, as shown in Fig. 2, are used for this purpose. Draw a partial vacuum on the bottle and add 160 mL of 70% ethylenediamine, taking care that no air enters the bottle. This is accomplished by inserting a funnel in the rubber tube attached to the longer glass tube of the solution bottle and opening the pinch clamp just enough to allow the ethylenediamine to be drawn into the bottle. Since considerable heat is evolved at this point, it is desirable to keep cold water running over the bottle during the initial phase of the reaction. After the addition of the ethylenediamine, the gas over the liquid should be alternately evacuated and flushed three times with nitrogen at 14 kPa (2 psi) pressure.

B.2.3 Shake the contents of the bottle several times during the course of an hour, and then let stand 12 to 16 h. A clear supernatant liquor will usually be obtained, but if desired, the solution may be filtered through a fritted-glass Büchner funnel, using suction, and again stored under nitrogen.

B.3 *Standardization of $Cu(En)_2$ solution.*

NOTE 7: Visual observation during standardization of cupriethylenediamine (for cupric ion).
1. Perform the proper dilutions with the CED solution. Prepare and standardize 0.1*N* thiosulfate solution.
2. Pipet 25 mL of the diluted CED into a 250-mL Erlenmeyer flask. Add 3 grams KI and swirl to dissolve. Add 50 mL 4*N* sulfuric acid. The solution immediately takes on a dark brown color that quickly changes to a dark greenish-brown color. The color is the result of a precipitate formed in the reaction.
3. To perform the titration, it is necessary to constantly stir the mixture. This is achieved with best results via a magnetic stirrer.
4. The green color remains for about 70-75% of the titration. For example, if an end point of 25.0 mL is expected, the green color should remain until about 17-19 mL of the titrant is consumed. At this point, the mixture takes on a very creamy coffee color, and the effect of adding more of the titrant is like adding more cream to the coffee.
5. After addition of about 3-4 more mL, a mauve color will appear with each drop and quickly fade. The mixture remains a very light creamy color. At this point, the starch should be added. If the starch is not added, the mixture will become completely mauve, and it is extremely difficult to see the end point.
6. Addition of the starch results in a creamy purple color. The purple color should fade with the addition of more titrant. Only about 0.3-0.5 mL of titrant should be needed after the addition of the starch. This should be the point right before the end point.
7. Add 10 mL of 20% ammonium thiocyanate. The mixture becomes purple again. The titration should be carried out until the mixture fades to a mauve color and finally becomes white at the end point. However, the end point may appear as a salmon pink color with the white color of the precipitate developing only upon standing for a few minutes.

B.3.1 *Cupric ion concentration (Y).*

B.3.1.1 Pipet out a 25 mL sample of CED from a jar in the cold room and dilute to 250 mL in a volumetric flask. (Note: Save sample for Step B.3.2.)

B.3.1.2 Pipet out a 25 mL aliquot to a 250 mL flask.

B.3.1.3 Add 3 grams of KI (30 mL of 10% KI solution).

B.3.1.4 Add 50 mL of 4*N* H_2SO_4 to acidify.

B.3.1.5 Titrate with 0.1*N* thiosulfate near to the starch end point (add starch indicator at a proper time).

B.3.1.6 Just before the starch end point, add 10 mL of 20% ammonium thiocyanate solution to intensify the end point. (Note: 20% solution preparation: Dissolve 10 g of thiocyanate crystal to 50 mL of distilled H_2O.)

B.3.1.7 Continue to titrate to the starch end point.

B.3.1.8 Calculate cupric ion concentration (*Y*): $Y = 0.04$ (mL of 0.1*N* thiosulfate in mL consumed).

B.3.2 *Ethylenediamine concentration (X).*

B.3.2.1 Pipet out 25 mL of CED solution prepared in Step A.1 above to a 250 mL beaker.

B.3.2.2 Add 75 mL of distilled water.

B.3.2.3 Titrate to pH 3.0 using a pH meter with standard 1.0*N* H_2SO_4 while stirring.

B.3.2.4 Calculate ethylenediamine concentration (*X*): $X = 0.2$ (volume of 1*N* H_2SO_4 in mL consumed) – *Y* (from B.3.1.8).

B.3.3 *Ratio ethylenediamine/cupric ion.*

Calculate the ethylenediamine and the cupric ion concentration and their ratio as follows:

$$X = [N_1a - 2N_2b]/[(2 \cdot V_1 \cdot V_3)/V_2]$$
$$Y = [N_2b]/[(V_1 \cdot V_3)/V_2]$$
$$R = X/Y$$

where

a	=	volume of sulfuric acid solution consumed, mL
b	=	volume of sodium thiosulfate solution consumed, mL
V_1	=	volume of sample solution used for initial dilution, mL
V_2	=	volume of sample dilution, mL
V_3	=	volume of diluted solution used for titration, mL
N_1	=	normality of sulfuric acid solution
N_2	=	normality of sodium thiosulfate solution
X	=	mole ethylenediamine per 1000 mL of solution
Y	=	mole cupric ion per 1000 mL of solution
R	=	ratio ethylenediamine/cupric ion

B.3.4 *Dilution.* The ratio R must be 2.00 ± 0.04 and the cupric ion concentration $1.00 \pm 0.02M$. If the ratio exceeds 2.00:1, add fresh $Cu(OH)_2$ and repeat the agitation and standardization of the solution as given above. If the ratio falls below 1.92:1, start with fresh $Cu(OH)_2$ and increase the volume of ethylenediamine accordingly.

