

İKİLİ KARIŞIMLARDA POLİMERİK MEMBRANLARLA
DESORPSİYON ÇALIŞMALARI

Kimya Müh., Sevinç KELEŞER

F.B.E. Kimya Mühendisliği Ana bilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)
İkinci Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Semra ÖZKAN (YTÜ)

Salih Dinçer
Semra Özkan

Yrd. Dr. Belma Şebek

Belma Şebek

Doç. Dr. Ayfer SARAY

Ayfer Saray

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. MEMBRANLAR VE ÖZELLİKLERİ	4
2.1 Membranın Tanımı	4
2.2 Membranlarda Taşınım	6
2.2.1 Pervaporasyonda Taşınım (Çözünme-Difüzyon Modeli)	7
2.3 Pervaporasyonda Kullanılan Membranlar	9
2.3.1 Membran Performansına Etki Eden Faktörler	10
2.3.2 Membranların Geliştirilmesi için Polimer Seçimi	13
3. PERVAPORASYON TEKNOLOJİSİNİN UYGULAMA ALANLARI.....	15
3.1 Pervaporasyon (PV)	15
3.1.1 Organik-Su Karışımlarının Dehidrasyonu	19
3.1.2 Organik-Su Karışımlarından Organiklerin Uzaklaştırılması.....	20
3.1.3 Organik-Organik Karışımlarının Ayrılması	22
4. İKİLİ KARIŞIMLARDA POLİMERİK MEMBRANLARLA SORPSİYON VE DESORPSİYON ÇALIŞMASI	24
4.1 İkili Sıvı Karışımında Sorpsiyon ve Desorpsiyon	24
4.2 Desorpsiyon için Kullanılan Deneysel Teknikler	25
4.3 Desorpsiyon Hesaplamaları	27
4.3.1 Sorpsiyon ve Difüzyon Seçiciliğinin Değerlendirilmesi	27
4.3.2 Toplam Sorpsiyon ve Bileşenlerin Kısmi Sorpsiyonlarının Değerlendirilmesi.....	28
4.3.3 Etkileşim Parametrelerinin Değerlendirilmesi	28
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	30
5.1 Deneyselde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	32
5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
5.1.2 Kullanılan cihazlar	32
5.2 Membranların Hazırlanışı	33
5.2.1 Poli(vinilalkol) (PVA) membranların hazırlanışı	33
5.2.2 Poli(dimetilsiloksan) (PDMS) membranların hazırlanışı.....	33
5.3 Desorpsiyon Çalışmaları	33
5.4 Deneysel Bulgular.....	34
5.4.1 Etil asetat (EtAc)-su-PVA Sistemi	36

5.4.1.1	EtAc-su-PVA Sistemi için Desorpsiyon Sonuçlarının Pervaporasyonla Karşılaştırılması	36
5.4.1.2	EtAc-su-PVA Sistemi için Sorpsiyon, Difüzyon ve Pervaporasyon Seçiciliklerinin Karşılaştırılması	38
5.4.1.3	EtAc-su-PVA Sistemi için Toplam ve Kısmi Sorpsiyonların Değerlendirilmesi.....	40
5.4.1.4	EtAc-su-PVA Sistemi için Etkileşim Parametrelerinin Değerlendirilmesi.....	43
5.4.2	Etil asetat (EtAc)-su-PDMS Sistemi.....	45
5.4.2.1	EtAc-su-PDMS Sistemi için Desorpsiyon Sonuçlarının Pervaporasyonla Karşılaştırılması	45
5.4.2.2	EtAc-su-PDMS Sistemi için Sorpsiyon, Difüzyon ve Pervaporasyon Seçiciliklerinin Karşılaştırılması	47
5.4.2.3	EtAc-su-PDMS Sistemi için Toplam ve Kısmi Sorpsiyonların Değerlendirilmesi.....	49
5.4.2.4	EtAc-su-PDMS Sistemi için Etkileşim Parametrelerinin Değerlendirilmesi.....	52
5.4.3	Etil asetat (EtAc)-etanol (EtOH)-PDMS Sistemi	54
5.4.3.1	EtAc-EtOH-PDMS Sistemi için Desorpsiyon Sonuçlarının Pervaporasyonla Karşılaştırılması	54
5.4.3.2	EtAc-EtOH-PDMS Sistemi için Sorpsiyon, Difüzyon ve Pervaporasyon Seçiciliklerinin Karşılaştırılması	56
5.4.3.3	EtAc-EtOH-PDMS Sistemi için Toplam ve Kısmi Sorpsiyonların Değerlendirilmesi.....	58
5.4.3.4	EtAc-EtOH-PDMS Sistemi için Etkileşim Parametrelerinin Değerlendirilmesi.....	62
5.4.4	Etanol (EtOH)-su-PDMS Sistemi	64
5.4.4.1	EtOH-su-PDMS Sistemi için Desorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması	64
5.4.4.2	EtOH-su-PDMS Sistemi için Sorpsiyon Seçiciliklerinin Değerlendirilmesi	66
5.4.4.3	EtOH-su-PDMS Sistemi için Toplam ve Kısmi Sorpsiyonların Değerlendirilmesi.....	68
5.4.4.4	EtOH-su-PDMS Sistemi için Etkileşim Parametrelerinin Değerlendirilmesi.....	71
6.	SONUÇLAR.....	73
	KAYNAKLAR	76
	ÖZGEÇMİŞ.....	81

SİMGE LİSTESİ

a_i	i bileşeninin aktivitesi
C	Konsantrasyon, g/cm^3
D	Karışımdaki bileşenin polimere difüzyon katsayısı, cm^2/s
E_a	Aktivasyon enerjisi
J	Akı, kg/m^2 saat
l	Kalınlık, m
P_i	Geçirgenlik, $g.cm/cm^2$ sa
P_c	Geçirgenlik sabiti
P_L	Yerel geçirgenlik
P	Polimer
R	Evrensel gaz sabiti, $cal/mol.K$
R	Yarıçap
S_i	Kısmi sorpsiyon (g i bileşeni/ g kuru membran)
S	Çözücü
T	Sıcaklık, $^{\circ}C$
TS	Toplam sorpsiyon (g penetrant/ g kuru membran)
u_i	Üçlü sistemde i bileşeninin hacim kesri
V_i	i bileşeninin molar hacmi, cm^3/mol
W_{dr}	Kuru membran ağırlığı, g
W_{sw}	Şişmiş membran ağırlığı, g
x	Sıvı tarafı mol kesri
x'	Membran içindeki bileşenin ağırlık kesri
y	Buhar tarafı mol kesri
α	Seçicilik
α_d	Difüzyon seçiciliği
α_s	Sorpsiyon seçiciliği
Δ	Hansen çözünürlük parametresi
ΔC	Konsantrasyon farkı
ΔDF	İtici güç
ΔE	Elektriksel potansiyel farkı
ΔG^E	Karışma olayının Gibbs fark serbest enerji değişimi, cal/mol
$\Delta \mu$	Kimyasal potansiyel farkı
ΔP	Basınç farkı
ΔT	Sıcaklık farkı
χ	Flory-Huggins ikili etkileşim parametresi
χ_{12}	Çözücü-çözücü Flory-Huggins etkileşim parametresi
χ_{13}, χ_{23}	Çözücü-polimer Flory-Huggins etkileşim parametresi
δ_{da}	Çözünürlük parametresi dağılma bileşeni
δ_h	Çözünürlük parametresi hidrojen bağları bileşeni
δ_{po}	Çözünürlük parametresi polar etkileşim bileşeni
Λ	Wilson denklemi etkileşim parametresi

Alt ve üst indis listesi

a	Aktivasyon
c	Sabit
d	Difüzyon
da	Dağılma
dr	Kuru

E	Fark (fonksiyonu)
h	Hidrojen (bađı)
i	Bileşen
L	Yerel
po	Polar
s	Sorpsiyon
sw	Şişmiş
1, 2	Sıvı bileşenler
3	Polimer



KISALTIMA LİSTESİ

ağ.	Ağırlıkça (%)
AMV	Poli(vinil klorit) destekle mekanik olarak sağlamlaştırılmış dördü amonyum parçaları içeren çapraz bağlı stiren-ko-butadien temel
Bz	Benzen
CA	Selüloz asetat
CAB	Selüloz asetat butirat
CAP	Selüloz asetat propiyonat
CD-PVA	Siklodekstrin poli(vinilalkol)
CE	Selüloz ester
CMV	Poli(vinil klorit) destekle mekanik olarak sağlamlaştırılmış dördü sulfonik asit parçaları içeren çapraz bağlı stiren-ko-butadien temel
CP	Konsantrasyon polarizasyonu
Cx	Sikloheksan
ED	Elektrodiyaliz
EtAc	Etil asetat
EtOH	Etanol
ETBE	Etil-ter-butil eter
GC	Gaz kromatografisi
GE	General Electric
GFT	Gesellschaft für Trenntechnik
GS	Gaz ayırma
HCl	Hidroklorik asit
HD	Hemodiyaliz
IPA	İzopropil alkol
MF	Mikrofiltrasyon
MTBE	Metil-ter-butil eter
Nafion 811	Sulfone edilmiş poli(tetrafluoroetilen)
NBR	Poli(bütadien-akrilonitril) kauçuğu
NMP	N-metilpirolidon
PAA	Poli(akrilik asit)
PDMS	Poli(dimetilsiloksan)
PE	Poli(etilen)
PE(SO ₃)	Sulfone edilmiş poli(etilen)
PFSA	Perfluorosulfonik asit
PP	Poli(propilen)
PPN	Poli(stiren dietilfosfonat)
PPY	Poli(pirrol)
PSF(SO ₃)	Sulfone edilmiş poli(sulfon)
PTFE	Poli(tetrafluoroetilen)
PTS	Poli-toluen sulfonat
PV	Pervaporasyon
PVA	Poli(vinilalkol)
RO	Ters Osmoz
RTV	Room Temperature Vulcanization
SBR	Poli(bütadien-stiren) kauçuğu
Tac	Tartarik asit
TCD	Isıl iletkenlik dedektörü
UF	Ultrafiltrasyon
VLE	Buhar-sıvı dengesi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	İçi boş lif modülün içindeki içi boş lif membranlar	1
Şekil 1.2	Ticari pervaporasyon üniteleri; <i>Pervap®</i> ve <i>BP201</i>	2
Şekil 2.1	Simetrik (a) ve asimetrik (b) yapı	5
Şekil 2.2	İki farklı boyutta molekülün çeşitli mekanizmalar yoluyla membran taşınımının şematik gösterimi	6
Şekil 2.3	Çözünme-difüzyon modeli	8
Şekil 2.4	Ticari PERVAP® pervaporasyon membranı	10
Şekil 2.5	Besleme konsantrasyonunun etil asetat-etanol karışımının pervaporasyonla ayrılmasına etkisi	11
Şekil 2.6	Basıncın pervaporasyon üzerine etkisi (etanol/benzen karışımları için)	12
Şekil 2.7	Etil asetat-etanol karışımları için, akı ve seçiciliğin sıcaklıkla Arrhenius tipi değişimi.	12
Şekil 2.8	Konsantrasyon polarizasyonunun şematik gösterimi.	13
Şekil 2.9	Çözünürlük parametresinin vektörler kullanılarak şematik gösterimi.	14
Şekil 3.1	Pervaporasyon yönteminin şematik gösterimi.	15
Şekil 3.2	Çeşitli pervaporasyon proses tiplerinin şematik gösterimi	16
Şekil 3.3	Enerji kazanımını % 58'e çıkartan bir hibrit prosesin akış şeması	18
Şekil 3.4	(a) Avrupa ve (b) Amerika Birleşik Devletlerinde pervaporasyona ilişkin patentlere konu olan alanlar	18
Şekil 3.5	Bir organik çözücü ve suyun buhar-sıvı denge diyagramı	20
Şekil 3.6	Silikon kauçuk kompozit membran kullanarak pervaporasyonla sudan organik bileşenlerin uzaklaştırılması	21
Şekil 3.7	Pervaporasyona yönelik organik-organik karışımlarının sınıflandırılması	22
Şekil 4.1	Distilasyon tekniğinde kullanılan düzenek; 1 ve 2, toplama tüpleri; 3, basınç ölçer; 4 ve 5, vanalar; 6, vakum pompası	25
Şekil 4.2	Liu ve Xiao'nun sorpsiyon ve desorpsiyon çalışmasında kullandıkları düzenek. (A) Çözücü tübü; (B) polimer örneği şişesi; (C) ve (D) soğuk tuzaklar; (E) kuartz yay sistemi; (F) vakum pompası	26
Şekil 4.3	Jiratananon ve arkadaşlarının difüzyon katsayılarının hesabı için kullandıkları desorpsiyon düzeneği	27
Şekil 5.1	Tartarik asit ve PVA	31
Şekil 5.2	PVA'nın tartarik asit ile çapraz bağlanma mekanizması	31
Şekil 5.3	PDMS'nin çapraz bağlanma mekanizması	32
Şekil 5.4	Desorpsiyon düzeneği; (1) vana, (2) numune tüpü, (3) sıcak su banyosu, (4) soğuk tuzak, (5) sıvı azot kabı, (6) vakum pompası.	34
Şekil 5.5	EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen pervaporasyon (Salt, 2002) ve desorpsiyon (bu çalışma) deneyleri sonuçlarının sırasıyla; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için karşılaştırılması.	36
Şekil 5.6	EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen pervaporasyon (Salt, 2002) ve desorpsiyon (bu çalışma) deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçiciliklerinin; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için karşılaştırılması.	38
Şekil 5.7	EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan toplam sorpsiyon sonuçları	40

Şekil 5.8	EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi su sorpsiyon sonuçları.....	41
Şekil 5.9	EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi etil asetat sorpsiyonu sonuçları.....	42
Şekil 5.10	EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{12} etkileşim parametresinin besleme konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı değişimi	43
Şekil 5.11	EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi	44
Şekil 5.12	EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen pervaporasyon (Hasanoğlu, 2003) ve desorpsiyon (bu çalışma) deneyleri sonuçlarının sırasıyla; (i) 30°C, (ii) 35°C ve (iii) 40°C için karşılaştırılması.	45
Şekil 5.13	EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen pervaporasyon (Hasanoğlu, 2003) ve desorpsiyon (bu çalışma) deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçiciliklerinin; (i) 30°C, (ii) 35°C ve (iii) 40°C için karşılaştırılması.....	47
Şekil 5.14	EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan toplam sorpsiyon sonuçları.....	49
Şekil 5.15	EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan EtAc'in kısmi sorpsiyon sonuçları	50
Şekil 5.16	EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan suyun kısmi sorpsiyon sonuçları.....	51
Şekil 5.17	EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{12} etkileşim parametresinin besleme konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı değişimi.	52
Şekil 5.18	EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi	53
Şekil 5.19	EtAc-etanol ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen pervaporasyon (Hasanoğlu, 2003) ve desorpsiyon deneyleri sonuçlarının sırasıyla; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için karşılaştırılması.	54
Şekil 5.20	EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen pervaporasyon (Hasanoğlu, 2003) ve desorpsiyon (bu çalışma) deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçiciliklerinin; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için karşılaştırılması.....	56
Şekil 5.21	EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan toplam sorpsiyon sonuçları.....	58
Şekil 5.22	EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi EtAc sorpsiyonu sonuçları.....	59
Şekil 5.23	EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi EtOH sorpsiyonu sonuçları.....	60

Şekil 5.24	EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{12} etkileşim parametresinin besleme konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı değişimi.	62
Şekil 5.25	EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi.	63
Şekil 5.26	EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deneyleri sonuçlarının sırasıyla; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için gösterimi.	64
Şekil 5.27	EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon seçiciliklerinin sırasıyla; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için gösterimi.	66
Şekil 5.28	EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan toplam sorpsiyon sonuçları.	68
Şekil 5.29	EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi EtOH sorpsiyonu sonuçları.	69
Şekil 5.30	EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi su sorpsiyonu sonuçları.	70
Şekil 5.31	EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{12} etkileşim parametresinin besleme konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı değişimi.	71
Şekil 5.32	EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi.	72

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Membranların fiziksel yapılarına ya da hazırlanma şekillerine göre sınıflandırılması.....	5
Çizelge 3.1 Bazı organik sıvıların dehidrasyonunda kullanılan iyon-değiştirici membranların seçicilik ve akıları	19
Çizelge 3.2 Organik-su karışımlarının ayrılmasında kullanılan ve organiklere karşı geçirgen olan bazı pervaporasyon membranları	21
Çizelge 3.3 Çeşitli organik-organik karışımların ayrılmasında kullanılan membranlar ve seçicilik ve akı değerleri	23
Çizelge 5.1 Literatürdeki PVA çapraz bağlanma metotları	30



ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince öneri ve yardımlarıyla beni destekleyen tez danışmanım Prof. Dr. Salih Dinçer hocama ve sayın Yrd. Doç. Dr. Yavuz Salt hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarına maddi destek sağlayan YTÜ Araştırma Fonu'na (YTÜAF, 21-07-01-01, 23-07-01-02 ve 25-07-01-06) teşekkür ederim. Çalışmalarımın her aşamasında yardım ve önerilerini aldığım sayın Yrd. Doç. Dr. Semra Özkan'a, yardım ve desteklerini esirgemeyen bölümümüz öğretim üyelerine ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çocukluğumdan bugüne kadar beni yetiştiren, sevgi ve desteklerini eksik etmeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Son yıllarda ağırlıklı olarak endüstrinin gündeminde olan ve yeni teknolojiler arasında yer alan pervaporasyon, çevreyi kirletmeyen ve enerji tasarrufu sağlayan bir ayırma prosesidir. Pervaporasyonda taşınım mekanizması birbiri ardı sıra gelen üç adımda gerçekleşir; 1) membran içine seçimli sorpsiyon, 2) membran boyunca difüzyon ve 3) buhar fazına desorpsiyon.

Membran içindeki bileşenlerin bileşimi membran-permeant sisteminin davranışını belirleyen ana parametre olarak değerlendirilmektedir. Bu parametreyi tayin etmekte kullanılan yöntem desorpsiyon yöntemidir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında tartarik asit ile çapraz bağlanmış poli(vinilalkol) (PVA) ve GE Silicone'dan temin edilen prepolimer ve çapraz bağlayıcı ile hazırlanan polidimetilsiloksan (PDMS) membranlar kullanılarak etil asetat-su, etil asetat-etanol ve etanol-su ikili karışımlarının çeşitli bileşimlerinde, farklı sıcaklıklar için desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar başka çalışmalarda verilen pervaporasyon sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Desorpsiyon, pervaporasyon, PDMS, PVA, etil asetat, etanol.

ABSTRACT

Pervaporation in recent years has received strong attention from industry as a novel, energy-efficient and environmental-friendly separation technology. Transport mechanism in pervaporation consists of three consecutive steps: 1) selective sorption into the membrane, 2) diffusion through the membrane, 3) desorption into a vapour phase.

Composition of the permeant species in the membrane appears to be the main parameter determining the behavior of the membrane-permeant system. The method for determining this parameter is desorption method.

In this study using membranes prepared from poly(vinylalcohol) crosslinked with tartaric acid (PVA), and GE Silicone supplied polydimethylsiloxane (PDMS), desorption experiments were performed for selected concentrations of binary ethyl acetate-water, ethyl acetate-ethanol and ethanol-water mixtures at different temperatures. Desorption results have been compared with pervaporation results of another study.

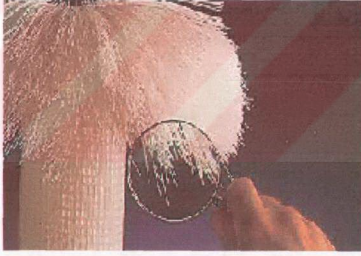
Keywords: Desorption, pervaporation, PDMS, PVA, ethyl acetate, ethanol.



1. GİRİŞ

Membranlar temel olarak ayırma için kullanılırlar ve membran prosesleri de genellikle ayırma prosesleridir (Winston ve Kamallesh, 1992). Kimya endüstrisinin ihtiyacı olan herhangi bir reaksiyon için, ham maddeleri ya da reaktanları saf bir ürün haline dönüştürmek reaksiyon ortamına bazı yardımcı maddelerin girişini gerektirebilir. Ayrıca, sonrasında oluşabilecek ikincil ürünün saf üründen veya reaktan fazlasından ayrılması gereklidir. Ayırma moleküler büyüklüğe göre olabileceği gibi moleküllerin çözünürlük ya da uçuculuk gibi bazı fiziko-kimyasal özelliklerindeki, eğer elektrolit iseler hareketliliklerindeki kesin farklılıklar kullanılarak ayırma gerçekleştirilir (Audinos vd, 1993).

Bütün membran uygulamalarında membranlar modüller içinde yuvalanmışlardır. Modüller, prosesi sürdürmek için gereken basınç farkına karşı membranı destekler ve kapatır. Besleme membran yüzeyine üniform olarak dağılır ve retentat ve permeat akımları birbirine karışmaz (Wynn, 2000). Başlıca membran modülleri arasında plaka ve çerçeve, sarmal-sargı, içi boş lif ve borusal membran modülü gelmektedir (Ghogomu vd, 2001; Cussler, 1997; Baker vd, 1990; [1]). Şekil 1.1'de içi boş lif modülü ve modül içindeki lifler görülmektedir. Pervaporasyon ayırma tesislerinde 10 ile 100 m² arasındaki membran alanını etkin ve ekonomik olarak barındıran membran modülleri kullanılır (Athayde vd, 1997).



Şekil 1.1 İçi boş lif modülün içindeki içi boş lif membranlar [2]

Yeni membran tiplerinin endüstriyel başarı kazanması için amaca uygun ve ekonomik olarak üretilmiş ileri membran malzemesi, yeni modül malzemeleri ve tasarımları gibi bir takım teknik engellerin aşılması gerekmektedir. Membran teknolojileri geniş perspektifler ve sürdürülebilir endüstriyel büyüme olanaklarına sahiptir. Çeşitli alanlardaki membran operasyonlarının rolünü tanımlamak için standardizasyon ve yeni kanunlar uygulanmaya başlanmıştır (Drioli ve Romano, 2001).

Bir sıvı karışımından bir veya daha fazla bileşeni ayırmak için seçici polimerik membranların

kullanıldığı pervaporasyonda, membranın bir tarafıyla temas halinde olan sıvı karışımı membranın diğer tarafından buhar fazında alınır (Schauer, 1994). Pervaporasyon üzerine araştırma çalışmaları 20. yy.'ın başlarına kadar uzanır (Huang, 1991; Shah vd, 1999). 50li yılların başlarında Binning ve arkadaşlarının selüloz asetat membranlarını kullanarak yaptıkları araştırma ve ticari ters osmoz membranlarının geliştirilmesi, pervaporasyon üzerine gerçekleştirilen daha ileri araştırmaları teşvik etmiştir (Cardew ve Le, 1998).

Pervaporasyon, uzaklaştırılacak bileşenin konsantrasyonu düşük olduğunda diğer ayırma tekniklerine göre daha avantajlı olmaktadır (Mulder ve Smolders, 1986). Pervaporasyonun uygulanma alanları arasında; organik karışımlardan suyun uzaklaştırılması (Ray vd, 1998), sulu akımlardan organiklerin geri kazanımı ve organik-organik karışımların ayrılması yer almaktadır. Bu uygulama alanlarında pervaporasyon (PV) önemli bir potansiyele sahiptir (Mulder ve Smolders, 1991; Wijmans vd, 1994). Şekil 1.2'de Sulzer Chemtech firmasının ticari *Pervap®* ve *BP201* pervaporasyon üniteleri görülmektedir.



Şekil 1.2 Ticari pervaporasyon üniteleri; *Pervap®* ve *BP201* (Martin, 1998; [3])

Pervaporasyonda membran malzemesinin şişmesine (sorspsiyon) neden olacak bir sıvı karışımıyla temas söz konusudur. Seçici sorspsiyon, polimer içindeki ikili sıvı karışımının bileşimi ile dışarıdaki sıvı besleme karışımının bileşimi farklı olduğunda ortaya çıkar. Sorspsiyon ve desorspsiyon deneyleri, pervaporasyon için uygun membran malzemesinin belirlenmesi amacıyla ve seçici permeasyonun seçici sorspsiyonla tahmin edileceği beklentisiyle gerçekleştirilmektedir (Wijmans vd, 1994; Huang, 1991).

Pervaporasyonun taşınım mekanizması olarak genelde kabul edilen çözünme-difüzyon modeline göre taşınım mekanizması birbiri ardı sıra gelen üç adımda gerçekleşir; 1) membran içine seçici sorspsiyon, 2) membran boyunca difüzyon ve 3) buhar fazına desorspsiyon. İlk ve üçüncü adımlar termodinamik özellik olarak ele alınırken, ikinci adım kinetik bir faktördür ve kütle aktarımına direnç bu adımda ortaya çıkar. Membran içindeki permeant bileşenlerinin

bileşimi membran-permeant sisteminin davranışını belirleyen ana parametredir. Membranın içindeki sıvının bileşimi *desorpsiyon* deneyiyle belirlenir. Pervaporasyondaki seçici taşınım termodinamik katkıyı incelemek açısından önemlidir (Schaetzel vd, 2004; Sun vd, 1999; Yuzhong vd, 1993; Huang, 1991).

Bu çalışmada, etil asetat-su, etil asetat-etanol ve etanol-su ikili karışımlarında polimerik PDMS ve tartarik asitle çapraz bağlanmış PVA membranlar kullanılarak gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmasının kuramsal ve deneysel kısımları anlatılmıştır. Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında Flory-Huggins termodinamiği temel alınmıştır. Deneysel olarak elde edilen desorpsiyon sonuçları, çözünme-difüzyon mekanizması temelinde pervaporasyon sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Bu sayede, pervaporasyonun taşınım mekanizması biraz daha aydınlığa kavuşturulmaya çalışılarak seçici taşınım üzerine termodinamik etkileşimlerin etkisi araştırılmıştır.



2. MEMBRANLAR VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Membranın Tanımı

Membran, temas halinde bulunan sıvı ve/veya buhar (gaz) gibi iki akışkan fazındaki moleküler veya iyonik türlerin akışına karşı bariyer gibi davranan ve bir fazdan diğerine belli ölçüde taşınım sağlayan heterojen veya homojen bir fazdır (Lakshminarayaniah, 1972). Membran fazı katı, sıvı veya gaz halinde olabilir (Rajalo vd, 1994; Winston ve Kamalesh, 1992). Membranlar 100 yılı aşkın bir süredir ayırma ajanı olarak bilinmelerine karşın geniş çapta uygulamaları son 50 yılda yaygın hale gelmiştir (Cussler, 1997).

