

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

739862

PDMS MEMBRAN İLE SORPSİYON VE
PERVAPORASYON

Kimya Mühendisi Ayça HASANOĞLU

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)

Salih Dinçer

Prof. Dr. Fedone Yılmaz

Fedone Yılmaz

Prof. Dr. Mualla Ener

Mualla Ener

İSTANBUL, 2003

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTIMA LİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. MEMBRANLAR.....	3
2.1 Pervaporasyon Membranları.....	3
2.2 Polimerik Membran Malzemesinin Seçimi.....	4
2.3 Membran-Çözücü Etkileşimleri.....	5
1. PERVAPORASYON.....	7
3.1 Pervaporasyon Sistemleri.....	8
3.1.1 Vakum ile Yürütülen Pervaporasyon.....	8
3.1.2 İnert Taşıyıcı Gaz ile Yürütülen Pervaporasyon.....	8
3.1.3 Termopervaporasyon.....	9
3.2 Etkin Proses Parametreleri.....	9
3.2.1 Besleme Konsantrasyonu.....	9
3.2.2 Besleme Basıncı.....	10
3.2.3 Permeat Basıncı.....	10
3.2.4 Sıcaklık.....	10
3.2.5 Membran Kalınlığı.....	11
3.3 Performans Parametreleri.....	11
3.4 Pervaporasyon Uygulamaları.....	12
3.4.1 Sudan Organiklerin Uzaklaştırılması.....	13
3.4.2 Organik Sulu Çözeltilerden Suyun Uzaklaştırılması.....	14
3.4.3 Organik-Organik Karışımların Ayrılması.....	19
4. BUHAR-SIVI DENGE HESAPLAMALARI.....	24
4.1 Azeotropik Nokta Değerlerinin Bulunması.....	24
4.2 y-x Denge Diyagramlarının Oluşturulması.....	25
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	27

5.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler.....	31
5.2	Membran Hazırlanması.....	31
5.3	Sorpsiyon Deneyleri.....	32
5.4	Desorpsiyon Deneyleri.....	33
5.5	Pervaporasyon Deneyleri.....	33
6.	DENEY SONUÇLARI.....	36
6.1	Sorpsiyon Sonuçları.....	36
6.1.1	Etil Asetat-Su Karışımının Sorpsiyon Sonuçları.....	36
6.1.2	Etil Asetat-Etanol Karışımının Sorpsiyon Sonuçları.....	37
6.2	Desorpsiyon Sonuçları.....	39
6.3	Pervaporasyon Sonuçları.....	41
6.3.1	Etil Asetat-Su Karışımının Pervaporasyon Sonuçları.....	41
6.3.2	Etil Asetat-Etanol Karışımının Pervaporasyon Sonuçları.....	45
7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	50
	KAYNAKLAR.....	53
	ÖZGEÇMİŞ.....	55

SİMGE LİSTESİ

A	Antoine katsayısı
a_{12}, a_{21}	Sıvı karışımların ikili etkileşim parametreleri
B,C	Antoine katsayıları
c_i	Membran içinde çözünen i'nin ağırlık fraksiyonu
D_i	i'nin difüzyon hızı
E_p	Permeasyon aktivasyon enerjisi
J	Akım
P	Basınç
P_i	i'nin geçirgenliği
P^{sat}	Doymuş buhar basıncı
Q	1 gr kuru membranın sorpladığı çözücü miktarı
R	İdeal gaz sabiti
S_i	i'nin çözünürlüğü
T	Sıcaklık
V_i	i'nin molar hacmi
W_d	Kuru membran ağırlığı
W_w	Şişmiş membran ağırlığı
χ	Etkileşim parametresi
χ_{sp}	Çözücü ve polimerden oluşan ikili bir sistem için etkileşim parametresi
x_{EtAc}	Etil asetatın sıvı fazdaki mol kesri
x_i	i bileşeninin sıvı fazdaki mol kesri
x_{w_i}	i bileşeninin sıvı fazdaki ağırlık kesri
y_{EtAc}	Etil asetatın buhar fazdaki mol kesri
y_i	i bileşeninin buhar fazdaki mol kesri
y_{w_i}	i bileşeninin buhar fazdaki ağırlık kesri
α	Seçicilik
α^D	Difüzyon seçiciliği
$\alpha_{EtAc/Su}$	Etil asetat-su karışımının etil asetata göre seçiciliği
α^P	Pervaporasyon seçiciliği
α^S	Sorpsiyon seçiciliği
β	Zenginleştirme faktörü
ϕ_p	Polimerin hacim kesri
ϕ_s	Çözücünün hacim kesri
γ	Aktivite katsayısı
δ	Çözünürlük parametresi
ρ	Yoğunluk
$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	1 ve 2 bileşenlerinden oluşan ikili bir sistem için Wilson parametreleri

KISALTIMA LİSTESİ

BuAc	Butil asetat
DMC	Dimetilkarbonat
EtAc	Etil asetat
İPA	İzopropanol
MeAc	Metil asetat
MTBE	Metil tert-bütül eter
PAN	Poli(akrilonitril)
PDMS	Poli(dimetilsiloksan)
PEBA	Poli(eter-blok-amid)
PV	Pervaporasyon
PVA	Poli(vinilalkol)
PVF ₂	Poli(vinilidin florür)
RTV	Oda Sıcaklığında Sertleşme (Room Temperature Vulcanization)
TCD	Isıl İletkenlik Dedektörü (Thermal conductivity detector)
TRIM ^{TR}	Total recovery improvement for MTBE

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Çözelti-difüzyon modeli..... 4
Şekil 3.1	Vakum ile yürütülen pervaporasyon..... 8
Şekil 3.2	İnert taşıyıcı gaz ile yürütülen pervaporasyon..... 9
Şekil 3.3	Termopervaporasyon..... 9
Şekil 3.4	Etanol Üretimi; PV'nun son aşama olarak kullanıldığı distilasyon-PV hibrit prosesinin proses akış şeması..... 15
Şekil 3.5	Etanol Üretimi:Pervaporasyonun son aşama olduğu pervaporasyon-distilasyon hibrit prosesi kullanılarak etanol dehidrasyonunun ticari ölçekteki proses akışı..... 17
Şekil 3.6	İzopropanol üretimi: PV'nin son aşama olduğu distilasyon-pervaporasyon hibrit prosesi..... 18
Şekil 3.7	DMC üretimi:Distilasyonun önünde PV ünitesinin olduğu PV-distilasyon hibrit prosesinin proses akışı..... 21
Şekil 3.8	MTBE üretimi: TRIM ^{TR} prosesi..... 22
Şekil 4.1	Etil asetat-etanol sistemi için y-x diyagramı..... 26
Şekil 4.2	Etil asetat-su sistemi için y-x diyagramı..... 26
Şekil 5.1	PDMS'in iki farklı reaksiyonla elde edilişi..... 28
Şekil 5.2	PDMS membran hazırlama..... 32
Şekil 5.3	Desorpsiyon deney düzeneği..... 33
Şekil 5.4	Paslanmaz çelikten silindirik membran hücresi..... 34
Şekil 5.5	Pervaporasyon deney düzeneği..... 35
Şekil 6.1	PDMS membranın saf etil asetat ve suyun içerisindeki sorpsiyon davranışı.. 36
Şekil 6.2	PDMS membranın etil asetat-su karışımı içindeki sorpsiyon sonuçları..... 37
Şekil 6.3	PDMS membranın çeşitli sıcaklıklarda saf etil asetat ve saf etanol içerisindeki sorpsiyon davranışı..... 38
Şekil 6.4	PDMS membranın etanol-etil asetat karışımı içerisinde beslemedeki etil asetat yüzdesine göre sorpsiyon değişimi..... 38
Şekil 6.5	PDMS membranın etanol-etil asetat karışımı içinde sıcaklığa göre sorpsiyon değişimi..... 39
Şekil 6.6	Çeşitli konsantrasyonlarda etil asetat-su karışımının farklı sıcaklıklarda desorpsiyon davranışı..... 40
Şekil 6.7	Saf etil asetat ve saf suyun pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi..... 41
Şekil 6.8	Etil asetat-su karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi..... 42
Şekil 6.9	Etil asetat-su karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun akı üzerine etkisi..... 42
Şekil 6.10	Etil asetat-su karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın seçicilik üzerine etkisi..... 43
Şekil 6.11	Etil asetat-su karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi..... 43
Şekil 6.12	Etil asetat-su karışımı için elde edilen pervaporasyon verilerinin, buhar-sıvı denge verileriyle karşılaştırılması..... 44
Şekil 6.13	Saf etil asetat ve saf etanolün pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi..... 45
Şekil 6.14	Etil asetat-etanol karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi..... 46

	Sayfa
Şekil 6.15 Etil asetat-etanol karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonun akı üzerine etkisi.....	46
Şekil 6.16 Etil asetat-etanol karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın seçicilik üzerine etkisi.....	47
Şekil 6.17 Etil asetat-etanol karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi.....	47
Şekil 6.18 Etil asetat-etanol karışımı için elde edilen pervaporasyon verilerinin, buhar-sıvı denge verileriyle karşılaştırılması.....	49



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Sulu çözeltilerden uçucu organik çözücülerin organofilik membranlar kullanılarak pervaporasyonla ekstraksiyonu.....	14
Çizelge 3.2 Organik sıvı karışımların pervaporasyonla ayrılması.....	20
Çizelge 4.1 Etil asetat, su ve etanolün Antoine sabitleri.....	24
Çizelge 4.2 Etilasetat-su sistemi için azeotropik nokta değerleri.....	25
Çizelge 4.3 Etil asetat-etanol sistemi için azeotropik nokta değerleri.....	25
Çizelge 6.1 EtAc-PDMS sisteminin çeşitli sıcaklıklarda etkileşim parametreleri.....	37
Çizelge 6.2 Etil asetat-su karışımının çeşitli konsantrasyon ve sıcaklıklarda sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçicilikleri.....	40
Çizelge 6.3 Etil asetat-su karışımının PDMS membranla yapılan pervaporasyon sonuçları.....	41
Çizelge 6.4 PDMS membran ile yapılan etanol-etil asetat karışımının pervaporasyon sonuçları.....	45

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın her aşamasında beni yönlendiren, bilgilendiren ve mühendislik ufkumu genişleten değerli hocam Prof. Dr. Salih Dinçer'e teşekkür ederim. Çalışmamda finansal kaynağı sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (YTÜ-AF-21-07-01-01) teşekkür ederim. Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Arş. Gör. Dr. Yavuz Salt'a, deneylerimde bana yardımcı olan Arş. Gör. Sevinç Keleşer'e ve burada adını saymadığım pek çok araştırma görevlisi arkadaşşıma teşekkürü borç bilirim.



ÖZET

Pervaporasyon, azeotrop oluşturan ya da kaynama noktaları birbirine yakın, geleneksel yöntemlerle ayrılması zor sıvı karışımların ayrılmasında önemli potansiyele sahip bir membran ayırma prosesidir. Bu çalışmada, etil asetat-su ve etil asetat-etanol karışımları PDMS membran kullanılarak pervaporasyon sistemi ile ayrılmıştır.

Etil asetat-su karışımı için çeşitli etil asetat konsantrasyonlarında, 30, 35 ve 40°C sıcaklıklarda sorpsiyon ve pervaporasyon, 30 ve 40°C sıcaklıklarda ise desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Etil asetat-etanol karışımı için çeşitli etil asetat konsantrasyonlarında, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Her iki karışımda da PDMS membran tercihli olarak etil asetatı seçmiştir. Wilson denklemi kullanılarak buhar-sıvı denge eğrileri oluşturulmuş ve pervaporasyon sonucu elde edilen veriler ile buhar-sıvı denge verileri karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pervaporasyon, sorpsiyon, PDMS, etil asetat, etanol

ABSTRACT

Pervaporation is a membrane separation process which has a significant potential for the separation of liquid mixtures that form azeotrope or have close boiling points which are difficult to separate by conventional methods. In this study, ethyl acetate-water and ethyl acetate-ethanol mixtures were separated by a pervaporation system using PDMS membrane.

For ethyl acetate-water mixture with different ethyl acetate concentrations, pervaporation and sorption experiments were carried out at 30, 35 and 40°C and desorption experiments were carried out 30 and 40°C. Sorption and pervaporation experiments for ethyl acetate-ethanol mixture with different concentrations were carried out at 30, 40 and 50°C. Ethyl acetate permeated preferentially through PDMS from both mixtures. Equilibrium curves were determined by vapor-liquid equilibrium calculations using Wilson Equation. Data obtained by pervaporation were compared with points determined from vapor-liquid equilibrium calculations.

Keywords: Pervaporation, sorption, PDMS, ethyl acetate, ethanol

1.GİRİŞ

Pervaporasyon, son yıllarda endüstriyel bir proses haline gelmeye başlamış bir membran ayırma tekniğidir. Pervaporasyonda, sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta, yoğuşturulduktan sonra sistemden alınmaktadır.

Pervaporasyon, organik çözücülerin dehidrasyonunda, organik karışımların birbirinden ayrılmasında, gıda, kozmetik gibi endüstrilerde aromatik bileşenlerin geri kazanılmasında kullanılabilen bir ayırma tekniğidir. Sulu çözeltilerden organiklerin geri kazanılmasında özellikle proses suyunun tekrar sirküle edilmesi, ve atık su arıtılmasında önemli bir rol oynar. Çevre endüstrisinde, pervaporasyonla esterler, eterler ve klorlu hidrokarbonlar gibi organik bileşenlerin geri kazanılması da gitgide önem kazanmaktadır ve ekonomik açıdan bunların pervaporasyonla geri kazanımı klasik metodlara göre daha avantajlıdır. Tüm ayırma proseslerini optimize etmek üzere, pervaporasyon genelde diğer ayırma metodlarıyla kombine edilerek kullanılır (Wojciech, 2000).

Pervaporasyon, geleneksel metodlarla ayrılması zor olan sıvı karışımların ayrılmasında, enerji açısından oldukça verimli bir tekniktir. Bileşenlerin relatif uçuculuklarının düşük olduğu karışımların ya da azeotrop oluşturan karışımların ayrılması zordur. Aynı zamanda sulu bir çözeltiden uçucu bir bileşenin ayrılması, da önemli bir problemdir. Bu örnekler pervaporasyonun uygulama bulduğu alanlardır. Distilasyonda, relatif uçuculuk ayırmanın kolaylığını gösteren bir indikatördür. Pervaporasyonda ise, geçen bileşenlerin seçicilik ve akıları; bileşenlerin, membran boyunca difüzyon ve membran ile sorpsiyon özelliklerine bağlı olarak değişir. Sorpsiyon özellikleri, membran malzemesi seçilerek kontrol edilebilir. Membran boyunca difüzyon genelde hız limitleyici olduğu için, taşınım hızı uygun bir membran kalınlığı seçilerek kontrol edilebilir (Dutta ve Sikdar, 1991).

Hidrofobik membranlarla pervaporasyon, sulu çözeltilerden organik bileşenlerin ayrılmasında alternatif bir proses olarak düşünülebilir. Ekstrakte edilecek olan uçucu organik bileşenler kirlilik ya da aroma bileşenleri gibi yüksek değere sahip ürünler olabilir. Ürünlerin genelde sıcaklığa duyarlı olduğu ve bu nedenle ısıtma olmadan işletilen proseslere ihtiyaç duyulduğu ikinci durumda pervaporasyon daha da çekici hale gelmektedir. Uçucu organik bileşenlerin ekstraksiyonunda ve organik bileşenlerin birbirinden ayrılmasında en çok kullanılan membranlardan birisi polidimetilsiloksandır (PDMS). PDMS, suda düşük çözünürlüğe sahip aromatik olmayan bileşenler(yapılarında benzen halkası olmayan bileşenler) için yüksek

seçicilik ve geçiş sağlar ve bu nedenle bu tarz bileşenlerin pervaporasyonu ile ayrılmasında tercih edilir (Djebbar vd., 1998).

Bu çalışmada, organiklerin birbirinden ayrılması uygulamasına yönelik etil asetat-etanol karışımı, uçucu organik bileşenlerin sulu çözeltilerinden organik geri kazanımı uygulamasına yönelik etil asetat-su karışımı ele alınmıştır. Membran malzemesi olarak bu tür uygulamalarda yüksek akı ve seçicilik değerleri veren polidimetilsiloksan (PDMS) kullanılmıştır. Her iki karışım da azeotrop oluşturmakta olup, endüstride ayrılması zor olan karışımlar olarak bilinmektedir. Yapılan ayrıntılı sorpsiyon, desorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri sonucu, PDMS membranın her iki karışımdan da etil asetatı seçici olarak geçirdiği ve kabul edilebilir akı ve seçicilik değerleri verdiği belirlenmiştir. Pervaporasyon deneyleri sonucu elde edilen besleme ve permeat bileşimleri, buhar-sıvı denge verileri ile karşılaştırılmış, azeotropun kırıldığı ve ayırmanın başarıyla gerçekleştiği ortaya konmuştur.



2. MEMBRANLAR

Membran, bir karışımı oluşturan bileşenler arasında taşınımı sağlayarak ayrılımlarında rol oynayan fiziksel bir bariyerdir. Pervaporasyon prosesinde membranın performansı akı ve seçicilik ile ölçüldüğü göz önünde bulundurulacak olunursa, membranın yüksek akı ve seçicilik değerleri verecek şekilde seçilmesi önem kazanmaktadır. Genelde tek bir polimer optimum bir yapı için yeterli değildir. Bu nedenle, membranın hidrofilik/hidrofobik dengesini ayarlamak ve kontrol etmek için, hidrofilik bir polimeri hidrofobik bir polimerle harmanlama, çapraz bağlama, polimer zincirine farklı zincirler aşılama ve kopolimerizasyon gibi teknikler uygulanmaktadır (Huang, 1991).

2.1 Pervaporasyon Membranları

Ayrılacak olan karışımlara bakıldığında iki tip karışım olduğu görülür: su/organik ve organik/organik. Karışım bileşimine bağlı olarak, üç çeşit pervaporasyon prosesi ayırt edilir: 1)organik sıvıların dehidrasyonu, 2)su akımlarından organiklerin uzaklaştırılması, 3)organik karışımların ayrılması.

Pervaporasyonun ilk aşamalarında araştırmacılar basitçe mevcut polimerleri her türlü karışım için kullanmayı denediler. Daha sonraları, belli bir polimerin neden belli bir seçicilik ve akı davranışı gösterdiği bulunduktan sonra, farklı bileşimdeki karışımlar için farklı polimerler kullanılması gerektiği ortaya çıktı.

Organik sıvıların dehidrasyonunda hidrofilik polimerlerin kullanılması uygundur. Camsı polimerler suyu seçici olarak geçirirler. Poli(vinilalkol) bu amaçla kullanılan en yaygın polimerlerdendir.