B.3.5 The solution should be stable for several months if stored under nitrogen. There is usually evidence of a small deposit of cuprous oxide after the solutions have been stored for varying periods of time. Usually this has a negligible influence on the copper and the solutions need not be discarded if the copper analysis checks within the required limits.

Your comments and suggestions on this procedure are earnestly requested and should be sent to the TAPPI Technical Operations Manager.

T 550 om-98
OFFICIAL METHOD – 1990
REVISED – 1993
REVISED – 1998
© 1998 TAPPI

The information and data contained in this document were prepared by a technical committee of the Association. The committee and the Association assume no liability or responsibility in connection with the use of such information or data, including but not limited to any liability or responsibility under patent, copyright, or trade secret laws. The user is responsible for determining that this document is the most recent edition published.

CAUTION:
This method may require the use, disposal, or both, of chemicals which may present serious health hazards to humans. Procedures for the handling of such substances are set forth on Material Safety Data Sheets which must be developed by all manufacturers and importers of potentially hazardous chemicals and maintained by all distributors of potentially hazardous chemicals. Prior to the use of this test method, the user should determine whether any of the chemicals to be used or disposed of are potentially hazardous and, if so, must follow strictly the procedures specified by both the manufacturer, as well as local, state, and federal authorities for safe use and disposal of these chemicals.

Determination of equilibrium moisture in pulp, paper and paperboard for chemical analysis

1. Scope and significance

1.1 The following procedure applies to pulp, paper, paperboard, and paper products, except those containing significant quantities of materials other than water that are volatile at 105 ± 2°C or less or for materials that are oxidized or decomposed above 102°C.

1.2 This method should be followed to calculate the results of a chemical analysis of pulp, paper and paperboard on a moisture-free basis.

1.3 This method should not be used to determine an "as received" or "use" moisture content. Use TAPPI T 412 "Moisture in Paper," or T 210 "Sampling and Testing Wood Pulp Shipments for Moisture."

2. Apparatus

2.1 *Weighing container*, a wide-mouth, glass-stopper weighing bottle approximately 65 mm in diameter and 45 mm high. For larger specimens, use an airtight metal or other suitable airtight container (the container should not absorb moisture), preferably equipped with a removable wire basket, and of such a size as to accommodate the specimens without their being tightly packed.

2.2 *Drying oven*, constant-temperature, with means of ensuring adequate temperature control at 105 ± 2°C and free access of air.

NOTE 1: There is danger of local overheating if the specimens are exposed to direct rays of unshielded heating elements.

2.3 *Balance*, accurate to 1 mg, for weighing specimens of 2 g; for larger specimens, accurate to 0.05% of the original weight of the specimen.

Approved by the Physical Properties Committee of the Process and Product Quality Division TAPPI

3. Sampling

3.1 Sample in accordance with TAPPI T 400 "Sampling and Accepting a Single Lot of Paper, Paperboard, Containerboard, or Related Product." Pulp samples should be obtained in accordance with T 210 or as required.

3.2 For moisture in containers that are to be tested for other physical properties, cut specimens from unsealed and unprinted sections.

4. Test specimens

4.1 For moisture determination used to calculate results of a chemical analysis of pulp, paper or paperboard on a moisture-free basis, use duplicate test specimens each weighing at least 2 g.

5. Procedure

5.1 Condition the specimens in the atmosphere near the balance in accordance with TAPPI T 402 "Standard Conditioning and Testing Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets, and Related Products."

NOTE 2: In some cases, specimens may be conditioned in a conditioning environment as will be used for the corresponding chemical analysis.

5.2 *General precautions*: Handle specimens and weighing containers with clean, dry, rubber or polyethylene gloves or tools. Place the specimens into the weighing container. Unless the specimen is to be spread out in the oven, avoid filling the container tightly.

5.3 Weigh the specimen in the tared dried weighing bottle to the nearest milligram, place it in the drying oven, remove the stopper and heat for about 30 min; for grammages greater than 224 g/m^2, heat for 1 h.

5.4 Restopper the bottle, remove it from the oven, cool to room temperature in a desiccator, loosen the stopper momentarily to allow air to enter, and reweigh. Carry out this weighing step within 30 min after removal of the bottle from the oven to prevent reabsorption of water vapor by the paper.