Membranlar aşağıda verilen üç farklı kritere göre sınıflandırılabilir (Ulbricht, 2004):

Membran malzemesine göre sınıflandırıldığında üç grupta incelenebilir (Ulbricht, 2004; Fried, 2003):

- i. Organik Polimerler
- ii. İnorganik Malzemeler (oksitler, seramikler, metaller)
- iii. Organik-inorganik Kompozit Malzemeler

Fiziksel yapılarına göre sınıflandırıldığında membranlar başlıca üç grupta incelenebilir (Paul ve Yampolskii, 1994; Seader ve Henley, 1998):

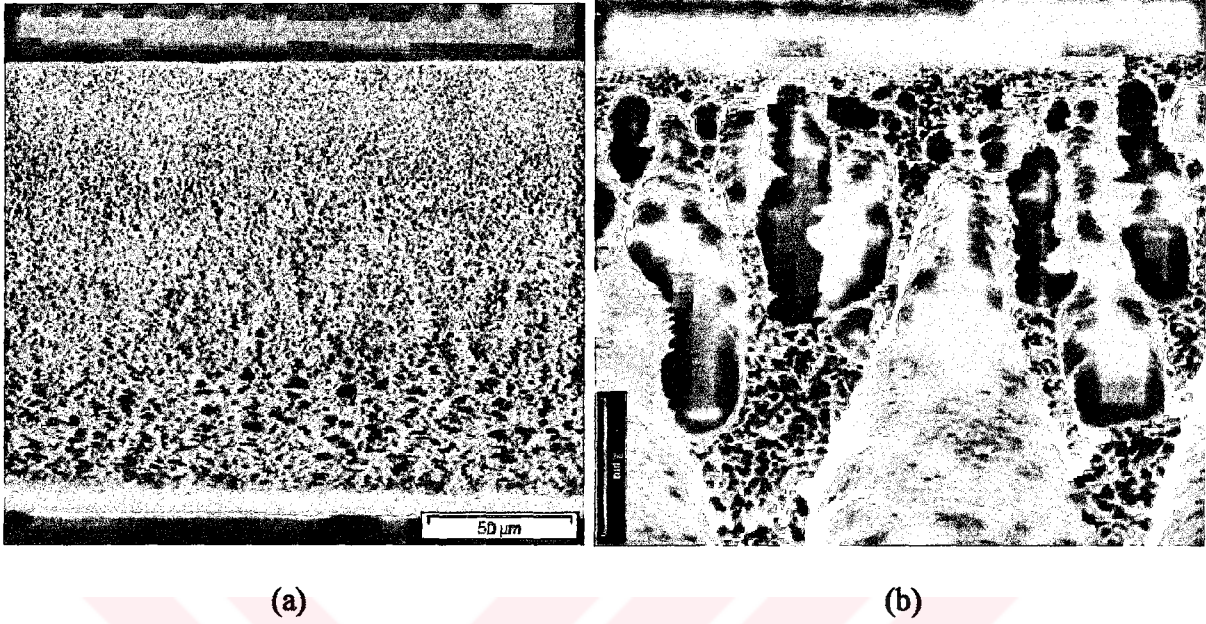
- i. Simetrik Membranlar: Kalınlık 50–500 μm arasındadır. (Şekil 2.1.a). Kendi içinde ikiye ayrılır: 1) Yoğun (gözeneksiz) ince film membranlar, 2) Düzenli ve düzenli olmayan matriks yapıda gözenekli membranlar.
- ii. Asimetrik Membranlar: Kalınlık 1–2 μm 'ye kadardır. (Şekil 2.1.b). Bu tip membranlarda yoğunluğun değişim gösterdiği yüzeydeki en yoğun üst bölgeler, membranın anahtar ayırma özelliklerini belirler.
- iii. Kompozit Membranlar: İnce tabaka ya da karışık matriksli, iki ya da çok tabakalı olabilmektedir.

Hazırlanma şekillerine göre sınıflandırıldıklarında membranlar başlıca iki grupta incelenebilir (Mulder vd, 1983; Lakshminarayaniah, 1972):

- i. Homojen Membranlar: Simetrik homojen membranlarda membran kalınlığının tümü kütle taşınım direncini kontrol eder.
- ii. Heterojen Membranlar: Bu tipteki asimetrik ve kompozit membranlarda taşınım direncin büyük kısmı ince yoğun üst yüzeyde yer almıştır.

Bu iki tipteki membranları hazırlamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir: inorganik veya organik malzemeye sol-jel prosesi, ince-tabaka kompozitine arayüzey reaksiyonu,

mikro-fabrikasyon, plazma laminasyon, çözücü ve termal faz dönüşümü yöntemleri bunlar arasında sayılabilir (Ulbricht, 2004).



Şekil 2.1. Simetrik (a) ve asimetrik (b) yapı (Ulbricht, 2004)

Çizelge 2.1’de, membranların fiziksel yapılarına ya da hazırlanma şekillerine göre sınıflandırılması özetlenmektedir.

Çizelge 2.1 Membranların fiziksel yapılarına ya da hazırlanma şekillerine göre sınıflandırılması (Cardew ve Le, 1998)

Yapı		Membran Prosesi *	Hazırlama Metodu
Yoğun (Gözeneksiz)	Homojen	ED, GS, PV	Döküm Ekstrüzyon
	Kompozit	ED, PV	Laminasyon Reaksiyon
Mikrogözenekli	Homojen	MF, UF, HD	Yaydırma Sinterleme Track-etch
	Asimetrik	MF, UF, RO, GS, HD	Çözücü Faz Dönüşümü Termal Faz Dönüşümü
	Kompozit	RO, GS, PV	Kaplama Ara yüzey polimerizasyonu Plazma Laminasyon

*ED: Elektrodializ, GS: Gaz ayırma, PV: Pervaporasyon, MF: Mikrofiltrasyon,
UF: Ultrafiltrasyon, RO: Ters Osmoz, HD: Hemodiyaliz.

Verimli ve ekonomik bir membran ayırma prosesi için membranın (1) iyi bir geçirgenliğe, (2) yüksek seçiciliğe, (3) kimyasal ve mekanik dayanıklılığa, (4) kararlılığa, şişme göstermeyen

bir yapıya ve uzun bir ömre, (5) işleme ve paketlemeye uygun özelliklere ve (6) düşük maliyete sahip olması gerekir (Cussler, 1997).

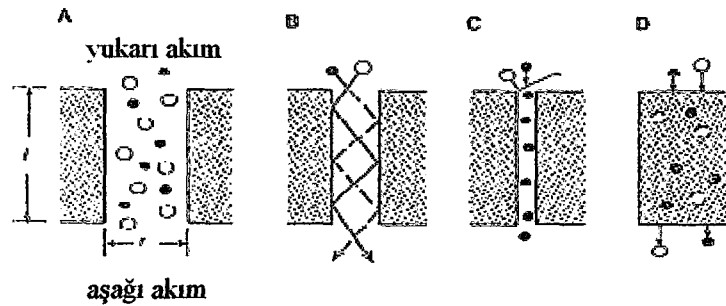
2.2 Membranlarda Taşınım

Membranlarda taşınım aşağıda verilen çeşitli itici güçler vasıtasıyla gerçekleştirilebilir (Lakshminarayanan, 1972) :

- Kimyasal potansiyel farkı, ($\Delta\mu$)
- Elektriksel potansiyel farkı, (ΔE)
- Basınç farkı, (ΔP)
- Sıcaklık farkı, (ΔT)
- Konsantrasyon farkı, (ΔC)

Polimerik bir membran, fonksiyonu gereği bariyer gibi davranarak çeşitli türlerin geçişine karşı direnç gösterir ve farklı türler membrandan farklı hızda geçerler. Bu durum, “geçirgenlik” ve “seçicilik” gibi iki kavramın açıklanmasıyla daha iyi anlaşılabilir. İlki bir türün polimerik membrandan geçiş hızının bir ölçütü, ikincisi ise iki türün birbirlerine göre geçiş hızlarının bir ölçütüdür (Kesting, 1971).

Sıvı ve gaz moleküllerinin membranlarda taşınımını Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Soldan sağa: A geniş r çaplı gözeneklerden *viskoz akış* (ayırma yok); B *Knudsen akış* (molekül ağırlıklarındaki farka dayalı ayırma); C *moleküler eleme* (bağıl difüzyon hızlarına ve gözenek duvarlarındaki yüzey sorpsiyonuna bağlı ayırma) ve D yoğun bir membranda *çözünme-difüzyon* (göreceli çözünürlük ve difüzyon hızlarına dayalı ayırma) (Fried, 2003).



Şekil 2.2 İki farklı boyutta molekülün çeşitli mekanizmalar yoluyla membran taşınımının şematik gösterimi (Fried, 2003)

Membrandan geçen bileşen “permeat”, membran tarafından tutulan bileşen ise “konsantrat” veya “retentat” olarak adlandırılır. Kimi zaman permeat fazını uzaklaştırmak için ortama

başka bir sıvı veya gaz ilave edilir ki bu da “süpürücü” (veya taşıyıcı) adını alır. Membranlarda taşınım matematiksel olarak Fick ve Henry Yasalarından yararlanılarak formülize edilir (Mohr vd, 1989) :

$$J = P_L \left(\frac{\Delta DF}{L} \right) = P_i \Delta DF \quad (2.1)$$

Burada;

J : Akı

P_L : Lokal geçirgenlik

L : Membran kalınlığı

ΔDF : İtici güç ve

P_i : Geçirgenlik'tir

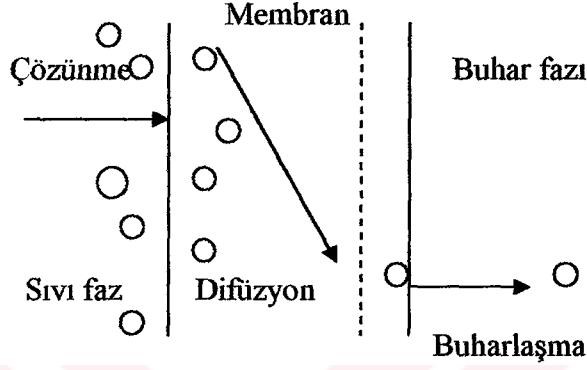
Yukarıda anlatılanların yanı sıra polimerik sistemlerde taşınım; polimerin yapısı, polimerin molar kütlesi, çapraz bağlanmanın yapısı, plastikleştiricilerin varlığı, sıcaklık ve çapraz bağ yoğunluğu gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Polimer içindeki serbest hacim ve segmental hareketlilik gibi faktörler taşınım prosesine doğrudan etki ederken doymamışlık büyüklüğü, çapraz bağlanma, kristalinite derecesi ve substitüenlerin yapısı gibi faktörler polimer yapısını değiştirerek taşınım prosesini dolaylı olarak etkiler. Çapraz bağlama prosesi sırasında oluşan değişik tipte çapraz bağlanmalar da taşınım davranışını ayrıca etkilemekte ve permeasyon hızı, çapraz bağ yoğunluğundaki artışla azalmaktadır. Penetrant molekülünün büyüklüğü ve şekli de polimer matrisi içindeki taşınım hızına etki edecektir. Difüzyon hızı, penetrant büyüklüğündeki artışla azalmaktadır. Ayırma prosesindeki anahtar unsur membranın kendisinin geliştirilmesidir (George ve Thomas, 2001).

2.2.1 Pervaporasyonda Taşınım (Çözünme-Difüzyon Modeli)

Pervaporasyonda membran boyunca uygulanan itici güç, sıvı fazda bir kimyasal potansiyel farkı yaratır ve membranın seçiciliği farklı bileşenlerin bağıl akışında belirleyici unsur olur (Winston ve Kamallesh, 1992). İtici güç, membranın permeat tarafını indirgenmiş bir toplam basınçta tutarak (vakum pervaporasyonu) veya membranın permeat tarafından süpürücü bir gaz geçirerek (taşıyıcı gaz pervaporasyonu) sağlanabilir (George ve Thomas, 2001; Karlsson ve Trägårdh, 1993).

Pervaporasyonda taşınım mekanizması olarak genelde çözünme-difüzyon modeli kabul

edilmektedir. Bu modele göre membrana seçici olarak sorplanan penetrant, membran boyunca difüze olarak buhar fazına desorbe olur (Şekil 2.3) (Yuzhong vd, 1993; Mulder ve Smolders, 1991; Mulder ve Smolders, 1984). Sıvı faz ile membranın besleme tarafı arasında, ayrıca buhar fazı ile membranın permeat tarafı arasında denge olduğu kabul edilir. Taşınım konsantrasyon farkının azaldığı tarafa difüzyonla gerçekleşir (Wijmans ve Baker, 1993). Membrana seçici olarak sorplanan bileşen membrandan seçici olarak da geçecektir (Mulder vd, 1985).



Şekil 2.3 Çözünme-difüzyon modeli (Shaban, 1997)

Pervaporasyon prosesinin performansını tanımlamada kullanılan parametrelerden biri olan akı; permeat konsantrasyonundan, bileşenlerin aktivitelerinden, difüzyon katsayısından ve etkin membran kalınlığından yararlanarak aşağıdaki ifadeyle hesaplanabilir (Karlsson ve Trägårdh, 1993; Winston ve Kamalesh, 1992):

$$J_i = -D_i C_i \frac{d(\ln a_i)}{dl} \quad (2.2)$$

Burada bir i bileşeni için;

J_i : Akıyı,

D_i : Difüzyon katsayısını,

C_i : Konsantrasyonunu,

a_i : Aktivitesini göstermektedir, l ise membran kalınlığıdır.

Seçicilik (α_{ij}), prosesin iki maddeyi ayırma etkinliğini tanımlar ve aşağıdaki formülle karakterize edilir. Sırasıyla, x ve y , beslemedeki ve permeattaki i ve j bileşenlerinin ağırlık veya mol kesridir (Karlsson ve Trägårdh, 1993; Winston ve Kamalesh, 1992).

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2.3)$$

Pervaporasyonda, seçicilik ve geçirgenlik membrandan geçen bileşenlerin çözünürlük ve difüzyon hızına bağlıdır. Permeantların çözünürlüğü membran ve permeant arasındaki kimyasal etkileşime bağlıdır. Difüzyon hızı ise membranın fiziksel yapısından etkilenir (Miyata vd, 1996; Mulder ve Smolders, 1986). Permeantlar polimerik membranalarda genellikle yüksek çözünürlük gösterirler. Membranlardaki yüksek permeant konsantrasyonları, difüzyon katsayıları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve aşağıda sayılan nedenlere bağlı olarak genellikle yüksek bir difüzyon hızına sahiptir (Shaban, 1998; Yang vd, 1998):

1. Polimerin içindeki çözücü artışı polimeri şişirir ve polimer zincirlerinin, difüzyon için gereken aktivasyon enerjisini azaltan zincir eksenleri etrafındaki serbest dolaşımı kolaylaştırır.
2. Amorf faz çözücüyle şişmiş olduğundan, polimer içindeki serbest hacim (polimer segmentlerinin serbest rotasyonel hareketlerinin olduğu bir bölge), difüzyon için daha uygun hale gelir.
3. Sıvıların içindeki difüzyon, katı bir polimerin içindekinden daha hızlı gerçekleşir.

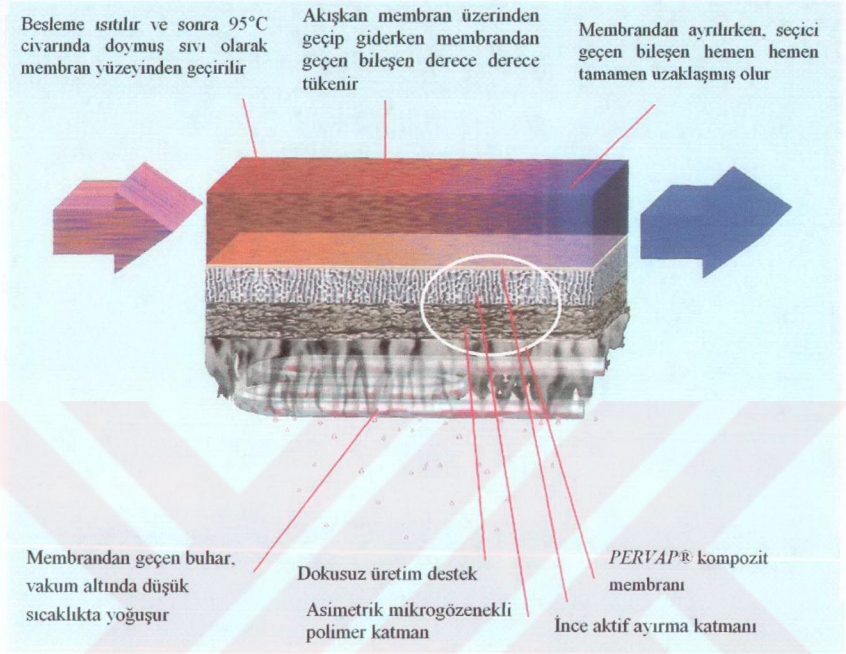
Matsuura ve arkadaşları gözenek akış mekanizması temelinde pervaporasyona uygulanabilir bir taşınım modeli daha önce sunmuşlardır. Bu modele göre, membran yüzeyinde düz silindirik gözenek yığınları bulunduğu kabul edilmektedir. Gözenek akış mekanizmasında kütle taşınımı üç adımdan oluşmaktadır (George ve Thomas, 2001; Feng ve Huang, 1997):

- a) gözenek girişinden bir buhar-sıvı fazı sınırına sıvı taşınımı,
- b) faz sınırında buharlaşma ve
- c) sınırdan gözenek çıkışına buhar taşınımı.

2.3 Pervaporasyonda Kullanılan Membranlar

Pervaporasyon proseslerinde kullanılan membranlar yürütülen ayırmanın yapısına göre sınıflandırılır. *Hidrofilik membranlar* organik çözeltilerden suyu uzaklaştırmak için kullanılır. Bu tipte membranlar camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığından yüksek olan polimerlerden yapılırlar. Poli(vinilalkol) hidrofilik bir membran malzemesine örnektir. *Organofilik membranlar* organik maddeleri çözeltilerden geri kazanmak için kullanılırlar. Bu membranlar elastomerik malzemelerden (oda sıcaklığından düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan polimerler) yapılırlar. Nitril bütadien kauçuğu, stiren bütadien kauçuğu gibi elastomerik polimerlerin esnek yapıları, organik bileşenin seçici olarak membrandan geçebilmesine izin

verir [4].



Şekil 2.4 Ticari PERVAP® pervaporasyon membranı (Sulzer Chemtech, 1998)

PV membranların temin edilebileceği endüstriyel firma sayısı çok azdır. Bu sebeple membranın aktif tabakasının kimyasal yapısı ya çok basittir ve bütün firmalar için hemen hemen aynı hale gelir ya da aşırı derecede karmaşık ve özel organik karışımlar için çok spesifik olduğundan gizlidir (Smitha vd, 2004).

2.3.1 Membran Performansına Etki Eden Faktörler

Çözünme-difüzyon modeline göre yüksek akılar, polimer zincirleri ve difüze olan türlerin ısı hareketliliğindeki artışla sağlanır. Polimerlerin difüzyona etki eden özellikleri arasında anazincir (backbone) malzemesi, çapraz bağlanma derecesi ve gözeneklilik yer alır. Membran ve difüze olan türler arasındaki moleküler düzeydeki etkileşimler Arrhenius bağıntısında kullanılan bir geçirgenlik sabitiyle (P_c) ifade edilir [4]:

$$P_i = P_c e^{-E_a/RT} \quad (2.4)$$

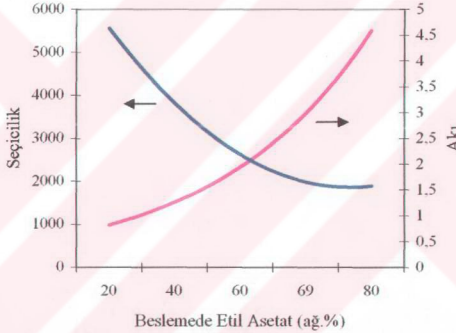
P_i : Geçirgenlik,

- E_a : Aktivasyon enerjisi,
 P_c : Geçirgenlik sabiti,
 R : Gaz sabiti ve
 T : Sıcaklık'tır.

Membran özelliklerinin yanı sıra, membran performansına etki eden diğer faktörler şunlardır:

(i) *Besleme bileşimi ve konsantrasyonu*

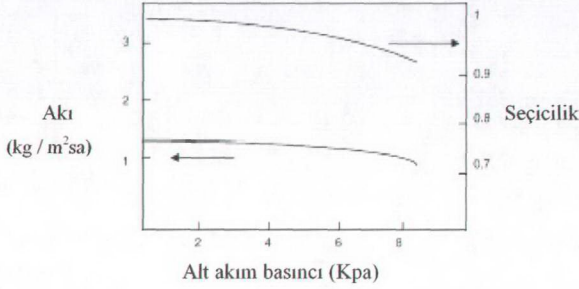
Besleme bileşimindeki bir değişiklik sıvı-membran ara yüzeyindeki sorpsiyon olayını (şişme derecesini) doğrudan etkiler. Membran içindeki bileşenlerin difüzyonu bileşenlerin konsantrasyonuna (ya da bileşenlerin çözünürlüğüne) bağlı olduğu için permeasyon özellikleri de konsantrasyona bağlıdır (Smitha vd, 2004). Bu olayı açıklayan bir örnek Şekil 2.5'de gösterilmiştir:



Şekil 2.5 Besleme konsantrasyonunun etil asetat-etanol karışımının pervaporasyonla ayrılmasına etkisi (Hasanoğlu vd, 2005'den yeniden düzenlenerek)

(ii) *Besleme ve permeat basıncı*

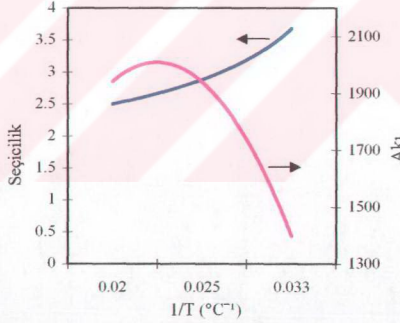
Pervaporasyonda ana itici kuvvet membranın içindeki bileşenlerin aktivite değişimidir. Permeat basıncı membranın alt akım tarafındaki bileşenlerin aktivitesine doğrudan bağlıdır ve pervaporasyon üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Maksimum değişim sıfır permeat basıncında elde edilebilir (Smitha vd, 2004). (Şekil 2.6)



Şekil 2.6 Basıncın pervaporasyon üzerine etkisi (etanol/benzen karışımları için) (Smitha vd, 2004)

(iii) Sıcaklık

Şekil 2.7'de gösterildiği gibi besleme sıcaklığı arttıkça membrandan geçme hızı genellikle Arrhenius tipi bir kuralı izler (Denklemler 2.4). Seçicilik kuvvetli bir şekilde sıcaklığa bağlıdır ve çoğu durumda sıcaklığın artmasıyla seçicilikte ufak bir düşüş gözlenir (Smitha vd, 2004).



Şekil 2.7 Etil asetat-etanol karışımları için, akı ve seçiciliğin sıcaklıkla Arrhenius tipi değişimi (Hasanoğlu vd, 2005'den yeniden düzenlenerek)

(iv) Konsantrasyon polarizasyonu (CP)

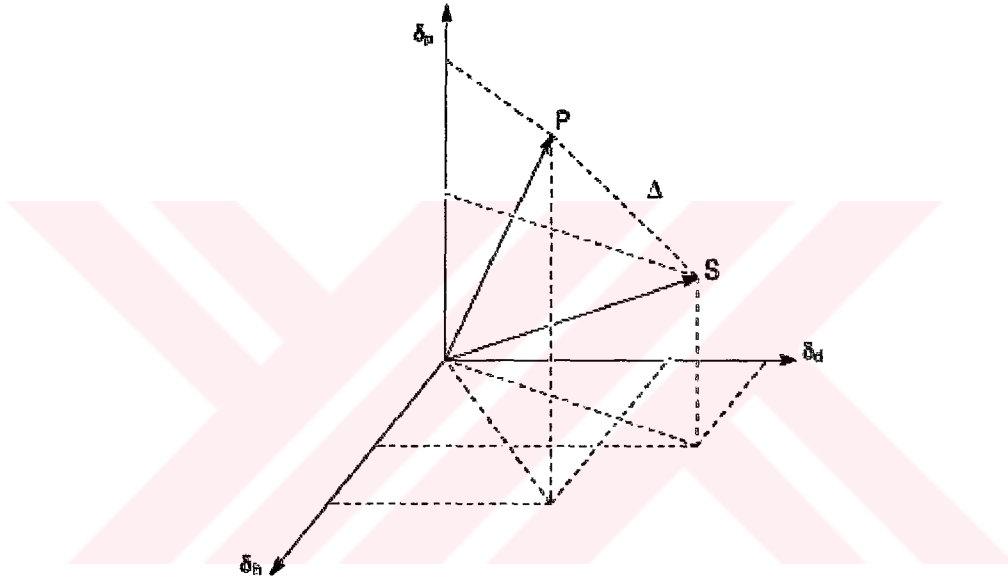
Karışım bileşenleri yarı geçirgen bir membrandan farklı geçiş hızlarıyla geçerken, membran yüzeyi yakınındaki sınır tabakasında daha az geçebilen bileşen konsantrasyonunda artış ortaya çıkar. Daha konsantre sınır çözeltisi ile daha az konsantre yığın arasındaki bu konsantrasyon gradyeni konsantrasyon polarizasyonu (CP) olarak

küçük miktardaki organik sıvılar olan '1' ve '2' ile polimer '3' bileşenleri arasındaki etkileşim şu bağıntıyla gösterilir:

$$\Delta_{i,3} = \sqrt{[(\delta_{da,i} - \delta_{da,3})^2 + (\delta_{po,i} - \delta_{po,3})^2 + (\delta_{h,i} - \delta_{h,3})^2]} \quad (2.5)$$

$i = 1, 2$

δ_{da} , δ_{po} ve δ_h sırasıyla, dağılma, polar ve hidrojen bağ katkıları, Δ ise vektörel uzaklığın büyüklüğüdür. δ_{da} , δ_{po} ve δ_h 'nin sırasıyla x, y ve z eksenleri üzerinde gösterildiği üç boyutlu Şeki 2.9'da S çözücüyü, P polimeri temsil etmektedir (Şekil 2.9). Herhangi iki bileşen arasındaki etkileşim büyüdükçe Δ 'nın büyüklüğü küçülecektir.



Şekil 2.9 Çözünürlük parametresinin vektörler kullanılarak şematik gösterimi (Smitha vd, 2004)

Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ) de bileşenlerin polimerle etkileşimini ifade eder. Bileşenler ve polimer arasındaki ikili etkileşim parametreleri χ_{13} ve χ_{23} aşağıdaki bağıntıdan belirlenebilir:

$$\chi_{i3} = \frac{-[\ln(1-u_3) + u_3]}{u_3^2} \quad (2.6)$$

'i' indisi 1 veya 2 bileşenini, '3' indisi polimeri temsil etmekte, u_3 ; polimerin hacim kesrini göstermektedir. χ değeri küçüldükçe (en fazla ≈ 0.5) etkileşim büyüyecektir.