Sudan organiklerin uzaklaştırılmasında elastomerler uygundur. Elastomerler, seçici olarak organik bileşenleri absorplar ve geçirirler ve aynı zamanda yüksek akı değerleri gösterirler. En yaygın kullanılan elastomerik membran malzemeleri silikon kauçuğu (polidimetilsiloksan, PDMS) ve kopolimerleri, ve onu takiben stiren ve türevlerinin kopolimerleridir.

Organik sıvıların birbirinden ayrılması en zor ayırma problemi olup, hangi polimerin seçilmesi gerektiği çok net değildir. Genelde elastomerler yaygın olsa da, camsı polimerler de polar/apolar karışımlar için kullanılabilir (Huang, 1991).

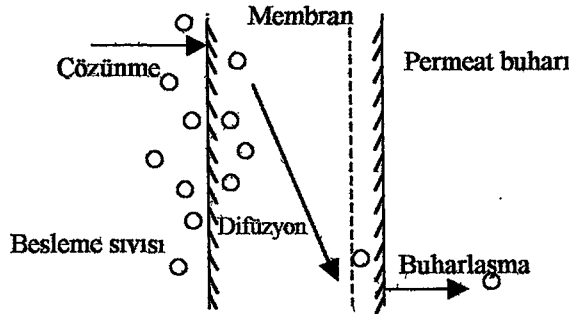
İyon değiştirici polimerler de bir diğer membran çeşidi olup, katyonik ve anyonik olmak üzere ayrılabilen bu membranlar, suya karşı benzeşimlerinden dolayı su seçicidirler. Stiren bazlı anyon değiştiriciler, organik su kirliliklerine, özellikle fenollere karşı oldukça yüksek

seçici sorplayıcı özellik gösterirler. İyonik polisakkaritler su giderme membranları yapımında potansiyel malzemeler olarak bilinmektedir (Feng ve Huang, 1997).

2.2 Polimerik Membran Malzemesinin Seçimi

Çözelti difüzyon modeline göre, membranın geçirgenliği difüzyon ve çözünürlük ile, membranın seçiciliği de sorpsiyon seçiciliği ve difüzyon seçiciliği ile belirlenmektedir. Difüzyon hızı moleküllerin boyutu ile ilgilidir. Küçük moleküllerin büyük moleküllere göre membran içindeki difüzyon hızları daha yüksektir. Sorpsiyon ise membrandan geçen maddeler ile membran malzemesi arasındaki ilgi ile belirlenmektedir.

Pervaporasyonda kütle aktarımı çözelti-difüzyon modeli ile açıklanmaktadır (Wijmans ve Baker 1995). Bu mekanizmaya göre pervaporasyon üç adımdan oluşmaktadır (Şekil 2.1): -üst akımdan (besleme sıvısından) membrana doğru çözünme (sorpsiyon), -membran içinde difüzyon, -alt akımda buharlaşma (desorpsiyon). Böylece seçicilik ve geçirgenlik hızı, besleme karışımı içerisindeki her bir bileşenin çözünürlük ve difüzyon hızı ile sağlanmış olur. Çözünürlük termodinamik, difüzyon ise kinetik bir özelliktir. Sıvı bir karışımda, sürücü kuvvetler eşit olmasına karşın bileşenlerin membranla ayrılması, membranın bir bileşeni diğerine göre daha hızlı bir şekilde geçirme yeteneğiyle sağlanır. Membran boyunca belli bir bileşenin aktarımı diğer bileşenin varlığından etkilenmesinden dolayı akış etkileşimi olacağından seçicilin önceden belirlenmesi güçtür.



Şekil 2.1 Çözelti-difüzyon modeli (Wijmans ve Baker 1995)

Akış etkileşimi (flow coupling) termodinamik ve kinetik olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Termodinamik kısımda membran içindeki bir bileşenin, diğer bileşenin varlığına bağlı olarak konsantrasyon değişimi, membran içindeki permeantların birbiri ve membran malzemesi arasındaki etkileşimlerden kaynaklanır. Kinetik birleşme polimerdeki permeantların difüzyon katsayılarının konsantrasyon bağımlılığından dolayı oluşur.

Bir karışımın ayrılmasında öncelikle sorulacak soru sıvı karışımın içerisindeki hangi bileşenin seçici olarak ayrılması gerektiğidir. Genelde en küçük ağırlık fraksiyonu olan bileşenin membrandan tercihli olarak geçirilmesi uygundur. Su/organik karışımlardan suyun ayrılmasında hidrofilik polimerler seçilirken, organiklerin ayrılmasında elastomerler uygun görülür. İki organik sıvıdan oluşan bir karışım için üç durum söz konusudur: polar/apolar, polar/polar, apolar/apolar karışımlar. Bu tip karışımlar için membran seçimi zordur. İlk grup için, polar maddenin ayrılması için polar grup içeren bir polimer, apolar maddenin ayrılması için apolar özellik gösteren bir polimer seçimi gerçekleştirilebilir. Polar/polar ve apolar/apolar karışımların ayrılması oldukça zordur. İki grup içinde membranlar denenerek uygun olan membranın tespiti yönünde çalışma yapılabilir.

Çözelti difüzyon modeline göre, sıvı bir karışımında membranın geçirgenliği ve seçiciliği, membrandan geçen maddeler ile membran malzemesi arasındaki ilgi ile belirlenmektedir. Dolayısıyla membran malzemesinin seçiminde çözünürlük ve difüzyon farklarından yararlanılır. Membran malzemesi seçilirken ön denemeler yapılarak çözücü ve polimer arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi de polimer seçiminde uygulanabilecek bir yaklaşımdır (Huang, 1991).

2.3 Membran-Çözücü Etkileşimleri

Çözücü ve polimer arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi, membran malzemesi seçiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bu etkileşimlerin belirlenmesi için çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Birincisi Flory-Huggins teorisi, ikincisi ise çözünme parametreleri teorisidir. Çözünme parametreleri teorisi özellikle tek bir saf çözücü ve polimer arasındaki etkileşimlerin belirlenmesinde kullanışlı iken, Flory-Huggins teorisi ikili sıvı karışım ve polimer için yapılan hesaplamalarda daha kullanışlıdır.

Flory-Huggins teorisine göre, polimer-çözücü arasındaki etkileşim χ ile gösterilir. Eğer polimer, çözücü içerisinde tamamen çözünürse, χ parametresi 0.5'den daha küçük bir değer olacaktır. Polimerin geçen maddeye olan ilgisinin azalması durumunda χ değeri artar. Polimer ve çözücü arasındaki ilgi ya da etkileşim arttıkça, polimer içerisindeki sıvı miktarı artar ve χ azalır. Çözücü-polimer etkileşimleri, yani χ_{sp} değerleri sorpsiyon deneylerinden membran içinde çözünen çözücü miktarlarının deneysel olarak belirlenmesiyle hesaplanabilir. Polimer (p) ve çözücünden (s) oluşan ikili bir sistemde etkileşim parametresi χ şöyle ifade edilir;

$$\chi = -\frac{[\ln(1-\phi_p) + \phi_p]}{\phi_p^2} \quad (2.1)$$

Bu denklemde ϕ_p , polimerin hacim kesri olup sorpsiyon deneylerinden şaptanır. Sorpsiyon verilerinden ϕ_p , aşğıdaki (2.2), (2.3) ve (2.4) denklemlerinden hesaplanır.

$$Q = (W_w - W_d) / W_d \quad (2.2)$$

$$\phi_s = \frac{\frac{Q}{\rho_s}}{\frac{Q}{\rho_s} + \frac{1}{\rho_p}} \quad (2.3)$$

$$\phi_p = 1 - \phi_s \quad (2.4)$$

W_w ve W_d , sırasıyla şişmiş ve kuru membran ağırlıklarıdır. Bu veriler kullanılarak (2.2) denklemden 1 gr kuru polimerin sorpladığı çözücü miktarı, Q , bulunur. (2.3) denkleminde yoğunluk (ρ) ve Q ' nun yardımı ile çözücünün hacim kesri, ϕ_s hesaplanır. Çözücünün hacim kesrinden ise (2.4) denkleminin yardımı ile polimerin hacim kesrine geçilir.

3. PERVAPORASYON

Pervaporasyon sıvı karışımları ayırmak için kullanılan bir membran sistemidir. Pervaporasyon sistemi gerekli olan faz dönüşümü ve membranın seçici geçirgenliği düşünülerek seçici geçirgenlik (permselective) ve buharlaştırma (evaporation) kelimelerinden türetilmiştir. Sıvı haldeki besleme, membranın bir yüzeyi ile temasa geçirilir ve itici kuvvetlerin yardımıyla diğer yüzeyden membran içinden geçen maddeler buhar olarak uzaklaştırılırlar. Genelde membrandan geçen buhar soğutularak yoğunlaştırılır ve uzaklaştırılır. Pervaporasyon işleminde membran kesiti boyunca kütle aktarımı için gerekli itici güç, aktivite farkıdır. (kimyasal potansiyel farkı) İtici güç beslemedeki bileşenlerin kısmi basınçları ile membrandan geçen maddelerin kısmi basınçları arasında fark oluşturulması ile sağlanmaktadır. Bu fark, membrandan geçen akım kısmına vakum uygulanması, taşıyıcı gaz beslenmesi ya da sıcaklık farkı uygulanması ile sağlanabilir (Feng ve Huang, 1997).

Pervaporasyonda kütle iletimi genellikle çözünme-difüzyon mekanizması ile ifade edilmektedir. Model üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar: besleme akımı tarafında maddelerin membran tarafından seçici sorpsiyonu, membran boyunca seçici difüzyon ve membranın diğer yüzeyinden buhar faza desorpsiyon olarak ifade edilir (Wijmans ve Baker 1995).

Pervaporasyon olayı ilk kez 1917'de Kober tarafından tanıtılmıştır. Kober bu çalışmasında selüloz nitrat filmlerinden albumin ve toluenin sulu çözeltilerinden suyun seçici permeasyonunu incelemiştir. Ayırma işlemlerinde pervaporasyonun yararlılığı 1935 yılında Farber tarafından tam olarak ortaya konmuştur (Fleming ve Slater, 1992). Bununla beraber pervaporasyon üzerine bilinen ilk kantitatif çalışma, selüloz membran kullanılarak su/etanol karışımlarının ayrılması ile ilgili olarak, Heisler vd. tarafından 1956'da yayınlanmıştır. Daha sonra 1961'de Binning vd. American oil bünyesindeki çalışmaları ile pervaporasyon teknolojisinin potansiyelini ve ilkelerini şekillendirmişlerdir ancak ticari boyuta getirememişlerdir. İlk önemli başarı, gözenekli bir poliakrilonitril üzerine dayandırılmış çapraz bağlı polivinilalkol filmleriyle hazırlanmış kompozit bir membran hazırlayan Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) firmasına 1980'li yılların başında ortaya konmuştur. Daha sonra etanolden suyun giderilmesi için pervaporasyon prosesi ticari hale getirilmiştir. Sonraki yıllarda birçok karışım ve değişik membranlar üzerine araştırmalar yoğunlaşarak artmıştır.

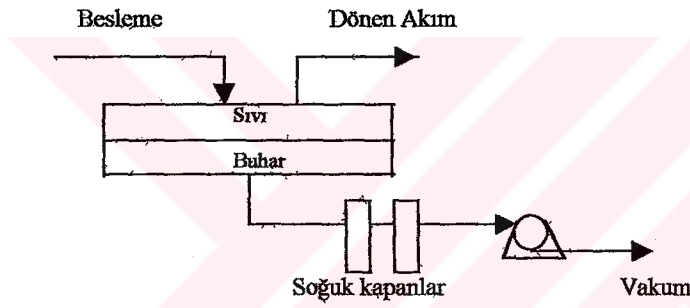
Pervaporasyon bugüne kadar kullanılan proseslerde ayrılması zor olan sıvı karışımların yüksek enerji verimiyle ayrılmasını sağlayan ve geleceği olan bir ayırma prosesidir. Diğer geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında azeotropik karışımların yanı sıra, kaynama noktası

yakın bileşenlerden oluşan karışımlarda, çok düşük miktarlardaki bileşenlerin uzaklaştırılmasında veya geri kazanılmasında maliyet açısından oldukça etkileyici sonuçlar vermektedir.

3.1 Pervaporasyon Sistemleri

3.1.1 Vakum ile Yürütülen Pervaporasyon

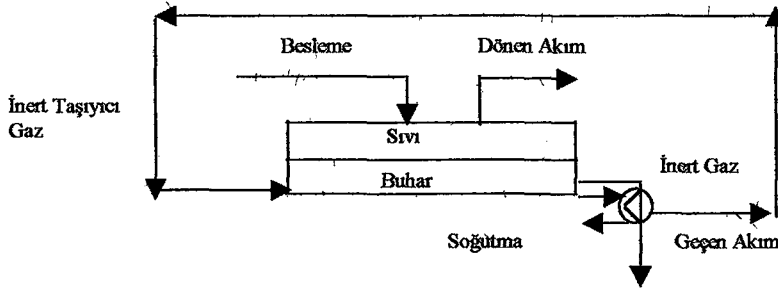
Bu sistemde geçen akımdaki kısmi basınç farkı alt akıma vakum uygulanması ile sağlanmaktadır. Besleme karışımı membranın bir yüzeyine temas ettirilirken membranın diğer yüzünden permeat sürekli olarak bir vakum pompasıyla buhar halinde uzaklaştırılır ve soğutularak yoğuşturulur. Vakum ile yürütülen pervaporasyon sistemi şematik olarak Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Vakum ile yürütülen pervaporasyon akış şeması (Yıldırım, 2001)

3.1.2 İnerit Taşıyıcı Gaz İle Yürütülen Pervaporasyon

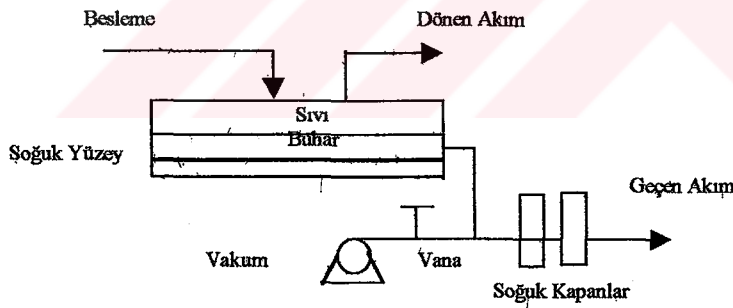
Bu sistemde geçen akım taşıyıcı inerit bir gaz (örneğin hava ve azot) kullanılarak membran yüzeyinde süpürülerek alınır ve soğutularak yoğuşturulur. Membranın permeat tarafından desorplanan molekülleri, modülün permeat tarafına gaz beslenerek uzaklaştırılır. Bu olay membranın arka kısmının kurutulması olarak da düşünülebilir. Modülü terkeden buhar yüklü taşıyıcı gaz, soğuk tuzaklarda soğutulur. Böylece buharlar yoğunlaşır ve soğuk taşıyıcı gaz tekrar ısıtıldıktan sonra sisteme geri döndürülür. Bu sistem genel olarak, pervaporasyon işlemi sonucu membrandan geçen akımı oluşturan maddelerin atılabileceği durumlarda uygundur (Huang, 1991). Taşıyıcı gaz kullanılarak yürütülen pervaporasyon sistemi Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 İner taşıyıcı gaz ile yürütölen pervaporasyon akış şeması (Yıldırım, 2001)

3.1.3 Termopervaporasyon

Endüstriyel uygulamalarda, büyük ölçekli sistemlerde vakum pompasının çok büyük olması gerektiği için vakum pervaporasyonuna bir alternatiftir. Bu sistemde, geçen akımın soğutulması, gerektiğinde de besleme sıvısının da ısıtılarak iki taraf arasında sıcaklık farkına bağlı olarak aktivite farkının oluşturulması sayesinde ayırma işlemi gerçekleştirilir. Sistem ilk olarak vakuma alınır, sonrasında pompa ile bağlantısı kesilir ve sıcaklık farkına bağlı olarak yürütölen kütle akışına terk edilir. (Huang, 1991) Termopervaporasyon sistemi Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Termopervaporasyon akış şeması (Yıldırım, 2001)

3.2 Etkin Proses Parametreleri

3.2.1 Besleme Konsantrasyonu

Çözünme-difüzyon modeline göre pervaporasyon membranlarının özellikleri maddelerin membran içindeki sorpsiyonu ve difüzyon hızları ile belirlenmektedir. Besleme konsantrasyonundaki bir değişim, direkt olarak sıvı-membran ara yüzeyindeki sorpsiyon

olayını etkiler. Çünkü, bileşenlerin membran içindeki difüzyonu, bileşenlerin konsantrasyonuna, geçirgenlik karakteristikleri besleme konsantrasyonuna bağlıdır.

Membranın şişme oranı akı ve seçicilik özelliklerinde belirleyicidir. Şişme özelliği ve oranı da besleme bileşimi ve konsantrasyonuna bağlıdır. Örneğin A ve B gibi maddeden oluşan ikili bir karışımda, A membranda daha çok şişme sağlayan ve daha hızlı geçen madde olarak dikkate alınır, membranın temas ettiği karışımda A miktarının düşmesi, membranın şişme karakteristiğinin ve akının azalması şeklinde gözlenir (Huang, 1991).

3.2.2 Besleme Basıncı

Pervaporasyonda itici kuvvet membran içindeki bileşenlerin aktivite değişimi ile sağlanır. Maksimum değişim, geçen akım tarafında basıncın 0 olması durumudur. Daha yüksek permeat basınçları için permeat tarafındaki basınç doygunluk basıncına ulaştığı zaman besleme basıncı pervaporasyon karakteristiklerini etkiler (Huang, 1991).

3.2.3 Permeat Basıncı

Permeat basıncı, direkt olarak membranın alt akım tarafındaki komponentlerin aktivitesiyle ilgili olduğundan, permeat basıncı pervaporasyon karakteristiklerini önemli ölçüde etkiler. Maksimum sürücü kuvvet permeat basıncının 0 olması durumunda gözlenir. Alt akım tarafındaki bileşenlerin buhar basıncındaki bir artış, taşınım için gerekli itici kuvvetin azalmasına yol açar. Bunun sonucu olarak pervaporasyon akısı azalır (Huang, 1991). Permeat basıncındaki değişiklik aynı zamanda seçiciliği de etkiler. Permeat basıncının artmasıyla geçen bileşenlerin bağıl uçuculuklarına bağlı olarak seçicilik artabilir ya da azalabilir. Membran içindeki daha hızlı olan bileşenin daha uçucu olması durumunda, permeat basıncındaki artış ile seçicilikte artma, aksi durumda da basıncın artışı ile seçicilikte azalma gözlenir.