5.5 After an initial drying period as specified in 5.3, use a second drying period, at least equal to the first, and subsequent drying periods, each of which is at least one-half the total of all previous drying periods, until two successive weighings do not differ by more than 0.1% of the weight of the specimen. During these periods do not put any new test specimens in the oven.

6. Report

Calculate the moisture for each specimen as the percentage loss of the original weight of the specimen, to the nearest 0.1%. Report as moisture the average of the values for the two specimens. Any variations from the recommended method should be stated in the report.

$$\text{Percent moisture content} = \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_T}(100)$$

W_1 = weight of bottle and specimen prior to drying
W_1 = weight of bottle and specimen after drying
W_T = tare weight of bottle

7. Precision

7.1 The repeatability is 0.2% moisture content units based on ten specimens of average moisture content of 4.7%. This data is based on the within laboratory repeatability from 33 laboratories participating in the March, 1993 CTS-TAPPI Collaborative Reference Program. Reproducibility is not applicable to this method.

The user of these precision data is advised that it is based on actual mill testing, laboratory testing, or both. There is no knowledge of the exact degree to which personnel skills or equipment were optimized during its

generation. The precision quoted provides an estimate of typical variation in test results which may be encountered when this method is routinely used by two or more parties.

7.2 The precision and accuracy of test results will be affected by: (a) handling and atmospheric exposure; and (b) the ambient relative humidity of the drying oven.

8. Keywords

Equilibrium moisture, Pulp, Paper, Paperboard, Moisture content, Chemical analysis, Analysis

9. Additional information

9.1 Effective date of issue: July 23, 1998.

9.2 Related methods: ASTM D 644; British BS 3433; ISO 287; Canadian CPPA G-3; Scandinavian SCAN P 4, TAPPI T 804.

9.3 This method was initially part of T 412.

Your comments and suggestions on this procedure are earnestly requested and should be sent to the TAPPI Technical Operations Manager.

INTERNATIONAL STANDARD

ISO 302

Second edition
2004-07-01

Pulps — Determination of Kappa number

Pâtes — Détermination de l'indice Kappa

Reference number
ISO 302:2004(E)

© ISO 2004

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Licensee=Turkish Standards Institution/5957476001
Not for Resale, 05/03/2007 06:56:12 MDT

PDF disclaimer

This PDF file may contain embedded typefaces. In accordance with Adobe's licensing policy, this file may be printed or viewed but shall not be edited unless the typefaces which are embedded are licensed to and installed on the computer performing the editing. In downloading this file, parties accept therein the responsibility of not infringing Adobe's licensing policy. The ISO Central Secretariat accepts no liability in this area.

Adobe is a trademark of Adobe Systems Incorporated.

Details of the software products used to create this PDF file can be found in the General Info relative to the file; the PDF-creation parameters were optimized for printing. Every care has been taken to ensure that the file is suitable for use by ISO member bodies. In the unlikely event that a problem relating to it is found, please inform the Central Secretariat at the address given below.

© ISO 2004

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either ISO at the address below or ISO's member body in the country of the requester.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Published in Switzerland

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS

© ISO 2004 – All rights reserved

Licensee=Turkish Ulakbim/5957476001
Not for Resale, 05/03/2007 06:56:12 MDT

Contents

Page

Foreword iv

1 Scope 1

2 Normative references 1

3 Terms and definitions 1

4 Principle 2

5 Reagents and materials 2

6 Apparatus and equipment 3

7 Sampling and preparation of sample 3
7.1 Sampling 3
7.2 Sample preparation 3

8 Procedure 3
8.1 General 3
8.2 Blank 4
8.3 Determination 4

9 Calculations 6
9.1 Kappa number 5 to 100 6
9.2 Kappa number 1 to 5 7
9.3 Expression of results 8
9.4 Example of calculation 8

10 Precision 8
10.1 Reference pulp 8
10.2 Repeatability 8
10.3 Reproducibility 9

11 Test report 9

Bibliography 10

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS
rights reserved

Licensee=Turkish Libabir/5952476001
Not for Resale, 05/09/2007 06:56:12 MDT

Foreword

ISO (the International Organization for Standardization) is a worldwide federation of national standards bodies (ISO member bodies). The work of preparing International Standards is normally carried out through ISO technical committees. Each member body interested in a subject for which a technical committee has been established has the right to be represented on that committee. International organizations, governmental and non-governmental, in liaison with ISO, also take part in the work. ISO collaborates closely with the International Electrotechnical Commission (IEC) on all matters of electrotechnical standardization.

International Standards are drafted in accordance with the rules given in the ISO/IEC Directives, Part 2.

The main task of technical committees is to prepare International Standards. Draft International Standards adopted by the technical committees are circulated to the member bodies for voting. Publication as an International Standard requires approval by at least 75 % of the member bodies casting a vote.

Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this document may be the subject of patent rights. ISO shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

ISO 302 was prepared by Technical Committee ISO/TC 6, *Paper, board and pulps*, Subcommittee SC 5, *Test methods and quality specifications for pulps*.

This second edition cancels and replaces the first edition (ISO 302:1981), which has been technically revised.

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Licensee=Turkish Libalin/5657476001
Not for Resale, 05/03/2007 06:56:12 MDT

© ISO 2004 – All rights reserved

Pulps — Determination of Kappa number

1 Scope

This International Standard specifies a method for the determination of the Kappa number of pulp. The Kappa number is an indication of the lignin content or bleachability of pulp.

This International Standard is applicable to all kinds of chemical pulps and semi-chemical pulps within the Kappa number range 1 to 100. For pulps with a Kappa number exceeding 100, use the chlorine-consumption procedure (ISO 3260) to describe the degree of delignification.

To achieve the greatest precision and accuracy, the sample size should be adjusted so that the consumption of permanganate falls between 20 % and 60 % of the amount added.

NOTE There is no general and unambiguous relationship between the Kappa number and the lignin content of pulp. The relationship varies according to the wood species and delignification procedure. All compounds oxidized by $KMnO_4$, not only lignin, will increase the consumption of $KMnO_4$, and thereby increase the Kappa number (see [7]). If the Kappa number is to be used to derive an index of pulp lignin content, specific relationships will have to be developed for each pulp type.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 638, *Pulps — Determination of dry matter content*

ISO 7213, *Pulps — Sampling for testing*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

3.1
oxidation capacity
relative amount of permanganate oxidized (expressed as MnO_2) of the total oxidation capacity

3.2
total oxidation capacity
oxidation capacity (permanganate consumption) when all permanganate is oxidized into Mn^{2+}

3.3.
Kappa number of pulp
number of millilitres of 0,02 mol/l potassium permanganate solution consumed under the specified conditions by one gram of pulp (calculated on an oven-dry basis)

NOTE The results are corrected to a value corresponding to that obtained when 50 % of the total oxidation capacity of the permanganate is consumed in the test at a temperature of 25 °C.

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Licensee=Tubtak Ulaldrid/6657476001
Not for Resale, 05/03/2007 06:56:12 MDT

4 Principle

Disintegrated pulp is allowed to react with a specified amount of potassium permanganate solution for a given time. The amount of pulp is chosen so that about 50 % of the total oxidation capacity of the permanganate is left unconsumed at the end of the reaction time.

The main reactions are as follows:

1) Residual lignin + other oxidable compounds + MnO_4^- + $4H^+$ → oxidized lignin + other oxidized compounds + excess MnO_4^- + MnO_2 + $2H_2O$

2) $2MnO_4^-$ + $10I^-$ + $16H^+$ → $2Mn^{2+}$ + $5I_2$ + $8H_2O$

3) MnO_2 + $4H^+$ + $2I^-$ → Mn^{2+} + $2H_2O$ + I_2

4) $2S_2O_3^{2-}$ + I_2 → $S_4O_6^{2-}$ + $2I^-$

NOTE By theoretical calculation and experimental observation, a consumption of 60 % (mass/mass) is actually the endpoint of the consumption for the permanganate ions, at which point the ions have been reduced to MnO_2. Further oxidation, performed by means of MnO_2 should be considered as "out of range". By adding potassium iodide solution, the reaction is terminated and the free iodine is titrated with sodium thiosulfate solution. The value so obtained is corrected to 50 % consumption of the total oxidation capacity of permanganate.

5 Reagents and materials

Use only chemicals of recognized analytical grade and only distilled water or water of equivalent purity.

5.1 Sulfuric acid, $c(H_2SO_4)$ = 2,0 mol/l.

Add with caution 112 ml of sulfuric acid, H_2SO_4, of density 1,84 g/ml, to about 800 ml of water. Allow to cool and dilute to 1 litre with water.

5.2 Potassium iodide, $c(KI)$ = 1 mol/l.

Dissolve 166 g of potassium iodide, KI, in a 1 000 ml volumetric flask and fill up to the mark with water.

5.3 Potassium permanganate, $c(KMnO_4)$ = (0,020 ± 0,001) mol/l.

Dissolve 3,161 g of potassium permanganate, $KMnO_4$, in a 1 000 ml volumetric flask and fill up to the mark with water.

NOTE Fresh solution is stable for at least 6 months if stored in a dark bottle.

5.4 Sodium thiosulfate, $c(Na_2S_2O_3)$ = (0,200 0 ± 0,000 5) mol/l.

Dissolve 49,65 g of sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, in a 1 000 ml volumetric flask and fill up to the mark with water.

5.5 Starch indicator, 2 g/l solution.

NOTE Commercially available standard solutions may be used.