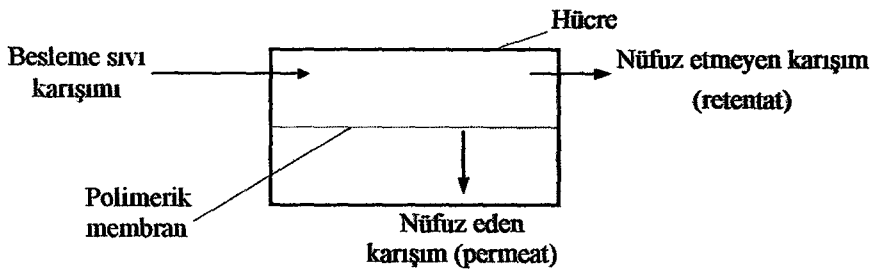
3. PERVAPORASYON TEKNOLOJİSİNİN UYGULAMA ALANLARI

3.1 Pervaporasyon (PV)

Pervaporasyon kavramı ilk olarak Kober tarafından 1917'de, albümin ve toluenin sulu çözeltilerinden suyun selüloz filmleri boyunca seçici geçişini gözlemlemesiyle terim olarak kullanılmıştır. Pervaporasyonun ayırma ve konsantre etme işlemlerindeki avantajı 1935'de Farber tarafından ortaya konmuştur. Heisler ve arkadaşlarının bir selüloz membran kullanarak EtOH/su karışımlarının ayrılması üzerine 1956'da yayınladıkları çalışma ise pervaporasyon üzerine bilinen ilk niceleyici çalışmadır. Pervaporasyonun sistematik biçimde çalışıldığı, temellerinin ortaya konduğu ve bu teknolojinin potansiyeline ışık tutulduğu ilk çalışma; Binning ve ark.'nın 1958, 1961 ve 1962 süresince çalıştıkları ve çok sayıda patent aldıkları, organik karışımlarının ayrılması üzerine American Oil'de yaptıkları çalışmadır (Feng ve Huang, 1997; Wijmans vd, 1994). Bununla birlikte ancak 80'lerin başında bir pilot denemesi yapılmıştır. 80'lerin sonlarına gelindiğinde şirketler, değişik PV uygulamaları için değişik membran tipleri ve konfigürasyonları geliştirmeye başlamışlardır (Cardew ve Le, 1998).

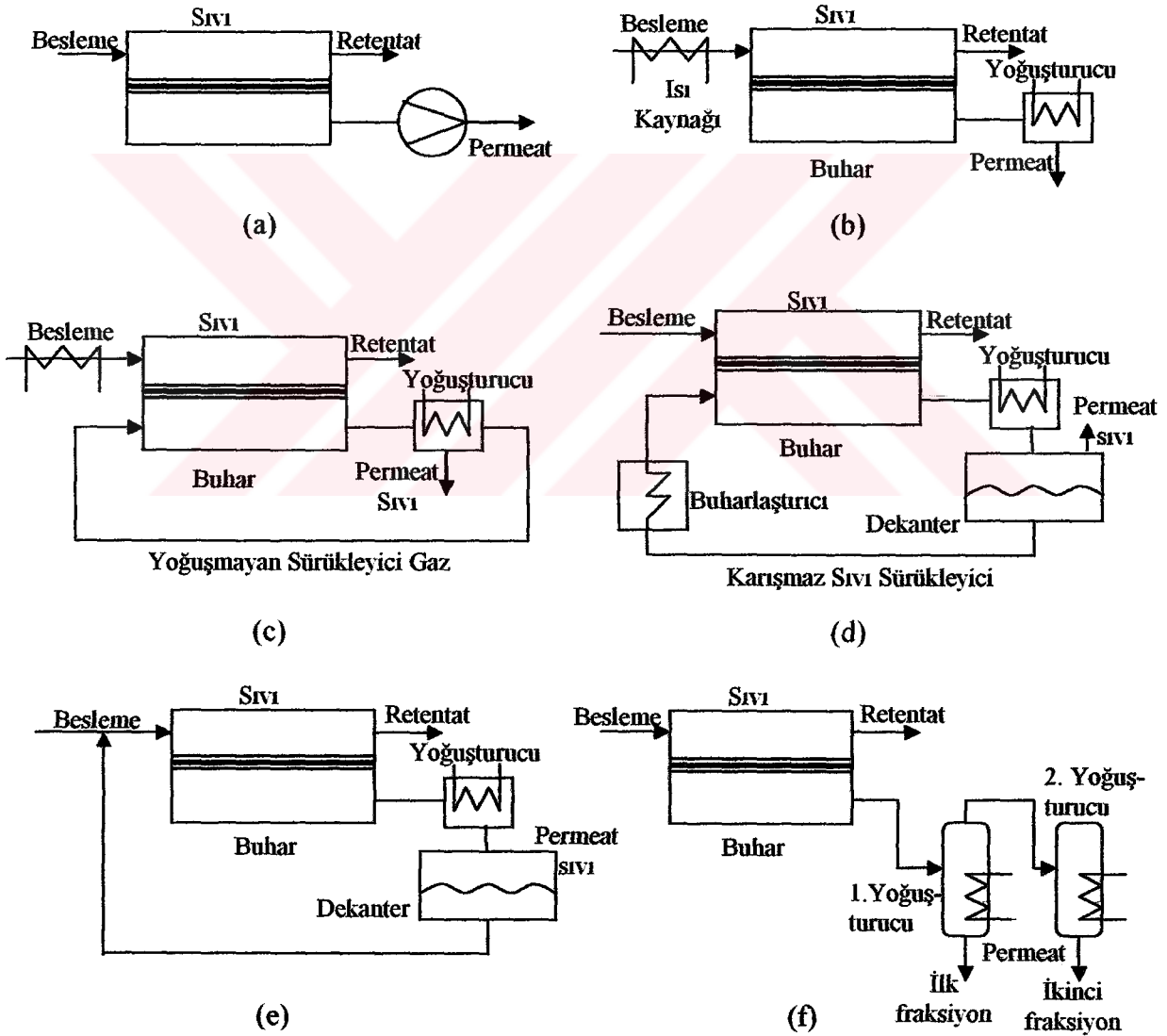
Pervaporasyon prosesinde sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve ürün, uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta, yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır (Feng ve Huang, 1997; Wijmans vd, 1994). Şekil 3.1'de bu yöntemin şematik gösterimi verilmektedir.

Pervaporasyon; enerji kazanımı, ekonomik yarar, etkinlik, tek adımla ayırma, daha basit proses, kompakt tasarım, buhar-sıvı dengesinden bağımsız olarak uygulanabilme (distilasyonla aşılamayan azeotropların ek madde gerekmeden kırılabilmesi), tek başına veya distilasyon gibi başka bir ayırma ünitesinin ardına eklenebilme, çok amaçlı ayırma birimi, esterleşme gibi kimyasal reaksiyonlarda kullanılabilmesi, operasyonlarda güvenliğin sağlanması gibi bir çok avantaj sağlamaktadır ([5]; Ravindra vd, 2000; Martin, 1998; Winston ve Kamalesh, 1992).



Şekil 3.1 Pervaporasyon yönteminin şematik gösterimi (Salt vd, 2001)

Şekil 3.2’de pervaporasyon proses tipleri gösterilmektedir. Şekil 3.2 (a)’da da gösterildiği gibi, permeat tarafında gerekli olan düşük basınç laboratuvar ölçeğinde, genelde bir *vakum* pompası ile sağlanır. Bununla birlikte ticari ölçüde, vakum pompası ihtiyacı karşılanamayacak ölçüde büyük olabilir. Vakumlu operasyonun alternatifi şekil 3.2 (b)’de gösterildiği gibi permeat buharını yoğuşturarak sıvı halde almaktır. Besleme çözeltisi de ayrıca ısıtılabilir. Zaman zaman *termopervaporasyon* olarak adlandırılan bu proseste itici güç, sıcak besleme çözeltisiyle soğuk permeat sıvısı arasındaki buhar basıncı farkıdır. Daha güvenilir bir işlem olmasının yanı sıra soğutma ve ısıtma maliyetinin vakum pompası maliyetine kıyasla daha az olması nedeniyle ticari işletimlerde tercih edilmektedir (Baker vd, 1990).



Şekil 3.2 Çeşitli pervaporasyon proses tiplerinin şematik gösterimi (Baker vd, 1990)

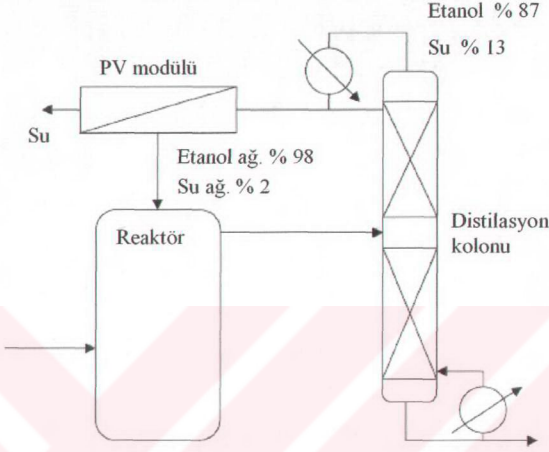
Şekil 3.2 (c)'de gösterilen üçüncü olasılık membranın permeat tarafını *taşıyıcı* bir gazla (normalde hava) süpürmektir. Gösterilen örnekte, süpürücü gaz yoğunlaştırılmaya dek soğutulup permeat buharı geri kazanılır ve sonra gaz tekrar sirküle ettirilir. Bu operasyon modu, sıcaklık farkı sürücülü pervaporasyon işleminde olduğu gibi yoğunlaştırıcı için soğutma suyu gerektirdiğinden fazla tercih edilmez. Bununla birlikte, eğer permeatın bir değeri yoksa ve yoğunlaştırılmadan atılabiliyorsa (örneğin, organik bir çözücünün aşırı seçici bir membranla dehidrasyonunda) bu operasyon modu tercih edilebilir. Bu durumda, permeat sadece su ve organik çözücü zerreleri içereceğinden düşük bir maliyetle atılabilecek ve soğutma suyuna ihtiyaç duyulmayacaktır. Taşıyıcı süpürücü akışkan olarak buhar gibi yoğunlaşabilir akım kullanan alternatif bir taşıyıcı gaz sistemi Şekil 3.2 (d)'de gösterilmektedir. Bu operasyon modu; sulu besleme akımlarından düşük konsantrasyonlardaki toluen ve benzer organik çözücülerin uzaklaştırılması gibi, permeatın suyla karışmadığı ve taşıyıcı gazdan geçen su buharı kirliliğinin bir sorun teşkil etmediği durumlarla sınırlıdır.

Şekil 3.2 (e) ve (f)'de verilen son iki PV prosesi özellikle sudan, düşük konsantrasyonlardaki çözülmüş organik bileşiklerin uzaklaştırılmasıyla ilgilidir. Membrandan geçen çözücü, su içerisinde sınırlı çözünürlüğe sahip olduğu zaman Şekil 3.2 (e)'de gösterilen sistem kullanılabilir. Bu durumda, yoğunlaşan permeat sıvısı genel olarak iki fazlı olacaktır: tekrar kullanılmak üzere işlenebilecek bir organik faz ve tekrar prosese sokulmak üzere besleme akımına geri döndürülebilecek organik çözücüye doymuş bir sulu faz. Şekil 3.2 (f)'de gösterilen sistemde seri halde takılmış iki yoğunlaştırıcı bulunmaktadır. Bu durumda, PV ayırımına ek olarak ikinci bir kısmi ayırma yapılarak seyreltik alkol-su beslemelerinin ayırımında alkolce zengin permeatın; PV ünitesine geri döndürülebilen su açısından zengin bir fraksiyona ve yüksek oranda zenginleşmiş alkol fraksiyonuna ayrılabilmesi sayesinde yarar sağlanabilir (Baker vd, 1990).

Buhar permeasyonu olarak adlandırılan proses PV ile aynı olmasına karşın PV ile arasındaki fark, ayrılacak karışımın sıvı karışımı yerine buhar karışımı olmasıdır (Martin, 1998).

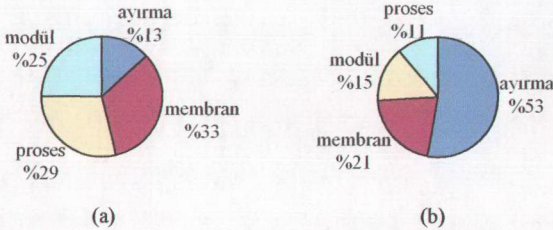
PV ve geleneksel bir ayırma işleminin bir arada olduğu "*Hibrit proses*"ler, ekonomik fizibilitesi sebebiyle pervaporasyona göre daha üstün görünmektedir. Distilasyon ve pervaporasyondan oluşan hibrit proses azeotropik distilasyonla karşılaştırıldığında, yatırım ve operasyon maliyetlerinde önemli tasarruflar sağlamaktadır. Membran değişim maliyeti fazla olmasına karşın, sadece düşük basınçta su buharı (enerji kazanımı) gerektirdiği için operasyon maliyetleri geleneksel distilasyon prosesininin sadece % 40'ı kadardır. Hibrit prosesler gerekli membran alanını düşürmesinin yanı sıra aynı zamanda pervaporasyonun

avantajlarından da yararlanılmasını sağlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı pervaporasyonun geleceği, tek başına bir proses birimi olarak değil Şekil 3.3'te bir örneği verilen "hibrit proses" olarak değerlendirilmesinde görülmektedir (Smitha vd, 2004; Lipnizki vd, 1999; Luo vd, 1997).



Şekil 3.3 Enerji kazanımını % 58'e çıkartan bir hibrit prosesin akış şeması (Jonquières vd, 2002)

Literatür çalışmaları bir ayırma prosesindeki araştırma ve gelişmeleri vurgularken, patentler çeşitli ayırma teknolojilerinin endüstriyel hale gelmesini gösterir ve ayrıca onların gelecekteki endüstriyel gelişimine ve ticari önemine değer biçer. Son 10 yıl boyunca PV'nun endüstriyel potansiyelini gösteren birçok patent alınmıştır. Genel olarak, pervaporasyon pazarındaki patentler dört noktaya odaklanmıştır; proses geliştirilmesi, modül geliştirilmesi, membran geliştirilmesi ve ayırma işlemine uygulama (Şekil 3.4) (Smitha vd, 2004).



Şekil 3.4 (a) Avrupa ve (b) Amerika Birleşik Devletlerinde pervaporasyona ilişkin patentlere konu olan alanlar (Smitha vd, 2004)

Alkol ve ketonlar gibi birçok endüstriyel çözücülerin, esterlerin, halojenli hidrokarbonların ve bunların karışımlarının pervaporasyonla ayrılması üzerine çok sayıda çalışma yapılmasına karşın yalnızca bir kaç uygulama endüstriyel ölçüye gelebilmiştir. Bunun sebebi büyük oranda yüksek performanslı spesifik malzemelerin ve membranların eksikliğidir. Çözütilerden her bir organik çözünenin veya karışımlarının ayrılması, içerilen organik çözücülerin farklı yapılarına bağlı olarak spesifik tipte bir membran gerektirir (Osorio-Galinda vd, 2001). Bununla birlikte şu anda, çoğu organik bileşenlerin dehidrasyonu olmak üzere yüzü aşkın endüstriyel pervaporasyon tesisi mevcuttur [6].

3.1.1 Organik-Su Karışımlarının Dehidrasyonu

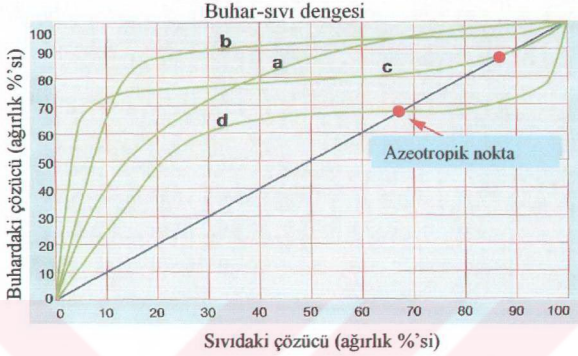
Pervaporasyon yöntemi organik maddelerin dehidrasyonunda oldukça etkili ve birçok durumda ekonomik bir yöntemdir (Semenova vd, 1997; Rautenbach vd, 1992; Dutta ve Sikdar, 1991). PV'nun başlıca üç uygulaması arasında üzerinde en çok çalışılan konu organik-su (azeotropik) karışımların dehidrasyonudur. Bunun temel nedeni, yüksek su seçiciliğine sahip PV membranlarının geliştirilmesindeki kolaylıktır. Ancak, asetik asitin yüksek sıcaklıklarda dehidrasyonundaki gibi bazı durumlarda, kullanılan membran malzemelerinin kimyasal ve termal dayanıklılığı, önemli bir kısıt haline gelmektedir (Gorri vd, 2005; Lu vd, 2000). Çizelge 3.1'de bazı organik sıvıların dehidrasyonu için iyon değiştirici membranlarla elde edilen akı ve seçicilik değerleri verilmektedir.

Çizelge 3.1 Bazı organik sıvıların dehidrasyonunda kullanılan iyon-değiştirici membranların seçicilik ve akıları (Semenova vd, 1997)

İyon-değişim Membranı	Organik Sıvı (B)	Besleme (ağ. % H ₂ O)	Seçicilik ($\alpha_{su/B}$)	Akı (kg /m ² h)	Sıcaklık (°C)
AMV- SCN ⁻	Etanol	15	38	0.47	60
PE(SO ₃ ⁻)-H ⁺	Etanol	16.0	2.6	1.36	26
PE(SO ₃ ⁻)-Na ⁺	Etanol	15.6	671	0.08	26
Nafion 811-Li ⁺	i-Propanol	12	10.2	0.74	29
Nafion 811-Al ³⁺	i-Propanol	12	7.3	0.23	29
Nafion 811-K ⁺	i-Propanol	12	46.7	0.12	29
PE(SO ₃ ⁻)-H ⁺	i-Propanol	11.2	5.5	1.04	26
PE(SO ₃ ⁻)-Cs ⁺	i-Propanol	10.4	>28000	0.20	26
CMV-H ⁺	Asetik asit	20	4	0.33	80
AMV-CH ₃ COO ⁻	Asetik asit	20	4.3	0.83	80
PSF(SO ₃ ⁻)-H ⁺	Asetik asit	10	9.4	0.02	-
AMV-HCOO ⁻	Formik asit	20	0.9	2.60	80

Uygun konsantrasyonlarda, sudan çözücülerini distilasyonla ayırmak karmaşık değildir (Şekil 3.5, a eğrisi). Ancak denge buhar ve sıvı konsantrasyonu arasındaki fark daralır (b eğrisi), düşük su içeriklerinde distilasyon daha zor hale gelmektedir. Denge buhar ve sıvı

fazı konsantrasyonları aynı hale gelip azeotropik noktaya ulaşıldığında, daha ileri konsantrasyonlara ulaşmak mümkün olmadığından distilasyon işlemine devam etmenin anlamı olmaz (c ve d eğrileri). Azeotropik nokta distilasyonun kullanımını kısıtlar (Martin, 1998).



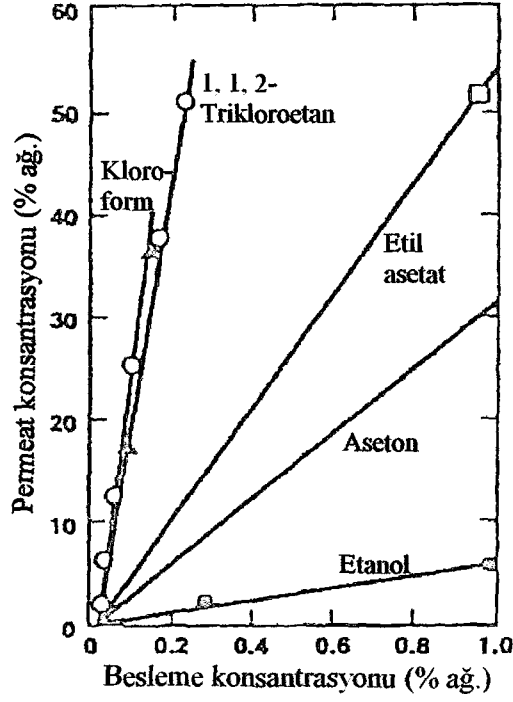
Şekil 3.5 Bir organik çözücü ve suyun buhar-sıvı denge diyagramı (Martın, 1998)

PV yöntemi, azeotropik ikili sistemlerin dehidrasyonunda ve suya bağlı olarak aynı anda hem yüksek hem de düşük kaynatıcılar içeren çözücü karışımlarının dehidrasyonunda, distilasyon, ekstraksiyon veya ekstraktif distilasyona göre çok daha başarılı bir yöntemdir. Bu gibi durumlarda, çözücülerin çoğu suyla ayrı ayrı bireysel azeotrop oluşturdukları için rektifikasyon pratik olarak imkânsızdır (Rautenbach vd, 1992; Rautenbach vd, 1991).

3.1.2 Organik-Su Karışımlarından Organiklerin Uzaklaştırılması

Proses suyunun geri döndürülmesi, atık suların işlenmesi ve bioteknoloji alanlarında pervaporasyon yönteminin kullanımı oldukça yaygındır (Osorio-Galindo vd, 2001; Kujawski, 2000).

Eğer sulu karışım aşırı seyreltikse kirlilik kontrolü birincil ekonomik itici güçtür. Bununla birlikte eğer akım % 1-2'den fazla organik içeriyorsa geri kazanım uygulanması proses ekonomisini önemli ölçüde geliştirir. Kullanılan membranlar genellikle, silikon kauçuk, polibutadien, doğal kauçuk, polieter kopolimerleri gibi elastik polimerlerden yapılır. Şekil 3.6'da, bir silikon kauçuk membran için elde edilen pervaporasyon sonuçları verilmiştir (Wijmans vd, 1994).



Şekil 3.6 Silikon kauçuk kompozit membran kullanarak pervaporasyonla sudan organik bileşenlerin uzaklaştırılması (Wijmans vd, 1994)

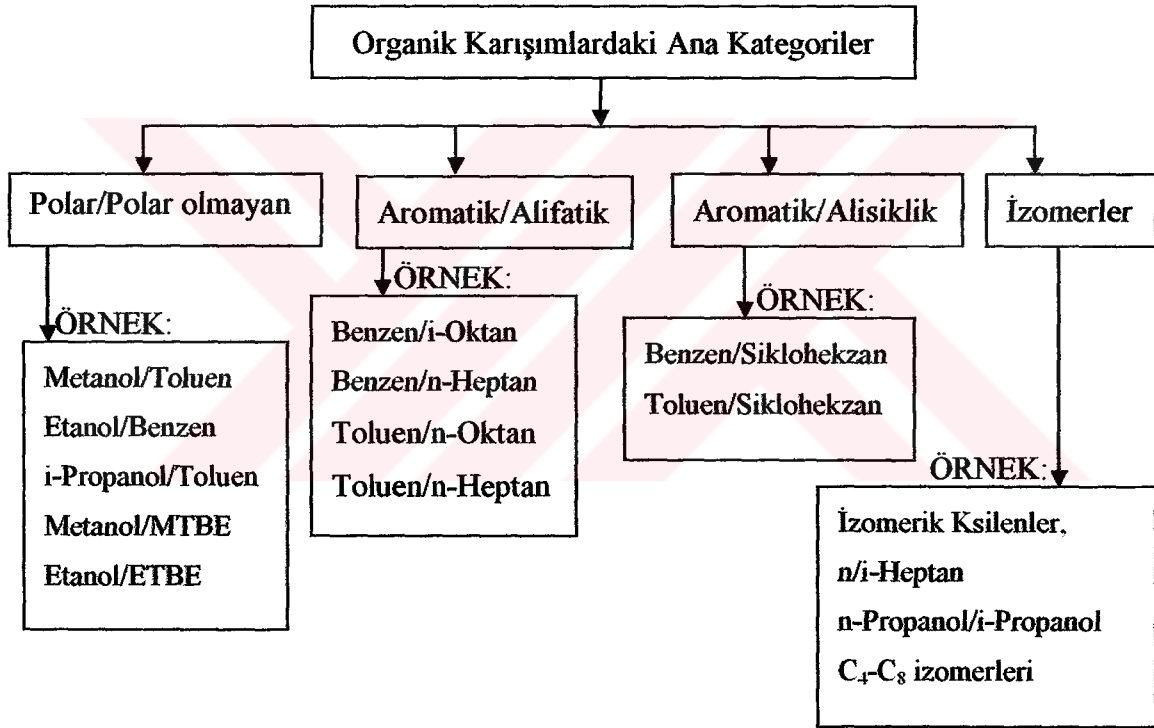
Çizelge 3.2'de bazı membran türleri için elde edilen akı ve seçicilik sonuçları verilmiştir (Winston ve Kamalesh, 1992).

Çizelge 3.2 Organik-su karışımlarının ayrılmasında kullanılan ve organiklere karşı geçirgen olan bazı pervaporasyon membranları (Winston ve Kamalesh, 1992)

Membran Malzemesi	Beslemedeki Organik Konsantrasyonu (ağırlık %)	Sıcaklık (°C)	Permeat Basıncı (kPa)	Seçicilik (α)	Akı (kg /m ² h)
Polipropilen	Aseton (45)	30	6.5	3	0.1'den 1.2'ye
Silikon kauçuk	Bütanol (0'dan 8'e)	30	-	45'ten 65'e	<0.035
Silikon kauçuk	IPA (27'den 100'e)	25	0.33	0.5'ten 12'ye	-
Silikon kauçuk	IPA (9'dan 100'e)	25	0.67	9'dan 22'ye	0.03'ten 0.11'e
Polieteramidler	Asetik asit (1.5'tan 9'a)	50	<0.2	-	0.18'den 0.28'e
Poliakrilik asit	Asetik asit (45)	15	-	2'den 8'e	0.4'ten 0.55'e
Silikon kauçuk	Etil asetat (0.5'ten 4'e)	30	-0.2'den 0.4'e	Yüksek	-
GFT membranı (PDMS)	Etanol (87'den 100'e)	60	-	150'den 10000'e	0'dan 1.6'ya

3.1.3 Organik-Organik Karışımlarının Ayrılması

İlk olarak, çeşitli ağır, orta ve hafif katalitik nafta akımlarında var olan toluen ve stiren gibi aromatikleri ayırmak ve ayrıca yüksek kalitede kurşunsuz benzin üretiminde kullanılan C₆ reformatlarındaki benzen içeriğini azaltmak isteyen rafinerilerce ortaya konulmuştur. Yakıt karışımları için oktan artırıcı olarak kullanılan metil-ter-butil eter'den (MTBE) metanolün uzaklaştırılması için ilk tesis kurulduktan sonra organik-organik karışımlarının ayrılmasında PV'nun kullanılması ticari bir önem kazanmıştır. Bu uygulamanın başarısı üzerine araştırmacılar, çok zayıf buhar-sıvı denge (VLE) eğrilerine bağlı olarak genel ayırma proseslerince ayrılması çok güç olan organik karışımların ayrılmasında PV uygulaması üzerine yoğunlaşmışlardır (Smitha vd, 2004). Pervaporasyona yönelik organik-organik karışımların sınıflandırılması Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.7 Pervaporasyona yönelik organik-organik karışımlarının sınıflandırılması (Smitha vd, 2004)

Potansiyel olarak en büyük ticari etkiye sahip olmasına karşın, organik karışımların PV ile ayrılması en az gelişmiş alandır. Organik-organik ayrımı için PV'nun ticarileşmesinin önündeki en önemli engel su-organik karışımlarındakinden farklı olarak membran malzemesi seçimindeki belirsizliktir (Smitha vd, 2004).