3.2.4 Sıcaklık

Polimerik membran içindeki besleme karışımı bileşenlerinin çözünürlük ve difüzivitesi genelde çalışma sıcaklığına bağlı olduğundan, pervaporasyon akısı da aynı zamanda sıcaklığa bağlıdır. Beslemenin sıcaklığı arttığı zaman, membrandan geçiş hızı genelde Arrhenius tipi ilişkiyle ifade edilir. $J=J_0 \exp(E_p/RT)$ Permeasyon aktivasyon enerjisinin, E_p , değeri genelde 17-63 kJ/kmol aralığındadır. Çoğu zaman geçiş hızı, her 10⁰C'lik sıcaklık artışıyla artabilir. Aynı zamanda membran içerisindeki difüzyon hızları da sıcaklıkla arttığından, geçiş hızı da

artan sıcaklıkla artar. Seçicilik sıcaklığa oldukça bağlıdır, çoğu durumda artan sıcaklıkla seçicilikte ufak bir düşme görülür (Huang, 1991).

3.2.5 Membran Kalınlığı

Çözünme difüzyon modeline göre, pervaporasyonda akı membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Membran kalınlığının seçiciliğe olan etkisi incelendiğinde model gereğince seçiciliğinin, membran kalınlığından bağımsız olması gerekmektedir. Fakat yapılan bazı çalışmalarda membran malzemesine göre membran kalınlığının çok düşük olması durumunda seçicilikte düşme olabileceği saptanmıştır (Huang, 1991).

3.3 Performans Parametreleri

Pervaporasyon işleminde membranın ayırma yeteneği geçen akım yani permeat miktarına, bileşimine ve besleme bileşimine bakılarak belirlenir. Pervaporasyon prosesinin performansı akı ve seçicilik ile ifade edilir. Akı ve seçicilik ise membrandan geçen maddelerin membran tarafından sorplanması ve membran içindeki difüzyon hızlarına bağlıdır.

Akı (J), $\text{kg/m}^2\text{h}$ birimi ile ifade edilir. Deneysel olarak akı membrandan geçen madde miktarına bulunarak, birikme zamanı ve membranın etkin alanına bölünmesiyle hesaplanır. Akı ve seçicilik membranın ayırma özelliklerini belirleyen parametrelerdir. Genellikle birbirleriyle ters orantılıdır.

Elde edilen ürünün bileşimine bağlı olarak seçicilik α ve β olmak üzere iki tip karakteristikle belirlenebilir.

$$\beta = \frac{y_{w_i}}{x_{w_i}} \quad (3.1),$$

$$\alpha^P = \frac{(y_{w_i} / y_{w_j})}{(x_{w_i} / x_{w_j})} \quad (3.2)$$

y_{w_i} ve x_{w_i} daha hızlı bileşen olan i'nin beslemedeki (x) ve permeattaki (y) ağırlık kesirleridir. α parametresi seçicilik, β ise zenginleştirme faktörü olarak tanımlanabilir.

Membran geçirgenliği, maddelerin membran içindeki çözünürlükleri ve difüzyon hızlarının bir fonksiyonudur ($P_i = D_i S_i$). Karışımların pervaporasyonla ayrılması çözünme yada difüzyon seçici olabilir. Membrandaki denge sorpsiyonunun belirlenmesi için denge seçiciliği belirlenir. Maddelerden birinin membran içine tercihlî sorpsiyonu, sorpsiyon seçiciliğini oluşturur. Sorpsiyon seçiciliği, membran içinde çözünen i ve j maddelerinin ağırlık kesirlerinin oranının (c_{w_i} / c_{w_j}), membranın temasta bulunduğu beslemedeki maddelerin ağırlık kesirlerinin (x_{w_i} / x_{w_j}), oranına bölünmesiyle bulunur.

$$\alpha_{i/j}^S = \frac{(c_{w_i} / c_{w_j})}{(x_{w_i} / x_{w_j})} \quad (3.3)$$

Sorpsiyon seçiciliği $\alpha_{i/j}^S$ pervaporasyon seçiciliğinde etkindir ancak tüm seçicilik üzerinde etkisinin belirlenmesi için difüzyon seçiciliğinin de, $\alpha_{i/j}^D$, dikkate alınması gerekir. Difüzyon seçiciliği, pervaporasyon sonucu membrandan geçen i ve j maddelerinin ağırlık kesirlerinin oranının (y_{w_i} / y_{w_j}) , membran içinde çözünen maddelerin (c_{w_i} / c_{w_j}) , ağırlık kesirlerine oranına bölünmesiyle bulunur (Yuzhong vd, 1993).

$$\alpha_{i/j}^D = \frac{(y_{w_i} / y_{w_j})}{(c_{w_i} / c_{w_j})} \quad (3.4)$$

Pervaporasyon seçiciliği bu iki terimi de içine alacak şekilde şöyle ifade edilir:

$$\alpha^P = \alpha^D \cdot \alpha^S \quad (3.5)$$

İkili karışımlar için akı incelendiğinde akı yine çözünürlük ve difüzyona bağlı olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte i maddesinin membran içindeki çözünürlüğü yalnız kendisi tarafından değil aynı zamanda j tarafından da belirlenir. Ayrıca, i maddesinin difüzyon hızı diğer maddelerin difüzyonu ile etkilenmektedir. Bu da akış etkileşimi olarak bilinir. (flow coupling)

3.4 Pervaporasyon Uygulamaları

Pervaporasyon ile ayrılacak karışımlara bakıldığında, pervaporasyon uygulamalarının üç sınıfa ayrıldığı görülür; 1)organik çözücülerden suyun ayrılması 2)sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması 3) organik karışımların birbirinden ayrılması

Membran teknolojileri son yıllarda diğer yerleşmiş kütle transfer proseslerine ek kategoride bir ayırma prosesi olarak yer almaktadır. Membran ayırma teknolojileri diğer kütle transfer proseslerine göre pek çok avantaja sahiptir. Bunlar, yüksek seçicilik, düşük enerji tüketimi, ılımlı maliyet/performans oranı, kompakt ve modüler tasarım gibi avantajlardır.

Son yıllarda pervaporasyon, en umut verici membran teknolojilerinden biri olarak kendini kanıtlamıştır. Pervaporasyon çok çeşitli çözeltilerde organik bileşenlerin dehidrasyonundan, sudan organik bileşenlerin geri kazanılmasına ve organik karışımların ayrılmasına kadar çok geniş alanlı uygulamalara olanak sağlar. Bu uygulamalar içinde pervaporasyon, tek bir proses olarak genelde distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, adsorpsiyon ve sıyırma gibi güvenilir ve maliyeti endüstri tarafından kolayca hesaplanabilir geleneksel proseslere üstünlük sağlar.

Genelde hem maliyet hem de ürün saflığının optimum olması açısından pervaporasyon, geleneksel proseslerle hibrit olarak kullanılır. Endüstriyel ölçekte en çok uygulanan iki tip hibrit proses vardır, distilasyonla ya da kimyasal bir reaktörle kombine edilen pervaporasyon (Lipnizki vd, 1999).

3.4.1 Sudan Organiklerin Uzaklaştırılması

Pek çok ayırma işlemlerinden en önemlileri, çözeltilerden düşük konsantrasyondaki bazı maddelerin geri kazanılmasını gerektirir. Biyoteknoloji gibi teknolojiler ile çeşitli yöntemlerle madde üretimi ve reaktör ürünlerinden sirküle edilmek üzere maddelerin geri kazanımı seyreltik çözelti problemini ortaya çıkarır. Bu seyreltik çözeltilerde en çok rastlanan çözücü sudur. Organik maddeler ürün ya da kirlilik olarak düşünüldüğünde şu şekilde gruplandırılabilirler; -alkol ve asitler, -aromatik hidrokarbonlar, -klorlu hidrokarbonlar. Pervaporasyon yardımıyla sulu akımlardan organik maddelerin uzaklaştırılmasına yönelik uygulamalar dört kategoride toplanabilir;

- çözücü geri kazanımı
- kirlilik azaltma
- organiklerin konsantre edilmesi
- özel organik azaltma prosesleri

Pervaporasyonla sudan organiklerin ayrılması, çamsı polimerlerdense elastomerik polimerlerin kullanımını gerektirir. En çok kullanılan elastomerik malzeme silikon kauçuğu (polidimetilsiloksan, PDMS) ve onun kopolimerlerini takiben stiren ve türevlerinin kopolimerleridir.

Sudan organiklerin uzaklaştırılmasına yönelik uygulamalar ve kullanılan membran türleri Çizelge 3.1'de verilmiştir (Huang, 1991).

Çizelge 3.1 Sulu çözeltilerden uçucu organik çözücülerin organofilik membranlar kullanılarak pervaporasyonla ekstraksiyonu (Huang, 1991)

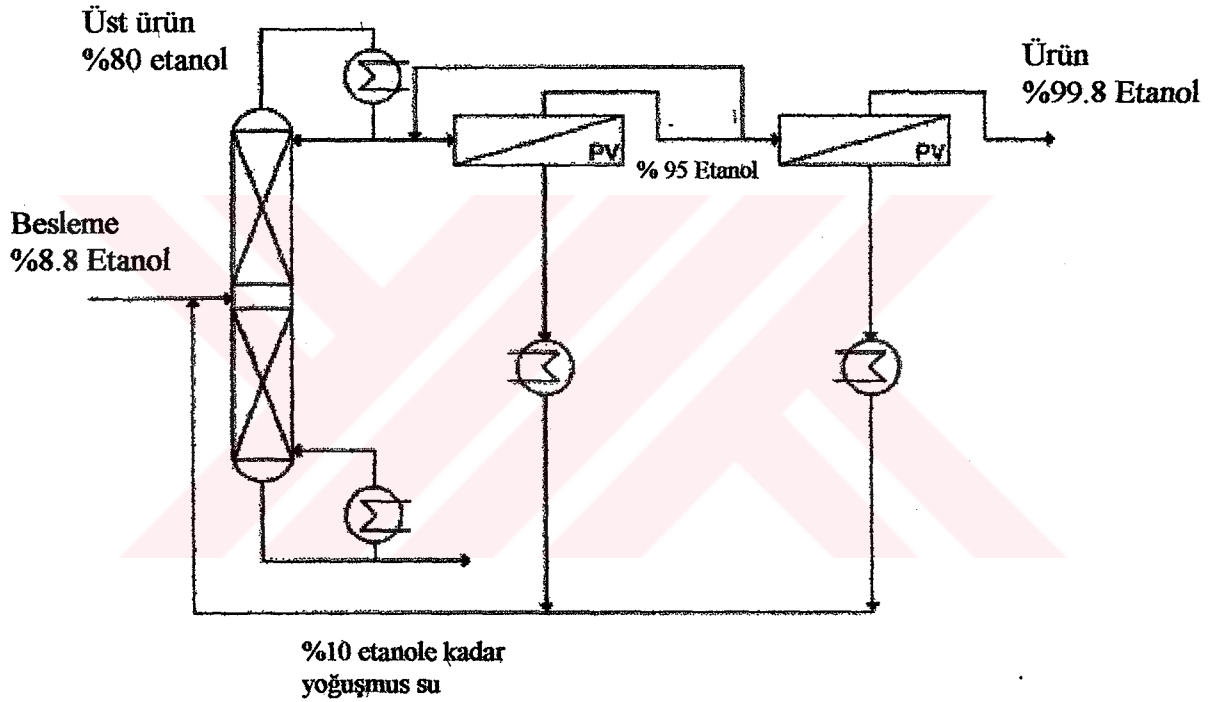
Kullanılan Membran	Amaç	Ayrılan Organikler
Doğal ve sentetik kauçuklar	Ekstrakte etme	-hidrokarbonlar -etanol -klorlu çözücüler -eterler, ketonlar, esterler
Silikonlar ve silikon kauçuğu	Ekstrakte etme	-alkoller -eterler, ketonlar, esterler, klorlu çözücüler
Silikon bileşenlerin plazmapolimerizasyonu ile belirlenen membran	Ekstrakte etme	-etanol
Tetrafloroetilenin perfloropolimerleri ve kopolimerleri	Ekstrakte etme	-etanol
Poliviniliden florid (PVF ₂)	Ekstrakte etme	-etanol
Stiren-floralkilakrilat kopolimerleri	Ekstrakte etme	-etanol
Floralkilsilanların modifiye gözenekli camları	Ekstrakte etme	-alkoller
Poliasetilenler ve poli-(trimetilsilipropin)	Ekstrakte etme	-alkoller
Poliolenfinler (polipropinler vb)	Ekstrakte etme	-eterler, ketonlar, esterler
Polivinilasetat	Ekstrakte etme	-klorlu çözeltiler
Stiren-akrilat kopolimerleri	Ekstrakte etme	-etanol
Hidrofilik-hidrofobik ünitelerden oluşan kopolimerler	Ekstrakte etme	-etanol
Gözenekli polipropilen	Ekstrakte etme	-alkoller
Poli(eter-blok-amid), PEBA	Ekstrakte etme	-alkoller -hidrokarbonlar ve klorlu çözücüler -fenoller
Sentetik iyon değiştirici membranlar	Ekstrakte etme	-fenoller
Çeşitli	Ekstrakte etme	-etanol

3.4.2 Organik Sulu Çözeltilerden Suyun Uzaklaştırılması

Organik sulu çözeltilerden suyun uzaklaştırılması endüstriyel açıdan önemli bir yer teşkil eder. Genelde bir sonraki proses adımından önce suyun ppm seviyelerine indirilmesi ekonomik açıdan istenen bir olaydır. Bu konuda pervaporasyon oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Aynı zamanda suyla azeotrop yapı oluşturan organiklerden suyun uzaklaştırılmasında da pervaporasyon oldukça başarılıdır.

Endüstriyel açıdan en çok rastlanan uygulamalardan birisi etanol üretimidir. Etanol üretiminde pervaporasyon-distilasyon hibrit prosesi azeotrop noktaya kadar sıyırma ve son olarak etanolü dehidre etmek üzerine kurulur.

Tusel ve Ballweg bir distilasyon kolonunu iki farklı tipte hidrofilik membrandan oluşan iki pervaporasyon ünitesinin takip ettiği bir sistem kombine etmiştir (Lipnizki vd, 1999). Birinci membran yüksek akı, düşük seçicilik sağlayan azeotrop sıyrıcı, ikinci membran ise düşük akı, yüksek seçicilik sağlayan saflaştırıcı görevi görmektedir. Prosesin akışı Şekil 3.4'de gösterilmektedir.

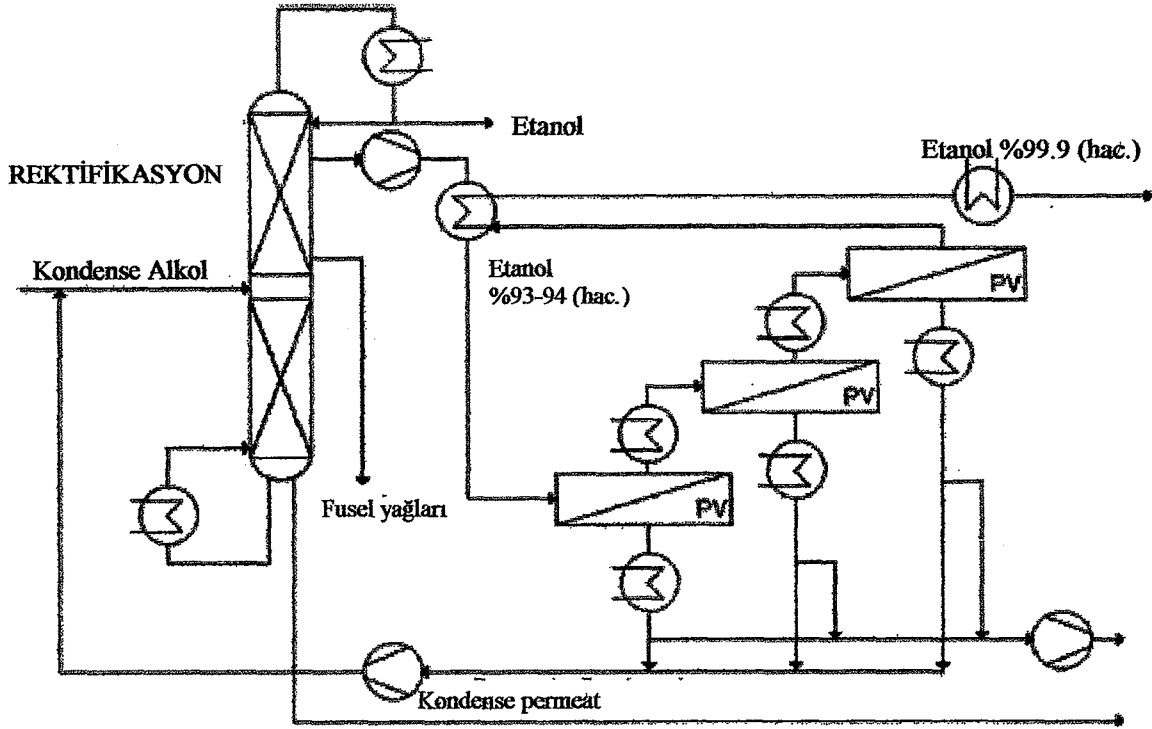


Şekil 3.4 Etanol Üretimi;PV'nun son aşama olarak kullanıldığı distilasyon-PV hibrit prosesinin akış şeması (Lipnizki vd, 1999)

Distilasyon kolonunun %80 etanol içeren üst ürünü, PV üniteleri kullanılarak %99.8'e konsantre edilir. PV ünitelerinin permeat akımları distilasyon kolonuna geri döndürülür. Bu proses geleneksel azeotropik distilasyon işlemi ile gerçekleştirildiğinde dört distilasyon kolonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Tusel ve Ballweg bu metodu geleneksel proseslerle karşılaştırdıklarında enerji gereksinimi ve ikinci çözücü ilavesi açısından pervaporasyona dayalı yöntemin önemli ölçüde daha ucuz olduğunu belirtmişlerdir.

Tek bir PV ünitesinin son aşama olduğu alternatif proses dizilişleri, Tusel ve Brüsckke, Cogat ve Fleming tarafından önerilmiştir. PV ünitesinin dizilişine bağlı olarak, ürünün son etanol konsantrasyonu %99.5 ve %99.95 aralığındadır. Bu prosesler yatırım ve işletme maliyetlerinin tasarrufu açısından geleneksel ayırma yöntemleriyle karşılaştırıldığında son derece etkileyici çözümler sunmaktadır. İşletme maliyetlerinin daha düşük olması, daha düşük enerji tüketimi, azalan atık su ve ek kimyasal çözücü ilavesi olmamasından kaynaklanır. PV aynı zamanda distilasyon sonucu etanolde oluşan aldehit ve metanol gibi safsızlıkların da üstesinden gelir (Lipnizki vd, 1999).