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS

© ISO 2004 – All rights reserved

Licensee=Turkish Ulakbim/5957476001
Not for Resale, 05/09/2007 06:56:12 MDT

6 Apparatus and equipment

Ordinary laboratory equipment and the following.

6.1 **Agitator**, of the propeller type, made of glass or other noncorrosive material (a plastic- or glass-covered magnetic stirrer may be used instead).

6.2 **Wet-disintegration apparatus** or **blender**, high-speed mixer, capable of disintegrating the pulp completely with minimum damage to the fibres.

6.3 **Water bath**, capable of maintaining a temperature of (25,0 ± 0,2) °C in the reaction vessel (see 8.3 regarding temperature correction).

6.4 **Timing device**, capable of measuring 10 min to the nearest 1 s.

NOTE Automatic Kappa number analysers can be used if they follow this International Standard and give the same results.

7 Sampling and preparation of sample

7.1 Sampling

If the test is being made to evaluate a pulp lot, the sample shall be selected in accordance with ISO 7213. If the test is made on another type of sample, report the source of the sample and if possible the sampling procedure used.

Make sure that the test portions taken are representative of the pulp.

As the presence of small amounts of spent cooking liquor affects the Kappa number, ensure that the sample is well washed.

7.2 Sample preparation

Prepare the test material according to one of the following procedures.

7.2.1 **Air-dry pulp.** Tear or cut the pulp into small pieces.

7.2.2 **Screened slush pulp.** Dewater the pulp sample by filtering on a Büchner funnel or by centrifuging, avoiding any loss of fibres or fines. Air-dry the pulp sample, or dry it at a temperature not exceeding 105 °C, and tear it into small pieces.

7.2.3 **Unscreened pulp.** If the sample is taken from unscreened pulp, which is normally screened before bleaching or other processing, remove the shives and knots from the sample by screening. Choose a procedure that gives results similar to those obtained by industrial screening. State the method of screening in the test report. Continue the sample preparation as described in 7.2.2.

NOTE If the pulp sample contains a considerable amount of shives, the screening procedure may give rise to incorrect results. A more reliable value may be obtained by defibrating the pulp sample before the determination. State the method of defibration in the test report.

8 Procedure

8.1 General

This International Standard includes two different procedures. One is used in the Kappa number range 5 to 100 and the other in the Kappa number range 1 to 5.

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Licensee=Turkish Libalin/5957476001
Not for Resale, 03/03/2007 06:56:12 MST

The main difference between the procedures is the added amounts of pulp and of $KMnO_4$, and the calculation. Due to stirring problems when determining Kappa numbers below 5, decrease the amounts of pulp and permanganate.

Use 8.2 and 8.3 in both procedures. The separate procedures are described in 8.3.1 and 8.3.2.

Run the determination in duplicate.

NOTE Experimental work in Nordic countries has shown that the Kappa number determination according to the procedure for Kappa number 5 to 100 gives results equivalent to those obtained by the procedure for Kappa number 1 to 5, within the Kappa number range from 4 to 6.

8.2 Blank

Carry out a blank determination using exactly the procedure described in 8.3, but without the pulp. Read off the volume, V_1, to the nearest 0,1 ml, of the sodium thiosulfate (5.4) consumed at the inflection point. The consumption of sodium thiosulfate solution may vary by at most ± 1 % from its theoretical value (25,0 ml).

Divide the blank value of the Kappa number determination in the range 5 to 100 by two, for use in the Kappa number determination in the 1 to 5 range.

8.3 Determination

Condition the test specimens for at least 20 min, or until constant weight has been reached, in an atmosphere near the balance prior to weighing the samples for determination of Kappa number and dry matter content.

Weigh, to the nearest 0,001 g, the amount of pulp which will consume approximately 50 % of the potassium permanganate (5.3). Examples of suitable amounts of pulps are given in Tables 1 and 2. Ensure that the consumption of permanganate is between 20 % and 60 % (mass/mass) of the amount added (see [10]).

At the same time, weigh a separate test specimen for determination of the dry matter content in accordance with ISO 638, or any other method for determination of the dry matter content giving a similar result.

Table 1 — Suitable amounts of oven-dry pulp in the Kappa number range 5 to 100

Kappa number	Amount of sample, g
5	4,5
6	4,0
8	3,0
10	2,5
15	1,5
20	1,2
25	1,0
30	0,9
35 to 45	0,6
50 to 55	0,5
60 to 70	0,4
80 to 90	0,3
100	0,25

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Licensee=Turkish Library/5957476001
Not for Resale, 05/03/2007 06:56:12 MDT

© ISO 2004 – All rights reserved

Table 2 — Suitable amounts of oven-dry pulp in the Kappa number range 1 to 5

Kappa number	Amount of sample, g
1	5,5
2 to 3	4,0
4	3,0
5	2,5

In order to avoid stirring problems when the Kappa number is low (i.e. 5 in the Kappa number range 5 to 100, and 1 to 2 in the Kappa number range 1 to 5), the amount of sample must be smaller than the amount corresponding to approximately 50 % of the total oxidation capacity of permanganate. However, the amount of sample should still correspond to at least 20 % of the total oxidation capacity of permanganate.

Disintegrate the test specimen in 300 ml of distilled water until it is free from fibre clots and from large fibre bundles. Avoid methods of disintegration which involve extensive cutting of the fibres. Rinse the disintegrator with approximately 90 ml of distilled water. If a combined disintegration and reaction beaker is used, perform the disintegration in 390 ml of distilled water.

Place the beaker in a water bath (6.3) adjusted to maintain a reaction temperature of (25,0 ± 0,2) °C during the entire reaction. As an alternative to using a water bath, the temperature in the specimen solution during the reaction time can be registered. However, the temperature of the specimen solution must be between 20 °C and 30 °C. Make a temperature correction if the temperature is not (25,0 ± 0,2) °C. Read the temperature after a reaction time of 5 min and take this as the mean reaction temperature.

Adjust the agitator (6.1) to produce a vortex approximately 25 mm deep in the reaction mixture. It is very important that the stirring is adequate.

8.3.1 Kappa number range 5 to 100

Pipette (50 ± 0,1) ml of the potassium permanganate solution (5.3) and 50 ml of the sulfuric acid (5.1) into a beaker. Bring this mixture to 25 °C, quickly add the mixture to the disintegrated specimen and simultaneously start the timing device (6.4). Rinse the beaker with approximately 10 ml of distilled water, and add the washings to the reaction mixture. The total volume shall be 500 ml. At the end of 10,0 min ± 15 s, terminate the reaction by adding exactly 10 ml of the potassium iodide solution (5.2).

Immediately after mixing, but without filtering out the fibres, titrate the free iodine with the sodium thiosulfate solution (5.4). Add a few drops of the starch indicator solution (5.5) toward the end of the titration (see the second to last paragraph of 8.3.2). Read off the volume, V_2, to the nearest 0,1 ml, of the sodium thiosulfate (5.4) consumed at the inflection point.

8.3.2 Kappa number range 1 to 5

Pipette (25,0 ± 0,1) ml of the potassium permanganate solution (5.3) and 50 ml of the sulfuric acid (5.1) into a beaker. Bring the mixture to 25 °C, quickly add the mixture to the disintegrated specimen and simultaneously start the timing device (6.4). Rinse the beaker with approximately 35 ml of distilled water, and add the washings to the reaction mixture. The total volume shall be 500 ml. At the end of 10,0 min ± 15 s, terminate the reaction by adding exactly 10 ml of the potassium iodide solution (5.2).

Immediately after mixing, but without filtering out the fibres, titrate the free iodine with the sodium thiosulfate solution (5.4). Add a few drops of the starch indicator solution (5.5) toward the end of the titration (see the second last paragraph of this subclause). Read off the volume, V_2, to the nearest 0,1 ml, of the sodium thiosulfate (5.4) consumed at the inflection point.

Iodine volatilization has been found to be an important variable in the determination of the Kappa number. The time between the addition of potassium iodide solution to terminate the reaction, and the completion of the subsequent titration, should be as short as possible, particularly when titrating the blank.

© ISO 2004 – All rights reserved
Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Licensee=Turkish Standards/5907478001
Not for Resale, 05/03/2007 06:53:42 MST

Do not add the starch until the majority of the iodine is reduced by the thiosulfate, because the starch ties up the free iodine liberated from the potassium iodide.

If the titration is performed in an automatic titrator using a platinum electrode, it is not necessary to add starch as an indicator.

9 Calculations

9.1 Kappa number 5 to 100

The Kappa number X, expressed as a numerical value only, is given by the formula:

$$V_a = \frac{(V_1 - V_2)\,c}{0{,}1} \tag{1}$$

$$X_1 = \frac{V_a d}{m} \tag{2}$$

$$X_2 = \frac{V_a d}{m}\left[1 + 0{,}013(25 - t)\right] \tag{3}$$

where

X_1 is the Kappa number without a temperature correction;

X_2 is the Kappa number with a temperature correction;

V_a is the volume of the potassium permanganate solution (5.3) consumed in the determination, in millilitres;

V_1 is the volume of the sodium thiosulfate solution (5.4) consumed in the blank test, in millilitres;

V_2 is the volume of the sodium thiosulfate solution (5.4) consumed in the determination, in millilitres;

c is the concentration of the sodium thiosulfate solution (5.4), expressed in moles per litre;

0,1 is the numerical factor, which takes into account the molarity of potassium permanganate and the stoichiometry of the reaction during the titration ($f = 0{,}02 \times 5$);

d is the correction factor to 50 % (mass/mass) permanganate consumption; d is dependent on the value of V_a, (see Table 3);

m is the oven-dry mass of the test specimen, in grams;

t is the actual temperature of reaction, in degrees Celsius.

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS
© ISO 2004 – All rights reserved
Licensee=Tubbs Walters/5952478001
Not for Resale, 05/03/2007 06:56:12 MDT

Table 3 — Correction factor d, expressed as a function of V_a (Kappa number 5 to 100)

V_a	d									
ml	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0,938	0,942	0,946	0,950	0,954	0,958	0,962	0,966	0,970	0,975
20	0,979	0,983	0,987	0,991	0,996	1,000	1,004	1,009	1,013	1,017
30	1,022									

NOTE The correction factor d is based on an experimental study which gave the following formula:

$$\log_{10} X = \log_{10} \frac{V_a}{m} + 0,000\,93(2V_a - 50) \tag{4}$$

9.2 Kappa number 1 to 5

The Kappa number X, expressed as a numerical value only, is given by the formula:

$$V_b = \frac{\left(\frac{V_1}{2} - V_2\right)c}{0,1} \tag{5}$$

$$X_1 = \frac{V_b d}{m} \tag{6}$$

$$X_2 = \frac{V_b d}{m}\left[1 + 0,013(25 - t)\right] \tag{7}$$

where

X_1 is the Kappa number without a temperature correction;

X_2 is the Kappa number with a temperature correction;

V_b is the volume of the potassium permanganate solution (5.3) consumed in the Kappa number determination range 1 to 5, in millilitres;

V_1 is the volume of the sodium thiosulfate solution (5.4) consumed in the blank test in the Kappa number determination range 5 to 100, in millilitres;

V_2 is the volume of the sodium thiosulfate solution (5.4) consumed in the Kappa number determination range 1 to 5, in millilitres;

c is the concentration of the sodium thiosulfate solution (5.4), expressed in moles per litre;

0,1 is the numerical factor, which takes into account the molarity of potassium permanganate and the stoichiometry of the reaction during the titration ($f = 0,02 \times 5$);

d is the correction factor to 50 % (mass/mass) permanganate consumption; d is dependent on the value of V_b, (see Table 4);

m is the oven-dry mass of the test specimen, in grams;

t is the actual temperature of reaction, in degrees Celsius.

© ISO 2004 – All rights reserved
Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Licensee=Tubitak Uekae/5952478001
Not for Resale, 05/06/2007 08:56:12 MDT

Table 4 — Correction factor d, expressed as a function of V_b (Kappa number 1 to 5)

V_b	d									
ml	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0						1,022	1,026	1,030	1,035	1,039
10	1,044	1,048	1,053	1,057	1,062	1,066				

NOTE The Kappa number can also be calculated using the following formula:

$$\log_{10} X = \log_{10} \frac{V_b}{m} + 0{,}000\,93 \times 2V_b \qquad (8)$$

9.3 Expression of results

Report the Kappa number of the pulp as the mean of two determinations to the following precision:

— Kappa number $\leqslant$ 50 : to the nearest 0,1;

— 50 < Kappa number $\leqslant$ 100 : to the nearest 0,5.

9.4 Example of calculation

Air-dry mass of the test specimen	1,100 g
Dry matter content of the sample	91,5 % (mass/mass)
Oven-dry mass of the test specimen	$\frac{91{,}5}{100} \times 1{,}100\ \text{g} = 1{,}006\ \text{g}$
Volume of the sodium thiosulfate solution (5.4) consumed in the blank test, V_1	25,2 ml
Volume of the sodium thiosulfate solution (5.4) consumed in the determination, V_2	9,5 ml
Concentration of the sodium thiosulfate solution (5.4), c	0,191 0 mol/l
Volume of the potassium permanganate solution (5.3) consumed in the test, V_a	$\frac{(25{,}2 - 9{,}5) \times 0{,}191\,0}{0{,}1} = 30{,}0$ ml
Correction factor, d	1,022
Kappa number, X_1	$\frac{30{,}0 \times 1{,}022}{1{,}006} = 30{,}5$

10 Precision

10.1 Reference pulp

To be sure that the result is correct, it is recommended that a reference pulp with a known Kappa number in the same range as the sample be analysed. Keep the reference pulp sample in a dry, cool and dark place.

10.2 Repeatability

Four pulp samples were analysed in two different laboratories with a manual device and in seven different laboratories with an automatic device. Each laboratory analysed the different pulp samples ten times.

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Licensee=Turkish Standards/5957479001
Not for Resale, 06/08/2007 06:56:12 MDT

© ISO 2004 – All rights reserved

The results expressed as mean values and pooled coefficient of variations are as follows:

Table 5 — Repeatability for determination of Kappa number

Kappa number level	Manual device	
	Mean	Coefficient of variation, %
4	3,8 to 4,3	0,7 to 1,2
10	10,1 to 10,6	0,6 to 1,1
16	16,1 to 16,5	0,9 to 1,3
40	40,9 to 42,5	0,4 to 0,8
Kappa number level	Automatic device	
	Mean	Coefficient of variation, %
4	4,3 to 4,5	0,6 to 3,1
10	10,2 to 10,7	0,6 to 1,5
16	16,1 to 16,7	0,5 to 1,7
40	42,3 to 42,8	0,4 to 1,2

10.3 Reproducibility

Four pulp samples were analysed in nine different laboratories, in two laboratories with a manual device and in seven laboratories with an automatic device. The reproducibility is expressed as coefficients of variation at four different Kappa-number levels:

Table 6 — Reproducibility for determination of Kappa number

Kappa number level	Mean	Coefficient of variation, %
4	4,3	5,4
10	10,3	1,9
16	16,4	1,3
40	42,4	1,4

11 Test report

The test report shall give the following information:

a) all information for complete identification of the sample;
b) reference to this International Standard;
c) date and place of testing;
d) the result, as specified in 9.3;
e) whether or not an automatic device is used;
f) the procedure (8.3.1 or 8.3.2) used;
g) the mass of pulp tested;
h) if the sample has been screened, the procedure used;
i) if the sample has been disintegrated, the disintegration procedure;
j) any unusual features observed during the work;
k) any departure from this International Standard, or any other circumstances or influences regarded as optional, that could have affected the results.

© ISO 2004 – All rights reserved
Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Licensee=Turbak Jaakonn/5957476001
Not for Resale, 06/06/2007 06:56:12 MDT

Bibliography

[1] ISO 3260, *Pulps — Determination of chlorine consumption (Degree of delignification)*

[2] HATTON, J.V., KEAYS, J.L.: *Relationship of pulp yield with $KMnO_4$ no. and Kappa no. for kraft pulps.* III Douglas-Fir. Pulp Paper Mag. Canada 74(1973): 5, pp. 94-98

[3] TASMAN, J.E., BERZINS, V.: The permanganate consumption of pulp material. *Tappi*, **40**(1957):9, pp. 691-704

[4] VALEUR, C., TÖRNGREN, I.: A proposed method for determining the permanganate number of pulps. *Svensk Papperstid.*, **60**(1957):22, pp. 829-835

[5] WATSON, A.J., STAMP, C.: Influence of different operating procedures on the permanganate number determination. *APPITA*, **11**(1957):1, pp. 4-11

[6] WATSON, A.J.: The influence of the method of sample preparation on the permanganate consuming capacity of chemical pulp. *APPITA*, **12**(1959):4, pp. 137-139

[7] GELLERSTEDT G., Li, J. and SEVASTYANOVA, O. *The relationship between Kappa number and oxidizable structures in bleached kraft pulps.* International Pulp Bleaching Conference, Halifax 2000, Proceedings, Vol 1, pp. 203-206

[8] BERZINS V.: A Rapid Procedure for the Determination of Kappa Number. *Tappi*, **48**(1965):1, pp. 15-20

[9] LI, J and GELLERSTEDT, G. Kinetics and mechanism of kappa number determination. *NPPRJ* **13** (1998):2 pp. 147-151

[10] LI, J and GELLERSTEDT, G. On the structural significance of the Kappa number measurement. *NPPRJ* **13** (1998):2 pp. 153-158

Copyright International Organization for Standardization
Provided by IHS under license with ISO
No reproduction or networking permitted without license from IHS

© ISO 2004 – All rights reserved

Licensee=Turkish Standards/5957476001
Not for Resale, 06/08/2007 06:56:12 MDT

ÖZGEÇMİŞ

Hacer DOĞAN 10 Aralık 1961 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1981 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü Bölüm üçüncüsü olarak 1985 yılında tamamladıktan sonra, SEKA burslusu olarak Yüksek Lisans Eğitimini A.B.D.'nin Pittsburgh Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde 1989 yılında tamamlamıştır. Aynı üniversitede 1988-1989 yıllarında araştırma asistanlığı yapmıştır.

İş yaşamına 1989 yılında SEKA Genel Müdürlüğü İşletmeler Dairesi Başkanlığında Kimya Mühendisi olarak başlamıştır. 1993-1998 yılları arasında SEKA Ar-Ge Daire Başkanlığında Araştırma Şefi olarak görev yapmıştır. 1998 yılında TÜBİTAK MAM Kimya Mühendisliği Bölümü'nde çalışmaya başladı ve halen aynı yerde uzman araştırmacı olarak görev yapmaktadır.

Bugüne kadar uluslararası dergilerde yayınlanmış 2 makalesi, 1 patenti, 10 kongre tebliği ve 24 TÜBİTAK teknik raporu bulunmaktadır ve 15 adet proje çalışmasında yer almıştır. Evli ve bir kız çocuğu annesidir.