Çizelge 3.3'de organik-organik karışımlarının ayrılmasında kullanılan çeşitli membranların performansı verilmektedir (Smitha vd, 2004).

Çizelge 3.3 Çeşitli organik-organik karışımların ayrılmasında kullanılan membranlar ve seçicilik ve akı değerleri (Smitha vd, 2004)

Sistem (ikili sıvı karışımları)	Membran Malzemesi	Seçicilik (α)	Akı (kg μ m/m ² h)	Sıcaklık (°C)
% 31 Metanol / benzen	Teflon üzerinde PFSA kompozit membranı	9.6	100.28	45
Metanol (% 20) / toluen	PAA ve PVA karışımı	148	İyi	60
Etanol (% 5) / ETBE	CAB ve CAP karışımı	∞	1.41	40
Etanol (% 30) / ETBE	Ticari PERVAP2256 membranı	-	-	50-70
Benzen (Bz) (% 50) / sikloheksan (Cx)	PPN ile modifiye edilmiş CA	2.7	100	80
Bz (% 53) / Cx	Modifiye CE	5.2	50.3	80
Bz (% 10) / Cx	PE	2.5	30	35
Toluen (% 10-70) / Cx	Poliüretan	2-8	1.1-39.5	25
Toluen (% 10-70) / n-hekzan	Poliüretan	2.8-5.8	1.1-3.5	25
Toluen (% 50) / n-oktan	Poliesterimid esaslı kompozit	70	10	-
Toluen (% 11) / n-oktan	Sülfonil içeren poliimid	155	1.1	40
Benzen (% 10-70) / n-hekzan	Poliüretan	1.7-9.5	1-39.5	25
p-Ksilen (% 10) / m-ksilen	B-Siklodekstrin ile doldurulmuş PVA	2.96	0.95	25
p-Ksilen (% 10) / o-ksilen	Silikalit, faujasit	40-150	-	40-100
2,2-dimetilbütan (% 50) / 3-metilpentan	Silikalit zeolit membran	1.0	-	90-160
n-propanol (% 10-50) / i-propanol	CD-PVA	2.6-15.2	-	35
Etil asetat (% 54) / Cx	Teflon üzerine PFSA kompozit membranı	1.73	4.9	45
Metanol (% 1-90) / aseton	PPY-PTS	2.7-1	0-14	50
n-Heptan (% 40) / i-oktan (% 40) / benzen (% 20)	Silikat zeolit membran	72-34, 68-35	-	86-91

4. İKİLİ KARIŞIMLARDA POLİMERİK MEMBRANLARLA SORPSİYON VE DESORPSİYON ÇALIŞMASI

Çözücü moleküllerinin polimer içine sorpsiyonu, bir sıvı kuru bir polimerle temas ettirildiğinde temas yüzeyindeki aktivite değişiminin bir sonucu olarak meydana gelir. Meydana gelen bu şişme, sıvı molekülleri ile polimer arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Belirli bir süre geçtikten sonra polimer içindeki sıvının aktivitesi ile ortamdaki sıvının aktivitesi dengeye gelir (Shaban, 1998).

Membran içindeki permeant bileşenlerinin toplam hacim kesri membran-permeant sisteminin davranışını belirleyen ana parametredir (Schaetzel vd, 2004). Bu parametreyi tayin etmekte kullanılan yöntem desorpsiyon yöntemidir.

4.1 İkili Sıvı Karışımında Sorpsiyon ve Desorpsiyon

İkili bir sıvı karışımı ve polimerik bir membrandan oluşan bir sistem, toplam sorpsiyon ve sorpsiyon seçiciliği parametreleriyle karakterize edilir. Toplam sorpsiyon polimerin sorpladığı toplam sıvı miktarını verir ve şu şekilde bulunur: çalışma sıcaklığında ve belirli bileşimdeki sıvı karışımına daldırılan membranlar denge sorpsiyonuna ulaşıncaya kadar o karışımın içinde tutulur. Denge sorpsiyonu membranın ağırlığında daha fazla artış gözlenmediği noktadır ve bu noktaya ulaşıp ulaşılmadığı membranın düzenli olarak tartılmasıyla kontrol edilir. Toplam sorpsiyon aşağıdaki formülle elde edilir:

$$TS = \frac{W_{sw} - W_{dr}}{W_{dr}} \quad (4.1)$$

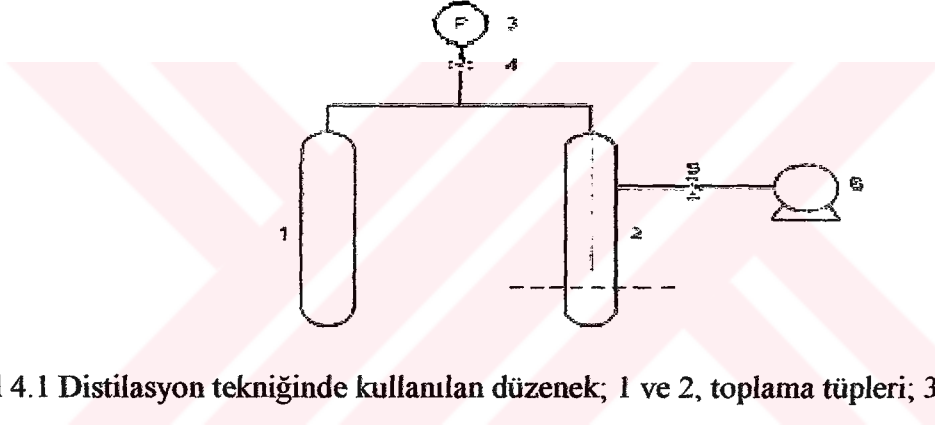
Burada, W_{sw} ve W_{dr} sırasıyla şişmiş ve kuru membran ağırlığıdır. *Desorpsiyon* deneyiyle belirlenen sorpsiyon seçiciliği polimerin içindeki sıvının bileşimidir ve pervaporasyondaki seçici taşınımın termodinamik etkileşim katkısını belirlemek açısından önemlidir. Sorpsiyon seçiciliğinde üç önemli faktör vardır; (i) iki düşük molekül ağırlıklı penetrant arasındaki molar hacim farkı, (ii) her bir bileşenin membranla kimyasal etkileşimi, (iii) bileşenlerin birbiriyle kimyasal etkileşimi (Yuzhong vd, 1993; Huang, 1991).

Düşük molekül ağırlıklı bileşenler polimerik membran içinde çözündüğü zaman camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığından daha yüksek olan polimerlerin zincir hareketliliği artar. Bunun sebebi, organik moleküllerle arasındaki ilgiden (*affinity*) kaynaklanan etkileşimlerinin yüksek olmasıdır. İkili bir sıvı karışımındaki bileşenlerin ise birbirlerine olan ilgileri artınca birbirleriyle daha çok etkileşirler ve bu durum etkileşim parametrelerindeki düşüşle kendisini gösterir. Bu durumun, taşınımın iki yoldan etkisi vardır. Birincisi genellikle diğer bileşenin

difüzivitesini artırıcı bir etki gösteren plastikleştirici etkidir. İkincisi ise akıların birleşmesi etkisi olarak kendini gösterir ve difüziviteyi negatif ya da pozitif olarak etkileyebilir (Shaban, 1998; Huang, 1991).

4.2 Desorpsiyon için Kullanılan Deneysel Teknikler

Desorpsiyon için kullanılan deneysel teknikler arasında en yaygın olanı uygulamada bazı ufak farklar olsa da 'distilasyon tekniği' olarak adlandırılan yöntemdir (Schaetzel vd, 2001; Hennepe vd, 1994; Yuzhong vd, 1993; Mulder ve Smolders, 1991; Dutta ve Sikdar, 1991; Mulder ve Smolders, 1986). Şekil 4.2 ile verilen bu teknikte, cam düzenekten azot geçirildikten sonra, aparatın içinde düşük basınçta ve sıcaklıkta tutulan polimerik membranlar ısıtılır. İndirgenmiş basınçtan dolayı kaynama noktası iyice düşen karışım sıcaklığın da etkisiyle buharlaşarak membrandan desorbe olur ve kondense edildikten sonra gaz kromatografi cihazıyla bileşimi tayin edilir (Mulder vd,1985).

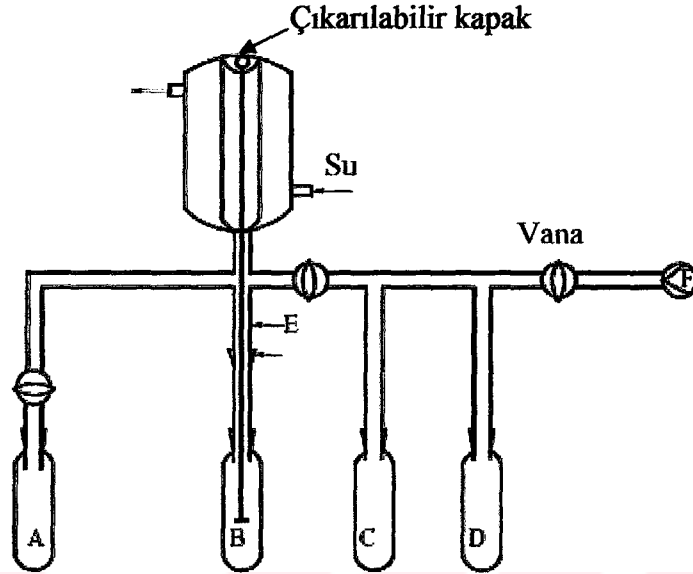


Şekil 4.1 Distilasyon tekniğinde kullanılan düzenek; 1 ve 2, toplama tüpleri; 3, basınç ölçer; 4 ve 5, vanalar; 6, vakum pompası (Mulder vd, 1985)

Sun ve arkadaşları ise sorpsiyon dengesine ulaşmış membranın içindeki sıvıyı, sorplanan sıvı miktarının 50 katı aseton ile bir gün boyunca ekstrakte etmişler ve daha sonra gaz kromatografisi ile bileşimini tayin etmişlerdir (Sun vd, 1999).

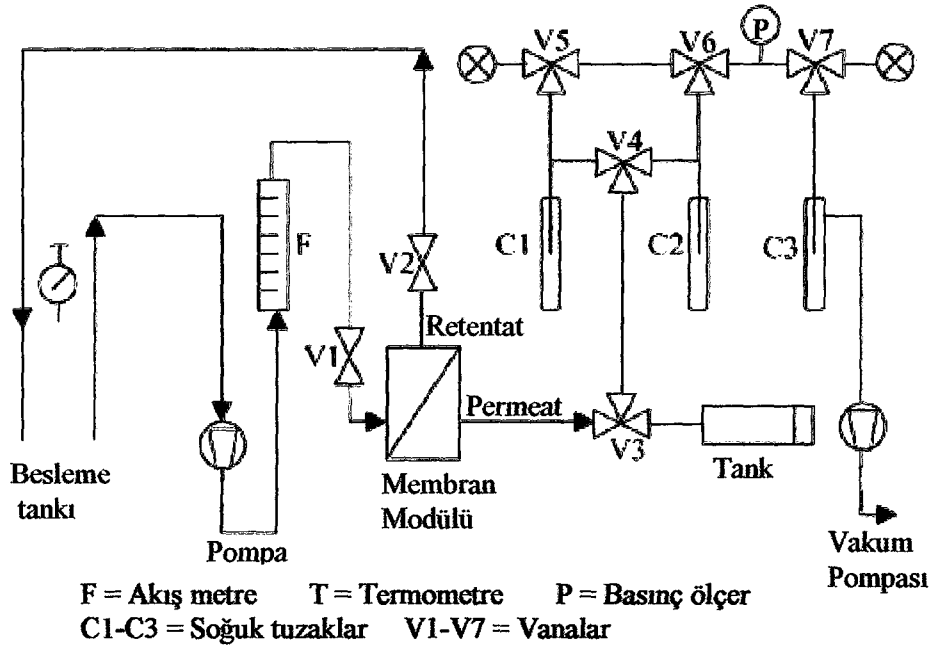
Liu ve Xiao, sorpsiyon ve desorpsiyon çalışması için aşağıda Şekil 4.3'te verilen düzeneği kullanmışlardır. Bu düzeneğin 50°C'deki B hücresinde kuartz bir yayla asılı tutulan kuartz bir kefeye daha önceden tartılmış polimerik bir film yerleştirilir. Bilinen konsantrasyondaki sıvı karışımı, vakum pompasıyla havası boşaltılan 60°C'deki A tübüne koyulur ve düzeneği vakum pompasına bağlayan vana tamamen kapatılır. Çözeltiyle doldurulmuş A tübü, kefe içindeki polimer örneğinin kısmen sorplayacağı buhar karışımı sorpsiyon sistemini içerir. Sorplanma sonrasında yay uzar ve yay uzunluğunun sabit kalmasından anlaşılan sorpsiyon dengesine ulaşıncaya polimerik örnek hemen alınarak sıvı azot içinde tutulan C tuzacağının içine konur. Daha sonra, polimer film içine sorplanan permeant, ısıtılan bir yağ banyosu yardımıyla

yavaşça desorbe olur ve organik buhar sıvı azot içine daldırılmış D tuzağının içinde toplanır. Tüm permeant tamamen desorbe edildikten sonra sıvı karışımının bileşimi gaz kromatografisiyle (GC) analiz edilebilir (Liu ve Xiao, 2004).



Şekil 4.2 Liu ve Xiao'nun sorpsiyon ve desorpsiyon çalışmasında kullandıkları düzenek. (A) Çözücü tübü; (B) polimer örneği şişesi; (C) ve (D) soğuk tuzaklar; (E) kuartz yay sistemi; (F) vakum pompası (Liu ve Xiao, 2004)

Jiratananon ve arkadaşları membrandan desorbe olan sıvının bileşimini bulabilmek için, bileşimleri belli karışımlara daldırdıkları membranları yedi gün boyunca sabit sıcaklıkta tutmuşlardır. Bu süre sonunda membranları çıkarıp filtre kâğıtları arasında hızlı bir şekilde kurularıp tarttıktan sonra bir vakum pompasına bağlı kuru bir tankın içine koymuşlar ve üç saat desorpsiyon işlemi uygulamışlardır. Desorbe olan sıvının bileşimini bir Toplam Organik Karbon Cihazı (Shimadzu TOC 500) ile analiz etmişlerdir. Ayrıca, Crank tarafından önerilen son hız yöntemi (final rate method) yardımıyla difüzyon katsayılarını hesaplamak için Şekil 4.4'de görülen düzeneği kullanarak desorpsiyon verilerini elde etmişlerdir. Bu deneyler için V1 vanası kapalı tutulurak membran modülünün soğuk tuzakla ve vakum pompasıyla bağlantısı sağlanmış ve beş dakika boyunca desorpsiyon işlemi uygulanmıştır (Jiratananon vd, 2002).



Şekil 4.3 Jiratananon ve arkadaşlarının difüzyon katsayılarının hesabı için kullandıkları desorpsiyon düzeneği (Jiratananon vd, 2002)

Wang ve arkadaşlarının kullandıkları teknikte, sorpsiyon dengesine gelen membranlar filtre kâğıdıyla kurulandıktan sonra, içlerinde ayrı ayrı N-metilpirolidon (NMP) içeren ikili cam şişelere yerleştirilir. Şişeler kapanır ve membran parçaları NMP içinde çözünür. Membran içindeki her bir bileşenin miktarı çoklu eşdağılım (headspace) ekstraksiyon yöntemi ile kapiler gaz kromatografisi kullanılarak ölçülmüştür (Wang vd, 2000).

4.3 Desorpsiyon Hesaplamaları

Desorpsiyon sonucu elde edilen penetrant bileşiminin bilinmesi, pervaporasyon sonucu elde edilen permeat bileşimiyle karşılaştırma olanağını vermesinin yanı sıra, çeşitli performans parametrelerinin ve termodinamik etkileşimlerin değerlendirilebilmesini sağlar.

4.3.1 Sorpsiyon ve Difüzyon Seçiciliğinin Değerlendirilmesi

Pervaporasyonun performans parametrelerinden olan akı ve seçicilik daha önceki bölümlerde (2.2) ve (2.3) eşitlikleri ile verilmiştir. Çözünme-difüzyon modeline göre sorpsiyon seçiciliği (α_s) ve difüzyon seçiciliği (α_d) (4.2) ve (4.3) eşitlikleriyle hesaplanabilir (Yuzhong vd, 1993):

Sorpsiyon seçiciliği, sorpsiyon prosesinin seçiciliğini tanımlar ve şu şekilde gösterilir:

$$\alpha_{s,ij} = \frac{x'_i/x'_j}{x_i/x_j} \quad (4.2)$$

Burada, x'_i ve x'_j , membran içindeki bileşen konsantrasyonlarını; x_i ve x_j ise beslemedeki

bileşen konsantrasyonlarını göstermektedir.

Difüzyon seçiciliği, difüzyon prosesinin seçiciliğini tanımlar ve şu şekilde gösterilir:

$$\alpha_{d,ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i'/x_j'} \quad (4.3)$$

Burada, y_i ve y_j , permeattaki bileşen konsantrasyonlarıdır.

Difüzyon seçiciliği daha küçük moleküllerin geçişiyle, sorpsiyon seçiciliği ise daha yoğunlaşabilir ya da membran malzemesiyle özel etkileşimleri olan moleküllerin geçişiyle ilgilidir (Wijmans vd, 1994).

Pervaporasyon seçiciliği ile sorpsiyon ve difüzyon seçiciliği arasındaki bağıntı şu şekildedir:

$$\alpha = \alpha_s \alpha_d \quad (4.4)$$

Çözünme-difüzyon modeline göre sorpsiyon seçiciliği seçicilik üzerine büyük katkı sağlar. Şişmiş polimer matrisindeki difüzyon katsayıları üzerinde difüze olan bileşenin molekül ağırlığı genellikle etkili değildir ve difüzyon seçiciliğinin küçük olması beklenir. Bu durumda sorpsiyon seçiciliği toplam seçiciliği (pervaporasyon seçiciliği) belirler (Wijmans vd, 1994; Yuzhong vd, 1993).

4.3.2 Toplam Sorpsiyon ve Bileşenlerin Kısmi Sorpsiyonlarının Değerlendirilmesi

Bileşenlerin membran içindeki kısmi sorpsiyonları aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanabilir:

$$S_i = \frac{(W_{sw} - W_{dr})x_i'}{W_{dr}} \quad (4.5)$$

Burada, S_i , i bileşeninin kısmi sorpsiyonu; W_{sw} ve W_{dr} , sırasıyla şişmiş ve kuru membran ağırlığı; x_i' , i bileşeninin membran içindeki konsantrasyonudur.

İkili bir sistem için, toplam sorpsiyon ile bileşenlerin kısmi sorpsiyonları arasındaki bağıntı aşağıda verilmiştir:

$$TS = S_i + S_j \quad (4.6)$$

TS, toplam sorpsiyon; S_i ve S_j , sırasıyla i ve j bileşenlerinin kısmi sorpsiyonlarıdır.

4.3.3 Etkileşim Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ) çözücü moleküllerinin birbirleriyle veya polimerle olan etkileşim enerjisindeki değişimi tanımlayan boyutsuz bir büyüklüktür (Mulder ve

Smolders, 1984). Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi bileşenlerin birbirleriyle (χ_{12} ; Eşitlik (4.7)) veya polimerle (χ_{13}, χ_{23} ; Eşitlik (2.3)) etkileşimini ifade eder. χ_{13} (veya χ_{23}) ifadesinin küçülmesi etkileşimin arttığını dolayısıyla membranın şişme davranışının büyüdüğünü ifade eder. Yalnızca permeantlarla polimer arasındaki bireysel etkileşimler değil ayrıca bileşenlerin ortak etkileşimleri de taşınımı etkiler (Huang, 1991).

$$\chi_{12} = \frac{1}{x_1 u_2} \left(x_1 \ln \frac{x_1}{u_1} + x_2 \ln \frac{x_2}{u_2} + \frac{\Delta G^E}{RT} \right) \quad (4.7)$$

Burada, x_1 ve x_2 ile u_1 ve u_2 , 1 ve 2 bileşenlerinin ikili bir sıvı karışımı içerisindeki, sırasıyla mol ve hacim kesirlerini; ΔG^E ise karışma olayının Gibbs fark serbest enerjisini temsil etmektedir (Yeom ve Huang vd, 1992; Rhim ve Huang, 1989). Çeşitli ikili sistemler için Gibbs fark serbest entalpi değerleri çizelgeler halinde verilmiştir. ΔG^E değerini Van Laar, Margules ya da Wilson denklemleriyle de hesaplamak mümkündür. Bu çalışmada kullanılan Wilson denklemi şu şekilde verilmektedir (Huang, 1991):

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2) \quad (4.8)$$

Burada, Λ_{12} ve Λ_{21} Wilson parametreleri değişik sıcaklık ve basınçlardaki bir çok sistem için çizelgeler halinde verilmektedir. Ayrıca V_1 ve V_2 molar hacimler (cm^3/mol) kullanılarak aşağıdaki ifadeler yardımıyla da hesaplanabilir:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (4.9)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (4.10)$$

Buradaki, $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ve $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ parametreleri iki bileşen arasındaki etkileşim enerjisi farkını vermektedir (Gmehling ve Onken, 1977). En azından ortalama sıcaklık aralıklarında karakteristik enerjilerdeki farklar sıcaklıktan hemen hemen bağımsızdır. Wilson denklemi de diğer denklemler gibi yaklaşık sıcaklık bağımlılığı temelinde inşa edilmiş olsa da çoğu durumda, $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ve $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ değerlerinin sıcaklığa bağımlılığının ihmal edilmesinin ciddi hatalar getirmediği ifade edilmektedir (Perry ve Green, 1998; Prausnitz, 1969). Bu nedenle, $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ve $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ parametreleri sıcaklıktan bağımsız kabul edilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

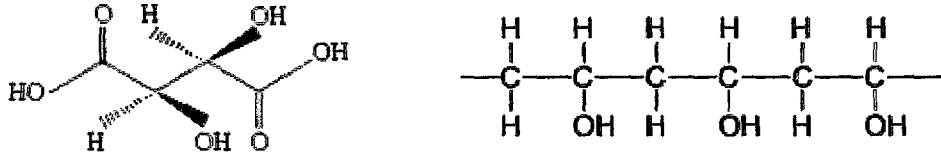
Bu çalışmada; tartarik asit ile çapraz bağlanmış poli(vinilalkol) (PVA) membranlar kullanılarak etil asetat-su sistemi için daha önceden yürütülmüş olan pervaporasyon çalışma koşullarına (Salt, 2002) uyumlu olarak ağırlıkça, % 1, 1.5, 2 ve 2.5 su besleme konsantrasyonlarında 30, 40 ve 50°C'de desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Çapraz bağlı polidimetilsiloksan (PDMS) membranlar kullanılarak ise etil asetat-su, etil asetat-etanol ve etanol-su ikili sistemleri için daha önce yapılmış olan pervaporasyon çalışma koşullarına (Hasanoğlu, 2003) uyumlu olarak, etil asetat-su için ağırlıkça % 2, 4 ve 6 EtAc besleme konsantrasyonlarında, 30, 35 ve 40°C'de; etil asetat-etanol için ağırlıkça % 20, 40, 60, 69 ve 80 EtAc besleme konsantrasyonlarında ve pervaporasyon çalışması yapılmamış olan etanol-su için ağırlıkça % 20, 40, 60, 80 ve 96 EtOH besleme konsantrasyonlarında, her iki sistem için 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarında desorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Çapraz bağlı PVA, iyi film-oluşumu, yüksek hidrofilitesi, iyi kimyasal dayanım özellikleri sayesinde dehidrasyon işlemlerinde çok etkili bir malzemedir. PVA su içinde çözünebildiğinden iyi mekanik özelliklere ve suya karşı seçici geçirgenliğe sahip kararlı bir PVA membran oluşturmak için çapraz bağlama gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Çizelge 5.1'de literatürde mevcut PVA çapraz bağlama yöntemleri verilmiştir (Yu vd, 2002).

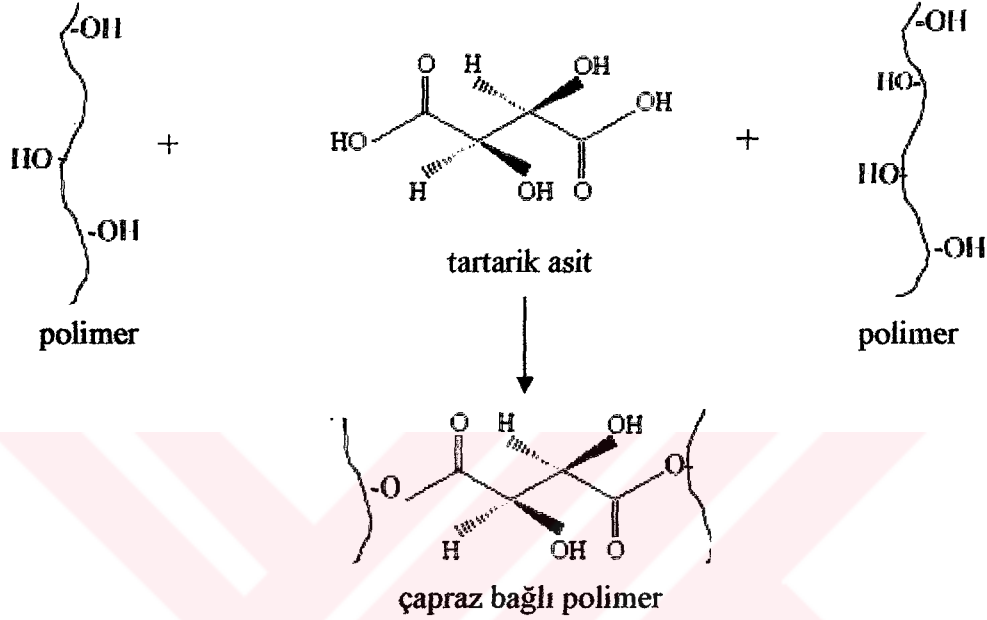
Çizelge 5.1 Literatürdeki PVA çapraz bağlanma metotları (Yu vd, 2002)

Polimer	Çapraz bağlanma ajanları
PVA	Poli(akrilik asit)
PVA	Glutaraldehit, aseton, HCl
PVA	Sitrik asit, maleik asit
PVA, N-metilol nylon-6	Formik asit
PVA	Amik asit
Karboksimetile PVA	Glutaraldehit
PVA	Sülfür-suksinik asit
PVA	Formaldehit, glutaraldehit, HCl

Aşağıda PVA monomerinin ve tartarik asit molekülünün yapısal formülü ve çapraz bağlanma mekanizması verilmektedir. Çapraz bağlanma mekanizması polimer ağ yapısını değiştirerek sert ve daha yoğun hale getirir. (Praptowidodo, 2005).