Pervaporasyonun son aşama olduğu benzer bir tasarım yine ticari ölçüğe adapta edilmiştir. Pilot tesis, günde 6 m³ etanolü dehidre edecek şekilde yapılmıştır. Meyve suyunun atık likörünün fermantasyonundan gelen etanol, bir zenginleştirme kolonunda hacimce %95 ve %96 aralığındaki konsantrasyona dehidre edilir. İkinci adımda, etanol hidrofilik polivinilalkol (PVA) komposit membrandan oluşan üç kademeli pervaporasyon (PV) ünitesinde hacimce %99.9'luk konsantrasyona dehidre edilir. Prosesin akışı Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Hibrit prosesin yatırım maliyeti, retrifikasyon kolonu ile azeotropik distilasyondan oluşan prosesin yatırım maliyetinden yüksektir. Ancak PV ünitelerinin işletme maliyetleri, ikinci çözücü ilave edilen distilasyon prosesinden %66 daha düşüktür. Çözücü ilaveli distilasyon tarafında işletme maliyeti içerisindeki en yüksek maliyet buhar maliyeti iken, PV üniteleri tarafında ise en önemli maliyet 2-4 yıl ömrü olan membranların değişim maliyetidir. Buna ilaveten, ek çözücü sikloheksan tüketimi, işletme maliyetinin %10'u olarak hesaplanmıştır. Son üründe kalan ek çözücü, etanolün ticari değerini düşürebilir ve bunun kullanımı çevre koruması açısından ek harcamalara mal olabilir. Bu nedenle pervaporasyon atık minimizasyonu ve temiz teknoloji konusunda tutarlı bir prosestir (Lipnizki vd, 1999).



Şekil 3.5 Etanol Üretimi: Pervaporasyonun son aşama olduğu pervaporasyon-distilasyon hibrit prosesi kullanılarak etanol dehidrasyonunun ticari ölçekteki proses akışı şeması (Lipnizki vd, 1999)

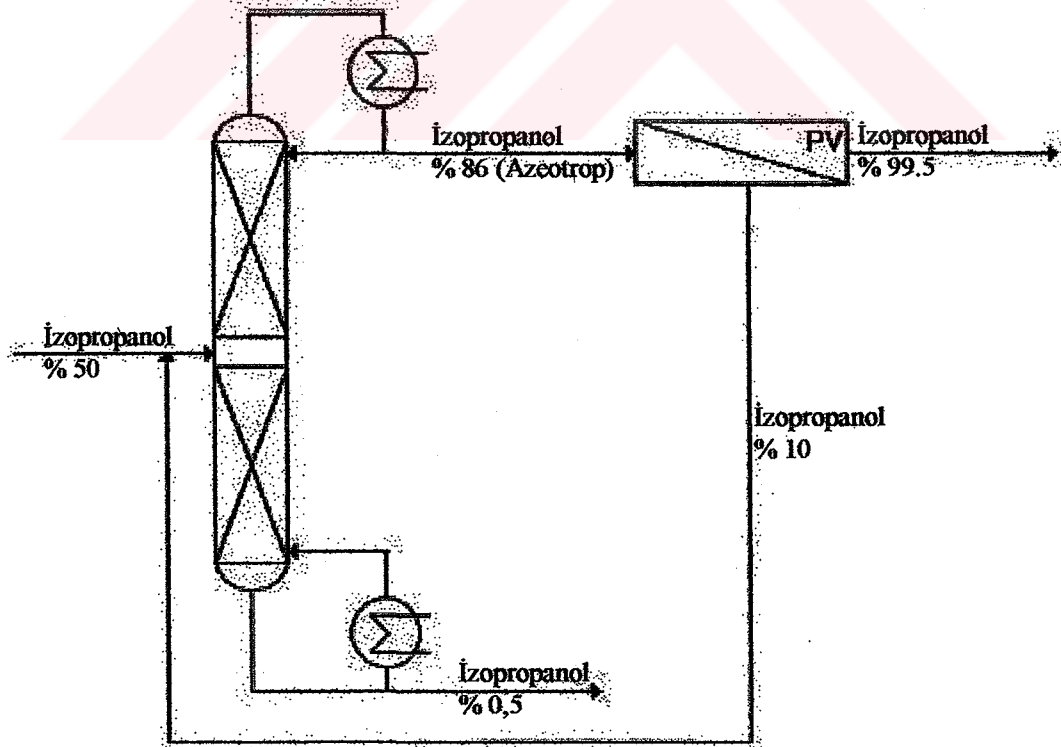
Franke, son etanol konsantrasyonunu etkileyen benzer bir prosesi analiz etmiştir. İki farklı son etanol konsantrasyonu içeren durum karşılaştırmıştır. Birinci durumda, etanol %7'den %99.8'e, ikinci durumda ise %99.95'e konsantre edilmiştir. Her iki durumda da üretim kapasitesi 5000 kg/h'dur. İki durumda da, ilk aşama olarak etanolü %95'e kadar konsantre etmek amacıyla rektifikasyon kullanılmıştır. Üst ürün pervaporasyon ile son konsantrasyona ulaştırılmıştır. Hedeflenen konsantrasyon %99.8 olduğunda, hibrit proses ve rektifikasyon arasında ekonomik karşılaştırma yapılmış ve hibrit prosesin tüm maliyetlerinin rektifikasyondan %16 daha az olduğu görülmüştür. Bu koşullar altında, her iki proses için yatırım maliyetleri çok yakın olmasına karşın, buhar ihtiyacının azaltılması dolayısıyla hibrit prosesin işletme maliyeti %16 daha düşüktür. Yapılan analizler, yatırım maliyetleri ve membran ömrü döngüsünün tüm maliyetler üzerinde sadece ikincil bir etkiye sahipken termal enerji maliyetlerinin toplam maliyetlerin %60 ila %70 arasında olduğu hesaplanmıştır (Lipnizki vd, 1999).

Son etanol konsantrasyonunun %99.95 olduğu ikinci durumda rektifikasyon daha ekonomik bulunmuştur. 2000 ile 500 ppm arası ek dehidrasyon işlemi daha büyük bir membran alanı gerektirdiğinden, yatırım maliyetlerinin %50 artmasıyla hibrit prosesin toplam maliyeti %9

daha yüksek olmuştur. Rektifikasyonun buhar maliyetini entegre bir enerji sistemiyle azaltmak mümkündür.

Endüstride rastlanan uygulamalardan birisi de izopropanol üretimidir. İzopropanol (İPA) üretimi için ilk distilasyon-pervaporasyon hibrit sistemi Binning ve James tarafından önerilmiştir. Önerdikleri proseste izopropanol-etanol ve suyun üçlü bir karışımı olan İPA distilasyon kolonunun üst ürünü, hidrofilik membran kullanılan bir PV ünitesiyle % 0.5'ten az su içeren satışa elverişli bir alkol karışımı üretmek üzere dehidre edilir. 34000 kg/gün olan besleme akımı, retentat akımında % 12'den % 0.5'in altında bir konsantrasyona dehidre edilir. Pervaporasyonun suca zengin olan permeatı distilasyon kolonuna sirküle edilir. Hibrit prosesle, çözücü olarak hekzanın kullanıldığı iki kolonlu azeotropik distilasyon prosesinin ekonomik karşılaştırılması yapıldığında, hibrit prosesin yatırım maliyetlerinin % 31 daha düşük olduğu görülmüştür. İşletme maliyetleri (membran değişimi maliyetleri dahil), yatırım maliyetinin bir yüzdesi olarak hesaplandığında hibrit prosesin işletme maliyetinin azeotropik distilasyondan % 15 ile % 16 arası daha düşük olacağı öngörülmüştür (Lipnizki vd, 1999).

Son yıllarda İPA – su (% 50) karışımını % 99.5 İPA konsantrasyonuna dehidre edecek bir distilasyon – pervaporasyon hibrit prosesi önerilmiştir (Lipnizki vd, 1999).



Şekil 3.6 İzopropanol üretimi: PV'nin son aşama olduğu distilasyon-pervaporasyon hibrit prosesi akış şeması (Lipnizki vd, 1999)

Şekil 3.6'da gösterilen bu proseste, rektifikasyon ile azeotropik noktaya kadar (yaklaşık % 86) konsantre edilir. Daha sonraki dehidrasyon, hidrofilik membran kullanılarak pervaporasyonla yapılır. Besleme akımının 500 kg/h ve 2000 kg/h olduğu iki hibrit sistemin ekonomik analizi yapıldığında, ilk sistemin yatırım maliyetinin tek rektifikasyon ya da PV ile karşılaştırıldığında % 10, diğer hibrit sistemin ise % 20 daha düşük olduğu saptanmıştır. 500 kg/h besleme akımlı prosesin işletme maliyeti %25, 2000 kg/h besleme akımlı prosesinki ise % 45 azalmıştır (Lipnizki vd, 1999).

3.4.3 Organik – Organik Karışımların Ayrılması

Organik karışımların birbirinden ayrılması, membran seçimi açısından en zor olan pervaporasyon uygulamasıdır. Uygulama örnekleri, şu başlıklar altında toplanabilir:

1. aromatikler / parafinler
2. dallanmış hidrokarbonlar
3. oleinler / parafinler
4. izomerik karışımlar
5. klorlu hidrokarbonlar
6. seyreltik akımların saflaştırılması

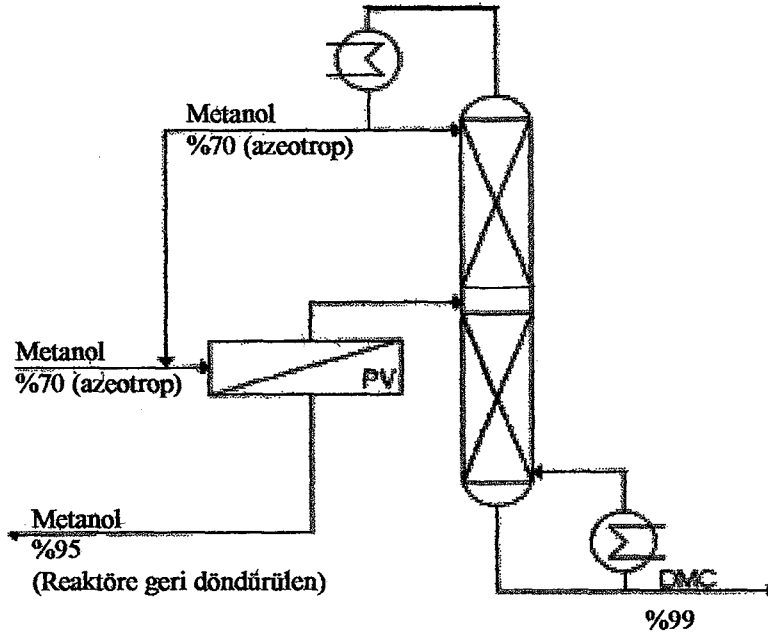
Çizelge 3.2'de organik sıvı karışımların pervaporasyonla ayrılması ve kullanılan membranlara örnekler verilmiştir.

Dimetilkarbonat (DMC) üretimi, organik karışımların birbirinden ayrılmasına endüstriyel alanda örnek olarak verilebilir. DMC, genelde DMC-metanol azeotropunun sıyırılmasıyla üretilir.

Çizelge 3.2 Organik sıvı karışımların pervaporasyonla ayrılmasında kullanılan membranlar ve uygulamalar (Huang, 1991)

Kullanılan Membran	Amaç	Ayrılan Organikler
Poli-etilen ve polipropilen membranlar	Ayırma	-doymuş hidrokarbon karışımları -olefinler, aromatik/doymuş hidrokarbonlar -alkoller/doymuş hidrokarbonlar -alkoller/aromatikler -izomerik aromatikler -izomerik olefinler -izomerik alkanlar
Etilen-stiren kopolimerleri	Ayırma	Doymuş hidrokarbonlardan doymamış ya da aromatik hidrokarbonlar
Butadien-akrilonitril kopolimerleri ve sentetik kauçuklar	Ayırma	Olefinler, dienler, aromatik/doymuş hidrokarbonlar
Poli-etilen teraftalat	Ayırma	Aromatik karışımlar
Aromatik poliimidler	Ayırma	Olefinler, dienler ve alkanlardan aromatikler
Aromatik polikondensatlar	Ayırma	-Olefinler, dienler, aromatikler/alkanlar -aromatikler/alkoller
Poliviniliden florür (PVF ₂)	Ayırma	-Olefinler, dienler, aromatikler/alkanlar -izomerik ksilenler
Poliakrilamidler	Ayırma	Klorlu çözücüler/alkanlar ve klorlu çözücüler/eterler
N-vinilpirolidin ya da vinilpiridin üniteleri içeren aşılınmış polimerler ya da kopolimerler	Ayırma	-Alkoller/alkanlar -klorlu çözücüler/alkanlar, eterler, ketonlar -klorlu çözücüler/alkoller, aminler -alkoller/ketonlar, esterler -asitler/eterler, amidler
İyon değiştirici polimerler	Ayırma	-İzomerik ksilenler
Sentetik iyon değiştirici membranlar	Ayırma	-olefinler, dienler, aromatik/alkanlar -alkoller/alkanlar
Selüloz türevleri	Ayırma	-olefinler, dienler, aromatik/alkanlar -izomerik ksilenler
Selüloz asetat-polifosfonat harmanalrı	Ayırma	-olefinler, dienler, aromatik/alkanlar -alkoller/alkanlar
Çeşitli membranlar	Ayırma	-izomerik aromatikler -izomerik alkanlar

Shah vd., DMC- metanol azeotropunun, (%70 metanol) organofilik kompozit membrandan (metanolfilik) oluşan, bir PV ünitesine beslendiği bir proses önermiştir. Bu membran, seçici tabaka olarak alifatik dialdehidele çapraz bağlı PVA ve destek tabakası olarak PAN (poliakrilonitril) içerir (Lipnizki vd, 1999).



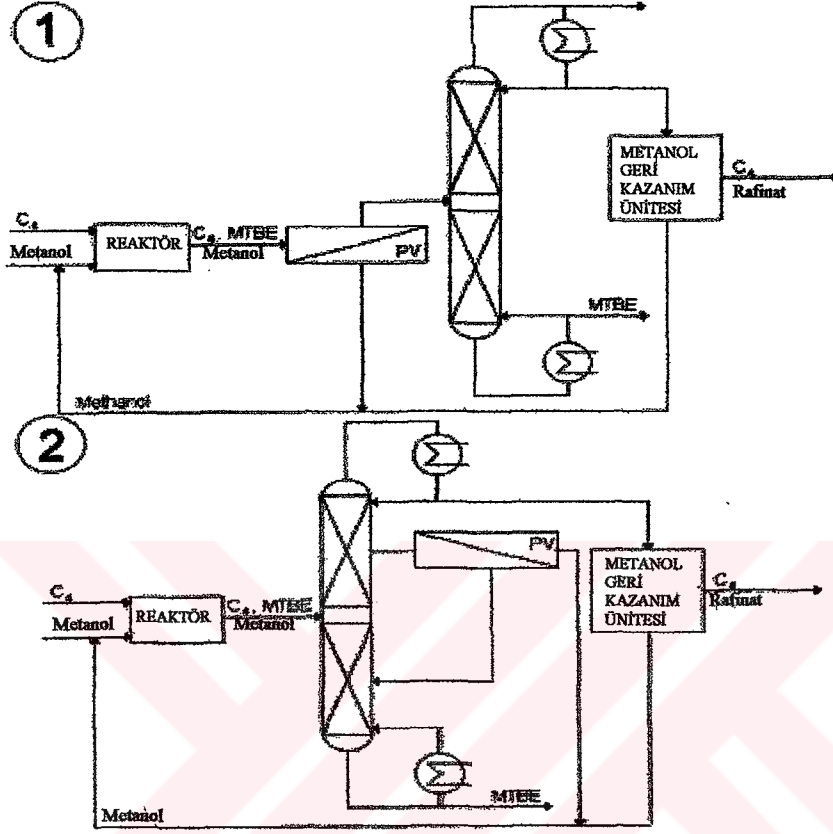
Şekil 3.7 DMC üretimi: Distilasyonun önünde PV ünitesinin olduğu PV-distilasyon hibrit prosesinin akış şeması (Lipnizki vd, 1999)

Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, %95 metanol içeren permeat reaktöre geri döndürülürken, %45 DMC içeren retanat akımı distilasyonla saflaştırılır. Distilasyonun alt ürünü %99 DMC içerir ve üst ürün PV ünitesine geri sirküle edilir. Böylece azeotrop yapı kırılmış olur.

Hibrit prosesin, geleneksel yüksek basınç distilasyonu ile ekonomik karşılaştırılması yapıldığında, hibrit prosesin yatırım maliyetinin %33 daha düşük olduğu görülür. Aynı zamanda membran değişimi dahil hibrit prosesin işletme maliyetinin %60 azaldığı belirlenmiştir. Çünkü yüksek basınca ihtiyaç yoktur ve buhar ihtiyaçları önemli ölçüde azaltılmıştır. Shah ve Bartels, daha sonraki bir çalışmada benzer bir hibrit prosesin yatırım maliyetinin yüksek basınç distilasyonuna oranla %60 azaltılabileceğini göstermişlerdir. İşletme maliyetleri iki çalışmada da eşittir.

Organik karışımların ayrılmasına yönelik endüstride rastlanan bir başka uygulama da metil tert-bütül eter (MTBE) üretimidir. Bu proses MTBE'nin, C₄ karışımı ve reaktörden çıkan reaksiyona girmemiş metanolden ayrılarak yüksek bir MTBE saflığına ulaşmasını gerektirir. Metanol, hem MTBE ile hem de karışımındaki C₄'ler ile azeotroplar oluşturur. Geleneksel MTBE prosesinde, reaktör çıkışındaki ürünler distilasyon ile MTBE alt ürününe ve metanol ve C₄'ün azeotropik karışımından oluşan üst ürününe ayrılır.

Chen vd. 'MTBE'nin toplam geri kazanımının geliştirilmesi' (Total recovery improvement for MTBE, TRIM^{TR}) adımı verdikleri distilasyon ile organofilik (metanol seven) pervaporasyon ünitesinden oluşmuş iki alternatif proses önermişlerdir (Lipnizki vd, 1999).

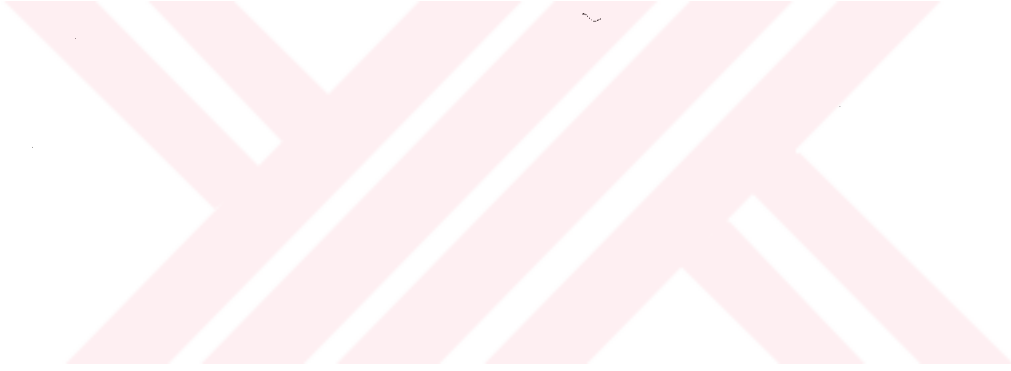


Şekil 3.8 MTBE üretimi: TRIM^{TR} prosesinin akış şeması (Lipnizki vd, 1999)

Şekil 3.8 (1)'de gösterilen birinci proste, PV ünitesi reaktör ürünlerindeki metanolün konsantrasyonunu %5 ile 2 arasında azaltmak için kullanılır. PV ünitesinin, metanolce zengin permeatı reaktöre geri döndürülür ve MTBE dönüşümü döngü başına %5 artırılmış olur. Retantatın, prosesin sonundaki debütanizer ve metanol geri kazanımı işlemi, geliştirilmiş dönüşüm oranından etkilenmeyecektir. Bu nedenle bu proses, tüm proses modifiye edilmeden geleneksel proses entegre edilebilir. Yapılan ekonomik analiz sonucu, TRIMTM prosesi, ikinci bir reaktör debütanizer aşaması ile değiştirildiğinde, yatırım maliyetinin %10 ila %15 arasında azaldığı görülmüştür. Üstelik mevcut bir proses içine TRIM^{TR} prosesi entegre edildiğinde, üretim %5 arttığından ekonomik olarak istenilir sonuçlar vermektedir.

TRIM^{TR} prosesinin alternatif prosesi Şekil 3.8 (2)'de gösterilmektedir. PV ünitesi, debütanizerden çıkan akımdan metanolü uzaklaştırma görevi görür. Metanolce zengin permeat reaktöre geri döndürülür ve retantat ta debütanizere sirküle edilir. Bu proses, üst

üründeki metanol konsantrasyonunu düşürerek kolonun performansını arttırmayı sağlar. Metanol geri kazanımının maliyetleri, metanol geri kazanma ünitesinin minimize edilmesiyle hatta elemine edilmesiyle düşürülebilir. Yüksek dönüşüm oranlı tesisle ekonomik karşılaştırma yapıldığında, bu yaklaşımın yatırım maliyetinden %20 tasarruf sağladığı görülür (Lipnizki vd, 1999).



4. BUHAR-SIVI DENGESİ HESAPLAMALARI

4.1 Azeotropik Nokta Değerlerinin Bulunması

Buhar sıvı dengesinde hesaplamalarında aktivite katsayılarının hesaplanmasında Wilson denklemi kullanılmıştır.

$$\gamma_1(x_1, x_2, T) = \exp \left[-\ln(x_1 + x_2 \cdot \Lambda_{12}(T)) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}(T)}{x_1 + x_2 \cdot \Lambda_{12}(T)} - \frac{\Lambda_{21}(T)}{x_2 + x_1 \cdot \Lambda_{21}(T)} \right) \right] \quad (4.1)$$

$$\gamma_2(x_1, x_2, T) = \exp \left[-\ln(x_2 + x_1 \cdot \Lambda_{21}(T)) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}(T)}{x_1 + x_2 \cdot \Lambda_{12}(T)} - \frac{\Lambda_{21}(T)}{x_2 + x_1 \cdot \Lambda_{21}(T)} \right) \right] \quad (4.2)$$

$$\Lambda_{12}(T) = \frac{V_2}{V_1} \exp \left(-\frac{a_{12}}{R \cdot T} \right) \quad (4.3)$$

$$\Lambda_{21}(T) = \frac{V_1}{V_2} \exp \left(-\frac{a_{21}}{R \cdot T} \right) \quad (4.4)$$

Burada etilasetat-su sistemi için etkileşim parametreleri $a_{12}=1741.9252$ ve $a_{21}=2377.9564$ (1:etilasetat, 2: su), etanol-su sistemi için $a_{12}=382.3$ ve $a_{21}=955.45$ (1:etanol, 2:su), etil asetat-etanol sistemi için $a_{12}=1.9964$ ve $a_{21}=671.5589$ (1:etil asetat, 2:etanol) cal/mol'dür.[1] Molar hacimler etil asetat için $98.49 \text{ cm}^3/\text{gmol}$, su için $18.07 \text{ cm}^3/\text{gmol}$, etanol için $58.68 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ 'dür (Gmehling ve Onken, 1977). Antoine denkleminde doygunluk basınçları bulunur (Dinçer, 1984):

$$P_1^{\text{sat}} = \exp \left[A_1 - \frac{B_1}{(T - 273.15) + C_1} \right] \quad (4.5)$$

$$P_2^{\text{sat}} = \exp \left[A_2 - \frac{B_2}{(T - 273.15) + C_2} \right] \quad (4.6)$$

Çizelge 4.1 Etil asetat, su ve etanolün Antoine sabitleri (Hirata vd,1975)

	A	B	C
Etilasetat	7.101	1244.951	217.881
Su	8.071	1730.630	233.426
Etanol	8.044	1554.300	252.650

$\gamma_1, \gamma_2, P_1^{sat}$ ve P_2^{sat} değerleri kullanılarak

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + (1 - x_1) \gamma_2 P_2^{sat} \quad (4.7)$$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} \quad (4.8)$$

toplam basınç P ve y_1 değeri hesaplanır. Sabit sıcaklıkta (30, 40 ve 50°C) azeotropik nokta değerlerin bulunmasında x_1 ile bulunan y_1 değerinin eşitliği aranır. Eşit değilse x_1 değiştirilerek işlemler devam ettirilir. Bu adımlar izlenerek bulunan azeotropik nokta değerleri Çizelge 4.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2 Etilasetat-su sistemi için azeotropik nokta değerleri

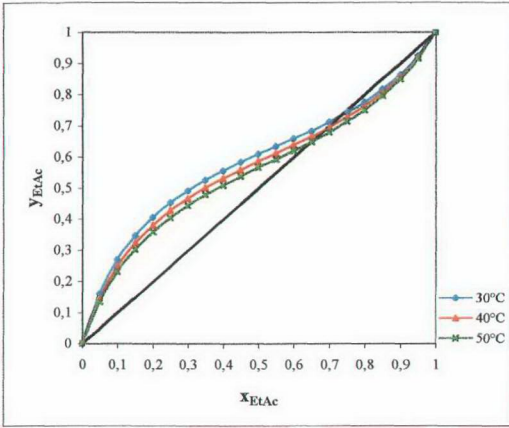
Sıcaklık, T(°C)	Toplam basınç, P (mmHg)	x_1
30	142	0.789
35	180	0.780
40	226	0.770
50	348	0.751

Çizelge 4.3 Etil asetat-etanol sistemi için azeotropik nokta değerleri

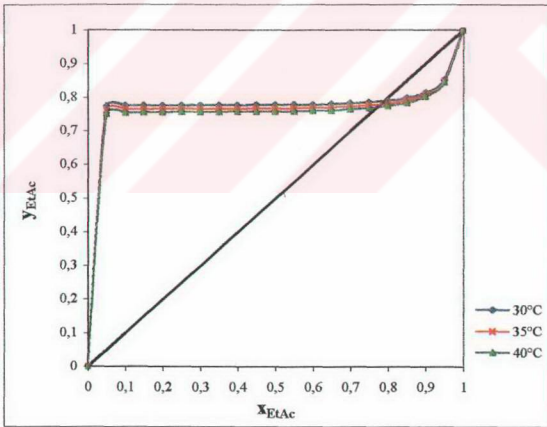
Sıcaklık, T(°C)	Toplam basınç, P (mmHg)	x_1
30	130	0.732
40	208	0.690
50	322	0.647

4.2 y-x Denge Diyagramlarının Oluşturulması

Sabit sıcaklıkta y-x denge verilerinin hesaplanmasında, azeotropik noktaların bulunmasında kullanılan denklemlerden yararlanılmıştır, ancak izlenen adımlar farklıdır. Sabit bir sıcaklıkta (30, 40 ve 50°C) belirli bir x_1 (0, 0.05, 0.1, ..., 1.0) değeri için toplam basınç (P), (4.7) eşitliğinden, y_1 ise (4.8) eşitliğinden elde edilir. Bu şekilde elde edilen x-y diyagramları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Etil asetat-etanol sistemi için y-x diagramı



Şekil 4.2 Etil asetat-su sistemi için y-x diagramı

5.DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, çapraz bağlanmış polidimetilsiloksan (PDMS) membran ile, etil asetat-su ve etil asetat-etanol karışımlarının sorpsiyon, desorpsiyon ve pervaporasyon çalışmaları yapılmıştır.

Genelde, elastomerleri çapraz bağlama şu çapraz bağlama ajanları kullanılarak yapılabilir;

-sülfür

-peroksitler

-polivalent organik bileşenler (fenolik reçineler, kuanin türevleri yada malemidler)

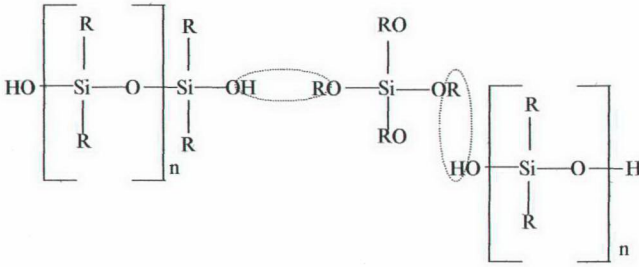
-metal oksitler

Çapraz bağlamada geleneksel yöntem sülfür kullanılarak yapılan çapraz bağlamadır. Ticari olarak kauçuğun ilk sertleştirilmesi işlemi, 100 birim kauçuk başına 8 birim sülfürün karıştırılması ve 140°C'de 5 saat ısıtılmasına tabi tutulması ile gerçekleştirilmiştir. Aktivatörlerin ilavesi ile (çinko oksit gibi) sertleşme zamanı 2-5 dakika gibi kısa bir zamana indirilmiştir.

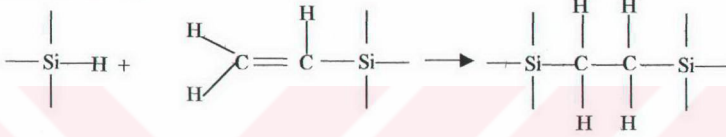
Silikon kauçuğu oda sıcaklığı sertleşme (Room Temperature Vulcanization, RTV) reaksiyonu ile çapraz bağlanabilir. Bu sistemde çapraz bağlama, hidroksi kondenzasyonu, ya da hidrosilasyon reaksiyonları ile oluşur (Şekil 5.1).

Kondenzasyon reaksiyonunda, bir hidroksil sonlu polisiloksan, çapraz bağlama ajanı görevi gören polifonksiyonel bir organosilikat ve reaksiyonun ilerlemesini sağlayan bir katalizörle karıştırılır. Bu reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşebilir. Bu sistemde, çapraz bağlama ajanı ağır bir parçası haline gelir çünkü kendisi de aynı zamanda bir silikondur. RTV sistemlerinde, kondenzasyon reaksiyonu yaygın olarak uygulanır. Hidrosilasyon reaksiyonunda ise, vinil tipi bir polidimetilsiloksan ile hidrosil tipi bir polidimetilsiloksan reaksiyona girer (Nijhuis vd, 1993).

Bu çalışmada öncelikle RTV 615 A+B kodlu polidimetilsiloksan (PDMS) ve çapraz bağlayıcısı ile hidrofobik yapıda membranlar hazırlanmıştır. Kullanılan PDMS, yüksek molekül ağırlıklı vinil sonlu bir polimer ve polidimetilsiloksan zincirlerinde pek çok hidrat grupları içeren bir çapraz bağlayıcıdan oluşmuş iki bileşenli bir sistemdir ve hidrosilasyon reaksiyonuyla çapraz bağlanır (Vankelecom ve Jacobs, 2000).



Kondenzasyon reaksiyonu



Hidrosilasyon reaksiyonu

Şekil 5.1 PDMS'in iki farklı reaksiyonla elde edilişi (Nijhuis vd, 1993)

Hazırlanan bu membranlar kullanılarak 30, 35 ve 40 °C sıcaklıklarda etil asetat-su karışımından etil asetatın ayrılmasına yönelik pervaporasyon çalışması yapılmıştır. Etil asetat-su karışımı için ayrıca sorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Etil asetat-etanol karışımından ise etil asetatın seçici geçirgenliği gerçekleştirilerek iki organik karışımın PDMS ile ayrılması sağlanmıştır. Sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda yapılmıştır.

Shaban (1998), etil asetat-su karışımını hidrolizine yönelik bir pervaporasyon çalışması yapmıştır. Shaban, etil asetatın hidrolizi için polivinilalkol (PVA) membran kullanarak, sıcaklığın ayırma faktörü, difüzyon prosesi, permeasyon hızı ve geçirgenlik katsayısı (k) üzerinde etkisini incelemiştir. Deneyler 80, 65, 50 ve 35 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Giriş beslemesinin kompozisyonu, %10 su, %40 etil asetat, ve %50 asetik asitten oluşmaktadır. Besleme rezervuarındaki tüm bileşenlerin kompozisyonu zaman içinde azalmaktadır. Etil asetat ve su için ayırma faktörleri 35 ile 120 arasında değiştiği bulunmuştur (Shaban, 1998).

Shaban (1997), bir başka çalışmasında PVA membran kullanarak organik bir karışımdan suyun ayrılmasını pervaporasyon ile gerçekleştirmiştir. Besleme karışımı, %10 su (A), %25 etanol (B), %20 n-propanol (C), %10 asetik asit (D), %15 etil asetat (E) ve %20 n-bütanol

(F)'dan oluşmuştur. Deneyle 75 °C'de gerçekleştirilmiştir. Besleme rezervuarındaki bileşenlerin kompozisyonları yine zamanla azalmaktadır. Her bir bileşenin 75°C'deki permeasyon hızı şu sırayı takip etmektedir: $\alpha_{AC} > \alpha_{AB} > \alpha_{AD} > \alpha_{AE} > \alpha_{AF}$. Reaksiyon sıcaklığının ve molekül büyüklüğünün permeasyon hızı ve ayırma faktörü üzerindeki etkisi tartışılmıştır. Su, etanol, propanol, etil asetat, asetik asit ve butanolün difüzyon katsayıları değerlendirilmiştir. Değerler, 1 ve 7 m²h⁻¹ aralığında bulunmuştur (Shaban, 1997).

Djebbar vd. (1998), üç etil ester (etil asetat, butil asetat, ve propil asetat) sulu çözeltilerinin pervaporasyonunu polieterbokamid (PEBA) ve polidimetilsiloksan (PDMS) membranlar ile çalışmışlardır. Ester akısı eter ünitesi (tetrametilen oksit) ile lineer olarak artmaktadır. %50 polieter içeriğinde bu artış eğimi düşükten yüksek değere doğru değişmektedir. Bu davranış membran yapısının sürekli poliamid matriksi yapısından polieter matriksi yapısına doğru değişimi ile açıklanabilir. Esterlerin doymuş sulu çözeltilerindeki akıları butil asetat, propil asetat ve etil asetat sırasına göre artar. Bu sıra, polidimetilsiloksan (PDMS) membranda, en yüksek akı butil asetat, en düşük akı ise propil asetat olmak üzere değişir. PEBA membranda, polieter içeriğinin artmasıyla, ester geçirgenliği ve seçiciliği de artar. Ancak, en iyi sonuç veren PEBA membranda, esterlerin sulu çözeltilerindeki akı ve seçicilik değerleri, PDMS membrana göre daha düşüktür. 30 °C'de etil asetat, propil asetat, ve butil asetat doymuş sulu çözeltilerinin PEBA ve PDMS membran ile pervaporasyonu yapılmıştır. Kullanılan PEBA membranlardaki poliamid içerikleri; PEBA(2):0.25, PEBA(3):0.33, PEBA(4):0.50, PEBA(5):0.67, PEBA(6):0.80'dir. PEBA(2)'den PEBA(6)'ya doğru gidildikçe etil asetat akısı 2.420 kg/m²h değerinden 0.040 kg/m²h değerine doğru azalır. Seçicilik de 10.8'den 8.2'ye doğru azalma eğilimi göstermektedir. Aynı şartlarda PDMS membran ile yapılan pervaporasyon sonucu etil asetat akısı 2.98 kg/m²h, seçicilik ise 11.6 olarak bulunmuştur (Djebbar vd., 1998).

Nguyen vd. (2000), farklı şartlarda çapraz bağlanmış polidimetilsiloksan membranlarla su-etil asetat karışımlarının pervaporasyon çalışmasını yapmışlardır. Çapraz bağlayıcı/polimer oranının artışı ya da çapraz bağlama sıcaklığının artışı ile meydana gelen hem suyun hem de esterlerin permeasyon akılarındaki artış, bileşenlerin membran içindeki sorpsiyonunun azalışından dolayı meydana gelmektedir. Karışımların pervaporasyonunda ester seçiciliği, sorpsiyon seçiciliğinden daha düşüktür ancak çapraz bağlama derecesi ile daha hızlı bir şekilde artar. Karışımdaki ester miktarı ve ester sorpsiyonu derecesine göre hem su hem de ester akısı benzer değişimler göstermektedir; homojen suca zengin bölgede ester miktarı ile akılarda artış, iki fazlı bölgede sabit akılar ve homojen esterce zengin her iki akıda da artış. Bu davranış şunları göstermektedir: i) Ester pervaporasyonunda ester aktivitesi itici kuvvettir.

ii) Ester içeriğini artmasıyla artan su sorpsiyonundan dolayı su geçişi olur. Deneysel çalışma, çeşitli oranlarda çapraz bağlayıcı içeren RTV 141 A+B kodlu PDMS membran ile 30°C'de gerçekleştirilmiştir. B/A oranı değiştiğinde, su-etil asetat karışımının (95:5) permeasyonunun seçiciliğinin her zaman sorpsiyon seçiciliğinden düşük olduğu bulunmuştur. Bu da suyun taşınımında, ester göre difüzyon prosesinin ağır bastığını göstermektedir. Ancak esterin güçlü tercihli sorpsiyonundan dolayı, permeasyon prosesi ester için büyük miktarda seçici kalmaktadır. B/A oranı ile her iki seçiciliğin armasına rağmen, permeasyon seçiciliği daha hızlı artmaktadır ve yüksek çapraz bağlanma derecelerinde sorpsiyon seçiciliğine yaklaşmaktadır. Çapraz bağlanma sıcaklığı ve çapraz bağlanma derecesinin artmasıyla, su-ester karışımında ester ve suyun akıları azalmaktadır. PDMS'in çapraz bağlanma sıcaklıkları 30, 50, 90 ve 120°C, çapraz bağlayıcı oranları %6, %8, %10, %20 ve %30 olarak seçilmiştir. Ester konsantrasyonu %0-7 aralığındaki konsantrasyonlarda seçilmiştir. Pervaporasyon deneyleri ise 30°C'de gerçekleştirilmiştir (Nguyen vd., 2000).