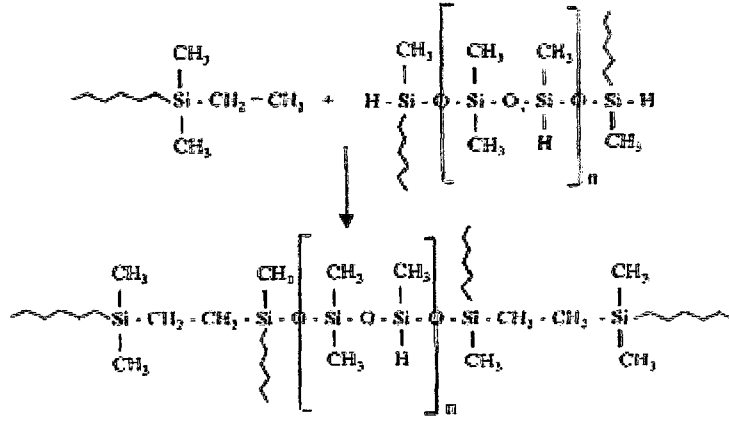


Şekil 5.1 Tartarik asit ve PVA ([7]; Praptowidodo, 2005)



Şekil 5.2 PVA'nın tartarik asit ile çapraz bağlanma mekanizması

PDMS, değişik uygulamalarda sızdırmazlık malzemesi olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Membranlarda kullanılan PDMS miktarı az olmasına karşın bu membranlarla yapılan ayırma işlemleri büyük miktarlarda kimyasal ürün kazandırırken çevre kirliliğini de büyük oranda düşürmektedir. PDMS membranlar organik ekstraksiyon için yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik, iyi termal ve mekanik direnç ve kolay üretilbilme gibi özelliklere sahiptir. Farklı uygulama alanlarında yeni kullanımlarına olanak sağlamak üzere, PDMS üzerinde kimyasal modifikasyonlar yapılması veya uygun zeolitlerle karıştırma çalışmaları üzerine yoğunlaşmıştır (Uragami vd, 2001; Nguyen vd, 2000; Nguyen vd, 1999).



Şekil 5.3 PDMS'nin çapraz bağlanma mekanizması (Vankelecom, 2002)

Park ve arkadaşları, pervaporasyonun ayırma mekanizması üzerine daha fazla bilgi edinmek için sorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Çalışmalarında, poli(akrilik asit) (PAA) ile çapraz bağlanmış PVA membranlar hazırlamışlar ve alkol-toluen sıvı karışımlarının toplam ve seçici sorpsiyon karakteristiklerini, polimerlerin karışma oranları ve ikili sıvı karışımı bileşiminin bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Ayrıca, sorpsiyonun toplam pervaporasyon prosesi üzerindeki etkisini değerlendirmek için denge sorpsiyonu sonuçlarını pervaporasyon sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, alkolün toluene nazaran daha seçici olarak sorplandığını, polimer karışımlarının şişme davranışlarının membrandaki PAA miktarındaki artışla arttığını, denge sorpsiyon seçiciliğinin ise PVA oranının artması ve sıvı karışımlarındaki alkol içeriğinin azalışıyla artmakta olduğunu bulmuşlardır. Son olarak, yaptıkları deneylerde seçici sorpsiyonun pervaporasyon seçiciliğinde baskın olduğunu göstermişlerdir (Park vd, 1998).

5.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

İki bileşenden (RTV 615 A ve çapraz bağlayıcısı RTV 615 B) oluşan PDMS, GE Silicones'dan satın alınmıştır. Fluka Co.'dan temin edilen PVA'nın molekül ağırlığı 72.000, hidroliz derecesi % 99'dur. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan tartarik asit (Tac), HPLC kalitesinde etanol (EtOH) J. T. Baker'dan satın alınmıştır. Analitik saflıktaki etil asetat (EtAc) Lab-Scan Analytical Sciences'dan temin edilmiştir.

5.1.2 Kullanılan Cihazlar

Desorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen permeantın bileşimi Shimadzu GC-9A marka gaz kromatografi (GC) cihazı ile belirlenmiştir. GC cihazında kullanılan kolon tipi Porapak T kolondur ve bileşenler termal iletkenlik dedektörüyle (TCD) analiz edilmiştir. İkili sistemler

için çalışılan TCD sıcaklıkları, etil asetat-su ve etil asetat-etanol için 200°C, etanol-su için 140°C'dir. Taşıyıcı gaz olarak Helyum kullanılmıştır.

5.2 Membranların Hazırlanışı

5.2.1 Poli(vinilalkol) (PVA) membranların hazırlanışı

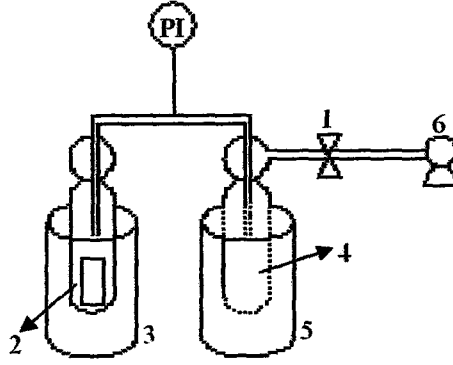
Ağırlıkça % 10 PVA çözeltisi oluşturmak üzere belirli oranda granüle PVA ve saf su, 90°C sıcaklıkta 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan PVA çözeltisine, membran içinde ağırlıkça % 20 tartarik asit olacak şekilde tartarik asitin sulu çözeltisi eklenip yarım saat karıştırıldıktan sonra membran kalıplarına dökülmüş ve bir gece boyunca sabit sıcaklıkta bekletilmiştir. Ertesi gün membranlar 1 saat 150°C'de çapraz bağlanmış ve ardından 1 gece saf suda tutulmuştur. Daha sonra saf sudan alınarak 105°C'deki etüvde 2 saat kurutulmuştur. Hazır hale gelen PVA membranlar ilgili çözeltilere daldırılmıştır (Salt, 2002).

5.2.2 Poli(dimetilsiloksan) (PDMS) membranların hazırlanışı

PDMS ve çapraz bağlayıcısı 10/1'lik ağırlık oranında karıştırıldıktan sonra vakumla hava kabarcıklarından arındırılmıştır. PDMS karışımı membran kalıplarına döküldükten sonra 100°C'de, 1 saat boyunca çapraz bağlanmış (Salt, 2002).

5.3 Desorpsiyon Çalışmaları

Yapılan desorpsiyon deneylerinde 'distilasyon yöntemi' izlenmiştir. Şekil 5.4'te bu çalışmada kullanılan düzenek görülmektedir. Belirli bir konsantrasyon ve sıcaklıkta sorpsiyon dengesine ulaşmaları için beş gün boyunca bekletilen membranlar, sıvı karışımlarından çıkartılıp filtre kâğıdıyla hızlı bir şekilde kurutulduktan sonra sıvı azot kabının içinde bekletilen numune tûbünün içine konmuşlardır. Numune tûbü sıvı azot kabının içindeyken vakum pompasıyla düzeneğin içindeki basınç 0 Torr'a düşürülmüştür. Daha sonra 1 numaralı vana kapatılarak sistem izole edilmiş ve numune kabı kaynar su dolu kabın içinde ısıtılmaya başlanmıştır. Bu durumda 40 dakika bekletildikten sonra 4 numaralı soğuk tuzağın içinde yoğunlaşan penetrant karışımı alınmış ve GC ile analiz edilmiştir. Penetrant hemen tartılmış ve miktarı tespit edilmiştir. Membranların içinde permeant kalıp kalmadığı, desorpsiyon öncesi ve sonrası membranların ağırlığının tartılması suretiyle takip edilmiştir.



Şekil 5.4 Desorpsiyon düzeneği; (1) vana, (2) numune tüpü, (3) sıcak su banyosu, (4) soğuk tuzak, (5) sıvı azot kabı, (6) vakum pompası

5.4 Deneysel Bulgular

Desorpsiyon deneyleri pervaporasyondan önce ön çalışma niteliğinde yapılmaktadır. Pervaporasyon için daha ayrıntılı bir sistem gerekirken, desorpsiyon deneyi için basit bir cam düzenek (Şekil 5.4) yeterli olmakta ve çok daha hızlı bir biçimde membranın genel davranışı belirlenebilmektedir. Aynı zamanda desorpsiyon deneyi için gereken kimyasal malzeme girdisi pervaporasyona göre daha az olmaktadır. Bu nedenlerle, belirlenen çalışma sistemi için (membran, çözücü vs.) pervaporasyonun getirilerinin ne olabileceği, yararlı olup olmayacağı, kısaca pervaporasyon performansı yaklaşık olarak önceden tahmin edilebilir. Eğer uygun olmadığı gözlenirse geriye daha kolaylıkla dönülebilir ve membran malzemesi seçiminde veya kullanılan sıvı karışımları seçiminde istenen değişiklikler yapılabilir. Ancak gerçek sistemlerden çok uzak ve basit bir işlem olduğu için pervaporasyonun yerini alamaz.

Membran hücrelerine sürekli bir giriş-çıkışın olduğu pervaporasyonda difüzyon daha ön planda gerçekleşmektedir. Desorpsiyon deneyinde ise sürekli olarak membrandan geçirilen besleme karışımı yoktur, membranlar bir besleme karışımı şişesine konduktan sonra denge sorpsiyonuna ulaşana kadar bekletilir ve sonra desorbe edilir. Desorpsiyonda sorpsiyon ön plandadır.

Sorpsiyon seçiciliğinde difüzyon etkisi az ise membran seçici bileşenin desorpsiyon bileşimi pervaporasyon bileşiminin altında kalabilir. Böyle bir durumda pervaporasyon süresince membranda seçici olarak sorplanan bileşen aynı zamanda seçici olarak membrandan geçecektir.

PV yönteminde, sıvı karışımındaki bileşenlere karşı membranda çözünme ve difüzyon direnci vardır. Difüzyon sırasında, membranın toplam difüzyonel aralığının yukarı akım sıvısıyla

dengede olmamasından kaynaklanan bir sorpsiyon veya şişme farkı ortaya çıkmaktadır. Maksimum sorpsiyon denge halinde sağlanmaktadır. Bu durumda membran seçici bileşenin desorpsiyon bileşimi pervaporasyon bileşiminin üstünde çıkabilir. Bu nedenle, akıların birleşmesi membran seçici bileşenin taşınımında etkili olacak ve seçici sorpsiyon yani membran seçici bileşenin desorpsiyon bileşimi pervaporasyondaki taşınımı belirlemede nicel olarak kullanılamayacaktır.

Toplam sorpsiyon ve kısmi sorpsiyonlar membranın hangi bileşene karşı seçici davrandığını kesin olarak ortaya koyan kriterlerdir. Toplam sorpsiyon ve kısmi sorpsiyonları belirlemek için yapılan sorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinden önce membranlar belirli bileşimdeki sıvının içinde tutulurlar. Membranların sıvı karışımlarında bekletilmesi sırasında membran içerisinde çözülen bileşenler polimerin serbest hacim kesrinde artışa, dolayısıyla şişmeye neden olurlar. Membranın hazırlandığı polimerle kimyasal etkileşimi fazla olan bileşen membran içinde daha fazla çözünecektir.

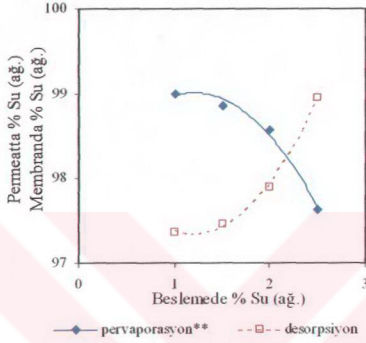
Flory-Huggins etkileşim parametresi, χ_{12} , iki sıvı bileşen arasındaki ortak etkileşim için iyi bir kriterdir. χ_{12} sıcaklıktan etkilense de büyük oranda konsantrasyona bağlıdır. İki bileşen arasındaki etkileşim (ilgi) azaldıkça etkileşim parametresinde artış görülür. Etkileşim parametresindeki küçük bir değişim difüzyon katsayılarını etkilemektedir. χ_{13} (veya χ_{23}) ise membranın ikili karışımdaki bir bileşene karşı şişme davranışını ifade eder. Gene aynı şekilde bu ifadenin küçülmesi etkileşimin arttığını dolayısıyla membranın daha fazla şişeceğini gösterir.

Takip eden alt bölümlerde değişik iki bileşenli sistemler için alınan desorpsiyon verileri başka çalışmalarda elde edilen pervaporasyon verileriyle karşılaştırılmış ve sonuçlar irdelenmiştir. İlgili şekillerde verilen membrandaki %'ler desorpsiyon sonuçlarını göstermektedir.

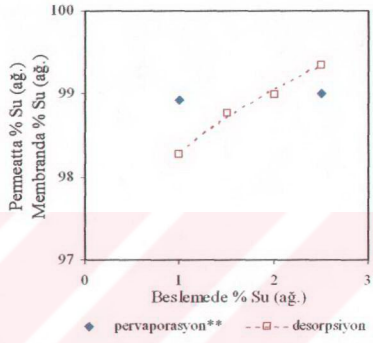
5.4.1 Etil asetat (EtAc)-su-PVA (1-2-3)* Sistemi

5.4.1.1 EtAc-su-PVA Sistemi için Desorpsiyon Sonuçlarının Pervaporasyonla Karşılaştırılması

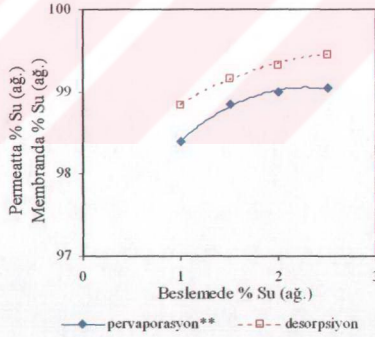
Şekil 5.5'de, etil asetat-su ikili karışımı için PVA membranla 30°C, 40°C ve 50°C'de gerçekleştirilen pervaporasyon (Salt, 2002) ve desorpsiyon (bu çalışma) deneyleri sonuçlarının sırasıyla karşılaştırılması verilmektedir.



(i)



(ii)



(iii)

Şekil 5.5 EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen pervaporasyon** ve desorpsiyon (bu çalışma) deneyleri sonuçlarının sırasıyla; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için karşılaştırılması

* 1: EtAc; 2: su; 3: PVA

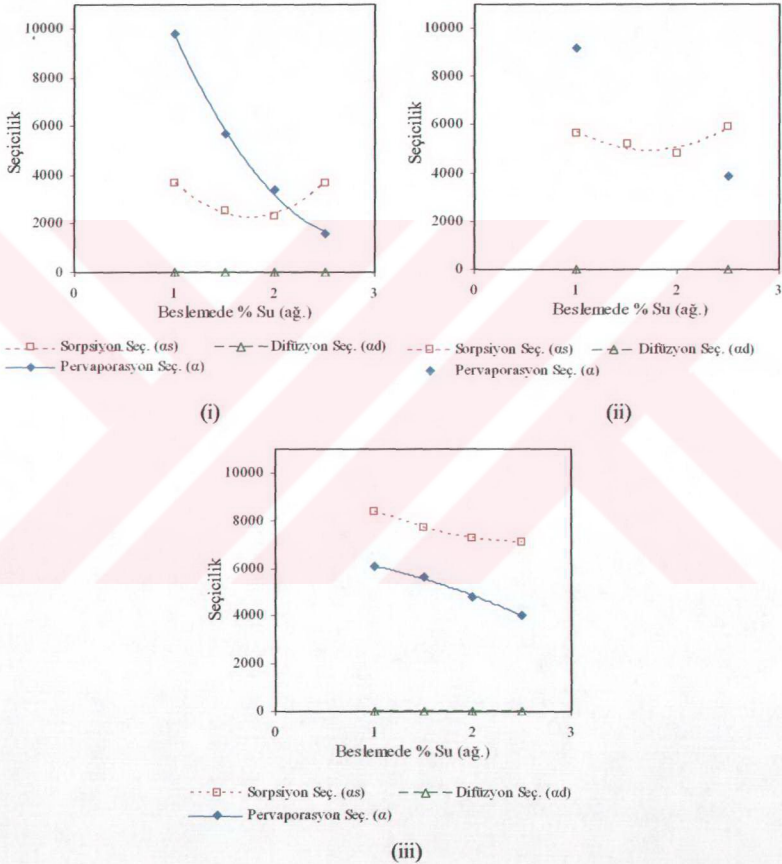
** Salt, 2002

Şekil 5.5'te görüldüğü gibi, etil asetat-su-PVA sistemi için desorpsiyon sonucu elde edilen penetranttaki su yüzdesi pervaporasyonda elde edilen permeattaki su yüzdesiyle karşılaştırıldığında, hem konsantrasyon hem de sıcaklıktaki artışla birlikte membranın davranışında belirgin bir değişiklik meydana geldiği görülmektedir. Sıcaklığın artışıyla, beslemede artan su miktarlarında kendisini belli eden seçici sorpsiyondaki üstünlük, desorpsiyonda elde edilen su bileşimini pervaporasyondakinin üstüne taşımıştır. % 2.5 su içerikli karışım için suyun etil asetat içindeki karışmazlık sınırına (suyun etil asetat içindeki karışmazlık sınırı; $> \% 3$ su) yaklaşılması yüzünden pervaporasyonda elde edilen permeattaki su bileşimi tüm sıcaklıklar için desorpsiyonda elde edilen bileşimin altında kalmıştır. EtAc'ın su içindeki çözünürlüğü EtAc-su karışımının çözünürlüğünün negatif sıcaklık katsayısına bağlı olarak sıcaklık arttıkça düşer ve membranın içine su ile birlikte giren EtAc miktarında azalma olur. Ayrıca 50°C 'de etil asetatın membranla etkileşim parametresindeki düşüş suyunkinden çok daha fazla gerçekleşmiştir. Bu sebeplerden ötürü, permeasyon trendi sıcaklıkla belirgin bir şekilde değişerek desorpsiyonun altında kalmıştır. Bunlara ilave olarak, etil asetat sudan daha büyük molar hacme sahiptir. Daha büyük molar hacimli etil asetatın suyun difüzyon hızını kesmesi beklenen bir durumdur. Membrandaki serbest hacimlere dolan etil asetat su molekülüne yer bırakmamaktadır. Küçük molar hacimli su ise düşük konsantrasyonlarında membranın serbest hacimlerine daha kolay girebilmektedir.

Desorpsiyon sonuçları pervaporasyon sonuçlarını desteklemektedir, ancak nicel olarak kullanmak sağlıklı sonuç vermeyecektir. Düşük sıcaklık ve konsantrasyonda seçici olarak membrana sorplanıp seçici olarak difüze olan su, sıcaklığın artışıyla ve % 2.5 su konsantrasyonunda seçici olarak difüze olmamaktadır.

5.4.1.2 EtAc-su-PVA Sistemi için Sorpsiyon, Difüzyon ve Pervaporasyon Seçiciliklerinin Karşılaştırılması

Şekil 5.6'de, etil asetat-su ikili karışımı için PVA membranla 30°C, 40°C ve 50°C'de gerçekleştirilen pervaporasyon (Salt, 2002) ve desorpsiyon (bu çalışma) deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçiciliklerinin karşılaştırılması verilmektedir.



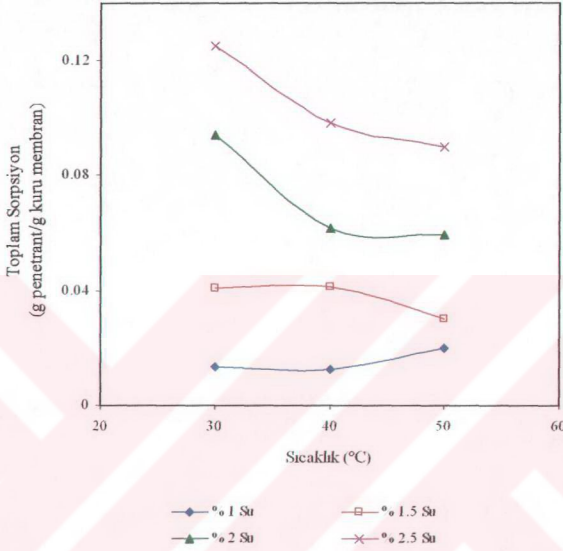
Şekil 5.6 EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen pervaporasyon (Salt, 2002) ve desorpsiyon (bu çalışma) deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçiciliklerinin; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için karşılaştırılması

Seçicilik grafiklerine bakıldığında yukarıda anlatılan durum daha açık olarak görülmektedir. Difüzyon seçiciliğinin etkisi yoktur. Etil asetat-su-PVA sistemi için sorpsiyon seçiciliği ön plandadır. Sıcaklığın artışıyla sorpsiyon seçiciliğinin etkisi daha da çok artmaktadır.

Sorpsiyon seçiciliği diğer sıcaklıklardakine nazaran göreceli olarak en az 30°C'de etkilidir. Bunun nedeni, membranla su molekülleri arasındaki etkileşimin artmasıyla membranın daha çok su sorplamasıdır. Pervaporasyon seçiciliği hem sıcaklık hem de beslemede su konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Bu, desorpsiyonda elde edilen su bileşiminin neden pervaporasyonun üzerine çıktığını desteklemektedir. Difüzyon seçiciliği ise grafikten de görüldüğü gibi pervaporasyondaki taşınımında etkin değildir.

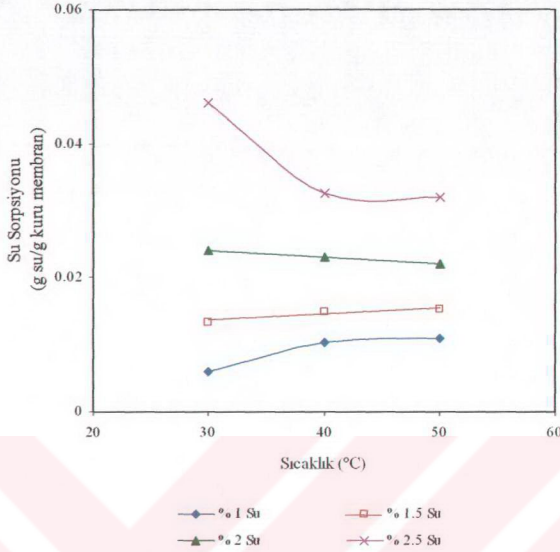
5.4.1.3 EtAc-su-PVA Sistemi için Toplam ve Kısmi Sorpsiyonların Değerlendirilmesi

Şekil 5.7, 5.8 ve 5.9'da etil asetat-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan toplam ve kısmi sorpsiyon sonuçları verilmektedir.



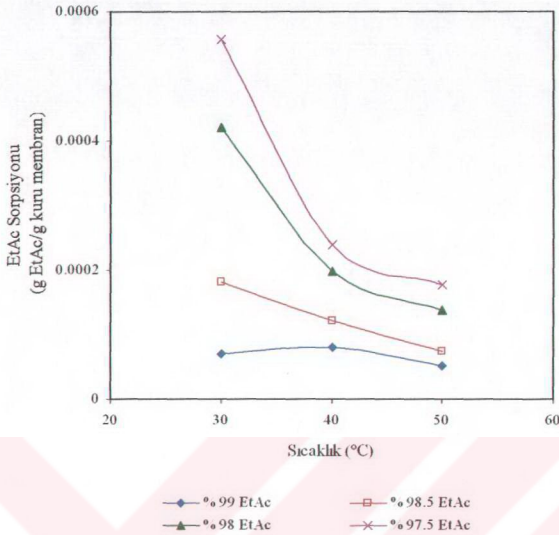
Şekil 5.7 EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan toplam sorpsiyon sonuçları

Şekil 5.7'den de görülebileceği gibi düşük yüzdelerdeki su miktarı arttıkça sorpsiyon miktarı da belirgin biçimde artmakta, membran daha fazla şişmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte beklenen bir sonuç olan sorpsiyon artışı meydana gelmemiş, aksine % su miktarı artışıyla azalma daha belirgin hale gelmiştir. Sadece % 1 su içeriği için az bir artım söz konusudur. Sıcaklık artışıyla meydana gelen toplam sorpsiyon değişimi pervaporasyonda elde edilen permeattaki etil asetat miktarı değişimiyle son derece benzerdir. Sonuç olarak bu durum etil asetat-su ayırımının sorpsiyon adımı baskın bir ayırma olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.8 EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi su sorpsiyon sonuçları

Şekil 5.8’de verilen suyun kısmi sorpsiyon verisinden de görüldüğü gibi PVA membran suyu tercihi olarak sorplamaktadır. Bu, membranın suya olan ilgisinin etil asetata göre daha yüksek olduğunu belirleyici bir durumdur. PVA’daki hidroksil grupları, su molekülleriyle seçici hidrojen bağları oluşturarak su moleküllerinin sorpsiyonunu artırır. Burada, sıcaklık artışıyla kısmi sorpsiyon verilerinde toplam sorpsiyona paralel olarak bir düşüş gözlenmekte ve sorpsiyona yön veren bileşenin su olduğu ortaya çıkmaktadır.



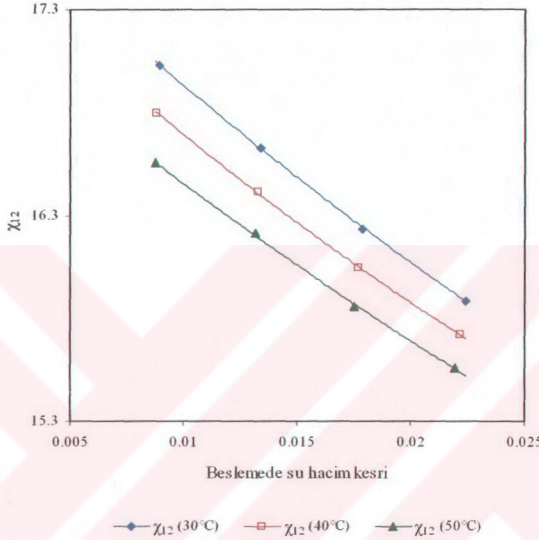
Şekil 5.9 EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi etil asetat sorpsiyonu sonuçları

Şekil 5.9'da verilen grafikte etil asetatın kısmi sorpsiyonunun suya göre çok daha düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, membran etil asetatı tercih etmemektedir. Beslemede artan su miktarına bağlı olarak etil asetatın sorpsiyonunda da gözle görülür bir artış olur. Bunun nedeni, membran yapısının su konsantrasyonu artışıyla daha fazla şişmesi ve EtAc sorpsiyonuna zincir yapının izin vermesidir.

Artan sıcaklıkla etil asetatın sorpsiyonunda azalma gözlenmektedir. Bunun sebebi ise, sıcaklığın artışıyla EtAc moleküllerinin su içindeki çözünürlüğünün azalması sonucunda EtAc'ın yapının içine girmekte zorluk çekmesidir. Çözünürlük düşükçe suyla birlikte hareket eden EtAc sorpsiyonu da düşmektedir. Sonuç olarak, toplam sorpsiyon, su sorpsiyonu ve EtAc sorpsiyonu grafiklerindeki sorpsiyon eğilimleri birbirine çok benzerdir.

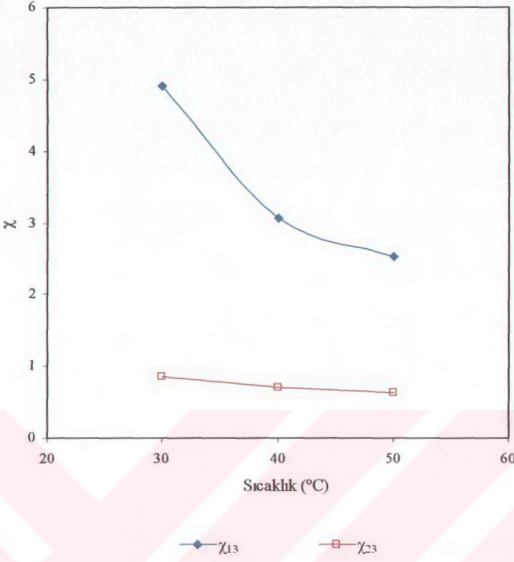
5.4.1.4 EtAc-su-PVA Sistemi için Etkileşim Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Şekil 5.10 ve 5.11'de, etil asetat-su-PVA sistemi için bileşenlerin birbirleriyle ve polimerle olan etkileşimlerini ifade eden χ_{12} , χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametre grafikleri verilmektedir. Grafiklerde yer alan 1, 2 ve 3 indisleri sırasıyla, etil asetat, su ve PVA membranı temsil etmektedir.



Şekil 5.10 EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{12} etkileşim parametresinin besleme konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı değişimi

Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi çözücülerin birbirleriyle etkileşimlerinin bir ölçüsü olan χ_{12} etkileşim parametresinde, artan su hacim kesri ve sıcaklıkla bir düşüş görülmektedir. Ağırlıkça % 2.5 su kesrine gelen su hacim kesri bu parametrenin en düşük olduğu noktalar. Etkileşim parametrelerindeki bu düşüş akıların birleşmesi olayının belirgin hale geldiğini ortaya koymaktadır. Sıvıların birbirleri arasındaki etkileşim beslemede artan su konsantrasyonlarında ve sıcaklıkla artmıştır. Bununla birlikte, sıcaklığın artışıyla etkileşim parametrelerinde bir düşüş gözlenebileceği azalış çok fazla değil ve bütün konsantrasyon ve sıcaklıklar için χ_{12} hala yüksek bir değerdir.



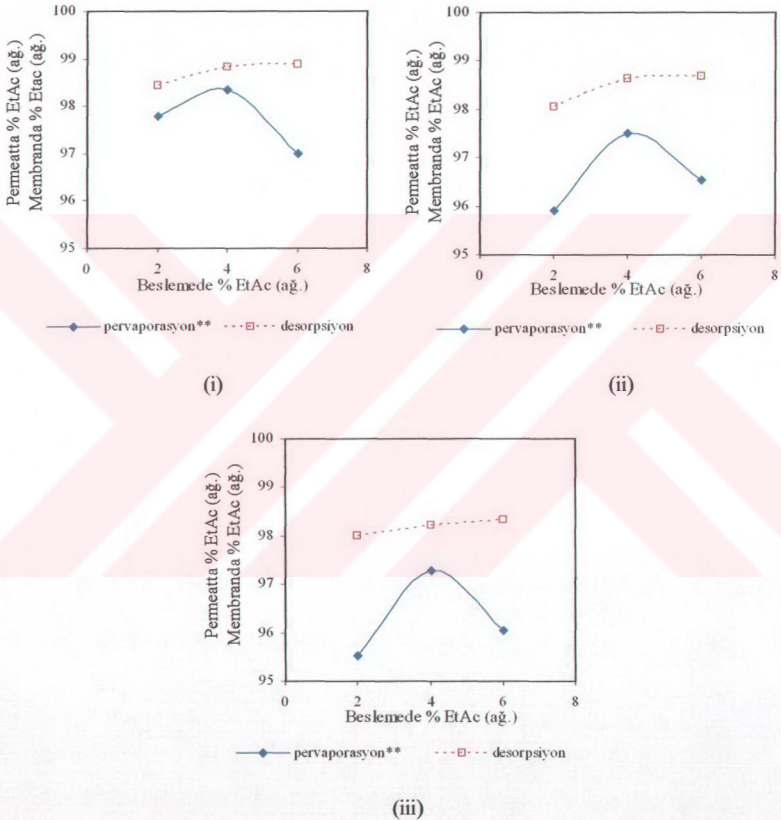
Şekil 5.11 EtAc-su ikili karışımı için PVA membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi

Çözücülerin polimerle etkileşimlerinin bir ölçüsü olan χ_{13} etkileşim parametresi su için etil asetatın daha düşük değerlerdedir. Bu membranın tercihli olarak suyu daha çok sevdiğini ve daha fazla şiştiğini göstermektedir. Ayrıca, χ_{13} etkileşim parametresinde sıcaklığın artmasıyla bir düşüş görülmektedir. Bu düşüş etil asetat için su için olan düşüşten daha fazladır ve dolayısıyla etil asetatla PVA arasında, membranın şişme davranışında daha büyük değişikliklerin yaşandığı anlaşılmaktadır. Bu da, permeasyon trendinde % 2 ve 2.5 su besleme konsantrasyonları için sıcaklığın artışıyla görülen düşüşü açıklamaktadır.

5.4.2 Etil asetat (EtAc)-su-PDMS (1-2-3)* Sistemi

5.4.2.1 EtAc-su-PDMS Sistemi için Desorpsiyon Sonuçlarının Pervaporasyonla Karşılaştırılması

Şekil 5.12'de, etil asetat-su ikili karışımı için PDMS membranla 30°C, 35°C, 40°C'de gerçekleştirilen pervaporasyon (Hasanoğlu, 2003) ve desorpsiyon (bu çalışma) deneyleri sonuçlarının karşılaştırılması verilmektedir.



Şekil 5.12 EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen pervaporasyon** ve desorpsiyon (bu çalışma) deneyleri sonuçlarının sırasıyla; (i) 30°C, (ii) 35°C ve (iii) 40°C için karşılaştırılması

* 1: EtAc; 2: su; 3: PDMS

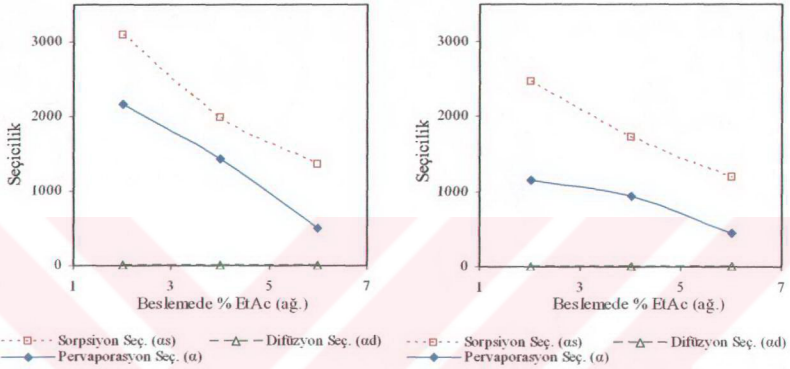
** Hasanoğlu, 2003

Etil asetat-su-PDMS sistemi için desorpsiyon sonucu elde edilen penetranttaki EtAc yüzdesi, pervaporasyonda elde edilen permeat yüzdesinin üstünde yer almıştır. Desorpsiyon deneyleri sonucu membrana seçici olarak sorplandığı görülen etil asetatın sıcaklığın artmasıyla difüzyonu azalarak pervaporasyonda elde edilen permeat yüzdesinin düşüşü artmıştır. Bunun iki ana nedeni vardır; birincisi sıvı bileşenler arasında akıların birleşmesi olayı, ikincisi ise PDMS membranın daha elastik zincir yapısı sebebiyle serbest hacimdeki artışın daha çok olmasıdır. Daha fazla EtAc sorpsiyonu daha fazla su molekülünün yapıya girişine izin verir. Permeatta kütle bazında konsantrasyon artışıyla daha fazla EtAc olsa da daha fazla su membrandan geçeceği için sıcaklık artışıyla permeatta % EtAc düşer. Bunda suyun daha küçük molar hacme sahip olmasının da etkisi vardır. Pervaporasyon sonucu elde edilen permeat bileşiminde görülen % 6 EtAc konsantrasyonundaki ani düşüşün nedeni ise etil asetatın su içindeki karışmazlık sınırına (ağ. % 7 EtAc) yaklaşıldığı için etil asetatın difüzyonunun düşmesidir. Desorpsiyonda bu durumun görülmemesinin nedeni pervaporasyonun daha difüzif seçici, desorpsiyonun ise daha sorpsiyon seçici olmasındandır.

Etil asetat-su-PDMS sistemi için yapılan desorpsiyon çalışması, pervaporasyon davranışını belirlemede nicel olarak kullanılamaz. Sıcaklık arttıkça PDMS'nin zincir hareketliliği artmaktadır. Segmental hareket artınca daha fazla sıvı sorpsiyonu gerçekleşir. Etil asetat konsantrasyonu arttıkça su daha küçük bir molar hacme sahip olduğu için membrana daha çok girme şansı bulur. Beslemede etil asetatın artışıyla çözünürlük sınırına yaklaşıldığından, artmakta olan pervaporasyon sonucu elde edilen permeat bileşiminde % 6 etil asetat için düşüş olmuştur. Bu durum desorpsiyonda görülmemiştir. Çünkü, desorpsiyonda bileşenin membrana sorpsiyonu rol oynamaktadır.

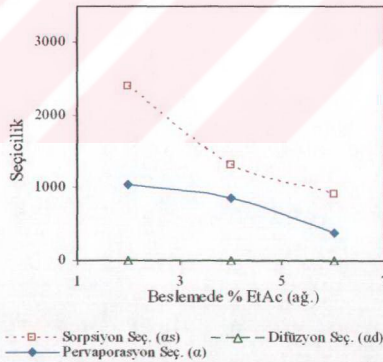
5.4.2.2 EtAc-su-PDMS Sistemi için Sorpsiyon, Difüzyon ve Pervaporasyon Seçiciliklerinin Karşılaştırılması

Şekil 5.13'de, etil asetat-su ikili karışımı için PDMS membranla 30°C, 35°C ve 40°C'de gerçekleştirilen pervaporasyon (Hasanoğlu, 2003) ve desorpsiyon (bu çalışma) deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçiciliklerinin karşılaştırılması verilmektedir.



(i)

(ii)



(iii)

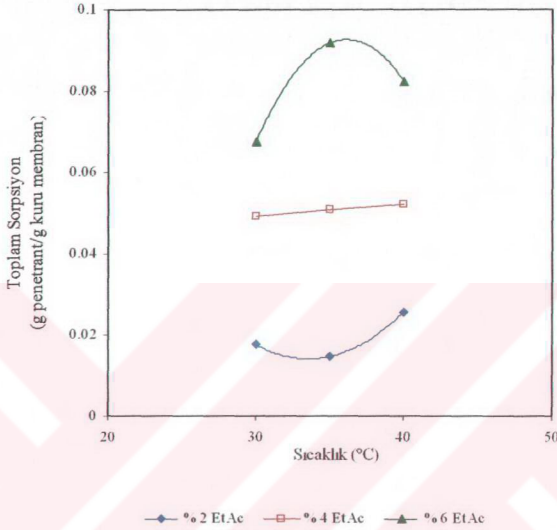
Şekil 5.13 EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen pervaporasyon (Hasanoğlu, 2003) ve desorpsiyon (bu çalışma) deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçiciliklerinin;

(i) 30°C, (ii) 35°C ve (iii) 40°C için karşılaştırılması

Seçicilik tablolarına bakıldığında bu sistem için sorpsiyon seçiciliğinin çok baskın olduğu difüzyon seçiciliğinin etkisinin olmadığı görölmektedir. Bu durum, neden desorpsiyon sonucu elde edilen penetranttaki EtAc bileşiminin pervaporasyonda elde edilen bileşimin üstünde olduğunu açıklar niteliktedir.

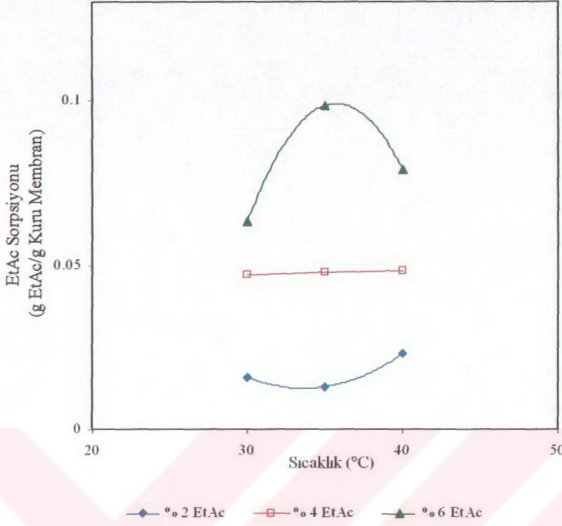
Beslemede artan etil asetat miktarıyla pervaporasyon ve sorpsiyon seçiciliğinde düşüş meydana gelmektedir. Bu durum, etil asetat miktarının artışıyla membranın daha çok şişerek suyun membran içine etil asetatla birlikte taşınmasından kaynaklanmaktadır.

5.4.2.3 EtAc-su-PDMS Sistemi için Toplam ve Kısmi Sorpsiyonların Değerlendirilmesi
 Şekil 5.14, 5.15 ve 5.16'da etil asetat-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan toplam ve kısmi sorpsiyon sonuçları verilmektedir.



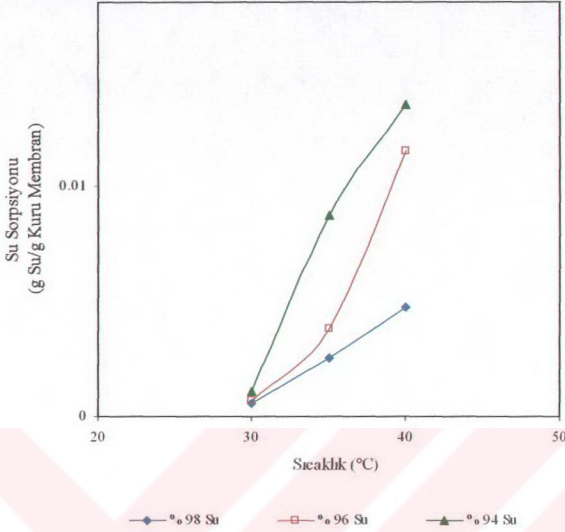
Şekil 5.14 EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan toplam sorpsiyon sonuçları

Şekil 5.14'te beslemede EtAc artışıyla birlikte EtAc'a karşı seçici davranan membranın şişmesi arttığından toplam sorpsiyon miktarında artış gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça 40°C sıcaklık ve % 6 EtAc içeriği hariç toplam sorpsiyon artmaktadır. İlgili sıcaklık ve konsantrasyondaki sorpsiyon düşüşü karışmazlık sınırına yaklaşılmışından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.15 EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan etil asetatın kısmi sorpsiyon sonuçları

Yukarıdaki grafikten de görüldüğü gibi etil asetatın kısmi sorpsiyonu yüksektir. Bu durum PDMS membranın etil asetatla etkileşiminin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. χ_{13} etkileşim parametresi de bu durumu doğrulamaktadır. % 6 EtAc konsantrasyonundaki sorpsiyonda görülen düşüş EtAc-su karışımının karışmazlık sınırına yaklaşılmasının sonucudur. EtAc'ın kısmi sorpsiyon davranışının aynısını toplam sorpsiyonda görmek ilgi çekici olmakla beraber şaşırtıcı değildir. Çünkü, membranın şişme davranışını belirleyen bileşen etil asetatır. Hidrofobik yapıdaki PDMS membranda suyun çok zayıf bir etkisi vardır.

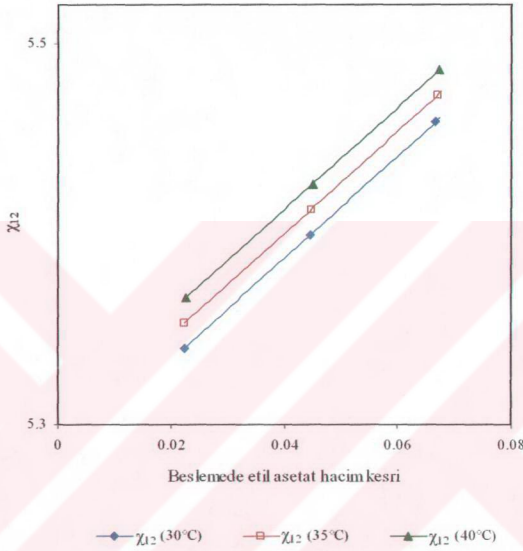


Şekil 5.16 EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan suyun kısmi sorpsiyon sonuçları

EtAc-su-PDMS sistemi için suyun kısmi sorpsiyonuna baktığımız zaman hem sıcaklık hem de beslemede artan etil asetat konsantrasyonuyla su sorpsiyonu artmaktadır. Beslemede artan EtAc konsantrasyonuyla membrandaki şişme oranının artması sonucu genişleyen polimer yapısına EtAc'a göre çok daha küçük molar hacme sahip olan su daha fazla girmektedir. Yani su sorpsiyonu artışı membrandaki EtAc miktarı artışından kaynaklanmaktadır ve sorbe olan su miktarı EtAc miktarına göre çok düşük kalmaktadır. Sıcaklık artışıyla su sorpsiyonunun artışının nedeni polimer zincirlerindeki hareketliliğin artışıdır. Bu hareketlilik molar hacmi küçük olan suyun yapı içinde hareket edebileceği daha büyük boşluklar yaratmaktadır. EtAc konsantrasyonundaki artış, su sorpsiyonunun artış miktarının daha da fazla olmasına yol açmaktadır. EtAc ve su kısmi sorpsiyonlarının sıcaklıkla değişimleri karşılaştırıldığında bu durum belirgin biçimde görülebilmektedir.

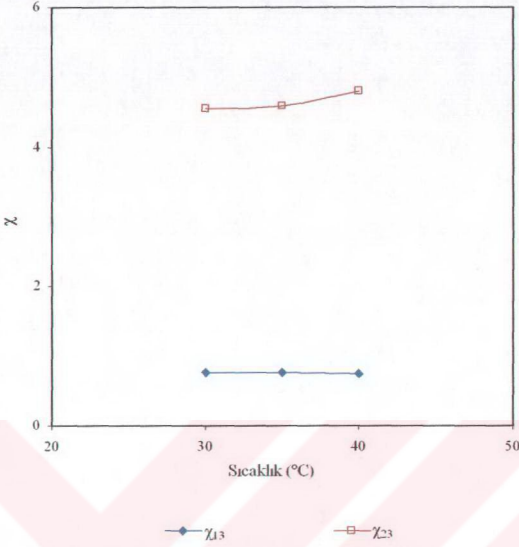
5.4.2.4 EtAc-su-PDMS Sistemi için Etkileşim Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Şekil 5.17 ve 5.18'de, etil asetat-su-PDMS sistemi için bileşenlerin birbirleriyle ve polimerle olan etkileşimlerini ifade eden χ_{12} , χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametreleri grafikleri verilmektedir. Grafiklerde yer alan 1, 2 ve 3 indisleri sırasıyla, etil asetat, su ve PDMS membranı temsil etmektedir.



Şekil 5.17 EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{12} etkileşim parametresinin besleme konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı değişimi

Etil asetat-su-PDMS sistemi için iki bileşenin χ_{12} etkileşim parametrelerine bakıldığı zaman düşüş olmasına rağmen sıcaklığın etkileşim parametresi üzerinde çok fazla etkili olmadığı görülmektedir. Ancak konsantrasyon değişiminin etkileşim parametresi üzerinde oldukça belirgin bir etkisi vardır ve konsantrasyon artışıyla etkileşim parametresi hızla artmaktadır. Bu durum EtAc ve su arasındaki etkileşimin azaldığını göstermektedir. Ağırıkça % 6 EtAc'a denk gelen etil asetat hacim kesrine yaklaşıldığında χ_{12} etkileşim parametre değerleri daha çok artmaktadır. Bu da, karışmazlık sınırına doğru yaklaşıldığının göstergesidir.



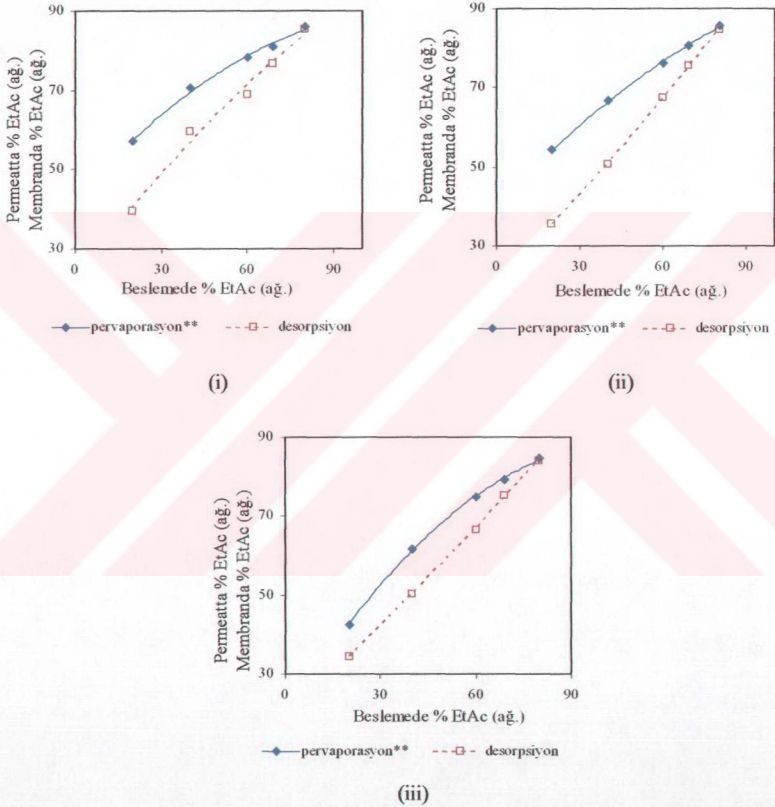
Şekil 5.18 EtAc-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi

Etil asetat-su-PDMS sistemi için χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerine bakıldığında PDMS membranın büyük farkla etil asetatı tercih ettiği görülmektedir. Sıcaklıkla birlikte suyun etkileşim parametresi biraz artarken EtAc'ın etkileşim parametresi çok çok az düşmüştür.

5.4.3 Etil asetat (EtAc)-etanol (EtOH)-PDMS (1-2-3)* Sistemi

5.4.3.1 EtAc-EtOH-PDMS Sistemi için Desorpsiyon Sonuçlarının Pervaporasyonla Karşılaştırılması

Şekil 5.19'da, etil asetat-etanol ikili karışımı için PDMS membranla 30°C, 40°C, 50°C'de gerçekleştirilen pervaporasyon (Hasanoğlu, 2003) ve desorpsiyon (bu çalışma) deneyleri sonuçlarının karşılaştırılması verilmektedir.



Şekil 5.19 EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen pervaporasyon** ve desorpsiyon deneyleri sonuçlarının sırasıyla; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için karşılaştırılması

* 1: EtAc; 2: EtOH; 3: PDMS

** Hasanoğlu, 2003

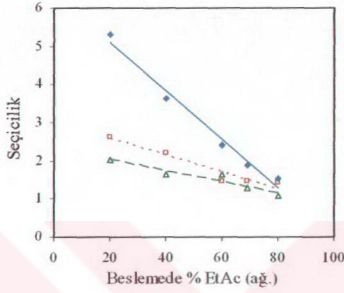
Burada, etil asetat-etanol-PDMS sistemi için pervaporasyonda elde edilen permeattaki EtAc yüzdesi desorpsiyonda elde edilen bileşimin üstündedir. Bunun sebebi, pervaporasyonda ön planda olan difüzyon basamağının bu sistem için daha etkin olmasındandır. Başka bir deyişle seçici sorpsiyonun etkisinin daha az duyulmasıdır. Bunda etanolün etil asetat gibi organik bir bileşen olması ve PDMS'nin etanole karşı da seçicilik göstermesidir. Buradaki, etil asetat ve etanolün birbirine benzerlik göstermesinden kaynaklanan akıların birleşmesi etkisi difüzyonun arttırıcı bir rol oynamıştır.

Şekil 5.19'da görüldüğü gibi beslemede % 80 EtAc konsantrasyonuna yaklaşıırken tüm sıcaklıklarda desorpsiyondaki EtAc bileşimiyle pervaporasyon EtAc bileşimi gittikçe birbirine yaklaşmaktadır ve % 80 EtAc için hemen hemen aynı değerdedir. Bu iki bileşen EtAc konsantrasyonu arttıkça birbirleriyle daha az etkileşmeye başlamaktadır. Ayrıca, segmental hareketliliğin artışı sorpsiyon artışından kaynaklanan yapı genişlemesi de etkili olmaya başlamaktadır. Yapı yeterince genişlediğinde sıcaklığın etkisi azalmış duruma gelmektedir. % 80 EtAc içeriğinde sıcaklık etkisi kalmamaktadır.

Sonuç olarak, PDMS membrana seçici olarak sorplanan etil asetat aynı zamanda membrandan seçici olarak geçmekte ve EtAc konsantrasyonu artışıyla membran daha fazla EtAc sorplamaktadır. PDMS etil asetatı etanole tercih etmesine karşın bu bileşenin de membranın segmental hareketleri üzerinde plastikleştirici etkisi vardır. Bu kombine plastikleştirici etki sayesinde difüzyon etkisi daha etkin hale gelmektedir.

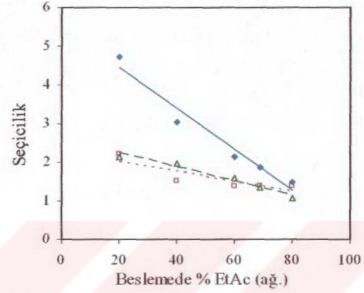
5.4.3.2 EtAc-EtOH-PDMS Sistemi için Sorpsiyon, Difüzyon ve Pervaporasyon Seçiciliklerinin Karşılaştırılması

Şekil 5.20'de, etil asetat-etanol ikili karışımı için PDMS membranla 30, 40 ve 50°C'de gerçekleştirilen pervaporasyon (Hasanoğlu, 2003) ve desorpsiyon (bu çalışma) deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçiciliklerinin karşılaştırılması verilmektedir.