Wojciech (2000), hidrofobik membranlar kullanarak ikili karışımlarda organiklerin sudan ayrılmasına yönelik bir pervaporasyon çalışması yapmıştır. Üç çeşit membran değerlendirilmiştir; polidimetilsiloksan membran (PERVAP-1060), PDMS ZSM-5 zeolit dolgululu membran (PERVAP-1070) ve polieterblokamid membran (PEBAX-4033). Besleme konsantrasyonunun akı ve seçicilik üzerine etkisi incelenmiştir. Bir membranda performans parametreleri, organik çözücünün cinsine ve besleme konsantrasyonuna bağlıdır. PERVAP-1070 membranın, su-butil asetat karışımı için 900'un üstünde olan en yüksek seçicilik değerine sahip membran olduğu ortaya konmuştur. Metanol gibi polar çözücüler de, sulu çözeltilerinde tercihli olarak ayrılmıştır ancak, ayırma faktörleri sıvı-buhar denge datalarına oldukça yakın çıkmıştır. Organiklerin permeat akıları, besleme konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Çalışılan ikili karışımlar şunlardır; su-metanol, su-metil asetat, su-etil asetat, su-n-butil asetat, su-metil t-butil eter. Su-etil asetat karışımında etil asetatın konsantrasyon aralığı %0-5 arasındadır. Kullanılan PERVAP-1060 (PDMS), membran 8 µm kalınlığındadır ve kompozit olarak kullanılmıştır. Su-ester karışımlarının ayrılmasında, esterin polaritesi arttıkça membranın seçiciliği düşmektedir. bir ester karışımı için, çalışılan membranların seçicilikleri karşılaştırıldığında, zeolit dolgululu PERVAP-1070 membranı en seçici membran olduğu görülmüştür. Esterin polaritesi düştükçe, esterlerin pervaporasyon akısının, azaldığı saptanmıştır ve bu ilişki PEBAX-4033 ve PERVAP-1070 membranlarında, PERVAP-1060 membranına oranla daha belirgindir. Organofilik membranlar boyunca, sulu ester çözeltilerinin permeasyon hızı ve ayırma faktörleri, esterin molekül büyüklüğü ile artmaktadır. Bu permeasyon ve ayırma ilişkisi, membran boyunca permeat moleküllerinin

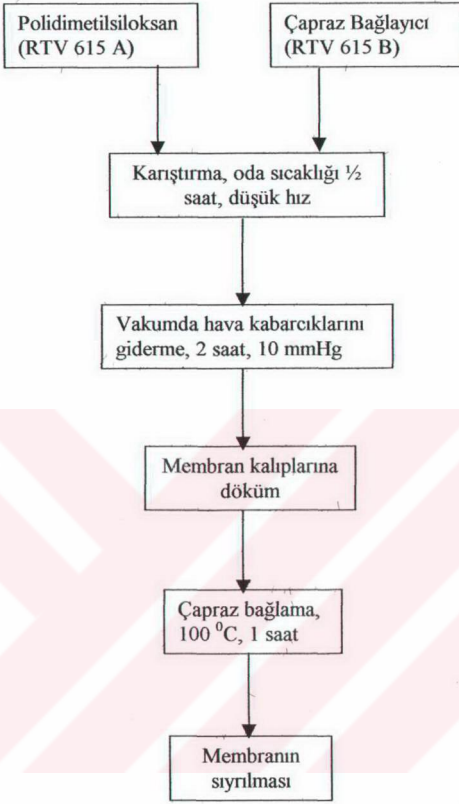
hem çözünürlüğünün hem de difüzyonunun etkin olduğunu göstermektedir. Esterlerin çözünürlük parametreleri, PDMS'in çözünürlük parametreleri ile karşılaştırıldığında ($\delta_{PDMS}=8.1$, $\delta_{EtAc}=9.1$, $\delta_{BuAc}=8.5$ (cal/cm^3)^{0.5}) PDMS PERVAP-1060 membranının BuAc için en güçlü ilgiye sahip olduğu görülür. Bununla beraber, bu membranda BuAc'in şişme derecesi, MeAc ve EtAc'a göre daha fazladır. BuAc'in sulu çözeltilerindeki bu yüksek şişme, PDMS zincirlerinin daha esnek olmasına yol açar ve böylece BuAc moleküllerinin taşınımı, MeAc ve EtAc moleküllerinin taşınımından daha hızlı hale gelir. Sonuçta, PERVAP-1060 membranı boyunca BuAc daha kolay geçer ve BuAc için en yüksek seçicilik oluşur. EtAc'ın %0-5 arasındaki konsantrasyonlarındaki sulu çözeltilerinin PDMS (PERVAP-1060) membranla yapılan pervaporasyonu sonucu, seçicilikler 200-300 aralığında bulunmuştur. %2.5 EtAc konsantrasyonunda, PERVAP 1060 membranı ile yapılan pervaporasyonda EtAc'ın kısmi akısı $0.9 \text{ kg/m}^2\text{h}$ olarak bulunmuştur (Wojciech., 2000).

5.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

Membran malzemesi olarak GE silicone firmasından temin edilen, RTV 615A kodlu polimer ve 615B kodlu çapraz bağlayıcı olmak üzere polidimetilsiloksan kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan etil asetat ve etanol analitik saflıkta olup, etil asetat Lab-Scan, etanol ise J.T.Baker markadır. Membran malzemesinin üzerine döküldüğü membran kalıpları 11 cm çapında fiberglas kalıplardır. Gaz kromografında kullanılan kolon, Porapak T 80/100 dolgulu kolondur.

5.2 Membran Hazırlanması

PDMS ve çapraz bağlayıcı ağırlıkça 10:1 oranında alınmış ve oda sıcaklığında düşük hızda yarım saat karıştırılmıştır. Polidimetilsiloksan oldukça vizkoz bir yapıya sahip olduğu için karıştırma sonucu hava kabarcıkları meydana gelmektedir. Bu problemi ortadan kaldırmak için karışım yaklaşık 10 mmHg vakumda 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra fleksi glas kalıplar üzerine dökülmüştür. 1 saat 100°C' de ısı işleme tabi tutularak çapraz bağlanmıştır ve daha sonra kalıptan sıyrılmıştır. Elde edilen membranlar 200 µm kalınlığındadır. PDMS membran hazırlama şekil 5.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 PDMS membran hazırlama

5.3 Sorpsiyon deneyleri

Sorpsiyon deneylerinde amaç, 1 gram kuru membranın ağırlığının yüzde kaç kadar çözelti sorpladığını bulmaktır. Sorpsiyon deneyleri şu aşamaları içerir;

1-Ağırlığı belli membranın, çalışma sıcaklığında tutulan konsantrasyonu bilinen çözeltiye daldırılması,

2- Dengeye ulaşana kadar belli aralıklarla membranın çözelti içerisinde alınıp ağırlığının ölçülmesi (tartımdan önce membran üzerindeki ıslaklık kurutma kağıdıyla hafifçe kurularak alınır),

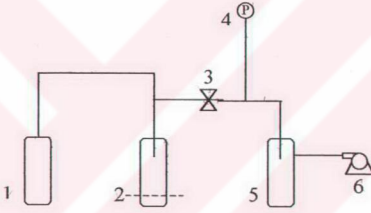
3- Ağırlık değişimi olmadığında (sorpsiyon dengesi) membran alınarak tartılması.
Sorpsiyon yüzdesi şu şekilde hesaplanır;

$$\% \text{ Sorpsiyon} = (W_w - W_d) / W_d * 100 \quad (5.1)$$

Bu denklemde, W tartılan ağırlıkları, w ve d sırasıyla şişmiş membran ve kuru membranı simgelemektedir.

5.4 Desorpsiyon Deneyleri

Desorpsiyonda amaç, sorpsiyon dengesine ulaşmış membranın sorpladığı çözeltinin konsantrasyonunu bulmaktır.



Şekil.5.3. Desorpsiyon deney düzeneği (1,2.Toplama kapları, 3. Vana, 4.Vakum ölçer, 5.Soğuk tuzak, 6. Vakum pompası)

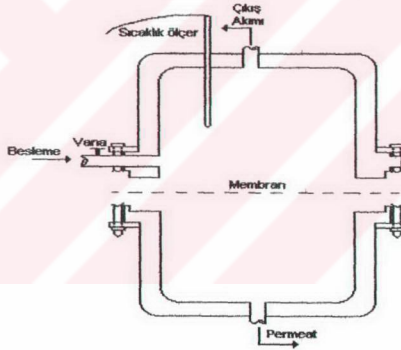
DeneySEL düzenek (Şekil 5.3) toplama kapları, özel desorpsiyon aparatı, vakum ölçer ve vakum pompasından oluşmaktadır. Sorpsiyon dengesinden sonra, membran örnekleri dikkatlice kurutulur ve tüp 1'e konur. Kapalı tüp 1, sıvı azotla soğutulurak sisteme yerleştirilir. Tüp 1, sıvı azotla soğutulmaya devam edilirken sistem 1 mm Hg basınca getirilir. 5-10 dakika sonra vana 3 kapatılır, tüp 2 sıvı azotla soğutulurken tüp 1 kaynar suyla ısıtılmaya başlanır. Bir süre sonra membran içindeki sıvı kaynamaya ve buharlaşmaya başlar. Daha sonra vana 3 açılarak buharlaşan sıvının tüp 2'de kondense olması sağlanır. Kondense olan örnek Gaz kromatografında analiz edilerek membranın sorpladığı çözeltinin konsantrasyonu bulunur.

5.5 Pervaporasyon Deneyleri

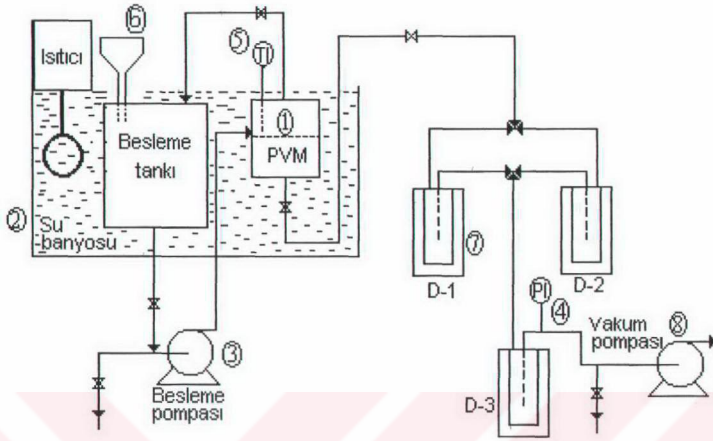
DeneySEL düzenek (Şekil 5.5) sürekli çalışan bir sistem sağlayacak şekilde; besleme tankı, besleme tankının içinde bulunduğu ısıtma banyosu, besleme pompası (peristaltik), vakum

pompası, membran hücresi (Şekil 5.4) ve dewar kapları ana kısımlarından oluşmaktadır. Membran hücresi ve ısıtma banyosunda istenen sıcaklığı temin etmek için gerekli izolasyon ve sıcaklık kontrolü sağlanmış ve değişen debi ve basınçlarda çalışmak amacıyla ayarlanabilir sıvı (peristaltik) ve vakum pompaları kullanılmıştır. Permeatın tutulması dewar kaplarında sıvı azotla gerçekleştirilmiştir.

Pervaporasyon sisteminde 3 adet soğuk tuzak bulunmaktadır. Deneylerin kesintisiz olarak gerçekleştirilmesi için bu tuzakların iki tanesi paralel bağlı olup, pompa güvenliği ve sistemde bir kayıp olmaması amacıyla bunlara üçüncü bir tuzak seri olarak bağlanmıştır. Pervaporasyon sonucu elde edilen permeat, gaz kromatografisi cihazında Poropak T kolon ile gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı 170, enjeksiyon ve TCD sıcaklıkları 200 °C'dir. Etkin membran alanı $2.296 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ 'dir.



Şekil 5.4 Paslanmaz çelikten silindirik membran hücresi (Salt Y.,2002)



Şekil 5.5 Pervaporasyon deney düzeneği (1. Membran hücresi (PVM) 2. Isıtma (su) banyosu 3. Peristaltik besleme pompası 4. Vakum ölçer 5. Sıcaklık ölçer 6. Çözelti ekleme yeri 7. Dewar kapları (D-1, D-2, D-3) 8. Vakum pompası) (Salt Y., 2002)

Pervaporasyonun performansı akı ve seçicilik ile belirlenmektedir. Akı, soğuk tuzakta toplanan madde ağırlığının, toplama zamanı ve membranın etkin yüzey alanına bölünmesi ile hesaplanmıştır. Birimi $\text{kg/m}^2\text{h}$ 'dir. Seçicilik ise, tuzaklarda toplanan maddelerin gaz kromatografisi ile analizi sonucu elde edilen konsantrasyon değerleri ile bilinen besleme konsantrasyonlarından (3.2) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Etil asetat-su karışımı için seçicilik (5.2), etil asetat-etanol karışımı için seçicilik (5.3) denklemlerinden hesaplanır;

$$\alpha_{\text{EtAc/Su}} = \frac{(y_{w\text{EtAc}}/y_{w_m})}{(x_{w\text{EtAc}}/x_{w_m})} \quad (5.2)$$

$$\alpha_{\text{EtAc/Etanol}} = \frac{(y_{w\text{EtAc}}/y_{w\text{Etanol}})}{(x_{w\text{EtAc}}/x_{w\text{Etanol}})} \quad (5.3)$$

Bu denklemlerde y permeatı, x ise beslemeyi göstermektedir.

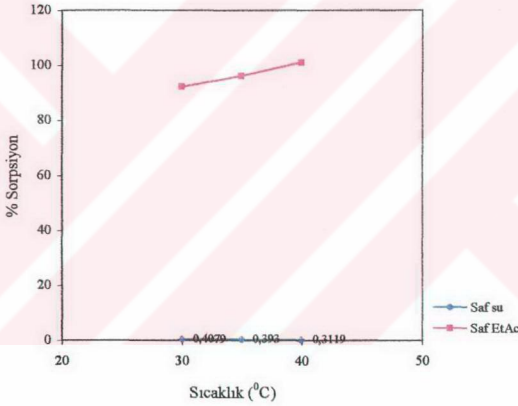
6.DENEY SONUÇLARI

6.1 Sorpsiyon Sonuçları

Etil asetat su ve etanol-etil asetat karışımının PDMS membran ile çeşitli konsantrasyon ve sıcaklıklarda sorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

6.1.1 Etil Asetat-Su Karışımının Sorpsiyon Sonuçları

PDMS membran ile etil asetat-su karışımının %2, %4 ve %6 EtAc konsantrasyonlu karışımlarının ve saf su ve saf etil asetatın 30, 35 ve 40 °C sıcaklıklarda sorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Saf çözücülerin sorpsiyon davranışları Şekil 6.1'de görülmektedir.



Şekil 6.1 PDMS membranın saf etil asetat ve suyun içerisindeki sorpsiyon davranışı

Şekil 6.1'den de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça etil asetat sorpsiyonu da artmaktadır. Sıcaklık artışına bağlı olarak şişme değerlerindeki yükselme, sıcaklığın artmasıyla polimerin etil asetat ile olan etkileşim parametrelerinin düşmesi ve yumuşaması olarak açıklanabilir. Buna bağlı olarak polimer-çözücü ilgisi artmaktadır. Suyun sorpsiyonu ise sıcaklıkla düşmektedir.

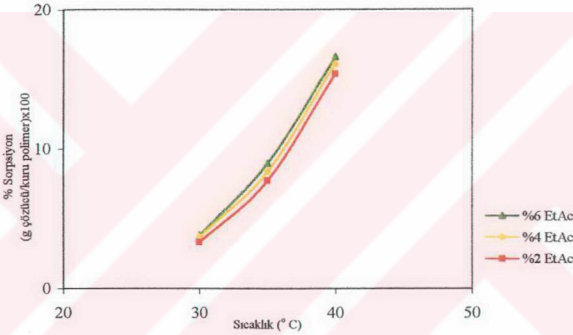
Etkileşim Parametreleri:

Etil asetat-PDMS etkileşim parametreleri, saf etil asetatın PDMS membran içerisindeki sorpsiyon sonuçları ve (2.1), (2.2), (2.3) ve (2.4) denklemleri kullanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.1 EtAc-PDMS sisteminin çeşitli sıcaklıklarda etkileşim parametreleri

Sıcaklık	ρ_{EtAc}	Q	ϕ_s	ϕ_p	$\chi_{EtAc-PDMS}$
30 °C	0.8956	0.9231	0.9900	0.0100	0.5034
35 °C	0.8788	0.9630	0.9907	0.0093	0.5031
40 °C	0.8666	1.0130	0.9912	0.0088	0.5029

PDMS membranın etil asetat-su karışımı içerisindeki sorpsiyon davranışı ise şekil 6.2'de gösterilmektedir.

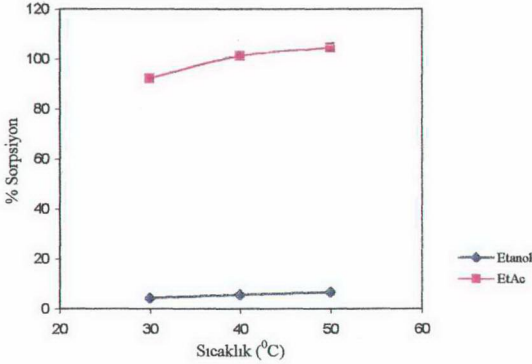


Şekil 6.2 PDMS membranın etil asetat-su karışımı içindeki sorpsiyon sonuçları

Şekil 6.2'den görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça beklenen bir sonuç olan sorpsiyon artışı meydana gelmiştir. Aynı şekilde karışımda etil asetat yüzdesi arttıkça membranda şişme derecesi artmıştır.

6.1.2. Etil Asetat-Etanol Karışımının Sorpsiyon Sonuçları

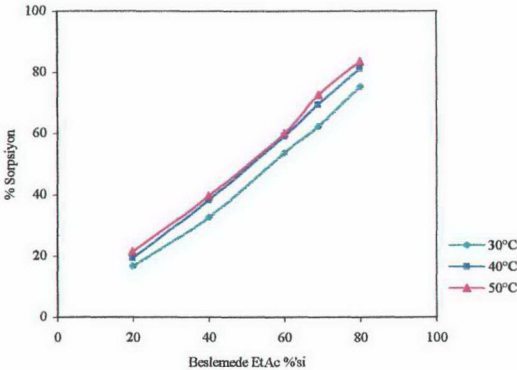
PDMS membran ile 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda etil asetat konsantrasyonunun %20, %40, %60, %69 ve %80 olduğu etil asetat-etil alkol karışımlarının ve saf etil asetat ile saf etanolün sorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Saf çözücülerin sorpsiyon sonuçları Şekil 6.3'de gösterilmektedir.