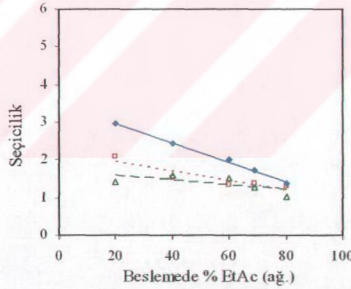
—□— Sorpsiyon Seç. (as) -△- Difüzyon Seç. (ad)
—●— Pervaporasyon Seç. (a)

(i)



—□— Sorpsiyon Seç. (as) -△- Difüzyon Seç. (ad)
—●— Pervaporasyon Seç. (a)

(ii)



—□— Sorpsiyon Seç. (as) -△- Difüzyon Seç. (ad)
—●— Pervaporasyon Seç. (a)

(iii)

Şekil 5.20 EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen pervaporasyon (Hasanoğlu, 2003) ve desorpsiyon (bu çalışma) deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçiciliklerinin; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için karşılaştırılması

Şekil 5.20'den görülebildiği gibi beslemede EtAc konsantrasyonu arttıkça tüm sıcaklıklar için seçicilikte azalma meydana gelmektedir. EtAc'a karşı membranın daha tercihli olmasından dolayı bu bileşenin konsantrasyon artışı membranın daha fazla şişmesine neden olmakta ve bu şişme de diğer bileşenin yapıya daha fazla girişini ve membrandan geçişini beraberinde getirmektedir. Sonuç olarak, EtAc konsantrasyonu artışıyla membrana daha fazla sorbe olup membranda geçişi artmasına rağmen, genişleyen yapıya EtOH girişi kolaylaşacağından seçicilik düşmektedir.

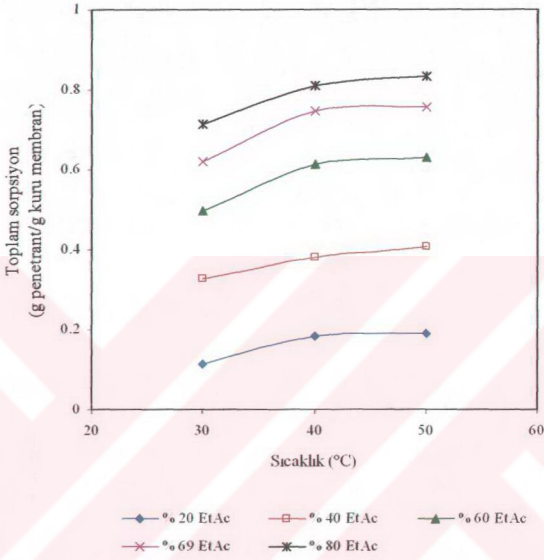
Ayrıca, EtAc-EtOH-PDMS sisteminin sorpsiyon ve pervaporasyon seçiciliklerinin EtAc-su-PDMS seçiciliklerine göre son derece düşmüş olması dikkat çekicidir. Bu durum, EtAc-EtOH'ün her oranda birbiriyle karışması ve EtOH'ün de organik bir bileşen olması nedeniyle PDMS'nin EtOH'e karşı, suya karşı olandan çok daha fazla olan seçiciliğinden kaynaklanmaktadır. Buradan da organik-organik karışımların ayırma zorluğu ortaya çıkmaktadır. Organik seçici yapıdaki PDMS membranın etil asetat-su gibi organik-su ayrılmasında EtAc'a karşı çok daha seçici davranmasına rağmen organik-organik karışım olan EtAc-EtOH ayrılmasında aynı seçiciliği gösterememiştir.

Şekil 5.20'de görüldüğü gibi konsantrasyon artışının yanı sıra, sıcaklık arttıkça da seçicilik değerlerinin tümünde bir düşüş gözlenmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte zaten esnek yapıdaki polimer zincirleri daha fazla segmental hareketler yapmakta, bunun sonucu olarak da moleküllerin bu segmentler arasından geçebilecekleri daha fazla boşluk oluşmaktadır.

Sorpsiyon, difüzyon ve pervaporasyon seçicilikleri tüm sıcaklık değerleri için karşılaştırıldığında, difüzyon seçiciliğinin 40°C için sorpsiyon seçiciliğinin üstüne çıktığı görülmektedir. Bunun nedeni ise; moleküler aktiviteleri artan etil asetatla etanolün sıcaklık arttıkça birbirleriyle etkileşimlerinin artmasıdır. Bu, etanolün difüzyonuna pozitif katkı sağlamıştır. Bunda etanolün etil asetata göre daha küçük molar hacimli olmasının da etkisi vardır. Ayrıca, sıcaklık arttıkça daha ilerideki bölümde (Bölüm 5.4.3.4) açıklanan etkileşim parametrelerinde de görüldüğü gibi EtAc'ın PDMS ile etkileşiminde pek bir değişim olmamışken, EtOH'ün etkileşim parametresi belirgin bir şekilde düşmüştür. Böylece etanolün PDMS içine sorpsiyonu termodinamik etkileşimler neticesinde sıcaklık arttıkça artmıştır ve bu durum, sorpsiyon seçiciliğinin düşüşüne yardım etmiştir. Ancak, EtAc'ın χ_{13} etkileşim parametresi hala çok küçük bir değerdir ve 50°C için sorpsiyon seçiciliği tekrar difüzyon seçiciliğinin üstüne çıkmıştır. Sorpsiyon seçiciliği ile difüzyon seçiciliği bu sistem için adeta birbirleriyle yarışmaktadır.

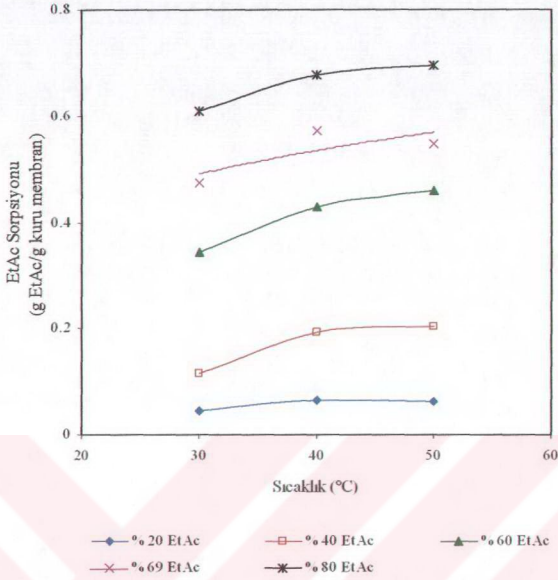
5.4.3.3 EtAc-EtOH-PDMS Sistemi için Toplam ve Kısmi Sorpsiyonların Değerlendirilmesi

Şekil 5.21, 5.22 ve 5.23'de, etil asetat-etanol ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan sırasıyla toplam ve kısmi sorpsiyon sonuçları verilmektedir.



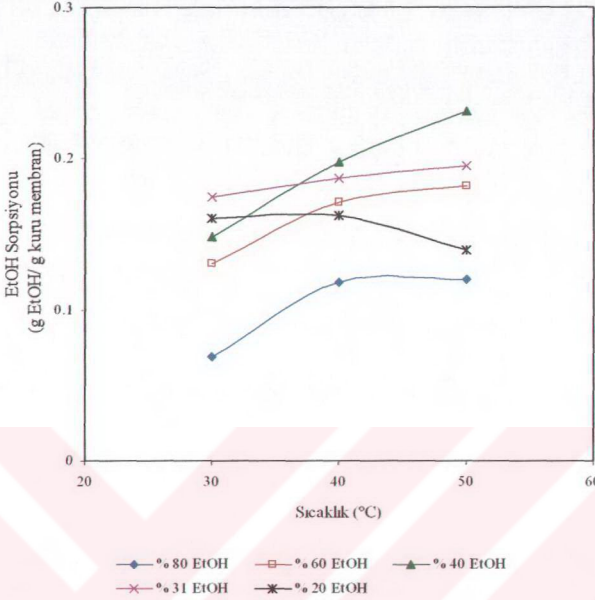
Şekil 5.21 EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan toplam sorpsiyon sonuçları

Yukarıdaki grafikten de görüldüğü gibi sıcaklığın artışıyla toplam sorpsiyondaki artışın nedeni sıcaklıkla beraber PDMS'nin zincir esnekliğinin artmasıdır. Sıcaklığın artmasıyla EtAc ve polimer arasındaki etkileşim artmaktadır. Beslemede EtAc konsantrasyonu arttıkça membran daha çok şişmekte toplam sorpsiyon belirgin biçimde artmaktadır. Bu durum, PDMS membranın EtAc'a karşı seçici olması ve EtAc sorpsiyonunun artmasından kaynaklanmaktadır. EtAc konsantrasyonuyla toplam sorpsiyondaki artış, sıcaklık artışından kaynaklanandan çok daha fazladır.



Şekil 5.22 EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi etil asetat sorpsiyonu sonuçları

Etil asetat-etanol-PDMS sistemi için etil asetatın kısmi sorpsiyonuna bakıldığında toplam sorpsiyondakine hemen hemen benzer davranış görülmektedir. PDMS membran etil asetatı etanole tercih etmektedir. Bu durum daha ileri grafiklerde verilen χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerince de onaylanmaktadır. Toplam sorpsiyon ve EtAc kısmi sorpsiyon benzerliği toplam sorpsiyonu EtAc'ın belirlediğini ve EtAc payının fazla olduğunu göstermektedir. Ancak, 50°C'de % 69 EtAc içeriği için EtAc kısmi sorpsiyonunda azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni EtAc'ın polimerle olan etkileşim parametresinde pek bir değişim olmamışken etanolün polimerle etkileşim parametresinin çok düşmesi ve bu konsantrasyon ve sıcaklıkta daha küçük molar hacimli etanolün membrana daha kolay girebilmesidir.



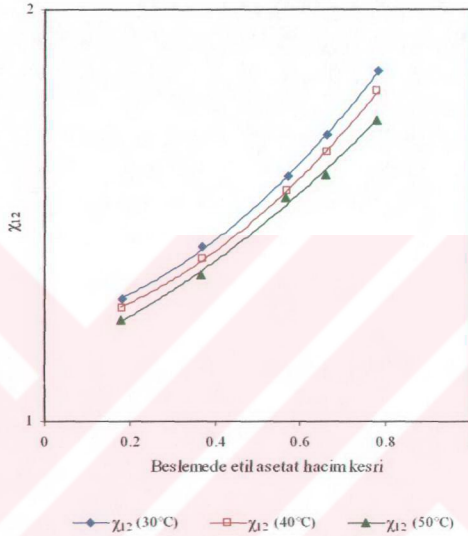
Şekil 5.23 EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi EtOH sorpsiyonu sonuçları

Etil asetat-etanol-PDMS sistemi için etanolün kısmi sorpsiyonu daha karmaşıktır. Bunun nedenleri, EtOH'un molar hacminin EtAc'a göre daha küçük olması, ikisinin de organik olması ve PDMS ile etkileşimlerinin sınırlı olması olabilir. Grafiğe baktığımızda beslemede yüksek % 80 EtOH konsantrasyonunda EtOH'un kısmi sorpsiyonu en düşük seviyesindedir. Daha sonra azalan % 60 ve % 40 EtOH konsantrasyonuna kadar kısmi sorpsiyon artmış, % 31 EtOH'de bir dönüm noktasına geldikten sonra % 20 EtOH'de düşmüştür. Sıcaklığın etkisine bakıldığında ise % 31 EtOH konsantrasyonuna kadar sıcaklıkla kısmi sorpsiyonlar artmış, sadece % 20 EtOH için sıcaklıkla düşmüştür. Yüksek EtOH konsantrasyonlarındaki EtOH'un kısmi sorpsiyonlarının düşük olmasının nedeni düşük EtAc konsantrasyonu nedeniyle EtAc'a seçici membranın daha az şişmesinden kaynaklanmaktadır. Beslemede EtOH konsantrasyonu azaldığında ise artan EtAc konsantrasyonuyla membran daha fazla şişme gösterdiğinden EtOH'un kısmi sorpsiyonu da artmaya başlamıştır. Sonuç olarak EtOH sorpsiyonu, EtAc sorpsiyonuna bağlı olarak hareket etmektedir. Sıcaklık artışıyla membranla etkileşimi

neticesinde membran etil asetatı seçici olarak sorplamaktadır. Sıcaklığın artışıyla artan segmental hareketliliğe bağlı olarak EtAc sorpsiyonu dolayısıyla, EtOH sorpsiyonu artmaktadır. Sıcaklık artışıyla % 20 EtOH konsantrasyonunda meydana gelen sorpsiyon düşüşü, % 20 gibi düşük EtOH konsantrasyonu dolayısıyla yüksek EtAc konsantrasyonunda membranın serbest hacimlerinin büyük EtAc molar hacimleriyle doldurulması, sıcaklık artışıyla EtAc sorpsiyonu daha da artarken küçük molar hacimli EtOH'un yapı içine girememesi ve PDMS'nin EtAc'ı tercih etmesinden kaynaklanmaktadır.

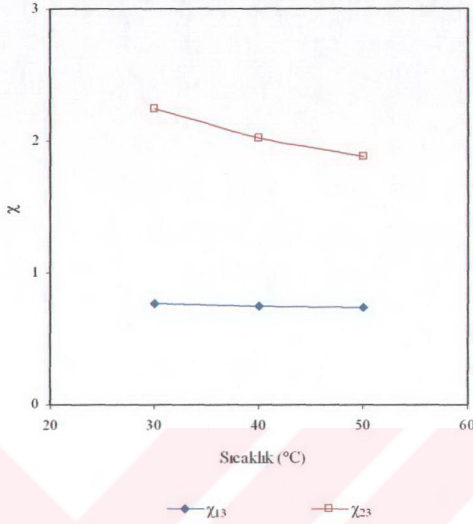
5.4.3.4 EtAc-EtOH-PDMS Sistemi için Etkileşim Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Şekil 5.24 ve 5.25'de, etil asetat-etanol-PDMS sistemi için bileşenlerin birbirleriyle ve polimerle olan etkileşimlerini ifade eden χ_{12} , χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametre grafikleri verilmektedir. Grafiklerde yer alan 1, 2 ve 3 indisleri sırasıyla, etil asetat, etanol ve PDMS membranı temsil etmektedir.



Şekil 5.24 EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{12} etkileşim parametresinin besleme konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı değişimi

Etil asetat-etanol-PDMS sistemi için iki bileşenin χ_{12} etkileşim parametrelerine bakıldığında zaman sıcaklık arttıkça etkileşim parametresinin düştüğü, bu iki sıvının etkileşmesinin arttığı görülmektedir. Konsantrasyon arttığında ise etkileşim parametreleri büyümektedir. Etkileşim parametrelerindeki değişim, konsantrasyon artışıyla daha fazla olmaktadır.



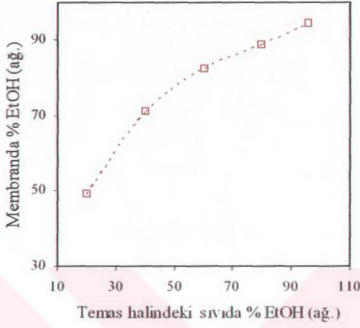
Şekil 5.25 EtAc-EtOH ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi

Etil asetat-etanol-PDMS sistemi için χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerine bakıldığında PDMS membranın belirgin bir şekilde etil asetatı tercih ettiği görülmektedir. Sıcaklıkla birlikte etanolün etkileşim parametresi azalırken, etil asetatın etkileşim parametresi neredeyse sabit kalmıştır.

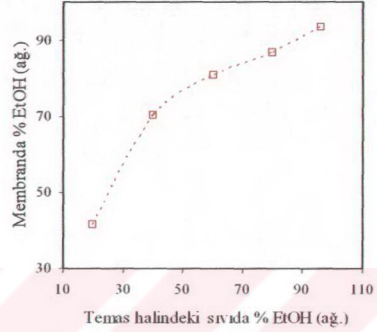
5.4.4 Etanol (EtOH)-su-PDMS (1-2-3)* Sistemi

5.4.4.1 EtOH-su-PDMS Sistemi için Desorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

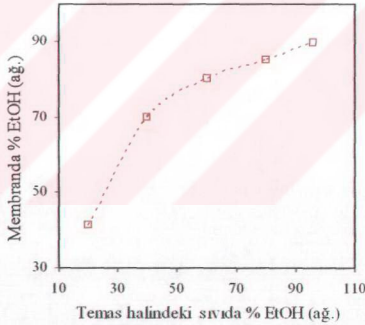
Şekil 5.32'de, etanol-su ikili karışımı için PDMS membranla 30°C, 40°C ve 50°C'de gerçekleştirilen desorpsiyon deney sonuçları verilmektedir.



(i)



(ii)



(iii)

Şekil 5.26 EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deneyleri sonuçlarının sırasıyla; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için gösterimi

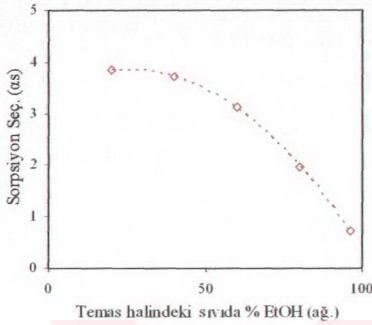
* 1: EtOH; 2: su; 3: PDMS

EtOH-su-PDMS sistemi için grafiklerden görüldüğü etanolün membranın içine seçici sorpsiyonu, beslemede artan EtOH konsantrasyonuyla artmıştır. Bunun sebebi PDMS'nin organik bileşen olan EtOH'e karşı daha seçici davranmasından kaynaklanmaktadır. Beslemede % 40 EtOH konsantrasyonundan sonra membranın yapısı iyice şişme gösterdiğinden etanolle beraber taşınan su miktarı artmaktadır. Bu nedenle % 40 EtOH konsantrasyonundan sonra artış eğilimi azalmaktadır.

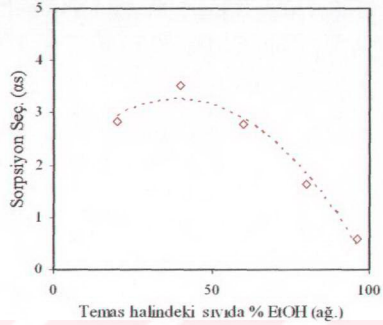
EtOH-su-PDMS sistemi için yapılan desorpsiyon deneyleri sonucunda membrandaki EtOH yüzdesinin sıcaklıkla düştüğü görülmüştür. Ancak bu düşüş çok fazla olmamıştır ve küçük molar hacimli lineer bir alkol olan etanol için bu beklenmedik bir durum değildir, çünkü küçük molar hacimli lineer yapıdaki alkoller sıcaklık etkisine karşı daha karardır. Bu karardlık etanolün membranla ve suyla etkileşimlerine de yansımıştır.

5.4.4.2 EtOH-su-PDMS Sistemi için Sorpsiyon Seçiciliklerinin Değerlendirilmesi

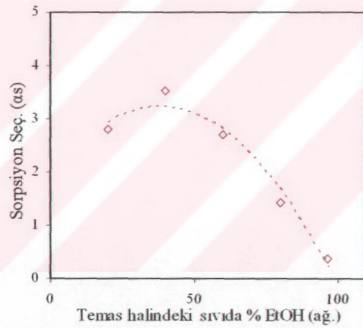
Şekil 5.27'de, etanol-su ikili karışımı için 30°C, 40°C ve 50°C'de desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon seçicilikleri verilmektedir.



(i)



(ii)



(iii)

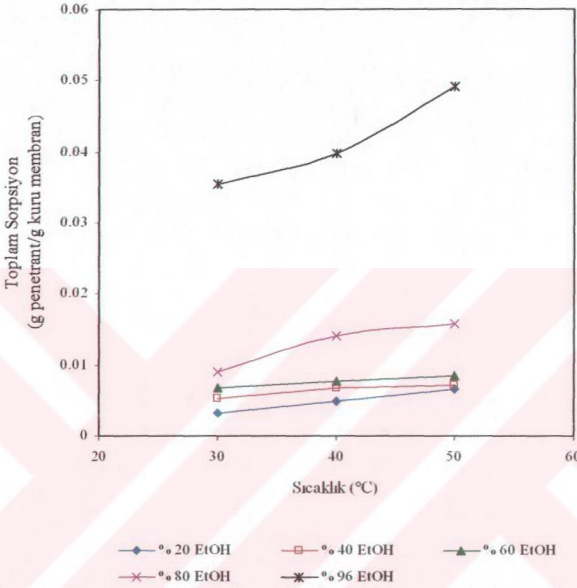
Şekil 5.27 EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan sorpsiyon seçiciliklerinin sırasıyla; (i) 30°C, (ii) 40°C ve (iii) 50°C için gösterimi

Şekil 5.27'de EtOH-su-PDMS sistemi için beslemede artan EtOH konsantrasyonuyla sorpsiyon seçiciliğinin gittikçe düştüğü görülmektedir. Bu durum Şekil 5.26'da verilen desorpsiyon sonuçlarında % 40 EtOH konsantrasyonundan itibaren EtOH sorpsiyonunun artış ivmesindeki azalmayı desteklemektedir. % 40 EtOH konsantrasyonundan sonraki şişmeyle

ortaya çıkan yapı genişlemesi, membrana etanolle beraber daha fazla suyun girmesine neden olmakta ve sorpsiyon seçiciliğini düşürmektedir.

EtOH-su-PDMS sistemi için sorpsiyon seçiciliklerinin sıcaklıkla değişimine baktığımız zaman, sıcaklık artışıyla sorpsiyon seçiciliğinde çok fazla bir değişiklik olmamasına rağmen, zincir hareketliliğinin artması nedeniyle oluşan serbest hacim boşluklarına suyun daha fazla girme imkânı bulmasından kaynaklanan bir düşüş görülmektedir.

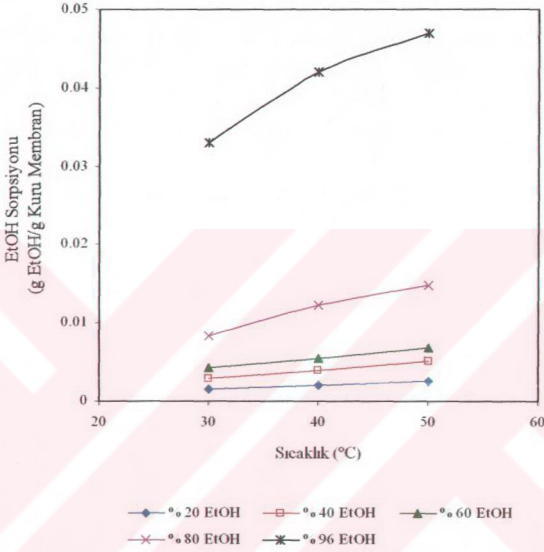
5.4.4.3 EtOH-su-PDMS Sistemi için Toplam ve Kısmi Sorpsiyonların Değerlendirilmesi
 Şekil 5.28, 5.29 ve 5.30'da, etanol-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan sırasıyla toplam ve kısmi sorpsiyon sonuçları verilmektedir.



Şekil 5.28 EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan toplam sorpsiyon sonuçları

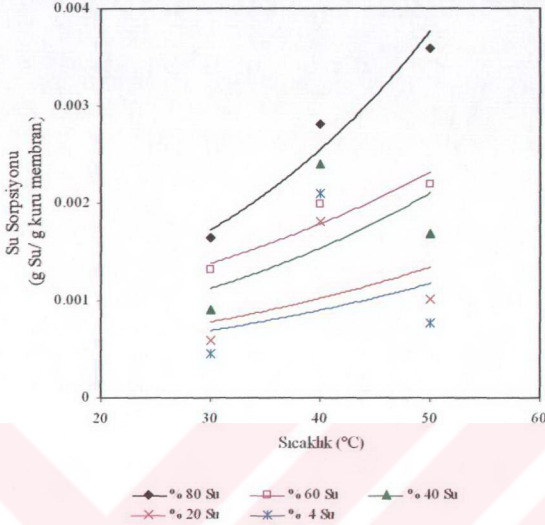
Etanol-su karışımı için gerçekleştirilen desorpsiyon deneyleri PDMS membranın etanolü suya göre daha çok tercih ettiğini göstermiştir. Şekil 5.28'de görüldüğü gibi, sıcaklığın artışıyla toplam sorpsiyonda artış meydana gelmektedir. Bunun nedeni sıcaklıkla beraber PDMS'nin zincir hareketliliğinin artmasıdır. Ayrıca, bu durum polimerle bileşenler arasındaki etkileşim parametrelerce de doğrulanmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla etanol ve polimer arasındaki etkileşim parametresinde (χ_{13}) düşüş görülmekteyken, suyun parametresi ise (χ_{23}) artmıştır (Şekil 5.32). % 96 EtOH konsantrasyonunda görülen sorpsiyondaki büyük artış, su moleküllerinin suyun bu en düşük olduğu konsantrasyonda topraklaşarak (clustering) büyük bir molekülmüş gibi birlikte hareket etmesi böylelikle hareketliliklerinin iyice azalması

sonucu membrana etkilerinin en aza inmesi ve membrana bu topak hallerindeyken de girememeleri şeklinde açıklanabilir. Böylece % 96 EtOH konsantrasyonunda toplam sorpsiyonda EtOH'ün kısmi sorpsiyonuna etki eden suyun etkisi ortadan kalktığı için şişme maksimuma ulaşmıştır.



Şekil 5.29 EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi EtOH sorpsiyonu sonuçları

Şekil 5.29'de görüldüğü gibi, EtOH konsantrasyonu arttıkça membran daha çok şişmektedir. PDMS membran etanolü tercih etmektedir. Bu durum χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerince de onaylanmaktadır (Şekil 5.32). Sıcaklıkla EtOH'ün kısmi sorpsiyonundaki artışın nedeni PDMS'nin zincirlerinin yumuşamasıdır. Beslemede % 96 EtOH konsantrasyonunda kısmi sorpsiyondaki aşırı artış suyun aktivitesinin azalmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, toplam sorpsiyon EtOH sorpsiyonuna oldukça benzer bir davranış göstermektedir. Sonuç olarak, sorpsiyonda belirleyici olan bileşen PDMS'nin seçici davrandığı etanolüdür.

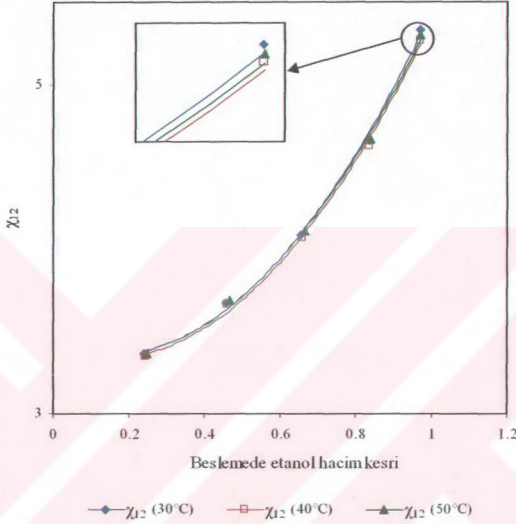


Şekil 5.30 EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen desorpsiyon deney verileri kullanılarak hesaplanan kısmi su sorpsiyonu sonuçları

Şekil 5.30'da verilen EtOH-su-PDMS sistemi için suyun kısmi sorpsiyonuna baktığımızda % 40 ve altındaki su konsantrasyonlarında yüksek EtOH konsantrasyonları söz konusu olduğundan membranın daha fazla şişmesi, sıcaklıkla zincir hareketliliğinin artması ve suyun daha küçük molar hacme sahip olması nedeniyle 40°C'de ani bir sıçrama yapmıştır. 50°C'de ise zincir hareketliliğinin çok daha fazla artması EtOH'ün sorpsiyonunu daha fazla desteklediğinden su sorpsiyonu düşmüştür. Ancak yine de 50°C'deki su sorpsiyonu 30°C'dekinin üstündedir ve su sorpsiyonunda genel bir artış eğilimi söz konusudur. % 60 ve % 80 su konsantrasyonlarında daha yoğun bileşen su olduğundan molar hacmin küçüklüğü ve artan sıcaklık su sorpsiyonunu desteklemiş ve daha kararlı bir davranış meydana gelmiştir. Sonuç olarak karışımda yoğun olan bileşen açısından sorpsiyon artışı daha fazla olmaktadır. Şekil 5.29'da EtOH'ün kısmi sorpsiyonunda da bu durum görülebilmektedir. Aradaki fark membranın EtOH'e seçici olmasından kaynaklanmaktadır.