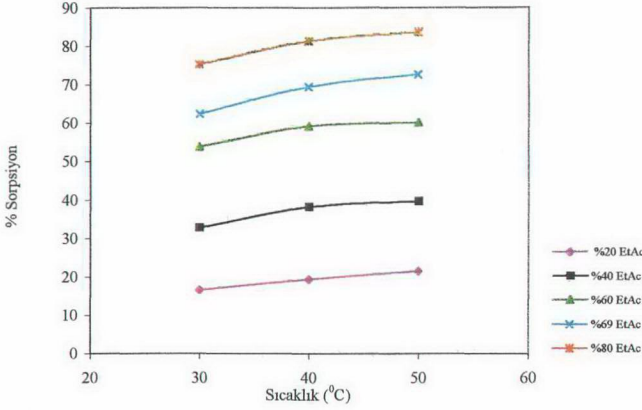
Şekil 6.3 PDMS membranının çeşitli sıcaklıklarda saf etil asetat ve saf etanol içerisindeki sorpsiyon davranışı

PDMS'in etanol ve etil asetat içerisinde şişme dereceleri sıcaklıkla birlikte artmakla birlikte, PDMS'in etil asetatı etanolden belirgin bir biçimde daha fazla sorpladığı Şekil 6.3'den görülmektedir. Membran, etil asetatı etanole göre daha fazla seçmektedir. Etil asetatın çözünürlük parametresi etanole göre PDMS'in çözünürlük parametresine daha yakındır. ($\delta_{PDMS}=8.1$, $\delta_{EtAc}=9.1$, $\delta_{Etanol}=12.7$ (cal/cm³)^{0.5})

PDMS membranının çeşitli konsantrasyonlardaki etil asetat-etil alkol karışımı içerisindeki sorpsiyon davranışları Şekil 6.4 ve 6.5'de gösterilmiştir.



Şekil 6.4 PDMS membranının etanol-etil asetat karışımı içerisinde beslemedeki etil asetat yüzdesine göre sorpsiyon değişimi



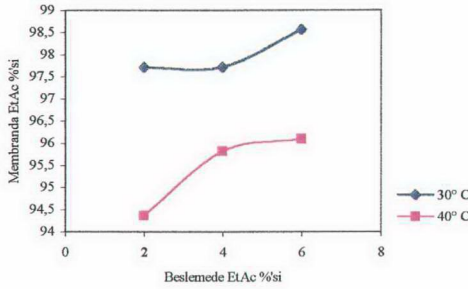
Şekil 6.5 PDMS membranın etanol-etil asetat karışımı içinde sıcaklığa göre sorpsiyon değişimi

Sorpsiyon çözeltilerinde etil asetat yüzdesi arttıkça şişme derecesinin arttığı grafiklerden görülmektedir. Bu da membranın etil asetatı tercihli olarak geçirdiğini göstermektedir. Membranın etil asetata ilgisinin etanole göre daha yüksek olduğunu belirleyici bir durumdur.

Aynı şekilde sıcaklık artışıyla da sorpsiyon verilerinde artış görülmektedir. Bunun nedeni, artan sıcaklığa bağlı olarak membranın yumuşaması ve zincir esnekliğinin artmasıdır. Sıcaklık artışıyla, etkileşim parametrelerinin düşmesi, dolayısıyla polimer-çözücü arasında ilginin artması olayı gerçekleşir.

6.2 Desorpsiyon Sonuçları

Desorpsiyon deneyleri, %2, %4 ve %6 etil asetat içeren etil asetat-su karışımları için 30 ve 40°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Şekil 6.6'da bu iki sıcaklıkta sorpsiyon çözeltilesindeki etil asetat yüzdesine bağlı olarak membran içine sorplanan etil asetat yüzdeleri verilmektedir.



Şekil 6.6 Çeşitli konsantrasyonlarda etil asetat-su karışımının farklı sıcaklıklarda desorpsiyon davranışı

Beslemede etil asetat yüzdesi arttıkça membran içerisindeki etil asetat miktarı artmıştır. Sıcaklığın artışı ise ters yönde etki göstermiş ve sıcaklık arttıkça membran içerisindeki etil asetat miktarı azalırken su miktarında artış gözlenmiştir. Bu davranış, sıcaklık artışı ile polimer zincirlerinin esnekliğinin artması ve böylece daha fazla su molekülünün membran içine sorplanabilmesi şeklinde açıklanabilir.

30 ve 40 °C sıcaklıklarda yapılan pervaporasyon ve desorpsiyon sonuçları kullanılarak (3.2), (3.3), (3.4) ve (3.5) denklemleri yardımıyla sorpsiyon ve difüzyon seçicilikleri hesaplanabilir.

Çizelge 6.2 Etil asetat-su karışımının çeşitli konsantrasyon ve sıcaklıklarda sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçicilikleri

Beslemede EtAc %'si	$\alpha^S_{(EtAc/Su)}$		$\alpha^D_{(EtAc/Su)}$		$\alpha^P_{(EtAc/Su)}$	
	30 °C	40 °C	30 °C	40 °C	30 °C	40 °C
%2	2092.6	822.88	1.036	1.27	2169	1045
%4	1027.2	552.25	1.39	1.55	1429	856
%6	1073.8	386	0.47	0.99	505	382

Çizelge 6.2'de verilen değerler incelendiğinde ayırmanın sorpsiyon seçiciliğine bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Difüzyon seçiciliğinin etil asetatın geçişinde önemli bir etkisi yoktur. Etil asetat konsantrasyonunun %6 olduğu durumda difüzyon seçiciliğinin etil asetat için oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu, artan etil asetat konsantrasyonu ile membranın şişerek özelliğini kaybetmesi, etil asetatın beraberinde daha çok suyun membran içinde çözünmesi ve membran içine taşınması, ayrıca artan şişme sonucunda suyun difüzyon hızının artırıcı bir özellik göstermesi sonucu meydana gelmektedir. Artan etil asetat konsantrasyonlarında, suyun geçişinde difüzyon prosesinin etkin olduğu söylenebilir.

6.3 Pervaporasyon Sonuçları

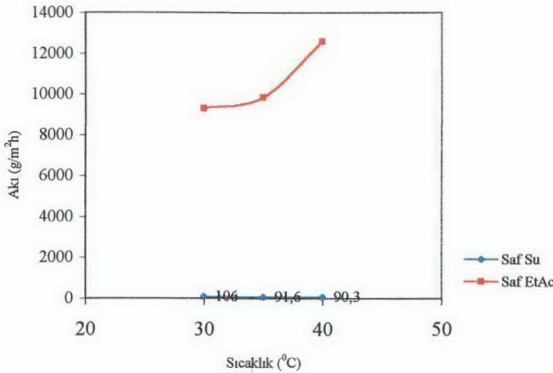
Pervaporasyon deneyleri, %2, %4 ve %6 etil asetat konsantrasyonlarında etil asetat-su karışımları, saf etil asetat ve saf su için, 30, 35 ve 40°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Etil asetat-etanol karışımı için ise etil asetat konsantrasyonları %20, %40, %60, %69 ve %80 olup, çalışma sıcaklıkları 30, 40 ve 50°C'dir. Ayrıca bu sıcaklıklarda saf etanol ve saf etil asetat pervaporasyonları yapılmıştır.

6.3.1 Etil asetat-Su Karışımının Pervaporasyon Sonuçları

Pervaporasyon deneyleri etil asetat-su karışımından etil asetatın ayrılmasına yönelik olup, saf çözücüler, %2, %4, ve %6 etil asetat içerikli beslemeler için 30, 35 ve 40 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Kullanılan membran 200 µm kalınlığındadır. Aşağıda Etil asetat-su karışımı ile yapılan pervaporasyon deneylerinin sonuçları verilmektedir.

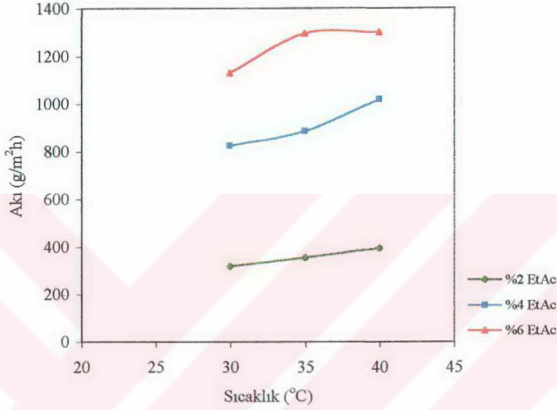
Çizelge 6.3 Etil asetat-su karışımının PDMS membranla yapılan pervaporasyon sonuçları

Karışım	PDMS membran (200µm)					
	30 °C		35 °C		40 °C	
	Akı (g/m ² h)	Seçicilik	Akı (g/m ² h)	Seçicilik	Akı (g/m ² h)	Seçicilik
Saf su	106	-	91.6	-	90.3	-
%2 EtAc	319	2169	355	1152	393	1045
%4 EtAc	826	1429	887	936	1020	856
%6 EtAc	1131	505	1297	439	1301	382
Saf EtAc	9321	-	9856	-	9976	-

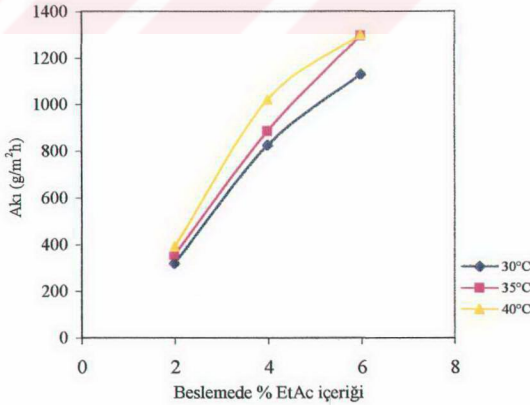


Şekil 6.7 Saf etil asetat ve saf suyun pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi

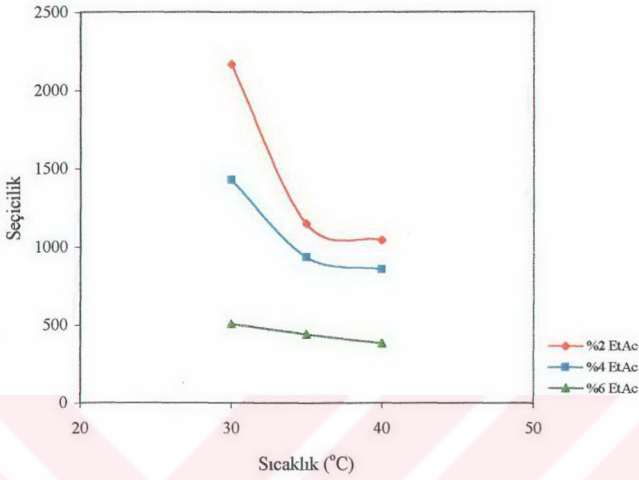
Şekil 6.7'den görüldüğü gibi, saf etil asetatın pervaporasyon akıları sıcaklıkla artarken, saf suyun pervaporasyon akıları sıcaklığın artmasıyla düşmektedir. Etil asetat ve suyun pervaporasyon akılarının sıcaklığa bağlı bu davranışı, sorpsiyon davranışlarını andırmaktadır. Sıcaklık artışıyla suyun akısındaki düşüş, suyun sorpsiyonunda da gözlenmektedir. Aynı şekilde, sıcaklık artışıyla etil asetatın akısında gerçekleşen artış, etil asetatın sorpsiyonunda da gözlenmektedir.



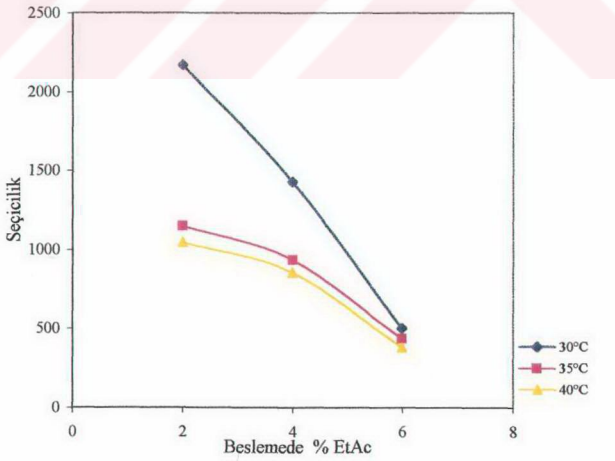
Şekil 6.8 Etil asetat-su karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi



Şekil 6.9 Etil asetat-su karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun akı üzerine etkisi



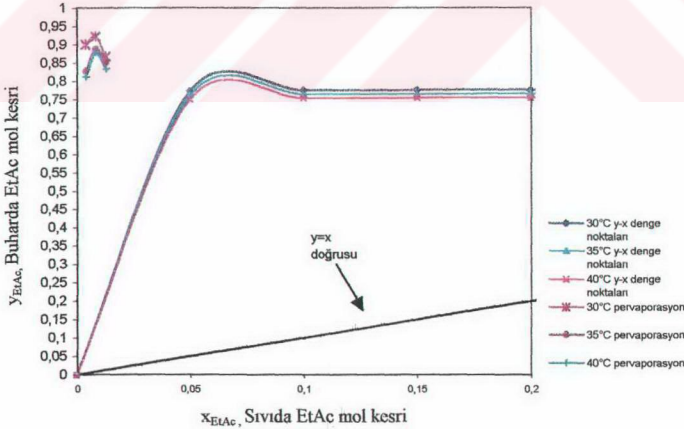
Şekil 6.10 Etil asetat-su karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın seçicilik üzerine etkisi



Şekil 6.11 Etil asetat-su karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi

Yapılan pervaporasyon deneyleri sonucu sıcaklığın akı ve seçicilik üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla akıda artış, seçicilikte de düşüş saptanmıştır (Şekil 6.8 ve 6.10). Akıdaki artış sıcaklığa bağlı olarak maddelerin difüzyon hızlarının ve membranın şişme oranının artmasına bağlıdır. Sıcaklıktaki artış ile PDMS'in zincir hareketliliğinin ve elastikliğinin artması bunda etkindir. Seçicilikteki azalma ise membranın şişme derecesinin artışı ile etil asetatın beraberinde daha fazla su taşınması ve suyun difüzyon hızını artırması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Sıcaklıktaki artış ile çözücü ve polimer arasındaki etkileşim parametreleri de düşmektedir.

Şekil 6.9 ve 6.11'de besleme konsantrasyonunun seçicilik ve akı üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi beslemedeki etil asetat konsantrasyonu arttıkça akıda artış görülmektedir. Bununla beraber seçicilik ise azalmaktadır. Beslemedeki etil asetat miktarının artışı ile membranın sorpsiyonu artmaktadır. Membranın daha fazla şişmesine bağlı olarak akıda da artış görülmektedir. Sorpsiyondaki bu artış nedeni ile etil asetat beraberinde çözünen suyun miktarını da arttırmaktadır. Dolayısıyla su moleküllerinin difüzyon hızı da artmaktadır. Bu nedenle besleme konsantrasyonunda etil asetat miktarının artmasıyla suyun daha fazla geçişi sağlanır ve seçicilikte düşme görülür.



Şekil 6.12 Etil asetat-su karışımı için elde edilen pervaporasyon verilerinin, buhar-sıvı denge verileriyle karşılaştırılması

Pervaporasyon deneyleri sonucunda elde edilen permeat ve besleme bileşimi değerleri, ilgili aralıklar büyütülerek verilmiş olan Şekil 6.12'de y-x denge diagramında gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, pervaporasyon sonucu elde edilen noktalar buhar-sıvı denge noktalarının oldukça üstündedir ve iyi bir ayırma gerçekleşmiştir.

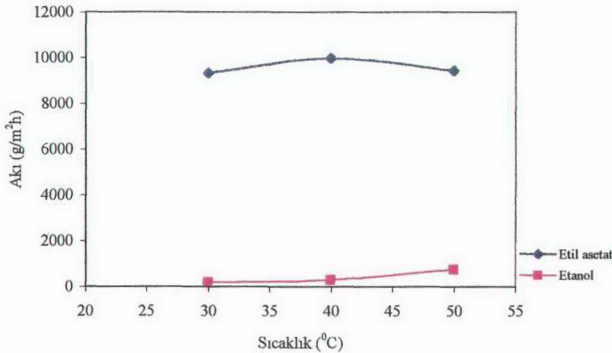
6.3.2 Etil Asetat-Etanol Karışımının Pervaporasyon Sonuçları

Etil asetat-etanol karışımı için pervaporasyon deneyleri, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda yapılmış olup, etil asetat konsantrasyonları, %20, %40, %60, %69 ve %80'dir. Ayrıca bu sıcaklıklarda saf etil asetat ve saf etanol pervaporasyon deneyleri de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.4 PDMS membran ile yapılan etil asetat-etanol karışımının pervaporasyon sonuçları

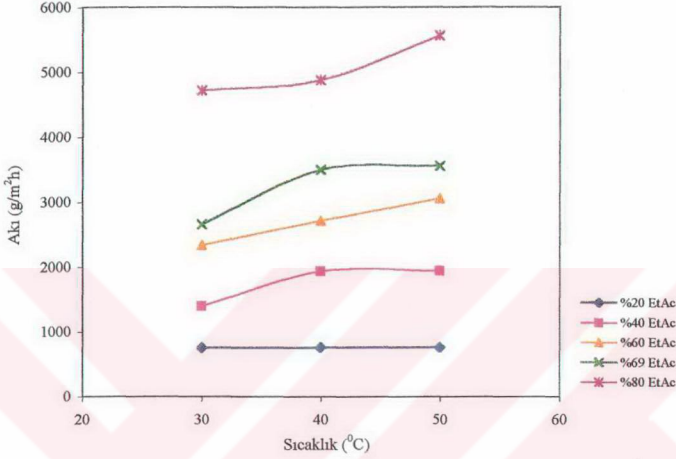
Karışım	PDMS membran (200µm)					
	30 °C		40°C		50°C	
	Akış (g/m ² h)	Seçicilik	Akış (g/m ² h)	Seçicilik	Akış (g/m ² h)	Seçicilik
Saf Etanol	208	-	318	-	770.6	-
%20 EtAc	756	5.30	760	4.72	765	2.97
%40 EtAc	1397	3.61	1940	3.03	1942	2.42
%60 EtAc	2340	2.40	2713	2.15	3056	2.00
%69 EtAc	2658	1.90	3493	1.86	3537	1.72
%80 EtAc	4724	1.54	4884	1.48	5567	1.36
Saf EtAc	9321	-	9976	-	9442	-

Etil asetat-etanol karışımının pervaporasyon sonuçları Çizelge 6.4'de verilmektedir. Genel olarak sıcaklık artışıyla akıda artış, seçicilikte ise düşüş gözlenmektedir.