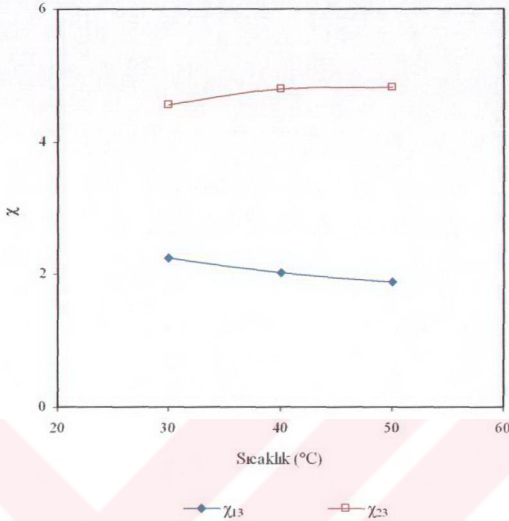
5.4.4.4 EtOH-su-PDMS Sistemi için Etkileşim Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Şekil 5.31 ve 5.32'de, etanol-su-PDMS sistemi için bileşenlerin birbirleriyle ve polimerle olan etkileşimlerini ifade eden χ_{12} , χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametreleri grafikleri verilmektedir. Grafiklerde yer alan 1, 2 ve 3 indisleri sırasıyla, etanol, su ve PDMS membranı temsil etmektedir.



Şekil 5.31 EtOH-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{12} etkileşim parametresinin besleme konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı değişimi

Sıcaklık arttıkça etkileşim parametresi çok az değişmesine rağmen beslemede etanol konsantrasyonunun artmasıyla etkileşim parametresinde oldukça büyük bir artış meydana gelmiştir. Dolayısıyla iki bileşenin etkileşimleri oldukça azalmıştır.



Şekil 5.32 Etanol-su ikili karışımı için PDMS membranla gerçekleştirilen deneylerin çalışma şartlarında hesaplanan χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi

Etanol-su-PDMS sistemi için χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametrelerine bakıldığında PDMS membranın neden etanolü tercih ettiği görülmektedir. Etanolün etkileşim parametresi suyunkinden daha düşüktür ve sıcaklık arttıkça daha da düşmektedir. Suyun etkileşim parametresi ise sıcaklıkla biraz artmıştır.

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada tartarik asit ile çapraz bağlanmış poli(vinilalkol) (PVA) membranlar kullanılarak etil asetat-su sistemi için Salt (2002) tarafından yapılmış olan pervaporasyon deneyi çalışma koşullarına uyumlu olarak ağırlıkça, % 1, 1.5, 2 ve 2.5 su besleme konsantrasyonlarında; çapraz bağlı polidimetilsiloksan (PDMS) membranlar kullanılarak da etil asetat-su, etil asetat-etanol ve etanol-su ikili sistemleri için Hasanoğlu (2003) tarafından yapılmış olan pervaporasyon deneyi çalışma koşullarına uyumlu olarak, etil asetat-su için ağırlıkça % 2, 4 ve 6 EtAc besleme konsantrasyonlarında, etil asetat-etanol için ağırlıkça % 20, 40, 60, 69 ve 80 EtAc besleme konsantrasyonlarında ve grubumuz tarafından pervaporasyon çalışması yapılmamış olan etanol-su için ağırlıkça % 20, 40, 60, 80 ve 96 EtOH besleme konsantrasyonlarında desorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

EtAc-su-PVA (1-2-3) sistemi için desorpsiyon deneyleri 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda yapılmış sonuçlar pervaporasyon deneyleri sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (Şekil 5.5). Sonuçlar, PV deneylerini desteklemekle beraber beslemede su konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması sonucu, membranın su molekülleriyle daha çok şişmesi yüzünden membranın zincir yapısının gevşemesi, serbest hacmin artması ve suyla birlikte taşınan etil asetatın suyun difüzyon hızını azaltması ve ayrıca, suyun etil asetat içindeki karışmazlık sınırına yaklaşılması, EtAc'in su içerisindeki çözünürlüğünün sıcaklığın artışıyla düşmesi büyük molar hacimli etil asetatın membranın serbest hacminde suya yer bırakmaması ve küçük molar hacme sahip suyun ise düşük konsantrasyonlarında membrana daha kolay girebilmesi nedenlerinden dolayı yüksek besleme konsantrasyonlarında pervaporasyon sonucu elde edilen permeattaki membran seçici bileşen su yüzdesi desorpsiyonda elde edilen penetrant bileşiminden düşük çıkmıştır. Bu sistem için desorpsiyon deneylerinin PV performansını belirlemede nicel olarak kullanılamayacağı görülmüştür. PVA membranın suyu daha çok sorpladığı (Şekil 5.7, 5.8, 5.9) ve sıcaklık arttıkça moleküler aktivitesi artan etil asetatın su sorpsiyonunu engellediği görülmüştür. Etkileşim parametre grafikleri de (Şekil 5.10, 5.11) yukarıda anlatılan sonuçları desteklemektedir. χ_{12} değeri, beslemede su konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça düşmüş bu düşüşte konsantrasyonun etkisi daha çok olmuştur. Membranın suyu tercih ettiğini ortaya koyan χ_{13} ve χ_{23} parametreleri de sıcaklıktan etkilenerek iki bileşen için de düşmüştür. Bu düşüş etil asetat için, su için olandan daha fazla olmuştur.

EtAc-su-PDMS (1-2-3) sistemi için desorpsiyon deneyleri 30, 35 ve 40°C sıcaklıklarda yapılmış ve sonuçlar pervaporasyon deneyleri sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (Şekil 5.12).

Desorpsiyon deneyleri sonucu membrana seçici olarak sorplandığı ortaya çıkan etil asetat, pervaporasyon deneylerinde aynı seçiciliği difüzyonda sağlayamamış ve sıcaklığın artmasıyla difüzyon daha da yavaşlamış ve pervaporasyonda elde edilen permeattaki EtAc yüzdesinin düşüşü artmıştır. Bunun iki ana nedeni vardır; birincisi sıvı bileşenler arasında akıların birleşmesi olayı, ikincisi ise PDMS membranın daha elastik zincir yapısı sebebiyle serbest hacimdeki artışın daha çok olmasıdır. Sorplanan etil asetat beraberinde su moleküllerini taşır, bu etil asetatın membrandaki difüzyonunu azaltıcı bir rol oynar. Pervaporasyon sonucu elde edilen permeattaki EtAc yüzdesinde görülen % 6 EtAc konsantrasyonundaki ani düşüşün nedeni ise etil asetatın su içindeki karışmazlık sınırına (ağ. % 7 EtAc) yaklaştığı için etil asetatın difüzyonunun düşmesidir. Desorpsiyonda bu durumun görülmemesinin nedeni pervaporasyonun daha difüzif seçici, desorpsiyonun ise daha sorpsiyon seçici olmasındandır.

EtAc-EtOH-PDMS (1-2-3) sistemi için desorpsiyon deneyleri 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda yapılmış sonuçlar pervaporasyon deneyleri sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (Şekil 5.19). Burada, EtAc'ın pervaporasyonda elde edilen permeat yüzdesi desorpsiyonda elde edilen yüzdenin üstündedir. Bunun sebebi, pervaporasyonda ön planda olan difüzyon basamağının bu sistem için daha etkin olmasındandır. PDMS membranda bileşenlerin difüzyonunun hızlı olmasının bir sebebi de PDMS zincirlerinin PVA'ya kıyasla aşırı esnekliği ve membranla etkileşimi polimerle olan etkileşim parametre grafiğinde de görülen (Şekil 5.25) organik EtOH'ün varlığıdır. Bu sistem için yapılan desorpsiyon çalışmaları yüksek sorpsiyon ve difüzyon seçiciliklerinin, yüksek pervaporasyon seçiciliği verdiğini göstermiştir (Şekil 5.20). Varılan bu sonucun pervaporasyon için yeni membran seçimlerinde yararlı olacağı düşünülmektedir.

Yukarıda anlatılan sistemlere genel olarak bakıldığında, sorpsiyon seçiciliklerinin (Şekil 5.6, 5.13 ve 5.20) difüzyon seçiciliklerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu, sorpsiyon seçiciliklerinin pervaporasyon seçiciliğine daha büyük katkı sağladığını ortaya koymaktadır. Ayrıca sorpsiyon ve difüzyonun pervaporasyon üzerindeki etkisinin sıcaklıktan ve büyük oranda ise besleme konsantrasyonundan etkilendiği görülmektedir. Bu durumu, χ_{12} parametrelerinin konsantrasyonla çok fazla değişmesi de doğrulamaktadır (Şekil 5.10, 5.17 ve 5.24).

EtOH-su-PDMS (1-2-3) sisteminde membranın içine seçici olarak etanol sorplanmıştır (Şekil 5.26). χ_{13} ve χ_{23} etkileşim parametreleri de bunu göstermektedir (Şekil 5.32). Etanolün membranın içine seçici sorpsiyonu beslemede artan EtOH konsantrasyonuyla artmıştır (Şekil 5.29). Bunun sebebi PDMS'nin segmental hareketlerindeki artış neticesinde zincirlerin

daha esnek hale gelmesidir. Ayrıca, membrandaki EtOH yüzdelerinin sıcaklıkla çok az değiştiği görülmüştür. Bu, küçük molar hacimli lineer bir alkol olan etanol için beklenmedik bir durum değildir.

Sonuç olarak, elde edilen desorpsiyon deney sonuçlarının daha önce gerçekleştirilen pervaporasyon deneyleri sonuçlarını desteklediği; PVA membranın etil asetat-su karışımından suyun uzaklaştırılmasında, PDMS membranın ise etil asetatın uzaklaştırılmasında kullanılabileceği; etil asetat-etanol, organik-organik ayrımında PDMS membranın etil asetatı tercihli olarak geçirdiği görülmüştür. Daha önce pervaporasyon deneyi yapılmamış etanol-su karışımı için gerçekleştirilen desorpsiyon deneyleri PDMS membranın etanolü suya göre daha çok tercih ettiğini göstermiştir. Ancak sıcaklık ve konsantrasyon arttıkça beslemede yüksek EtOH kesrinde sorpsiyon seçiciliği düşmekte, bununla beraber kısmi sorpsiyonlarda artma görülmektedir (Şekil 5.27). Bu durumda, sıcaklığın ve beslemedeki etanol konsantrasyonunun artışının seçicilikte düşüş, akıda ise artış getireceği önceden kestirilebilir. Ancak bu tahmin, pervaporasyon ile karşılaştırması yapılan diğer desorpsiyon deneylerinden görüldüğü gibi niteldir. Sonuçları görebilmek için EtOH-su karışımının PDMS membran ile pervaporasyonu önerilebilir.

Elde edilen desorpsiyon sonuçları, pervaporasyon sonuçlarıyla karşılaştırılması ve pervaporasyon çalışmalarına ışık tutması yanında, pervaporasyon çalışmalarının çözünme-difüzyon modeli gibi modellerle modellenmesinde de kullanılabilecektir (Salt, 2002).

Yurt dışında pervaporasyon uygulamaları sayıca çoğalırken ülkemizde de enerji tasarrufu sağlayan ve çevre dostu bu teknolojiyi uygulanabilir kılmak için, pervaporasyonda taşınımı aydınlatıcı ve pervaporasyonun performansını ve uygulanabileceği sistemleri tanıtıcı desorpsiyon çalışmalarının yapılmasının, sanayimizin kullanabileceği pervaporasyon altyapı bilgisinin oluşturulması açısından yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Athayde, A.L., Baker, R.W., Daniels, R., Le, M.H. ve Ly, J.H., (1997), "Pervaporation for Wastewater Treatment", *ChemTech*, January, 34-39.
- Audinos, R., Nassr-Allah, A., Alvarez, J.R., Andres, J.L. ve Alvarez, R., (1993), "Electrodialysis in the Separation of Dilute Aqueous Solutions of Sulfuric and Nitric Acids", *Journal of Membrane Science*, 76, 147-156.
- Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L. ve Strathmann, H., (1990), *Membrane Separation Systems-A Research & Development Needs Assessment Final Report*, Volume II, U.S. Department of Commerce, USA.
- Cardew, P.T. ve Le, M.S., (1998), *Membrane Processes: A Technology Guide*, The Royal Society of Chemistry, UK.
- Cussler, E.L., (1997), *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, USA.
- Drioli, E. ve Romano, M., (2001), "Progress and New Perspectives on Integrated Membrane Operations for Sustainable Industrial Growth", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1277-1300.
- Dutta, B.K. ve Sikdar, S.K., (1991), "Separation of Azeotropic Organic Liquid Mixtures by Pervaporation", *AIChE Journal*, 37, 4, 581-588.
- Feng, X. ve Huang, R.Y.M., (1994), "Concentration Polarization in Pervaporation Separation Processes", *Journal of Membrane Science*, 92, 201-208.
- Feng, X. ve Huang, R.Y.M., (1997), "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1048-1066.
- Fried, J.R., (2003), *Polymer Science and Technology*, Prentice-Hall PTR, 2nd Ed., USA.
- George, S. C. ve Thomas, S., (2001), "Transport Phenomena Through Polymeric Systems", *Progress in Polymer Science*, 26, 985-1017.
- Ghogomu, J.N., Guigui, C., Rouch, J.C., Clifton, M.J. ve Aptel, P., (2001), "Hollow-fibre Membrane Module Design: Comparison of Different Curved Geometries with Dean Vortices", *Journal of Membrane Science*, 181, 71-80.
- Gmehling, J. ve Onken, U. (1977), *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection Aqueous-Organic Systems*, Dechema Chemistry Data Series, Vol. 1, Germany.
- Gorri, D., Urtiaga, A. ve Ortiz, I., (2005), "Pervaporative Recovery of Acetic Acid from An Acetylation Industrial Effluent Using Commercial Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 977-985.
- Hasanoğlu, A., (2003), "PDMS Membranla Sorpsiyon ve Pervaporasyon", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hasanoğlu, A., Salt, Y., Keleşer, S., Özkan, S. ve Dinçer, S., (2005), "Pervaporation Separation of Ethyl acetate-Ethanol Binary Mixtures Using Polydimethylsiloxane Membranes", *Chem. Eng. and Processing.*, 44, 375-381.
- Hennepe, H. J. C. te, Boswerger, W. B. F., Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A., (1994), "Zeolite-Filled Silicone Rubber Membranes Experimental Determination of Concentration Profiles", *Journal of Membrane Science*, 89, 185-196.
- Huang, R.Y.M., (1991), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, New York.

- Jiratananon, R., Sampranpiboon, P., Uttapap, D. ve Huang, R.Y.M., (2002), "Pervaporation Separation and Mass Transport of Ethylbutanoate Solution by Polyether Block Amide (PEBA) Membranes", *Journal of Membrane Science*, 210, 389-409.
- Jonquière, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M. ve Chrétien, B., (2002), "Industrial State-of-the-art of Pervaporation and Vapour Permeation in the Western Countries", *Journal of Membrane Science*, 206, 87-117.
- Karlsson, H.O.E. ve Trägårdh, G., (1993), "Pervaporation of Dilute Organic-Water Mixtures. A Literature Review on Modelling Studies and Applications to Aroma Compound Recovery", *Journal of Membrane Science*, 76, 121-146.
- Kesting, R.E., (1971), *Synthetic Polymeric Membranes*, Mc-Graw Hill Book Company, USA.
- Kujawski, W., (2000), "Pervaporative Removal of Organics from Water Using Hydrophobic Membranes. Binary Mixtures", *Separation Science and Technology*, 35(1), 89-108.
- Lakshminarayanan, N., (1972), *Transport Phenomena in Membranes*, Academic Press, USA.
- Lipnizki, F., Field, R. W., ve Ten, P., (1999), "Pervaporation-based Hybrid Process: A Review of Process Design, Applications and Economics", *Journal of Membrane Science*, 153, 183-210.
- Liu, Q. ve Xiao, J., (2004), "Silicalite-filled Poly(siloxane imide) Membranes for Removal of VOCs From Water by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 230, 121-129.
- Lu, S., Chiu, C. ve Huang, H., (2000), "Pervaporation of Acetic Acid / Water Mixtures Through Silicalite Filled Polydimethylsiloxane Membranes", *Journal of Membrane Science*, 176, 159-167.
- Luo, G.S., Niang, M. ve Schaetzel, P., (1997), "Separation of Ethyl Tert-Butyl Ether-Ethanol by Combined Pervaporation and Distillation", *Chemical Engineering Journal*, 68, 139-143.
- Martin, N., (1998), "Separating Azeotroping Mixtures", *Sulzer Technical Review*'dan tekrar basım, 3/98, Sulzer Management Ltd., Winterthur.
- Miyata, T., Higuchi, J., Okuno, H. ve Urugami, T., (1996), "Preparation of Polydimethylsiloxane/Polystyrene Interpenetrating Polymer Network Membranes and Permeation of Aqueous Ethanol Solutions Through the Membranes by Pervaporation", *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 1315-1324.
- Mohr, C.M., Leeper, S.A., Engelgau, D.E. ve Charboneau, B.L., (1987), *Membrane Applications and Research in Food Processing*, EG&G Idaho Inc., Idaho Falls, Idaho, Noyes Data Corporation, New Jersey.
- Mulder, M.H.V., Franken, T. ve Smolders, C.A., (1985), "Preferential Sorption Versus Preferential Permeability in Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 22, 155-173.
- Mulder, M.H.V., Hendrikman, J.D., Hegeman, H. ve Smolders, C.A., (1983), "Ethanol-Water Separation by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 16, 269-284.
- Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A., (1984), "On the Mechanism of Separation of Ethanol-Water Mixtures by Pervaporation I. Calculations of Concentration Profiles", *Journal of Membrane Science*, 17, 289-307.
- Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A., (1986), "Pervaporation-Solubility Aspects of the Solution Diffusion Model", *Separation and Purification Methods*, 15 (1), 1-19.
- Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A., (1991), "Mass Transport Phenomena in Pervaporation Processes", *Separation Science and Technology*, 26(1), 85-95.

- Nguyen, Q.T., Bendjama, Z., Clément, R ve Ping, Z., (1999), "Poly(dimethylsiloxane) Crosslinked in Different Conditions Part I. Sorption Properties in Water-Ethyl acetate Mixtures", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 2761-2766.
- Nguyen, Q.T., Bendjama, Z., Clément, R ve Ping, Z., (2000), "Poly(dimethylsiloxane) Crosslinked in Different Conditions Part II. Pervaporation of Water-Ethyl acetate Mixtures", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 395-400.
- Osorio-Galindo, M., Iborra-Clar, A., Acaina-Miranda, I. ve Ribes-Greus, A., (2001), "Characterization of Poly(dimethylsiloxane)-Poly(methyl hydrogen siloxane) Composite Membranes for Organic Water Pervaporation Separation", *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 546-556.
- Park, H., Meertens, R.M. ve Mulder, M.H.V., (1998), "Sorption of Alcohol-Toluene Mixtures in Poly(acrylic acid)-Poly(vinyl alcohol) Blend Membranes and Its Role on Pervaporation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4408-4417.
- Paul, D.R. ve Yampolskii, Y.P., (1994), *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, USA.
- Perry, R.H. ve Green, D.W., (1998), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Seventh Edition, McGraw-Hill Company, USA.
- Praptowidodo, V.S., (2005), "Influence of Swelling on Water Transport through PVA-based Membrane", *Journal of Molecular Structure*, 739, 207-212.
- Prausnitz, J.M., (1969), *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Inc., USA.
- Rajalo, G., Tereping, O. ve Petrovskaya, T., (1994), "Thermally Forced Membrane Desorption-Absorption of Ammonia", *Journal of Membrane Science*, 89, 93-99.
- Rautenbach, R., Franke, M. ve Klatt, S.T., (1991), "Dehydration Organic Mixtures by Pervaporation. Experimental and Theoretical Studies on Ternary-and Multicomponent Systems", *Journal of Membrane Science*, 61, 31-48.
- Rautenbach, R., Klatt, S. ve Vier, J., (1992), "State of the Art of Pervaporation 10 Years of Industrial PV", *Proceedings 6th Int. Conf. Pervaporation Processes Chem. Ind.*, Ed. R.A. Bakish, Bakish Mater. Corp., Englewood, New Jersey.
- Ravindra, R., Sridhar, S., Khan, A.A. ve Rao, A.K., (2000), "Pervaporation of Water, Hydrazine and Monomethylhydrazine Using Ethylcellulose Membranes", *Polymer*, 41, 2795-2806.
- Ray, S.K., Sawant, S.B., Joshi, J.B., Pangarkar ve V.G., (1998), "Dehydration of Acetic Acid by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 138, 1-17.
- Rhim, J. ve Huang, R.Y.M., (1989), "On the Prediction of Separation Factor Permeability In the Separation of Binary Mixtures by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 46, 335-348.
- Salt, Y., (2002), İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Salt, Y., Dinçer, S., Özkan, S. ve Hasanoglu, A., (2001), "Pervaporasyon Teknolojisi ve Prosesleri", *Kimya Teknolojileri Dergisi*, 56.
- Schaetzel, P., Bendjama, Z., Vauclair, C. ve Nguyen, Q. T., (2001), "Ideal and Non-ideal Diffusion Through Polymers Application to Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 191, 95-102.

- Schaetzel, P., Vaclair, C., Nguyen, Q. T. ve Bouzerar, R., (2004), "A Simplified Solution-Diffusion Theory in Pervaporation: The Total Solvent Volume Fraction Model", *Journal of Membrane Science*, 244, 117-127.
- Schauer, J., (1994), "Pervaporation of Ethanol-Organic Solvent Mixtures Through Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene Oxide) Membrane", *J. of Appl. Polym. Sci.*, 53, 425-428.
- Seader, J.D. ve Henley, E.J., (1998), *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, New York.
- Semenova, S.J., Ohya, H. ve Soontarapa, (1997), "Hydrophilic Membranes for Pervaporation: An Analytical Review", *Desalination*, 110, 251-286.
- Shaban, H. I., (1997), "Pervaporation Separation of Water from Organic Mixtures", *Separation and Purification Technology*, 11, 119-126.
- Shaban, H. I., (1998), "Hydrolysis of Ethyl Acetate: A Pervaporation Study", *Eur. Polym. J.*, 34, 7, 955-973.
- Shah, D., Bhattacharyya, Gherpade, A. ve Mangum, W., (1999), "Pervaporation of Pharmaceutical Waste Streams and Synthetic Mixtures Using Water Selective Membranes", *Environmental Progress, ProQuest Science Journals*, 18 (1), pg. 21.
- Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. ve Ramakrishna, M., (2004), "Separation of Organic/Organic Mixtures by Pervaporation – A Review", *Journal of Membrane Science*, 241, 1-21.
- Sulzer Chemtech, (1998), "Membrane Systems Pervaporation and Vapor Permeation" (broşür), Neunkirchen, Almanya.
- Sun, Y., Chen, Y., Wu, C. ve Lin, A., (1999), "Pervaporation for the Mixture of Benzene and Cyclohexane Through PPOP Membranes", *AIChE Journal*, 45, 3, 523-534.
- Ulbricht, M., (2004), "Membrane Separations Using Molecularly Imprinted Polymers", *Journal of Chromatography B*, 804, 113-125.
- Uragami, T., Yamada, H. ve Miyata, T., (2001) "Removal of Dilute Volatile Organic Compounds in Water Through Graft Copolymer Membranes Consisting of Poly(alkylmethacrylate) and Poly(dimethylsiloxane) by Pervaporation and Their Membrane Morphology", *Journal of Membrane Science*, 187, 255-269.
- Vankelecom, I.F.J., (2002), "Polymeric Membranes in Catalytic Reactors", *Chemical Reviews*, 102, 3779-3810.
- Wang, H., Ugomori, T., Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K. ve Suma, Y., (2000), "Sorption and Pervaporation Properties of Sulfonyl Containing Polyimide Membrane to Aromatic/Non-Aromatic Hydrocarbon Mixtures", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38, 2954-2964.
- Wijmans, J.G., Baker, R.W. ve Athayde, A.L., (1994), "Pervaporation: Removal of Organics from Water and Organic/Organic Separations, Membrane Processes in Separation and Purification, NATO ASI Serileri, 283-316.
- Wijmans, J.G. ve Baker, R.W., (1993), "A Simple Predictive Treatment of the Permeation Process in Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 79, 101-113.
- Winston, W.S. ve Kamalesh, K.S., (1992), *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York.

- Wynn, N., (2000), "Dehydration with Silica Pervaporation Membranes", Sulzer Technical Review'dan tekrar basım, 3/2000, Sulzer Management Ltd., Winterthur.
- Yang, J.S., Kim, H.J., Jo, W.H. ve Kang, Y.S., (1998), "Analysis of Pervaporation Methanol-MTBE Mixtures Through Cellulose Acetate and Cellulose Triacetate Membranes", Polymer, 39, 1381-1385.
- Yeom, C.K. ve Huang, R.Y.M., (1992), "Modeling of Pervaporation Separation of Ethanol-Water Mixtures Through Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membrane", J. Membrane Sci., 67: 39-55.
- Yeom, C. K., Kim, H. K. ve Rhim, J. W., (1999), "Removal of Trace VOCs from Water Through PDMS Membranes and Analysis of Their Permeation Behaviors", Journal of Applied Polymer Science, 73, 601-611.
- Yu, J., Lee, C.H. ve Hong, W.H., (2002), "Performances of Crosslinked Asymmetric Poly(vinyl alcohol) Membranes for Isopropanol Dehydration by Pervaporation", Chemical Engineering and Processing, 41, 693-698.
- Yuzhong, Z., Keda, Z. ve Jiping, X., (1993), "Preferential Sorption of Modified PVA Membrane in Pervaporation", Journal of Membrane Science, 80, 297-308.

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.gewater.com>
- [2] http://www.usfilter.com/water/Business+Centers/Memcor_Products/
- [3] <http://www.sulzerchemtech.com>
- [4] <http://www.cheresources.com/pervaporation.shtml>
- [5] <http://www.mamut.com>
- [6] <http://www.cepmagazine.org>
- [7] <http://www.cmbec.com/en/product/product3.htm>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	10.12.1979	
Doğum yeri	İstanbul-Üsküdar	
Lise	1993-1997	Yabancı Dil Ağırlıklı Hasan Polatkan Lisesi
Lisans	1998-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2002-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2002-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