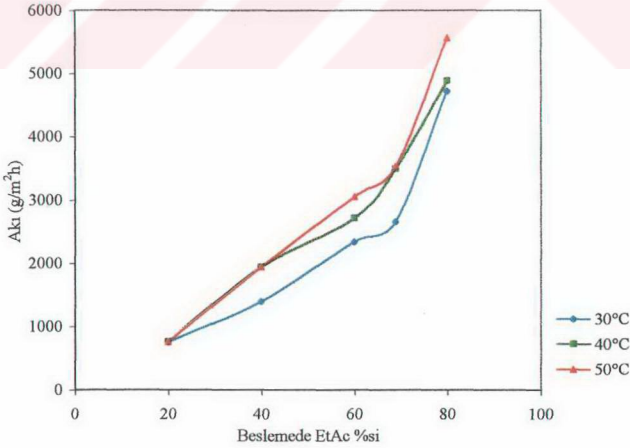


Şekil 6.13 Saf etil asetat ve saf etanolün pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi

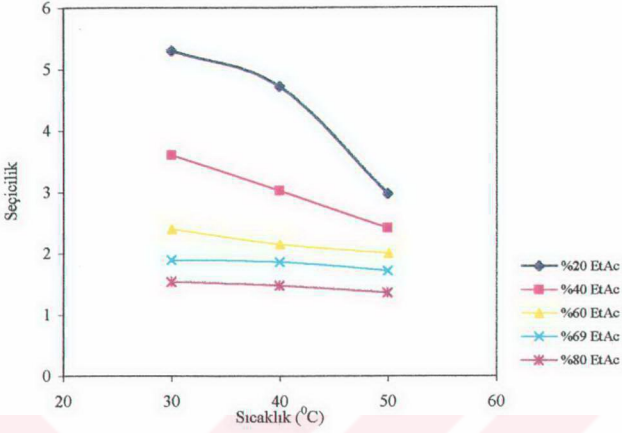
Şekil 6.13'den görüldüğü gibi, etil asetatın akı değerleri etanolün akı değerlerinden yüksektir ve akılar saf çözücülerin sorpsiyon verileriyle uyum içindedir. PDMS membran etil asetatı etanole göre daha fazla geçirmektedir. Sıcaklığın artışıyla akılar artma eğilimindedir.



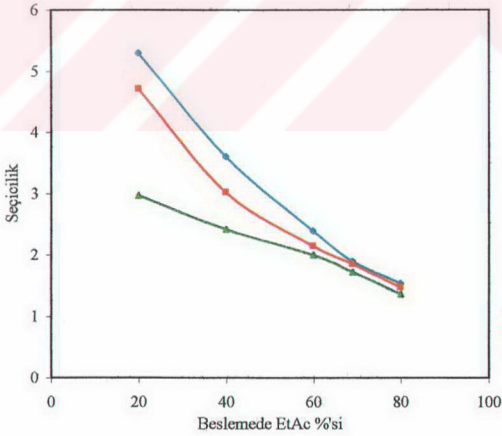
Şekil 6.14 Etil asetat-etanol karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi



Şekil 6.15 Etil asetat-etanol karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun akı üzerine etkisi



Şekil 6.16 Etil asetat-etanol karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın seçicilik üzerine etkisi

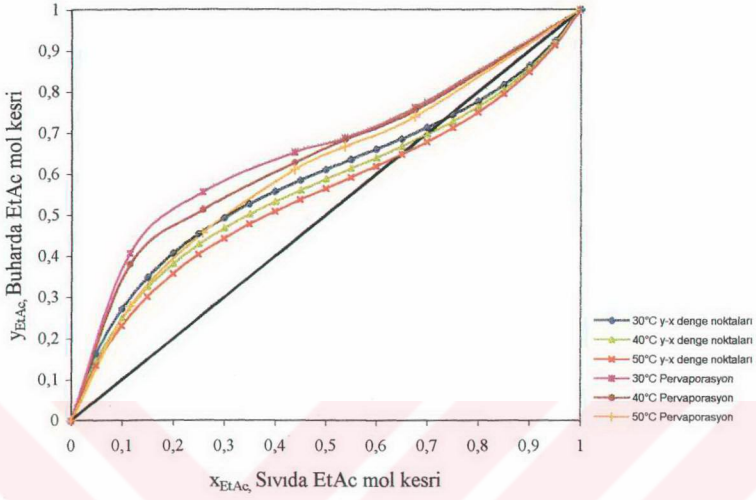


Şekil 6.17 Etil asetat-etanol karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi

Etil asetat-etanol karışımı için yapılan pervaporasyon deneyleri sonucu, sıcaklığın akı ve seçicilik üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın artışıyla akıda artış, seçicilikte ise düşüş gözlenmektedir (Şekil 6.14 ve Şekil 6.16). Sıcaklığın artmasıyla akıda artış gözlenmesine karşın, 40 ve 50°C deki akılar birbirine oldukça yakındır. 30°C'den 40°C'ye geçişte sıcaklıkla akımın artışı daha belirgin görülmektedir (Şekil 6.15). Sıcaklıktaki artış ile akımın artmasında, membranın daha fazla şişmesi ve maddeler ile polimer arasındaki etkileşim parametrelerinin azalması başlıca etkenlerdir. Ayrıca sıcaklık arttıkça polimer zincirlerindeki esneklikte artmaya başlar ve bunun sonucu olarak moleküllerin difüzyon hızları artar ve böylece toplam akıda artış görülür. Seçicilikteki düşüş ise, sıcaklığın artışıyla etil asetatın membranı daha fazla şişirmesi ve beraberinde daha fazla etanol taşıyarak etanolün difüzyon hızını artırması sonucu ortaya çıkmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla gerçekleşen seçicilikteki düşüş, düşük besleme konsantrasyonlarında daha da belirgindir (Şekil 6.16).

Besleme konsantrasyonunun akı ve seçicilik üzerine etkisi incelendiğinde, beslemedeki etil asetat konsantrasyonundaki artış ile, akıda artış, seçicilikte ise düşüş gerçekleşmektedir (Şekil 6.15 ve Şekil 6.17). PDMS membranın esas olarak tercih ettiği etil asetat konsantrasyonu arttıkça membran daha fazla şişer ve sorpsiyon miktarı da artar. Bunun sonucunda akı artar. Sorpsiyondaki artış ile membran içerisinde etil asetatla çözünen etanol miktarı da arttığı için seçicilikte düşme gerçekleşir. Farklı sıcaklıklardaki seçicilik eğrileri karşılaştırıldığında besleme konsantrasyonu arttıkça seçicilik eğrilerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir (Şekil 6.17). %80 etil asetat konsantrasyonuna doğru membran artık çok fazla şişmeye başladığından besleme konsantrasyonunun etkisi sıcaklığın etkisinden daha belirgin hale gelmektedir.

Şekil 6.18'de etil asetat-etanol karışımın pervaporasyonu sonucu elde edilen permeat ve besleme bileşimi verileri, çalışma sıcaklıklarındaki buhar-sıvı denge verileriyle karşılaştırılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi etil asetat-etanol karışımı azeotrop oluşturmaktadır. Pervaporasyonla bu azeotrop rahatlıkla kırılmış, ayırma gerçekleşmiştir. 50°C'nin pervaporasyon eğrisine bakıldığında, eğrinin denge değerlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle 30 ve 40°C sıcaklıklarda yapılan pervaporasyonun daha verimli olduğu söylenebilir.



Şekil 6.18 Etil asetat-etanol karışımı için elde edilen pervaporasyon verilerinin, buhar-sıvı denge verileriyle karşılaştırılması

7.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, pervaporasyonun uygulama alanlarından organik bileşenlerin sulu çözeltilerinden organik geri kazanımı ve organik bileşenlerin birbirinden ayrılması incelenmiştir. Uçucu organik bileşenlerin sulu çözeltilerinden organik bileşenin geri kazanımına yönelik etil asetat-su karışımı, organiklerin birbirinden ayrılmasına yönelik etil asetat-etanol karışımı ele alınmıştır. Membran olarak bu tür uygulamalarda organikler için yüksek akı ve seçicilik değerleri gösteren polidimetilsiloksan (PDMS) seçilmiştir.

Etil asetat-su karışımı için 30, 35, ve 40°C sıcaklıklarda sorpsiyon ve pervaporasyon, 30 ve 40°C sıcaklıklarda ise desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 6.1'den görüldüğü gibi saf etil asetat ve saf su sorpsiyonları arasında belirgin bir fark vardır ve membran tercihli olarak etil asetatı seçmektedir. Dolayısıyla PDMS membranın bu karışımda etil asetatın geri kazanımı için kullanılabileceği sorpsiyon sonuçlarından görülmektedir. Ayrıca sorpsiyon verileri kullanılarak etil asetat-PDMS etkileşim parametreleri hesaplanmış (Çizelge 6.1) ve PDMS membranın etil asetata olan ilgisinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Yapılan pervaporasyon deneylerinde sıcaklık ve besleme bileşimi gibi proses parametrelerinin pervaporasyonla ayırma karakteristikleri olan seçicilik ve akı üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça akıda artış, seçicilikte ise düşüş gözlenmektedir (Şekil 6.8 ve 6.10). Akıdaki artış sıcaklığa bağlı olarak maddelerin difüzyon hızlarının ve membranın şişme oranının artmasına bağlıdır. Seçicilikteki azalma ise membranın şişme derecesinin artışı ile etil asetatın beraberinde daha fazla su taşınması ve suyun difüzyon hızını artırması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Sıcaklıktaki artış ile çözücü ve polimer arasındaki etkileşim de düşmektedir. Aynı şekilde besleme bileşiminin akı ve seçicilik üzerine etkisi incelendiğinde, beslemedeki etil asetat yüzdesi arttıkça akıda artış, seçicilikte ise düşüş gerçekleşmektedir (Şekil 6.9 ve 6.11). 30°C'deki seçicilikler 35 ve 40°C'ye göre yüksek kalırken, 35 ve 40°C'deki seçicilikler birbirine oldukça yakındır. Akılarda ise 30°C'den 40°C'ye doğru gidildikçe artış görülmektedir.

Besleme konsantrasyonun %6 etil asetat olduğu durumda her üç sıcaklıkta da, seçicilikte ani bir düşüş gözlenmektedir. Desorpsiyon verileri kullanılarak sorpsiyon ve desorpsiyon seçicilikleri hesaplandığında (Çizelge 6.2), beslemenin %6 etil asetat olduğu durumda, desorpsiyon seçiciliklerinin etil asetatın aleyhinde olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, etil asetatın %6 olduğu durumda, membranda çok fazla şişme gerçekleşmesi sonucu suyun difüzyon hızının çok fazla artması ve dolayısıyla seçicilikte ani bir düşüş gerçekleşmesidir. Pervaporasyon verileri, buhar-sıvı denge verileri ile karşılaştırıldığında (Şekil 6.12),

pervaporasyon verilerinin denge değerlerinin oldukça üstünde olduğu ve ayırmanın başarıyla gerçekleştiği görülmektedir.

Etil asetat-etanol karışımı için 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Saf etil asetat ve saf etanol sorpsiyon sonuçları incelendiğinde (Şekil 6.3) PDMS membranın etil asetatı etanole göre daha fazla sorpladığı belirlenmiştir. Yapılan pervaporasyon deneyleri sonucunda da PDMS, etil asetatı tercihli olarak geçirmiştir.

Sıcaklığın ve besleme bileşiminin pervaporasyon akısı ve seçiciliği üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın artışıyla akıda artış, seçicilikte ise düşüş gerçekleşmektedir. Sıcaklığın artmasıyla akıların artmasına karşın, 40 ve 50°C'deki akılar birbirine oldukça yakındır. 30°C'den 40°C'ye geçişte sıcaklıkla akının artışı daha belirgin görülmektedir (Şekil 6.15). Beslemede membranın tercihli olarak geçirdiği etil asetat konsantrasyonu arttıkça akıda artış, seçicilikte ise düşüş gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla gerçekleşen seçicilikteki düşüş, düşük besleme konsantrasyonlarında daha da belirgindir (Şekil 6.16). Özellikle bu düşüş en belirgin olarak %20 etil asetat konsantrasyonunda görülmektedir. Farklı konsantrasyonlardaki seçicilik eğrileri karşılaştırıldığında besleme konsantrasyonu arttıkça seçicilik eğrilerindeki eğimin giderek azaldığı, yani sıcaklığın artışıyla gerçekleşen seçicilikteki düşüşün daha az belirgin hale gelmeye başladığı görülür (Şekil 6.16). Bu, etil asetat yüzdesinin %80'e yaklaştıkça membranın çok fazla şişmesi ve bunun sonucu ayırma özelliğini giderek kaybetmesinin sonucu gerçekleşir.

Etil asetat-etanol karışımı için pervaporasyon deneyleri sonucu elde edilen permeat ve besleme bileşimleri verileriyle buhar-sıvı denge verileri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucu, pervaporasyon verilerinin denge verilerinin üstünde olduğu, etil asetat-etanol karışımının oluşturduğu azeotropun kırıldığı ve ayırmanın başarı ile gerçekleştirildiği ortaya konmuştur (Şekil 6.18). Buhar-sıvı verileri ile pervaporasyon verilerinin karşılaştırıldığı Şekil 6.18 incelendiğinde, 50°C'nin pervaporasyon eğrisinin denge değerlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle 30 ve 40°C sıcaklıklarda yapılan pervaporasyonun daha verimli olduğu söylenebilir. Sonuçta PDMS membran etil asetat-etanol karışımından etil asetatın ayrılmasında kabul edilebilir çerçevede akı ve seçicilik sonuçları vermiştir.

Uluslararası ayırma uygulamalarında pervaporasyonun endüstride uygulanması giderek çoğalmaktadır. Ülkemizde ise bu konuda yapılan araştırmaların azlığından dolayı, mevcut eksiklik ve fark daha fazla hissedilmektedir. Bu nedenle, endüstride pek çok sahaya dalında ortaya çıkan etil asetat, su, etanol ikili veya üçlü karışımlarının pervaporasyonunun endüstriyel boyutlara taşınması gereklidir. Ancak bu çalışmada, sadece ikili karışımlar

incelendiğinden, gelecekte etil asetat, su ve etanolden oluşan üçlü karışımlarının incelenmesinin yararlı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, ayrıntılı desorpsiyon çalışmaları yapılarak sorpsiyon, desorpsiyon ve pervaporasyonun karşılaştırılması yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

Diñçer, S., (1984), Denge Süreçlerinin Termodinamiği, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları.

Djebbar, M.K., Nguyen, Q.T., Clement, R., Germain, Y., (1998), 'Pervaporation of Aqueous Ester Solutions through Hydrophobic Poly(ether-block-amide) Copolymer Membranes', *Journal of Membrane Science*, 146:125-133.

Dutta, B.K. ve Sikdar S.K.(1991), 'Separation of Azeotropic Organic Liquid Mixtures by Pervaporation', *AIChE J.*, 37:581-588.

Feng, X. ve Huang, R.Y.M. (1997). 'Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review', *Ind.Eng.Chem.Res.*, 36:1048-1066

Fleming, H.L. ve Slater, C.S. (1992), 'Design', *Membrane Handbook*, Ed. Ho, W.S.W ve Sirkar K.K., Van Nostrand Reinhold, New York.

Gmehling, J. ve Onken, U. (1977), *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection Aqueous-Organic Systems*, Dechema Chemistry Data Series, Vol. 1, Germany

Hirata, M., Ohe, S., Nagahama D.K.,(1975), *Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibrium*, Elsevier, Amsterdam.

Hennepe, H.J.C., Bargeman, D., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., (1987), 'Zeolite-Filled Silicone Rubber Membranes:Part 1. Membrane Preparation and Pervaporation Results', *J. Membrane Sci.*, 35: 39-55.

Huang, R.Y.M., (1991), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam.

Lipnizki, F., Field, R.W., Ten, P.K.(1999), 'Pervaporation Based Hybrid Process: a Review of Process Design, Applications and Economics', *Journal of Membrane Science*, 153:183-210.

Nguyen, Q.T., Bendjama, Z., Clement, R., Ping, Z., (2000), 'Poly(dimethylsiloxane) Crosslinked in Different Conditions Part II.: Pervaporation of water-ethyl acetate Mixtures',*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:395-400.

Nijhuis, H.H., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., (1993), 'Selection of Elastomeric Membranes for the Removal of Volatile Organics from Water', *Journal of Applied Polymer Science*, 47:2227-2243.

Salt Y.,(2002), İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, Doktora Tezi, YTU Fen Bilimleri Enstitüsü.

Salt Y., Diñçer S. Özkan S., Hasanoğlu A.,(2001) ' Pervaporasyon Teknolojisi ve Prosesleri', *Kimya Teknolojileri Dergisi*, 56.

Shaban, H.I.,(1998), 'Hydrolysis of Ethyl Acetate a Pervaporation Study', *Eur. Polym. J.*, 34:955-973.

Shaban, H.I. (1997), 'Pervaporation separation of water from organic mixtures', Separation and Purification Technology, 11:119-126.

Vankelecom, I.F.J., Jacobs, P.A. (2000), 'Dense organic catalytic membranes for fine chemical synthesis', Catalysis Today, 56:147-157

Wijmans, J.G. ve Baker, R.W. (1995), 'The Solution-Diffusion Model :A Review', J.Membrane Sci., 107:1-28.

Wojciech, K., (2000), 'Pervaporative Removal of Organics from Water Using Hydrophobic Membranes Binary mixtures', Separation Science and Technology,35:89-108.

Yeom, C.K. ve Huang, R.Y.M. (1992b), 'A New Method for Determining the Diffusion Coefficients of Penetrants through Polymeric Membranes from Steady State Pervaporation Experimentes', J. Membrane Sci.,68:11-20.

Yıldırım, E.A.,(2001), Benzen/sikloheksan ve toluen/alkan karışımlarının pervaporasyon ile ayrılması, Doktora tezi, İTÜ Fen Bil. Enst.

Yuzhong, Z., Keda, Z., Jiping, X., (1993), 'Preferential Sorption of Modified PVA Membrane in Pervaporation', Journal of Membrane Science, 80:297-308.

Zhang, S. ve Drioli, E.(1995), 'Review:Pervaporation Membranes', Sep. Sci. and Tech., 30:1-31.

INTERNET KAYNAKLARI

[1]www.chemsep.org

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.07.1978	
Doğum yeri	Adana	
Lise	1989-1996	Ulubatlı Hasan Anadolu Lisesi
Lisans	1996-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2000-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programı

Çalıştığı Kurumlar

2000-Devam ediyor YTU Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi