

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İKİ BİLEŞENLİ SIVI KARIŞIMLARIN  
PERVAPORASYONLA AYRILMASI**

Kimya Yük. Müh. Yavuz SALT

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Savunma Tarihi** : 19 Haziran 2002  
**Tez Danışmanı** : Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)  
**Jüri Üyeleri** : Prof. Dr. Fahir BORAK (YTÜ)  
Prof. Dr. Abdülkadir KUYULU (YTÜ)  
Prof. Dr. Ahmet Alp SAYAR (MÜ)  
Prof. Dr. Ferdane YILMAZ (YTÜ)

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

128786

**İSTANBUL, 2002**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. MEMBRANLAR VE MEMBRANLARDA KÜTLE AKTARIMI.....	3
2.1 Pervaporasyon Membranları için Polimerler.....	3
2.2 Polimerik Membran Malzemesi Seçimi.....	4
3. PERVAPORASYON.....	9
3.1 Pervaporasyonun Özellikleri.....	11
3.2 Pervaporasyonun Genel İlkeleri.....	12
3.3 Membran Gereksinimleri.....	14
3.4 Pervaporasyon Prosesleri.....	15
3.4.1 Sudan organiklerin uzaklaştırılması.....	15
3.4.2 Organik sulu çözeltilerden suyun uzaklaştırılması.....	18
3.4.3 Organik-organik karışımların ayrılması.....	22
3.5 Proses Koşullarının Etkisi.....	23
3.5.1 Besleme konsantrasyonu.....	23
3.5.2 Besleme basıncı.....	24
3.5.3 Sıcaklık.....	24
3.5.4 Permeat basıncı.....	24
4. BUHAR-SIVI DENGESİ HESAPLAMALARI.....	25
4.1 Azeotropik Nokta Değerlerinin Bulunması.....	25
4.2 y-x Denge Diyagramlarının Oluşturulması.....	26
5. KURAMSAL TEMEL.....	28
5.1 Saf Madde Geçişi.....	28
5.2 İki Bileşen Geçişi.....	34

6.	DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR.....	39
6.1	Sorpsiyon ve Desorpsiyon Deneyleri.....	39
6.1.1	Polivinilalkol membranlar ile yapılan sorpsiyon deneyleri.....	39
6.1.1.1	Çapraz bağlayıcının ve çapraz bağlayıcı oranının belirlenmesi.....	40
6.1.1.2	%20 tartarik asit içerikli PVA membranlar ile yapılan sorpsiyon deneyleri.....	45
6.1.2	Polidimetilsiloksan membranlar ile yapılan sorpsiyon deneyleri.....	46
6.2	Pervaporasyon Deneyleri.....	48
6.2.1	Deneysel düzenek.....	48
6.2.2	Saf madde ve karışım pervaporasyonu.....	49
7.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	57
	KAYNAKLAR.....	59
	ÖZGEÇMİŞ.....	62



**TC. YÜSEKÖĞRETİM KURULU  
BURUNANTASYON MERKEZİ**

## SİMGE LİSTESİ

$a_i$	$i$ bileşenin aktivitesi
$a_{12}, a_{21}$	Wilson denklemi enerji etkileşim parametreleri
$A_{di}, B_i$	Polimer-nüfuz eden sıvı çiftinin serbest hacim parametreleri
$c'_i$	Besleme tarafında $i$ bileşenin konsantrasyonu
$c'_j$	Besleme tarafında $j$ bileşenin konsantrasyonu
$C$	Konsantrasyon
$C_i$	Membrandaki $i$ bileşenin konsantrasyonu
$C_i^o$	Membranda saf $i$ bileşenin sorpsiyon konsantrasyonu
$C_i^m$	Membranda $i$ bileşenin konsantrasyonu
$D_i$	Membrandaki $i$ bileşenin konsantrasyon bağımlı difüzyon katsayısı
$(D_T)_i$	$i$ bileşenin termodinamik difüzyon katsayısı
$E_p$	Permeasyon aktivasyon enerjisi
$f_i(0,T), f_i(1,T)$	Sıcaklığa bağlı serbest hacim parametreleri
$G^E$	Gibbs serbest enerjisi fark fonksiyonu
$J$	Permeasyon akısı
$J_0$	Arrhenius bağıntısında akı parametresi
$J_i$	$i$ bileşenin akısı
$\bar{J}_i$	Membran kalınlığı boyunca $i$ bileşenin ortalama akısı
$L$	Membran kalınlığı
$\bar{M}_w$	Ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı
$\bar{p}'_i$	Membranın besleme tarafındaki $i$ bileşenin doymuş buhar kısmi basıncı
$\bar{p}'_j$	Membranın besleme tarafındaki $j$ bileşenin doymuş buhar kısmi basıncı
$\bar{p}''_i$	Membranın permeat tarafındaki $i$ bileşenin doymuş buhar kısmi basıncı
$\bar{p}''_j$	Membranın permeat tarafındaki $j$ bileşenin doymuş buhar kısmi basıncı
$P$	Toplam basınç
$P_c$	Kritik basınç
$P_i$	$i$ bileşenin geçirgenliği
$P_i(T)$	(5.20) denklemiyle tanımlanan terimler topluluğu
$P_i^{sat}$	$i$ bileşenin doymuş buhar basıncı
$R$	Evrensel gaz sabiti
$t$	Serbest hacim parametreleri cinsinden ifade edilmiş bir değişken
$T$	Sıcaklık
$T_c$	Kritik sıcaklık
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı
$u_i$	Üçlü sistemde $i$ sıvısının polimeri hesaba katmaksızın hesaplanan hacim kesri
$v_i$	$i$ 'nin iki bileşenli sistemde hacim kesri
$v_{i0}$	$i$ bileşenin membranla sıvı karışımı ara yüzeyindeki hacim kesri
$v_{iL}$	$i$ bileşenin membran ile permeat ara yüzeyindeki hacim kesri

$V_c$	Kritik hacim
$V_i$	i (saf sıvının) bileşeninin molar hacmi
$V_i^L$	i (saf sıvının) bileşeninin molar hacmi
$V_p$	Polimerin molar hacmi
$x$	Sıvı mol kesri
$x_i$	Beslemede i bileşeninin mol kesri
$y$	Buhar mol kesri
$w$	Ağırlık kesri
$z$	Membran kalınlığı boyutu

### GreK Simgeleri

$\alpha$	Seçicilik (ayırma faktörü)
$\alpha_D$	Difüzyon seçiciliği
$\alpha_S$	Sorpsiyon seçiciliği
$\beta$	Ayırma faktörü
$\beta_{evap}$	Sıvı buharlaşma ayırma faktörü
$\beta_i(T)$	Sıcaklığa bağlı serbest hacim parametresi
$\beta_{mem}$	Membran buhar permeasyonu ayırma faktörü
$\beta_{pervap}$	Toplam pervaporasyon ayırma faktörü
$\chi$	İkili etkileşim (Flory-Huggins) parametresi
$\chi_{ij}$	i ve j bileşenlerinin ikili etkileşim parametresi
$\chi_{ip}$	i (saf sıvı) bileşeni ve p polimer arasındaki ikili etkileşim parametresi
$\phi_i$	i bileşeninin üç bileşenli sistemde hacim kesri
$\phi_{i0}$	Membranın besleme arayüzeyinde i bileşeninin hacim kesri
$\gamma_i$	Aktivite katsayısı
$\Lambda$	Wilson etkileşim parametresi
$\lambda_{ij}$	i ve j bileşenleri arasındaki enerji etkileşim parametresi
$v_0$	Sıvının faz değişimi olmaksızın 0°K'e uzatılmış özgül hacmi
$v_f$	Sıvının T sıcaklığındaki özgül hacmi
$\rho_0$	Mutlak sıfırdaki yoğunluk
$\rho_c$	Kritik yoğunluk
$\rho_i$	i bileşeninin yoğunluğu

## KISALTMA LİSTESİ

EAc	Etilasetat
EDC	Dikloroetilen
IPA	İzopropil alkol
GC	Gaz kromatograf
MEK	Metil etil keton
MTBE	Metil tersiyer bütül eter
OAc	Okzalik asit
PAA	Poliakrilik asit
PDMS	Polidimetilsiloksan
PSI	Pervaporasyon ayırma indeksi
PV	Pervaporasyon sistemi
PVA	Polivinilalkol
PVM	Pervaporasyon membranı
SEM	Elektron mikroskop
TAc	Tartarik asit
THF	Tetrahidrofuran



## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Çözelti-difüzyon modelinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 3.1	Pervaporasyon yönteminin şematik gösterimi.....	9
Şekil 3.2	Pervaporasyon prosesi ve parametreleri.....	13
Şekil 3.3	Ekstraksiyon çözeltilerinden çözücü geri kazanımı.....	17
Şekil 3.4	Sulu akımlardan uçucu bileşiklerin uzaklaştırılması için ticari yöntemler.....	17
Şekil 3.5	Dikloroetilenin saflaştırılması.....	20
Şekil 3.6	İzopropilalkol- su uzaklaştırma prosesi.....	20
Şekil 3.7	IPA'dan su uzaklaştırılması: besleme sıcaklığının membran performansına etkisi..	21
Şekil 3.8	IPA'dan su uzaklaştırılması: besleme konsantrasyonunun akıya etkisi.....	21
Şekil 3.9	Metanol/metil t-bütil eter karışımının ayrılması için ticari TRIM prosesi .....	23
Şekil 4.1	Etilasetat-su sistemi için y-x denge eğrisi.....	27
Şekil 6.1	PVA membran hazırlama adımları.....	41
Şekil 6.2	PVA membranın 25°C'de çeşitli %OAc içerikleri için saf su içinde sorpsiyon sonuçları.....	42
Şekil 6.3	PVA membranın 25°C'de çeşitli %TAc içerikleri için saf su içinde sorpsiyon sonuçları.....	42
Şekil 6.4a	Farklı çapraz bağlayıcı oranlarıyla: (A) %5 TAc ve (B) %10 TAc hazırlanan PVA membranların SEM kesit fotoğrafları.....	43
Şekil 6.4b	Farklı çapraz bağlayıcı oranlarıyla: (C) %15 TAc ve (D) %20 TAc hazırlanan PVA membranların SEM kesit fotoğrafları.....	44
Şekil 6.5	%20 TAc içerikli PVA membranın saf su ve etilasetat içindeki sorpsiyon sonuçları.....	45
Şekil 6.6	PVA membranın değişik yüzdelerde su içeren etilasetat-su karışımı içindeki sorpsiyon sonuçları.....	46
Şekil 6.7	PDMS membran hazırlama adımları.....	47
Şekil 6.8	Saf su ve etilasetat içinde PDMS membranın sorpsiyon davranışının sıcaklıkla değişiminin yarı logaritmik grafikte gösterilmesi.....	48
Şekil 6.9	Pervaporasyon deney düzeneği.....	49
Şekil 6.10	Pervaporasyon hücresi.....	49
Şekil 6.11	Saf su ve saf etilasetat beslemeleri için PVA membranda elde edilen akının sıcaklıkla değişimi.....	51
Şekil 6.12	%1 ve %2.5 su içerikli karışımlar için PVA membranda elde edilen akının sıcaklıkla değişimi.....	52
Şekil 6.13	%1 ve %2.5 su içerikli karışımlar için PVA membranda elde edilen seçiciliğin sıcaklıkla değişimi.....	52
Şekil 6.14	Değişik su içerikli beslemeler için iki farklı sıcaklıkta PVA membranda elde edilen akılar.....	54
Şekil 6.15	Değişik su içerikli beslemeler için iki farklı sıcaklıkta PVA membranda elde edilen seçicilikler.....	54
Şekil 6.16	%2.5 su içerikli karışım için iki farklı PVA membran kalınlığında elde edilen akıların sıcaklıkla değişimi.....	55
Şekil 6.17	%2.5 su içerikli karışım için iki farklı PVA membran kalınlığında elde edilen seçiciliklerin sıcaklıkla değişimi.....	55
Şekil 6.18	Pervaporasyon deneyleri sonucunda PVA membran ile etilasetat-su karışımı için elde edilen denge verilerinin buhar-sıvı denge hesaplamalarıyla y-x diyagramında karşılaştırılması.....	56

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1	Çözücüden suyun uzaklaştırılması için endüstriyel örnekler.....	19
Çizelge 4.1	Etilasetat ve su için Antoine sabitleri.....	26
Çizelge 4.2	Etilasetat-su sistemi için Wilson denklemi enerji etkileşim parametreleri ve azeotropik nokta değerleri.....	26
Çizelge 5.1.	Etilasetat ve su için kritik değerler ile $\rho_0$ ve $v_0$ değerleri.....	30
Çizelge 5.2.	%20 TAc içerikli çapraz bağlı PVA membranda herbir bileşenin serbest hacim parametreleri.....	30
Çizelge 5.3.	Değişik sıcaklıklarda saf bileşen ve membran arasındaki ikili etkileşim parametreleri.....	31
Çizelge 5.4.	Çapraz bağlı membranda etilasetat ve suyun serbest hacim parametreleri.....	33
Çizelge 5.5.	Çapraz bağlı PVA membranda (100 $\mu\text{m}$ ) saf bileşen akıları.....	34
Çizelge 5.6.	Değişik sıcaklıklar için Wilson parametreleri.....	36
Çizelge 5.7.	30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda etilasetat(1)-su(2) karışımı için ikili etkileşim parametreleri.....	36
Çizelge 6.1.	Değişik tartarik asit içerikli PVA mebranların camsı geçiş sıcaklıkları.....	43
Çizelge 6.2	Pervaporasyon sonuçları.....	50



## ÖNSÖZ

Bir polimerik membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon, ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. Bir membran prosesi olarak pervaporasyonun, geleneksel yöntemlerle ayrılması zor veya mümkün olmayan sıvı karışımların ayrılması için önemli potansiyele sahip bir temel işlem olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada, etilasetat-su karışımı üzerinde durularak hem su tarafı için etilasetat ayrılması, hem de etilasetat tarafı için su uzaklaştırma işleminin pervaporasyonla gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Buna yönelik olarak su uzaklaştırma işleminde su seçici olarak tartarik asitle çapraz bağlı polivinilalkol membran ve etilasetat ayrılmasında organik seçici olarak RTV 615A kodlu polidimetilsiloksan ve RTV 615B kodlu çapraz bağlayıcıyla hazırlanan membran kullanılmıştır. Her iki durum için ayrıntılı sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca suyun uzaklaştırılmasına yönelik saf madde ve ikili karışım pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Buna ek olarak konuyla ilgili model denklemleri belirlenerek saf bileşen geçişi için uygulanmıştır. Ancak desorpsiyon deneyleri sağlıklı sonuç vermediğinden iki bileşenli geçiş için model denklemlerin çözümü gerçekleştirilememiştir.

Çalışmalarım süresince öneri ve yardımlarıyla beni destekleyen tez danışmanım Prof. Dr. Salih Dinçer'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarıma maddi destek sağlayan YTÜ Araştırma Fonu ve DPT'na (YTÜAF, 95-A-07-01-01; 98-DPT-07-01-01; YTÜAF, 21-07-01-01) teşekkür ederim. İncekaralar Analitik Cihazlar Bölümünden grup müdürü Cüneyt Eler'e değerli katkıları nedeniyle çok teşekkür ederim. Model denklemlerinin çözümünde önemli desteklerde bulunan Yrd. Doç. Dr. Semra Özkan'a, önerileri ve çeşitli katkılarıyla bana yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Seyfullah Keyf'e, sabırla bana yardımcı olmaya çalışan Arş. Gör. Ayça Hasanoğlu'na ve burada saymadığım diğer araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Beni sevgi ve sabırla destekleyen Eşim Arş. Gör. Dr. İnci Salt'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Varlığıyla hayatımıza renk katan ve bize sonsuz mutluluk veren sevgili kızıma...

## ÖZET

Bir membran prosesi olarak pervaporasyonun, geleneksel yöntemlerle ayrılması zor veya mümkün olmayan sıvı karışımların ayrılması için önemli potansiyele sahip bir temel işlem olduğu düşünülmektedir. Pervaporasyon işleminde besleme karışımı membranın bir tarafıyla temas halinde tutulmakta ve vakum pompası yardımıyla permeat, buhar olarak diğer taraftan sürekli olarak alınmaktadır.

Bu çalışmada, ikili sıvı karışımı olarak etilasetat-su karışımı üzerinde durulmuştur. Membran olarak, yüksek akı ve seçicilik değerlerini verebilecek çapraz bağlı polivinilalkol (PVA) ve polidimetilsiloksan (PDMS) membranlar hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak PVA için tartarik asit seçilmiş ve PDMS için ticari çapraz bağlayıcısı kullanılmıştır. PVA'nın çapraz bağlanması için düşünülen okzalik asit yapılan ön denemeler sonunda elenmiştir. Yapılan ön denemeler sonucunda PVA için çapraz bağlayıcı olarak kullanılan tartarik asit konsantrasyonu ağırlıkça %20 olarak belirlenmiştir.

Deneyel düzenek başlıca; besleme tankı, su banyosu, besleme pompası, vakum pompası, membran hücresi (paslanmaz çelik) ve dewar kaplarından oluşmaktadır. Pervaporasyon deneyleri, dewar kaplarında sıvı azotla yoğunlaştırulan permeatı toplamak için kullanılabilen üç tuzağa sahip bir sistemde gerçekleştirilmiştir.

Sorpsiyon deneyleri film aplikatörüyle hazırlanan çapraz bağlı PVA ve PDMS membranlar kullanılarak saf su ve etilasetat içinde ve değişik yüzdelerde su içeren etilasetat-su karışımında PVA membran ile 30, 40 ve 50°C'de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sadece PVA membranlar kullanılarak 30, 40, 50 ve 63°C sıcaklıklarda, saf madde ve karışıma yönelik pervaporasyon deneyleri yapılmış ve hazırlanan PVA membranların (50 ve 100 µm kalınlığında) etilasetat-su karışımından su uzaklaştırmada son derece etkili olduğu belirlenmiştir.

Denge eğrisi, ideal olmayan sıvı faz için Wilson denkleminin kullanıldığı buhar-sıvı denge hesaplamaları yapılarak oluşturulmuştur. Membran boyunca permeat sorpsiyonu ve difüzyonu için literatürden bulunan, Fujita'nın serbest hacim teorisi ve Flory-Huggins termodinamiğini kullanan ve çözelti-difüzyon modeli prensibinden hareket eden matematiksel bir model saf madde geçişine uygulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Pervaporasyon, membran, sorpsiyon, polivinilalkol, polidimetilsiloksan, tartarik asit, etilasetat, su, Flory-Huggins termodinamiği.

## ABSTRACT

Pervaporation as a membrane process is today considered a basic unit operation with significant potential for the separation of liquid mixtures which are difficult or not possible to separate by conventional methods. In the pervaporation process, the feed mixture is maintained in contact with one side of a membrane, and the permeate is continuously removed from the other side in vapor form by a vacuum pump.

In this study, separation of ethyl acetate-water binary system was attempted. As membranes, polymeric films (polyvinylalcohol and polydimethylsiloxane), which will have high flux and selectivity values, were prepared. Tartaric acid was selected as the cross-linking agent for PVA and a commercial cross-linking agent was used for PDMS. Oxalic acid as the cross-linking agent for PVA was eliminated after preliminary tests and evaluation. Based on the preliminary experiments the concentration of the TAc was selected as 20% by weight.

Experimental setup consisted of feed tank, water bath, feed pump, vacuum pump, membrane cell (stainless steel) and dewar containers. Pervaporation experiments were conducted continuously in a system which has three traps that were used to collect the permeate condensed by liquid nitrogen held in dewars.

Sorption experiments were carried out at 30, 40 and 50 °C in pure water and pure ethyl acetate using PVA and PDMS membranes prepared, and in ethylacetate-water mixtures containing different percentages of water using PVA membranes prepared. Pervaporation experiments conducted using only PVA membranes for the pure components and their binary mixtures at 30, 40, 50 and 63°C showed that the PVA membrane (50 and 100 µm thick) prepared is extremely effective for the selective permeation of water.

The equilibrium curve was determined by conducting vapor-liquid equilibrium calculations using the Wilson Equation for the liquid phase nonideality. A mathematical model found in literature for the permeate sorption and diffusion throughout the membrane which uses free volume theory of Fujita and Flory-Huggins thermodynamics, based on the principle of solution-diffusion, was applied to the pure component permeation.

**Keywords:** Pervaporation, membrane, sorption, polyvinylalcohol, polydimethylsiloxane, tartaric acid, ethyl acetate, water, Flory-Huggins thermodynamics

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda ağırlıklı olarak sanayinin gündeminde olan ve bir polimerik membran yardımıyla ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon, çevreyi kirlenmeyen ve yeni teknolojiler arasında yer alan bir ayırma prosesidir. Bu proseste sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran (~10-100 µm) yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta, yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır.

Film ayırma işlemlerinde, geleneksel ayırma işlemlerine göre bazı önemli üstünlükler görülmektedir. Pervaporasyon işlemi, klasik ayırma işlemlerine göre daha az enerji tüketmekte, azeotrop oluşturan sistemler ile ayrılması zor karışımların ayrılmasında daha yararlı olmakta ve modüler bir yapıya sahip olması nedeniyle mevcut endüstriyel işlemlere daha kolay uyum sağlayabilmektedir. Ayrıca bir çok sanayi kolundaki yan akımlardan değerli organik bileşiklerin geri kazanılmasında da yüksek oranda verim elde edildiğinden çevre açısından da büyük önem kazanmaktadır (Zhang ve Drioli, 1995). Ayrıca destilasyon gibi klasik ayırma işlemleriyle birlikte hibrid sistemlerde kullanılması, ayırma işlemlerinin esnekliğini arttırmakta ve enerji tüketimini azaltmaktadır (Raiser ve Steinhauser, 1996).

Pervaporasyon membranları ve proseslerindeki son on yıl içindeki gelişmeler, organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması üzerine odaklanmış ve çok sayıda farklı tip ve yapıda membran üretilerek denenmiştir. Deutsche Carbone/GFT tarafından geliştirilen kompozit membran, endüstriyel uygulamalarda çok başarılı sonuçlar vermiştir. Organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması işlemlerinde 500-1000 ppm gibi son derece düşük su derişimlerine ulaşılması gerekmektedir, ancak bunun destilasyonla tek başına gerçekleştirilmesi mümkün olamamaktadır (Bruschke, 1996). Bu tür sistemlerde, genellikle Polivinialkol (PVA) esaslı membranlar kullanılarak su uzaklaştırılmaktadır. Pervaporasyonun endüstriyel atık suların saflaştırılması, aroma geri kazanımı ve konsantre edilmesi gibi uygulama alanları da mevcuttur. Sudan organiklerin uzaklaştırılması için ise hidrofobik yapıda polimerik membranlar kullanılmaktadır (Wijmans vd., 1994).

Bu çalışmada etilasetat/su karışımı ele alınmıştır. Etilasetat hızlı kuruyan boyalar için en önemli çözücülerden biridir. Ayrıca yapıştırıcılar, deri verniği, mürekkepler, fotoğraf filmleri, şeffaf kağıt üretimi, cilalar, parfüm endüstrisi, ilaç sanayi ve organik sentezler gibi kullanım

alanları mevcuttur. Sürekli veya kesikli proseste etanol ve asetik asitten üretilir. Sürekli proseste anahtar, alkol/ester/su azeotropundan esterin ayrılarak mümkün olduğu kadar saf elde edilebilmesidir. Etilasetat ve su, azeotrop oluşturmasının yanısıra tam karışmadıklarından iki faz meydana getirirler. Üst fazda etilasetat %97 ve alt fazda su %93 olmak üzere yoğun bileşendir. Organik fazda etilasetatın saflaştırılması, su fazında kalan etilasetatın ise hem ekonomik açıdan, hem de çevre problemi bakımından geri kazanılması gerekmektedir .

Bu karışıma yönelik olarak membran seçimi, ayrıntılı sorpsiyon deneyleri, pervaporasyon deneyleri ve modelleme çalışmaları gibi adımları kapsayan bu çalışmada; üst fazda yapılacak olan su giderme işlemi (etilasetat saflaştırma) için yüksek hidrofiliteye sahip olan PVA membran ve alt fazda organik geri kazanımı (etilasetat ayrılması) için ise PDMS membran hazırlanmıştır. Film aplikatörüyle hazırlanan %20 TAc içerikli PVA membranlar kullanılarak saf su, saf etilasetat ve ağırlıkça değişik oranlarda su içeren etilasetat-su karışımları için 30, 40 ve 50°C'de sorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Sadece %2.5 su içeren karışımlar için pervaporasyon deneyleri 63°C'de de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca membran kalınlığının etkisi ile %15 TAc içerikli PVA membranın performansı da incelenmiştir. PDMS membran ile ise aynı sıcaklıklarda sadece saf su ve etilasetat ile sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. PDMS ile pervaporasyon ise gelecekteki çalışmalara bırakılmıştır. Deneyler sonucunda, hazırlanan PVA membranların etilasetat-su karışımından suyun uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu belirlenmiştir.

Buhar-sıvı denge hesaplamaları yapılarak denge verileri hesaplanmış ve Wilson denklemi kullanılarak ikili etkileşim parametreleri bulunmuştur. Ayrıca pervaporasyon için bir model kullanılarak saf madde için ilgili parametreler belirlenmiş ve etilasetat/su karışımı için ilgili denklemler tartışılmıştır.

## 2. MEMBRANLAR VE MEMBRANLARDA KÜTLE AKTARIMI

Pervaporasyonla ayırma yönteminde en önemli noktalardan biri yüksek akı ve seçicilik değerlerini verecek membranın hazırlanmasıdır. Membran performansını artırma yönündeki durumlar şu şekilde sıralanabilir:

- hidrofobik bir yapıya hidrofilik bir polimer eklenmesi ile membran yüzeyinin modifiye edilmesi,
- çapraz bağlama yapılması,
- polimer karışımlarının kullanılması (harmanlama),
- dolgu maddelerinin membrana eklenmesi.

### 2.1 Pervaporasyon Membranları için Polimerler

Polimerik membranlar üç tipte sınıflandırılabilir: camsı membranlar, elastomerik membranlar (kauçuk polimer) ve iyonik membranlar.

Camsı polimerler, çözücünden su giderilmesi için kullanılan su seçici membranların yapılmasında uygundur. Elastomerik membranlar, sudan organik bileşiklerin ayrılmasında tercih edilir. Organik karışımların ayrılması için camsı ve elastomerik membranlardan hangisinin daha uygun olduğu çok açık değildir.

İyonik polimerler, zıt iyonlarla nötralize edilen iyonik gruplar içerirler ve çapraz bağlı polielektrolitler olarak düşünülebilirler. Katyonik ve anyonik olmak üzere ayrılabilen iyonik membranlar, suya karşı benzeşimlerinden dolayı su seçicidirler. İyonik polisakkaritler su giderme membranları yapımında potansiyel malzemeler olarak gösterilmektedir (Feng ve Huang, 1997).

Düşük hidrofiliteli bir membran su uzaklaştırmada düşük bir su akısı gösterir, ancak poli(vinil alkol)(PVA) ve poli(akrilik asit)(PAA) gibi yüksek hidrofiliteli polimerlerden yapılan bazı membranlar seçicilik ve stabilitenin geliştirilmesi için çapraz bağlanma gerektirir. Su uzaklaştırma membranları için polimerik malzemeler uygun bir hidrofilik ve hidrofobik dengesinde olmalıdır (Huang ve Yeom, 1990). Membran performansındaki iyileştirme; çapraz

bağlama, graflama, harmanlama, kopolimerizasyon ve adsorban malzemelerin katılması gibi teknikler kullanılarak polimer modifikasyonu ile gerçekleştirilebilir.

Silikon kauçuk bazlı polimerler (öncelikle poli(dimetilsiloksan)) başlıca, sulu çözeltilerden organik bileşiklerin seçici permeasyonu için kullanılmaktadır (Hennepe vd., 1987; Nijhuis, vd, 1993). Genellikle silikon kauçuk membranlar düşük alkol-su ve asetik asit-su gibi bazı karışımlar için sınırlı bir seçicilik gösterir. Yarı seçiciliği geliştirmek için membranın organofilik adsorbanlarla doldurulması yönünde çalışmalar da yapılmıştır (Bartels-Caspers vd., 1992). Bu yolla, sorpsiyon kapasitesi ve/veya sorpsiyon seçiciliği adsorban dolgular sayesinde arttırılacaktır. Bununla beraber güçlü adsorpsiyon, membrandan geçen türlerin hareketsizleşmesine, dolayısıyla permeat akısında düşmeye neden olacaktır. Bu nedenle uygun bir adsorban dolgu, yeterli organofilik, hidrofobite ve gözenek boyut özelliklerine sahip olmalıdır (Feng ve Huang, 1997).

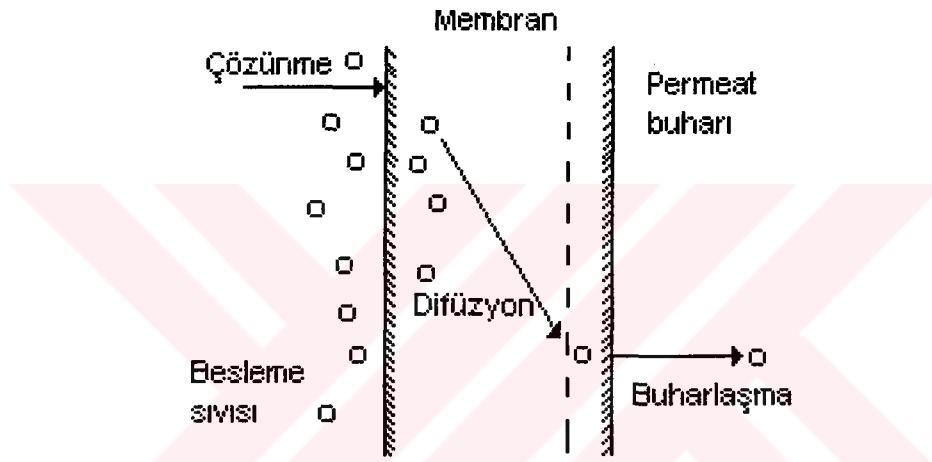
## 2.2 Polimer Membran Malzemesi Seçimi

Çözelti-difüzyon modeline göre membran geçirgenliği difüzivite ve çözünürlükle belirlenir ve bu nedenle membran seçiciliği de sorpsiyon seçiciliği ve difüzyon seçiciliğiyle belirlenir. Membrandan geçen daha küçük moleküller daha büyük difüzivite gösterirlerken, çözünürlük daha çok kimyasal benzeşimden etkilenmektedir. Su moleküllerinin organik bileşiklerden daha küçük olduğu sulu organik karışımların ayrılması gözönüne alındığında, organofilik bir membran elverişli olmayan difüzyon seçiciliği nedeniyle organik bileşiği geçirmek için organik bileşiğe karşı daha büyük çözünürlüğe sahip olması gerekirken, su seçici permeasyon için hidrofilik bir membran hem çözünürlük, hem de difüziviteyi tercih eder. Bu durum; sadece birkaç polimer organik bileşiklerin permeasyonuna seçici iken, birçok polimerin su permeasyonuna seçici olmasının nedenidir.

Membran malzemelerinin seçimi için çözünürlük parametresi teorisi gibi birçok yaklaşım olmasına rağmen net bir kriter yoktur ve seçim deneysel olarak yapılmaktadır (Feng ve Huang, 1997).

Membran ayırma mekanizmasının tam olarak ortaya konulması uygun bir membranın araştırılması ve geliştirilmesi üzerine çok önemli bilgiler verecektir. Karmaşık penetrant-membran etkileşimleri nedeniyle taşınım prosesi için tek bir açıklama formüle etmek güçtür.

Pervaporasyonda kütle aktarımının açıklanmasına yönelik çözelti-difüzyon modeli membran araştırıcılarının önemli bir kısmı tarafından kabul görmektedir (Wijmans ve Baker, 1995). Bu mekanizmaya göre pervaporasyon ardarda üç adımdan oluşur: (i) besleme sıvısından membrana permeatın sorpsiyonu, (ii) membran içinde permeatın difüzyonu ve (iii) membranın alt akım tarafında permeatın buhar faza desorpsiyonu (Şekil 2.1). Genelde çözünürlük ve difüzivite konsantrasyona bağlıdır. Konsantrasyon bağımlı çözünürlük ve/veya difüzivite içeren farklı deneysel ifadeler kullanarak, Fick kanunu temelinde kütle aktarımı için birçok matematiksel denklem formüle edilmiştir. Bununla beraber, difüzyon ve termodinamik denge için ifade edilen bağıntuların uygulanabilir olması için bu denklemlerin deneysel aralıklar içinde kullanılmaları gerekir.



Şekil 2.1. Çözelti-difüzyon modelinin şematik gösterimi (Huang ve Rhim, 1991)

Seçicilik ve permeasyon hızı, besleme karışımının her bir bileşeninin çözünürlüğü ve difüzivitesiyle ilgilidir. Çözünürlük termodinamik, difüzivite ise kinetik bir özelliktir. Sıvı karışımı olayında; itici kuvvetler eşit olsa bile, membran bir bileşeni diğerinden daha kolay aktarma kabiliyetine sahip olduğu için ayırma işlemi gerçekleştirilir. Membran boyunca belli bir bileşenin aktarımı sıvıdaki diğer bileşenin varlığından etkilenmesinden dolayı genelde akıların birleşmesi (çiftleşmesi) olacağından seçiciliğin önceden belirlenmesi güçtür.

Akıların birleşmesi termodinamik ve kinetik olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Termodinamik kısımda, membrandaki bir bileşenin konsantrasyon değişimi diğer bileşenin varlığından dolayı, membran malzemesi ve bileşen arasındaki etkileşimlere ek olarak membrandaki permeatlar arasında karşılıklı etkileşimlerle ortaya çıkar. Kinetik birleşme, polimerdeki permeatların difüzyon katsayılarının konsantrasyon bağımlılığından dolayıdır. Polimerik



membranda düşük molekül ağırlıklı bileşenler sorplandığında, oda sıcaklığından daha yüksek  $T_g$ 'ye sahip olan polimer zincirlerinin hareketliliği artar. İkili karışım durumunda her iki bileşen segmental hareketler üzerine bir plastikleşme etkisi gösterecekler ve her iki bileşenin hareketliliği birleşik plastikleşme davranışıyla artacaktır.

Genelde yüksek bir sorpsiyon aşağıdaki nedenlerden dolayı yüksek bir difüziviteyi sağlar: polimerdeki çözücüde meydana gelecek bir artış, polimerin şişmesine yol açar ve zincir eksenine civarındaki segmentlerin serbest rotasyonunu destekler ve bu da difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisini düşürür.

Amorf faz çözücüyle şiştiği için, polimer içindeki serbest hacim daha kullanışlı hale gelir. Difüzyon katı bir polimerde gerçekleşenden daha hızlı ortaya çıkar.

Polimer içine çözücü moleküllerinin sorpsiyonu, temas yüzeyi üzerindeki aktivite gradientinin bir sonucu olarak meydana gelir. Bu şişme, sıvı molekülleri ve polimer arasındaki muhtemel etkileşimlerden dolayıdır. Belli bir zaman aralığından sonra dengeye ulaşılır ve bu anda polimer içindeki sıvının aktivitesi yığın (bulk) sıvısının aktivitesine eşittir. İdeal sorpsiyon, sıvı bileşenleri arasındaki etkileşimlerin zayıf olduğu sistemler için beklenebilir ve toplam sorpsiyon, polimerler içinde gazların sorpsiyonu olayında olduğu gibi, polimer ve penetrantlar arasındaki zayıf etkileşimden dolayı çok küçüktür. Eğer sorpsiyon prosesi ideal olarak ele alınırsa, membran içindeki i bileşeninin konsantrasyonu ( $C_i^m$ ) besleme karışımındaki bu bileşenin mol kesriyle doğrusal olarak orantılıdır:  $C_i^m = x_i C_i^o$  ( $C_i^o$ , membranda saf i bileşeninin sorpsiyon konsantrasyonu ve  $x_i$ , besleme karışımındaki i bileşeninin mol kesri). Sonuç olarak; karışımın toplam sorpsiyonu, sıvı karışımının besleme bileşiminin doğrusal bir fonksiyonudur. Bununla beraber, pervaporasyonda penetrantlar ve polimer arasındaki etkileşimler daha güçlüdür (Huang ve Rhim, 1991).

Gözenekli olmayan homojen bir membran boyunca tek bir bileşenin taşınımı nispeten iyi açıklanmış durumdadır. Difüzivitenin konsantrasyon bağımlılığı çoğunlukla exponansiyel ve doğrusal yapılarla ifade edilmektedir (Fels ve Huang, 1971; Brun vd., 1985a; 1985b). Her iki yüzeyde termodinamik dengenin mevcut olduğu varsayılarak, membran yüzeyine dik tek boyutlu difüzyon için Fick kanunu temelinde yatışkın hal eşitliği kolaylıkla türetilir.

İkili karışımlar için, permeat-permeat ve permeat-membran etkileşimleri kütle aktarımını karmaşık hale getirmektedir ve tam olarak açıklayıcı bir teori mevcut değildir. Lee (1975) konsantrasyondan bağımsız difüzyon katsayılarını ve her iki geçen tür için sabit çözünürlükler kullanmıştır. Sonuç olarak, permeasyon akısının permeasyon basıncının doğrusal bir fonksiyonu olduğu ve ayırma faktörünün saf bileşen geçirgenliklerinin oranına eşit olduğu gösterilmiştir. Çözelti-difüzyon modelinin oldukça basitleştirilmiş bir şekli olan bu yaklaşımın sıvı karışımların pervaporasyonuna uygulanması oldukça güçtür.

Başlı başına her bir permeatın difüzyonlarının membrandaki toplam permeat konsantrasyonu ile orantılı olduğunu varsayan Greenlaw vd. (1977) hekzan/heptan sistemi için basit bir model sunmuşlardır. Bununla beraber bu model, alkol/su karışımlarının pervaporasyonu gibi ideal olmayan olaylara uygulanamaz. Farklı bileşenler farklı plastikleşme etkilerine sahipken, difüzyonun konsantrasyon bağımlılığı polimerdeki permeatların en azından kısmen plastikleşme hareketinden dolayıdır. Bu yüzden, konsantrasyonun permeatların difüzyonlarına doğrusal olarak katkıda bulunduğunu varsaymak genellikle uygun değildir. Ayrıca, membran geçen türlerle güçlü bir benzeşime sahip olduğu zaman difüzyon permeat konsantrasyonuna karşı çok hassastır. Dolayısıyla basit bir doğrusal ilişki difüzyonun konsantrasyon bağımlılığını açıklamaya çoğunlukla yeterli gelmez.

Fels ve Huang (1971) alternatif bir yaklaşım izlemişlerdir. Bu yaklaşım, polimerler içinde organik maddelerin difüzyonu için genişletilmiş bir serbest-hacim teorisine dayanmakta ve sıvı karışımının bir bileşeni üzerinde diğer bileşenin etkisini dikkate almaktadır. Serbest hacim parametrelerindeki hatalar ile permeat-permeat etkileşimlerinin ihmal edilmesine ek olarak, ideal sorpsiyon varsayımından dolayı teori ve deneyler arasındaki ayrılıklar hala mevcuttur. Fels ve Huang modelinde Flory-Huggins termodinamiği temelinde etkileşim parametreleri önerilmiştir (Huang ve Rhim, 1991). Akı birleşmesi etkisini hesaba katmak suretiyle bu model Yeom ve Huang (1992a) tarafından biraz daha ileri geliştirilmiştir. Bununla beraber Mulder ve Smolders'ın (1986) modelinde tartışılan etkileşim parametreleri hakkındaki hususlar burada da geçerlidir. Ayrıca bu modelde, membranın permeat tarafına geçen türlerin konsantrasyonlarının sıfır olduğu varsayılmaktadır. Sonuç olarak bu modelin, permeasyon hızı üzerine basıncın etkisini ele almak için kullanımı kolay değildir. Bununla beraber serbest hacim yaklaşımı pratik kullanımlar için çok yararlı biçimde gösterilmiştir. Doong vd. (1995) çok bileşenli permeasyon için geniş bir model önermişlerdir.

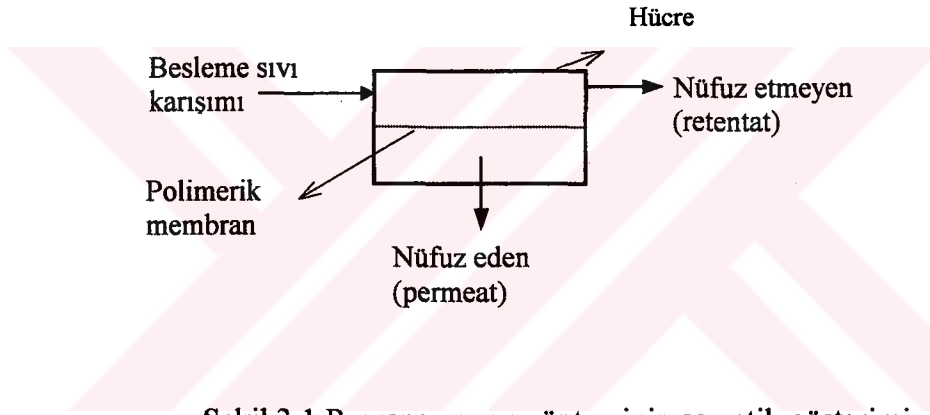
Blume vd. (1990) ise farklı bir yaklaşım sunmuşlardır. Matematiksel uygulamayı kolaylaştırmak için pervaporasyonu, bir sıvı permeasyon adımı ve bir buhar permeasyon adımı olarak düşünmüşlerdir. Gaz permeasyonu için çözelti-difüzyon modeli, buhar permeasyonunu tanımlamak için basit biçimde uygulanmıştır. Toplam ayırma faktörü, sıvı buharlaşma ayırma faktörü ile membran buhar permeasyon ayırma faktörünün bir ürünü olarak verilmektedir. Buna göre, i) evapomasyon (besleme sıvısından buharlaşan buharın permeasyonunu belirten terim; membran, besleme çözeltisiyle doğrudan temasta değildir) için ayırma tercihi, pervaporasyonunkiyle aynı olacaktır ve ii) azeotropik bileşimdeki bir karışım için membran, buhar permeasyonu ve sıvı pervaporasyonuna yönelik olarak aynı seçiciliği gösterecektir. Pervaporasyon, sıvı buharlaşma adımı ile bir buhar permeasyon adımının basit bir birleşimi değildir. Membranın bir sıvıyla şişmesi aynı türlerin buharıyla olanından daha önemlidir ve bu yüzden membranın sıvı ve buhar hallerdeki penetranta karşı farklı difüziviteler göstereceği beklenmektedir (Feng ve Huang, 1997). Blume vd.'nin (1990) yaklaşımı ayırma faktörünün basit buharlaşmayla bağlantılı membrandan dolayı nasıl değiştiği üzerine fikir vermesine rağmen, pervaporasyon ayırma davranışının güvenilir bir kestirimini yapmak güçtür.

Taşınım mekanizmasını aydınlatmak için difüzivite ve sorpsiyon çalışmalarından yola çıkarak pervaporasyonu araştırmak önemlidir. Bununla beraber difüziviteler ve sorpsiyon özellikleri üzerine mevcut bilgi hem deneysel, hem de teorik anlamda sınırlıdır. Birçok model önerilmesine karşın bunların çoğu yalnızca kalitatif gözlemlere dayanmaktadır. Herbir model bazı sistemler için işlemekte, ancak çoğu sistem için açıklayıcı ve belirleyici olmaktan uzak durumdadırlar.

Bu çalışmada taşınım mekanizmasının açıklanmasında ve model çalışmalarında Fujita' nın serbest hacim teorisi ile Flory-Huggins termodinamiğini kullanan ve çözelti-difüzyon modeli ilkesinden hareket eden matematiksel bir model üzerinde durulmuştur (Rhim ve Huang, 1989; Yeom ve Huang, 1992a; 1992b).

### 3. PERVAPORASYON

Bir polimerik membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon, ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. Sıvı karışımların saflaştırılması, konsantre edilmesi ve fraksiyonlarına ayrılmasında yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu yöntem Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu proseste sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta, yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır (Wijmans ve Baker, 1993; Huang ve Rhim, 1991; Feng ve Huang, 1997).



Şekil 3.1 Pervaporasyon yönteminin şematik gösterimi

Pervaporasyonda uygun membran kullanılarak sıvı besleme karışımı ayrılır. Ayırma, destilasyonda olduğu gibi göreceli uçuculuğa değil, membran içerisindeki göreceli geçiş hızlarına bağlıdır. Membran boyunca kimyasal potansiyel farkı ayırma için itici kuvvettir. Membran seçiciliği farklı bileşenlerin göreceli akılarında belirleyici faktördür. Başarılı bir pervaporasyonda polimerik membran anahtar konumundadır. Ayrılan bileşen buhar halinde membranın permeat tarafında desorplanır ve yoğunlaştırucudan geçirilerek sıvı halde elde edilir.

Pervaporasyon bugüne kadar kullanılan proseslerde ayrılması zor olan sıvı karışımların yüksek enerji verimiyle ayrılmasını sağlayan ve geleceği olan bir ayırma yöntemidir. Diğer geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında azeotropik karışımların yanısıra, kaynama noktası yakın bileşenlerden oluşan karışımlarda, düşük yüzdeli bileşenin uzaklaştırılması veya geri kazanılmasında da maliyet açısından oldukça ilgi çekicidir.

Pervaporasyon, mevcut membran araştırma alanlarında en çok üzerinde durulanlardan biri olmasına rağmen yeni bir ayırma yöntemi değildir. Pervaporasyon olayı ilk kez Kober (1917) tarafından gözlenmiştir. Kober, bu çalışmasında selüloz nitrat filmlerden albumin ve toluenin sulu çözeltilerinden suyun seçici permeasyonunu incelemiştir. Ayırma işlemlerinde pervaporasyonun yararlılığı 1935 yılında Farber tarafından tam olarak ortaya konmuştur (Fleming ve Slater, 1992). Bununla beraber pervaporasyon üzerine bilinen ilk kantitatif çalışma, selüloz membran kullanılarak su/etanol karışımlarının ayrılması ile ilgili olarak, Heisler vd. (1956) tarafından yayınlanmıştır. Daha sonra Binning vd. (1961) American Oil bünyesindeki çalışmaları ile pervaporasyon teknolojisinin potansiyelini ve ilkelerini şekillendirmişlerdir, ancak ticari boyuta getirememişlerdir. İlk önemli başarı, gözenekli bir poliakrilonitril üzerine dayandırılmış çapraz bağlı polivinilalkol filmiyle hazırlanmış kompozit bir membran hazırlayan Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) firmasınınca 1980'li yılların başında ortaya konmuştur. Daha sonra etanolden suyun giderilmesi için pervaporasyon prosesi ticari hale getirilmiştir. Daha sonraki yıllarda birçok karışım ve değişik membranlar üzerine araştırmalar yoğunlaşarak artmıştır. Alkoller/su, aseton/su, metanol/metil-tert-bütileter, metanol/pentan, toluen/heptan ve izomerik ksilenler gibi değişik karışımların ayrılması için hem sentetik polimerler, hem de doğal polimer türevlerinden yapılan membranlar denenmiştir.

Uygun bir membran mevcut olduğu takdirde pervaporasyonun; bir veya daha fazla ürünü uzaklaştırmak amacıyla esterifikasyon ve kondenzasyon gibi bazı tersinir reaksiyonlarda kullanılması mümkündür. Pervaporasyon uygulamaları sulu elektrolit çözeltilerinden suyun giderilmesini kapsayacak şekilde genişletilmiştir. İlginç olarak, pervaporasyon enstrümental analizde kimyasal bir sensör ilkesi olarak da araştırılmaktadır (Feng ve Huang, 1997). Sulu akımlardan uçucu organik bileşiklerin ayrılması üzerine de çok yararlı bilgiler verecek çalışmalar yapılmıştır (Athayde vd., 1997). Bu çalışmada silikon kauçuk membranlı spiral olarak hazırlanmış modüllerde etilasetat, bütülasetat, 1,1,2-trikloroetan, toluen ve metilen klorür gibi uçucu bileşenler ele alınmış ve pervaporasyon işleminin 200-50,000 ppm organik bileşen içeren sulu akımların ayrılmasında etkin biçimde kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Diğer membran prosesleriyle karşılaştırıldığında pervaporasyon en az ilerleme kaydetmiş bir ayırma prosesidir. Şu ana kadar yapılan araştırmalarda yoğun düz membran tabakaları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu membranların çoğu su permeasyonuna seçici iken çok azının organik permeasyonuna seçici olduğu bulunmuştur. Pervaporasyonda akı genellikle düşüktür.

Bu problem etkin membran kalınlığı azaltılarak ve/veya membran alanı dolgu yoğunluğu artırılarak çözülebilir veya dengelenebilir. Ancak bu problem genelde pervaporasyon ayırma işlemlerinde bir hibrid prosesin içinde yer alması gerektiğini vurgulamaktadır.

### 3.1 Pervaporasyonun Özellikleri

Pervaporasyonla ayırma işlemi membranı oluşturan makromoleküllerin kimyasal doğası, membranın fiziksel yapısı, ayrılacak karışımların fizikokimyasal özellikleri ve permeat-permeat ve permeat-membran etkileşimleriyle ifade edilmektedir.

Pervaporasyon taşınımı genelde Şekil 3.1'de gösterilen üç adımlı bir proses olarak ele alınmaktadır: çözünme-difüzyon-buharlaştırma. Ayırma işlemi; destilasyondaki gibi göreceli uçuculuğa değil membran malzemesi ve membrandan geçen moleküller arasındaki etkileşimler temelinde seçici çözünme ve difüzyonla gerçekleşir. Bundan dolayı pervaporasyonun azeotrop oluşturan ve kaynama noktası yakın karışımların ayrılmasında destilasyonu tamamlayıcı bir proses olduğu düşünülmektedir.

Pervaporasyon işlemi; düşük besleme basınçlarında ve ortam sıcaklığında veya altında bile gerçekleştirilebilmekte ve ayırma için hiçbir kimyasala ihtiyaç duyulmamaktadır. Bundan dolayı pervaporasyonun biyoteknolojide de kullanılması mümkündür.

Ters osmozun aksine; membran boyunca kütle aktarımı için itici kuvvet alt akım tarafındaki permeat akımının kimyasal potansiyelinin azaltılmasıyla sağlandığından, pervaporasyon taşınımı osmotik basınçla sınırlanmamaktadır; sonuç olarak besleme basıncı kritik değildir. Örneğin pervaporasyon, etanolün sulu bir çözeltisinin %85'den %99 üstüne kadar konsantre edilmesinde kullanılabilir. Ters osmoz kullanıldığı takdirde ise osmotik basıncı yenmek için son derece yüksek bir işletme basıncı gerekmektedir. Belirli bir membran ve sıvı karışımı için, hem permeasyon akısı, hem de ayırma faktörü, pervaporasyonda ters osmozdan daha yüksektir (Tanimura vd., 1990).

Ters osmozda olduğu gibi membranla temas halindeki sıvı membranı çözmeye eğilimlidir ve bu durum membranın şişmesine yol açar. Şişme, membran özelliklerinin değişmesine yol açar ve genellikle daha yüksek geçirgenlik ve daha düşük seçicilikle sonuçlanır. Membranın permeat tarafındaki bir bileşenin kısmi buhar basıncı o bileşenin permeasyon hızını önemli

ölçüde etkiler. Bu yüzden, permeasyon için itici kuvveti maksimize etmek amacıyla, alt akım buhar basıncı ekonomik biçimde mümkün olduğu kadar düşük tutulmalıdır.

Ters osmoz ve membranla gaz ayırmanın aksine pervaporasyon, sıvıdan buhar faza olmak üzere faz değişimini içerir. Sonuç olarak permeatın buharlaşması için enerji gerekmektedir. Bu nedenle enerji tüketimi açısından, tercihli olarak permeat olarak alınan türlerin beslemedeki konsantrasyonu düşük olduğu zaman pervaporasyon ümit verici sonuçlar vermektedir. Genelde, permeasyon için gerekli olan buharlaşma ısısı ya besleme sıvısında, ya da permeat tarafında veya doğrudan membrana süpürücü bir akışkan göndererek temin edilebilir. Son zamanlarda Boddeker vd. (1993) tarafından membranın doğrudan ısıtılması üzerinde çalışma yapılmıştır. Ancak bunun henüz daha etkili bir yol olduğu belirlenememiştir.

Pervaporasyonda kullanılan membran cihazları modüler yapıdadır. Büyük ve küçük işleme kapasitelerinde kullanılabilirler ve ölçek açısından önemli bir ekonomik maliyet yoktur. Ayrıca, diğer uygun tekniklerle pervaporasyon ünitesini entegre etmek kolaydır ve değişik tekniklerin tek başına kullanılmalarından daha etkili olan bu entegrasyon, hibrid sistem olarak adlandırılmaktadır. Esneklik, basitlik, çok yönlülük ve yoğunluk pervaporasyon prosesinin diğer güçlü yanlarıdır.

### 3.2 Pervaporasyonun Genel İlkeleri

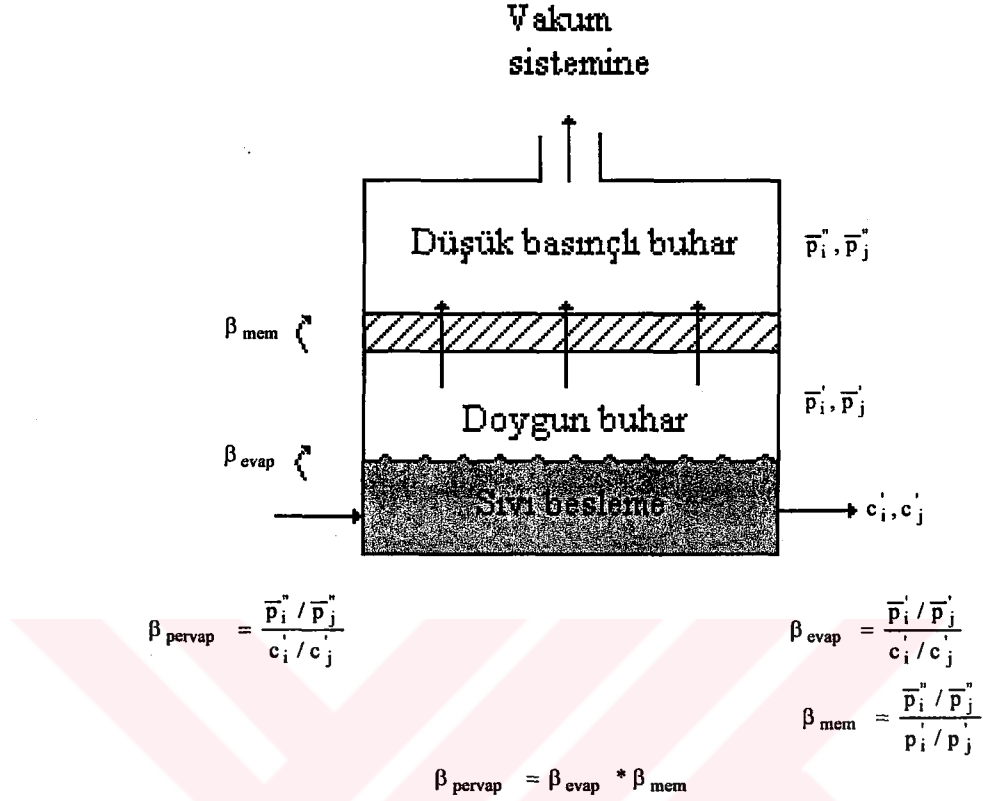
Athayde vd. (1997), pervaporasyonla gerçekleştirilen ayırmayı, şu ayırma faktörü cinsinden ifade etmişlerdir:

$$\beta_{\text{pervap}} = \frac{\bar{p}_i'' / \bar{p}_j''}{c_i' / c_j'} \quad (3.1)$$

Burada  $c_i'$  ve  $c_j'$  besleme tarafında i ve j bileşenlerinin konsantrasyonları,  $\bar{p}_i''$  ve  $\bar{p}_j''$  ise membranın permeat tarafındaki buhar bileşenlerinin kısmi basınçlarıdır.

Şekil 3.2'de gösterilen pervaporasyon prosesini iki adımda belirtmek daha uygundur. İlk adım membranla temas halindeki doymuş buharı oluşturmak için sıvı beslemenin buharlaşmasıdır. Buharlaşma ayırma faktörü ( $\beta_{\text{evap}}$ ) beslemenin doymuş buhar halindeki bileşen kısmi

basınçlarının oranının sıvı beslemesindeki bileşenlerin konsantrasyonlarının oranına oranı olarak tanımlanır.



Şekil 3.2 Pervaporasyon prosesi ve parametreleri (Athayde vd., 1997)

İkinci adım, bu buharın membran boyunca düşük basınçlı permeat tarafına difüzyonudur; Membran buhar permeasyonu ayırma faktörü ( $\beta_{\text{mem}}$ ) permeat buharındaki bileşenlerin kısmi basınçlarının oranının besleme doymuş buharındaki bileşenlerin kısmi basınçlarının oranına olan oran olarak tanımlanır. Bunun sonucunda pervaporasyon ayırma faktörü ( $\beta_{\text{pervap}}$ ),  $\beta_{\text{evap}}$  ile  $\beta_{\text{mem}}$ 'nin çarpımından elde edilir. Diğer bir deyişle, ( $\beta_{\text{pervap}}$ ) permeat buharındaki bileşenlerin kısmi basınçlarının oranının sıvı beslemedeki bileşenlerin konsantrasyonlarının oranına oranı olarak tanımlanır. Ayırma; sıvının buharlaşmasıyla gerçekleşen ayırma ve membran boyunca seçici permeasyonla gerçekleşen ayırma ürününe eşittir. Pervaporasyonun bu açıklaması; membranın besleme tarafındaki doymuş buhar ( $\bar{p}_i' + \bar{p}_j'$ ) ve permeat buhar basıncı ( $\bar{p}_i'' + \bar{p}_j''$ ) arasındaki basınç farkının geçiş taşınımı için itici kuvvet olduğunu gösterir. Permeat basıncı besleme çözeltisinin doymuş buhar basıncına eşit olduğu zaman akı sıfıra düşer.



### 3.3 Membran Gereksinimleri

Pervaporasyon hız kontrollü ayırma prosesidir. Pervaporasyon membranları geliştirilmesinde üç temel unsur gözönünde bulundurulmalıdır: (i) membran üretkenliği, (ii) membran seçiciliği ve (iii) membran kararlılığı (Feng ve Huang, 1997).

Membran üretkenliği; birim zaman içinde spesifik bir membran yüzey alanından geçen bileşen miktarının bir ölçüsüdür. Membran üretkenliği çoğunlukla permeasyon akısı  $J$  ile karakterize edilmektedir. Permeasyon akısı hem intrinsik geçirgenlik, hem de membranın efektif kalınlığına bağlıdır. Pervaporasyon tekniğinin ticari boyutlara taşınması asimetrik ve kompozit yapılarda ince membranların yapılmasına katkıda bulunmaktadır.

A ve B bileşenlerinden oluşan bir karışımın ayrılmasında membran seçiciliği açıklanırken;  $x$  ve  $y$ , sırasıyla besleme ve permeat tarafında membrandan daha seçici olarak geçirilen A bileşenin mol kesirleri kullanılarak, aşağıdaki ayırma faktörü (seçicilik) tanımlanır:

$$\alpha = \left( \frac{y}{1-y} \right) \left( \frac{1-x}{x} \right) \quad (3.2)$$

$\alpha$ 'nın sayısal değeri oranların oranı söz konusu olduğundan kullanılan konsantrasyon birimlerinden bağımsızdır. Ayırma faktörü bir olduğunda ayırma meydana gelmez; sonsuza yaklaşırken membran mükemmel bir "yarıgeçirgen" hale gelir. Bu eşitlik bir karışımın ayrılmasına temel oluşturan membran seçiciliğini de ifade eder. Genellikle membran geçirgenliği ve seçiciliğinin deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir.

Membran seçiciliği zaman zaman; permeat ve beslemedeki tercihli geçen türlerin konsantrasyonlarının oranı olarak tanımlanan zenginleşme faktörü  $\beta$ 'ya göre ifade edilmektedir.  $\alpha$ 'nın aksine  $\beta$ 'nin sayısal değeri kullanılan konsantrasyon birimlerine bağlıdır.  $\beta$  terimi özellikle çok seyreltik besleme çözeltileri ile uğraşıldığında bazen daha uygun olmasına rağmen,  $\alpha$  fizikokimyasal açıdan  $\beta$ 'dan daha önemli bir terimdir.

Membran geçirgenliği ve seçiciliği arasında karşılıklı bir ilişki olduğu için Huang ve Yeom (1990) toplam membran performansını değerlendirmek için pervaporasyon ayırma indeksi isimli (PSI) karma bir parametre önermişlerdir. PSI,  $\alpha-1$  ile çarpılan  $J$  olarak

tanımlanmaktadır; sıfır PSI ya sıfır akıyı, ya da sıfır ayırmayı ifade eder (Huang ve Feng, 1993).

Membran kararlılığı, bir membranın geniş bir zaman aralığı boyunca spesifik koşullar altında hem geçirgenliğini, hem de seçiciliğini muhafaza etme kabiliyetidir. Membran kararlılığı; membranın kimyasal, ısı ve mekanik özelliklerinden etkilenmektedir.

### **3.4 Pervaporasyon Prosesleri**

Pervaporasyon uygulamaları üç kategoriye ayrılabilir: i) organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması, ii) sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması, iii) organik karışımların ayrılması. Günümüzde, pervaporasyon iki uygulamada ticari boyuta gelebilmiştir: alkoller ve diğer çözücülerden suyun uzaklaştırılması ve atık sulardan organik bileşenlerin küçük miktarlarının uzaklaştırılması. İkinci uygulamada kirlilik kontrolü ve çözücü geri kazanımı gerçekleştirilmektedir. Organik-organik karışımların ayrılması; nispeten daha sert koşullar altındaki membran kararlılığı problemi nedeniyle günümüzde en az gelişim sergilemiş bir uygulamadır, ancak enerji ve maliyet tasarrufu açısından en olumlu olanıdır (Şentarlı vd., 1998). Benzinler için oktan arttırıcılarının üretilmesine yönelik olarak metanol/metil tert-bütil eter/C<sub>4</sub> azeotroplarının ayrılması üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır (Fleming ve Slater, 1992).

#### **3.4.1 Sudan organiklerin uzaklaştırılması**

Sudan organiklerin uzaklaştırılması veya geri kazanımı konusunda birçok uygulama mevcuttur. Eğer sulu karışım çok seyreltik ise kirlilik kontrolü başlıca ekonomik itici kuvvettir. Bununla beraber, eğer akım %1-2'den daha fazla organik içeriyorsa geri kazanım proses ekonomisini önemli ölçüde arttırabilir. Endüstriyel atık suların muamele edilmesi, biyofermantasyon proseslerinin geliştirilmesi, fermantasyon besiyerlerinden aromaların geri kazanımı ile ilgili olarak pervaporasyon çalışmaları yoğun olarak sürdürülmektedir.

Seyreltik sulu çözeltilerinden organik bileşiklerin uzaklaştırılması veya zenginleştirilmesi için organofilik veya hidrofobik membranlar kullanılmaktadır. Su molekülleri organik moleküllerle karşılaştırıldığında daha küçük oldukları için polimer yapısı içinde difüzyon suya yöneliktir ve bu yüzden organik/su seçiciliği birden daha küçüktür. Bundan dolayı

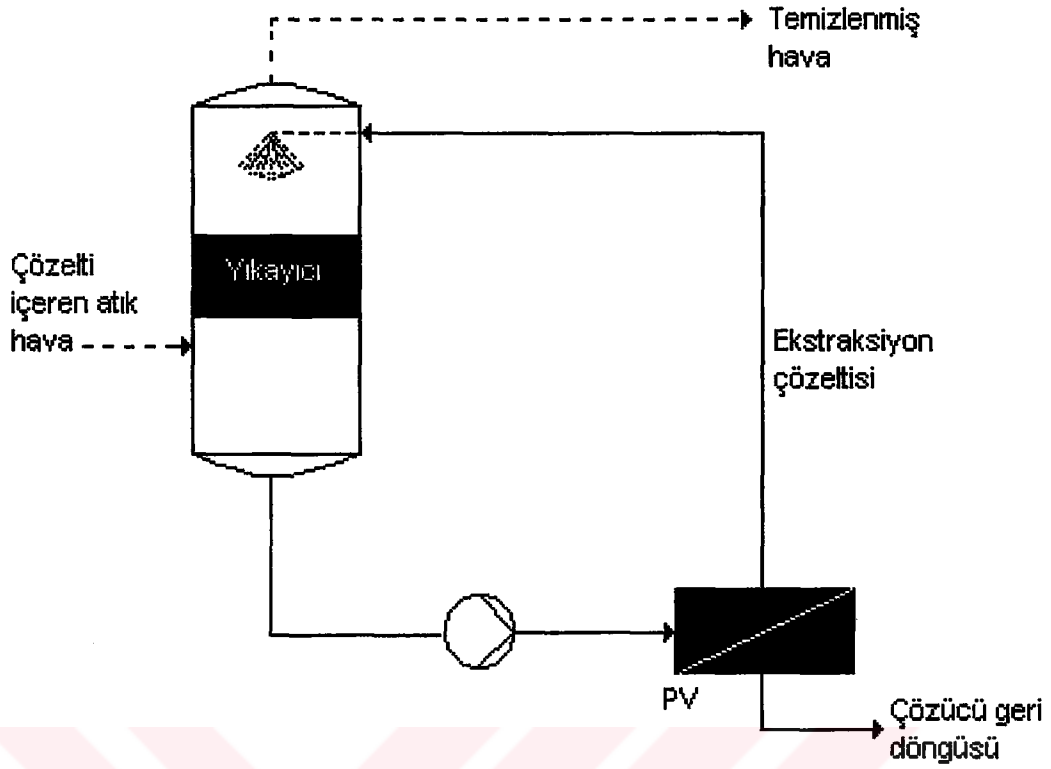
membran malzemeleri organik moleküllere yüksek benzeşim göstermelidir. Silikon kauçuk, polibütadien, doğal kauçuk, polieter kopolimerler gibi polimerler genellikle çok iyi organofiliteler gösterirler ve bunlar arasında silikon kauçuk bazlı (polidimetilsiloksan, PDMS) membranlar; alkoller, ketonlar, fenoller, hidrokarbonlar, klorohidrokarbonlar vs. gibi, birçok organik-su karışımı sistemi için en çok araştırılmış olanıdır. Çapraz bağlı PDMS'lerin organik karışımlar için oldukça iyi yarı geçirgenliğe ve organik çözeltilerde iyi kararlılığa sahip oldukları belirtilmektedir. Silikon kauçuk bazlı ticari hidrofobik membranlar günümüzde mevcuttur. Blume vd. (1990), PDMS membranlarda organik maddelerin sorpsiyon ve permeasyon özelliklerini incelemişlerdir.

Pervaporasyon yardımıyla sulu akımlardan organik madde permeasyonu uygulamaları dört kategoride toplanabilir:

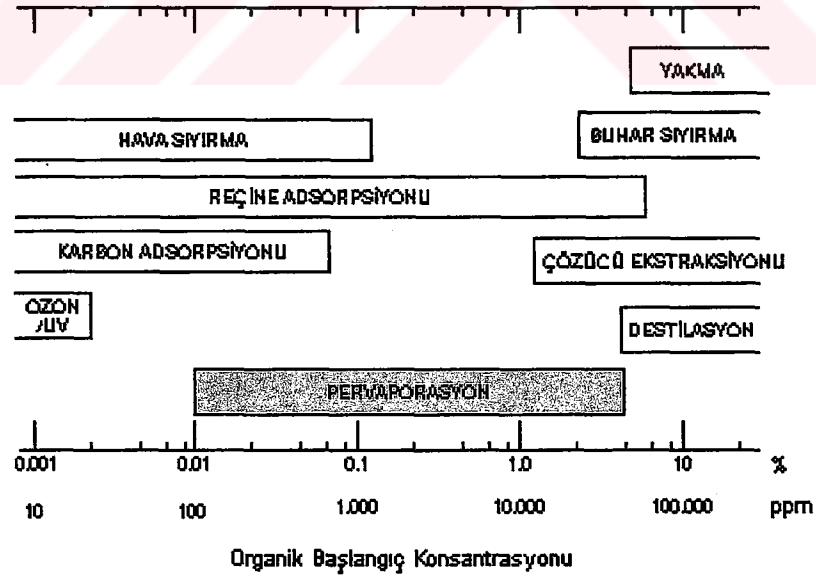
- Çözücü geri kazanımı,
- Kirlilik azaltma,
- Organiklerin konsantre edilmesi,
- Özel organik azaltma prosesleri.

Dördüncü maddede öncelikle içkilerde alkol giderme ve aroma azaltma gibi işlemler kastedilmektedir.

Organik geçirgen membranlar kullanılarak çözücü geri kazanımına genel bir örnek Şekil 3.3'de verilmiştir. Birçok endüstride, çözücü içeren hava akımları organikleri ekstrakte etmek için yıkayıcılarla muamele edilmektedir. Bu tip bir proseste kullanılabilen pervaporasyon işleminde; permeat akımındaki organikler yoğunlaştırılmakta ve yeniden kullanım için proses akımına geri döndürülmektedir. Az miktarda organik içeren çözelti ekstraksiyon prosesinde tekrar kullanılmaktadır. Şekil 3.4'de, pervaporasyonun diğer yöntemlere göre daha avantajlı olduğuna inanılan organik konsantrasyon aralıkları gösterilmiştir (Wijmans vd., 1994).



Şekil 3.3. Ekstraksiyon çözeltilerinden çözücü geri kazanımı (Fleming ve Slater, 1992)



Şekil 3.4. Sulu akımlardan uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması için ticari yöntemler (Wijmans vd., 1994)

### 3.4.2 Organik sulu çözeltilerden suyun uzaklaştırılması

Sıvı-organik karışımlarından suyun uzaklaştırılması endüstriyel pervaporasyon tesislerinin önemli bir kısmını teşkil eder. Birçok durumda bir sonraki proses adımından önce suyun ppm seviyelerine indirilmesi ekonomik açıdan istenen bir olaydır. Destilasyon mümkün olsa bile (çoğu çok bileşenli azeotrop yapılı), suyun küçük miktarlarını uzaklaştırmak oldukça pahalıdır. Çoğunlukla alümina ve zeolitler gibi desikantlarla adsorpsiyon yöntemi uygulanmaktadır. Ancak adsorpsiyon yönteminde rejenerasyon gerekmektedir.

Adsorpsiyon sermaye maliyeti genellikle düşük olmasına rağmen, adsorban yerleştirilmesi, yüksek rejenerasyon maliyeti, adsorbanın alınması ve zehirli gaz akımlarını içeren işletme maliyetleri çoğu olayda önemli caydırıcı unsurlardır. Ayrıca, çok küçük hacimli akımlar (<38-76 lt/dak) küçük modüler tesisler gerektirirler. Bütün bunlar pervaporasyon sistemlerinin adsorberlere göre olan üstünlükleridir. Membran pervaporasyonu bu uygulamalara önemli katkılar sağlamıştır ve günümüzde organiklerden suyun uzaklaştırılması için tercih edilen bir proses seçimidir.

Pervaporasyon yöntemiyle sudan ayrılan ve geri kazanılan organiklerden bazılarının listesi Çizelge 3.1'de verilmektedir. Su uzaklaştırma derecesi öncelikle istenen ekonomiye bağlıdır. Genellikle üründe su 10-20 ppm seviyelerinde elde edilebilir. 1 ppm ve daha altına yaklaşmak için çok daha fazla membran yüzeyi ve bazı durumlarda daha fazla indirgenmiş permeat basıncı gerekmektedir. % 0.1-10 (ağ.) arası su içerikleri pervaporasyon için ekonomiktir. Daha büyük miktarlarda su söz konusu ise ekstraksiyon veya diğer tekniklerle en iyi ayırma gerçekleştirilebilir. Kimyasal olarak uygulamalar üç grupta toplanabilir.

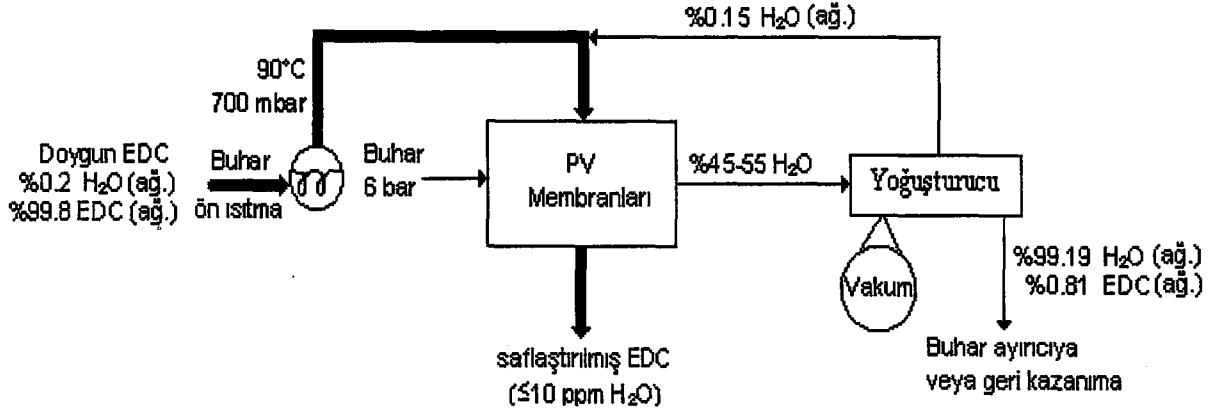
İlk grup çoğu alkol, ester ve ketonu içermektedir ve pervaporasyonun ilk ve en açık uygulamalarıdır. Elde edilen sonuçlar destilasyona göre önemli avantajlara sahiptir. İkinci grup bazı alkoller, organik asitler, çoğu hidrokarbon ve klorlu hidrokarbonları kapsar. Azeotropik olmayan ilgili karışımların ayrılması pervaporasyonla gerçekleştirilebilir ve destilasyonla rekabet edebilir. Son grup ise aminleri ve bazı karboksilik asitleri içerir. Pervaporasyon burada azeotropu kırmak için yenileme (retrofit) prosesi olarak uygulanmaktadır, ürünler daha sonra bir destilasyon veya adsorpsiyon ünitesine beslenmektedir.

Çizelge 3.1 Çözücünden suyun uzaklaştırılması için endüstriyel örnekler  
(Fleming ve Slater, 1992)

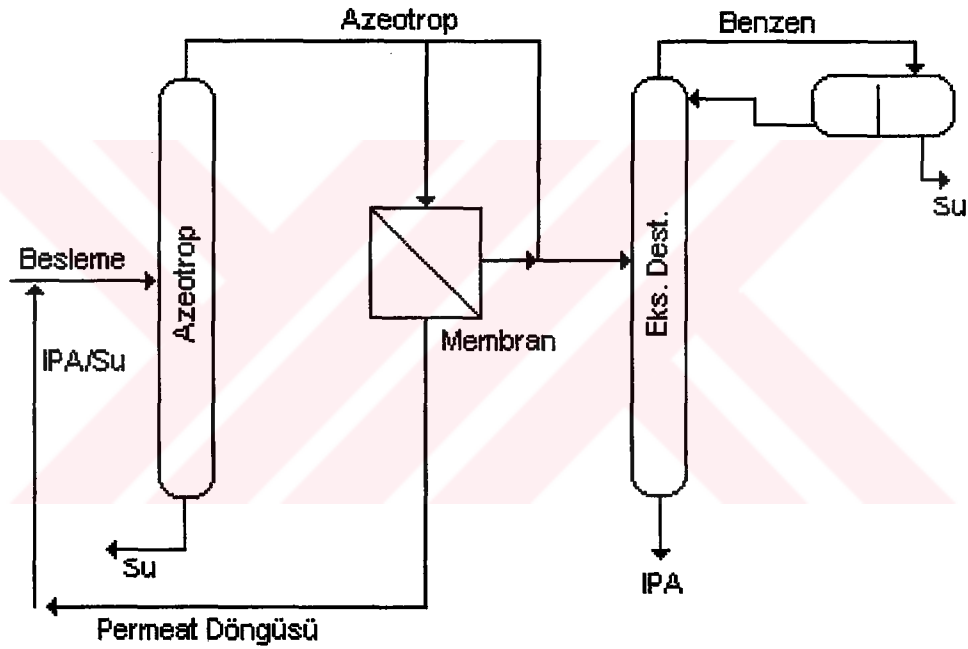
Su İçeriği		
Besleme (% ağı.)	Ürün (ppm)	Çözücü
8.4	135	1- Bütanol
5.4	800	n-Bütanol
10.4	581	t-Bütanol
0.4	220	THF
0.1	140	Ksilen
7.1	1650	Metanol
0.21	300	Metanol/IPA
10.3	671	Kaprolaktam
0.6	610	Etanol/IPA
2.9	780	Etanol/MeOH
14.1	320	Etanol/benzen
3.8	220	MEK

Sınırlı oranda karışabilen bir karışımı içeren faz ayırıcının kullanıldığı dikloroetilen'in (EDC) saflaştırılmasının yapıldığı bir su giderme prosesi Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Bu pilot tesis verilerinde (Fleming, 1989), bir yoğunlaştırucudan gelen %0.2 (ağı.) su içerikli EDC önce ısıtılmakta ve sonra da PVA membranın mevcut olduğu pervaporasyon ünitesine gönderilmektedir. Tek geçişte 10 ppm altında su içeren saflaştırılmış EDC elde edilmektedir. %45-55 arası su bulunan permeat yoğunlaştırılmaktadır. Faz ayrımı sonucunda organikçe zengin faz pervaporasyon ünitesine gönderilirken sulu faz daha fazla saflaştırma için buhar sınırcıya veya diğer geri kazanım birimlerine aktarılır (Fleming ve Slater, 1992).

Endüstriyel açıdan diğer bir örnek sulu izopropilalkol'den suyun uzaklaştırılmasıdır. Şekil 3.6'da gösterilen uygulamada mevcut bir azeotropik/ekstraktif destilasyon sisteminde pervaporasyondan yararlanılmaktadır. İlgili karışım ekstraktif destilasyon kolonuna beslenmeden önce bir pervaporasyon ünitesi kullanılarak %85 IPA içeriği %95'e çıkartılır. Büyük itici güç ve düşük su yükü nedeniyle sadece küçük bir pervaporasyon sistemi gereklidir. Böylece daha büyük ekstraktif destilasyon kapasitesi için gerekli sermaye ihtiyacı ortadan kalkar. Ayrıca ekstraktif kolondaki düşük su yükü nedeniyle benzen yerine daha uygun bir "entrainer" kullanılabilir.

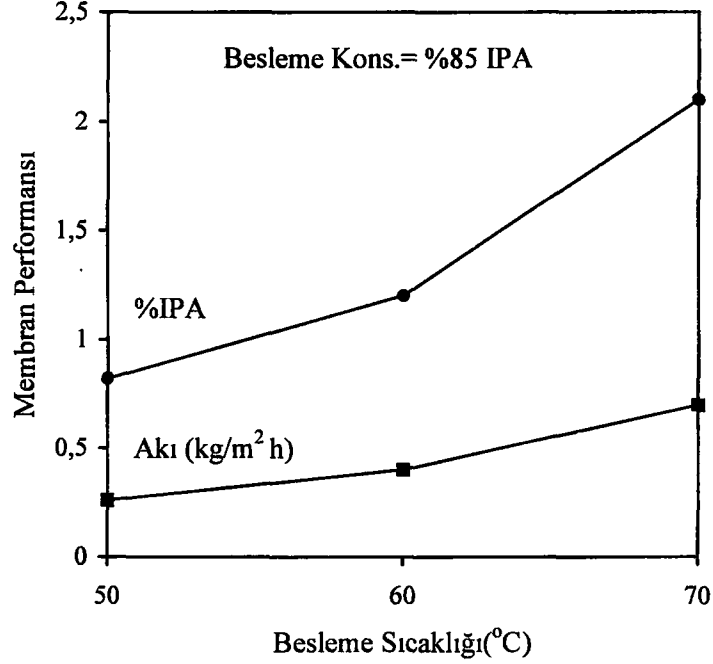


Şekil 3.5 Dikloroetilenin saflaştırılması (Fleming ve Slater, 1992)

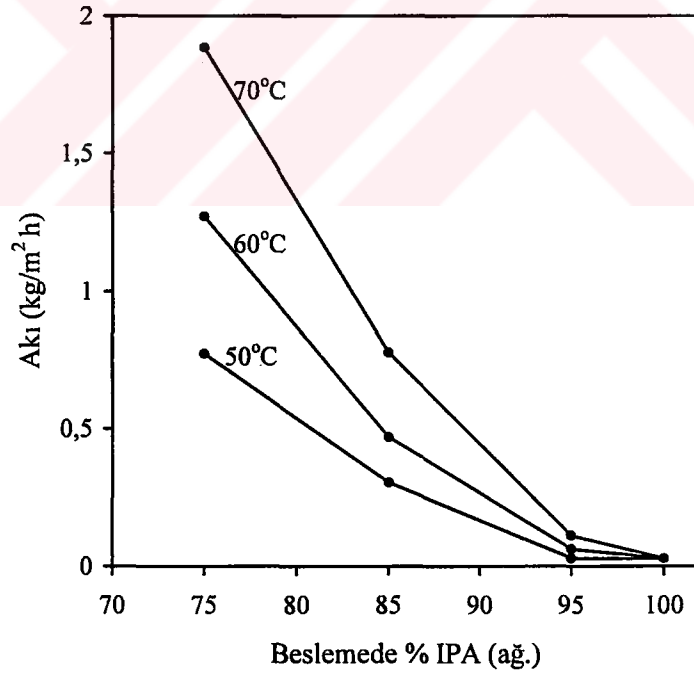


Şekil 3.6 İzopropilalkol-su uzaklaştırma prosesi (Fleming ve Slater, 1992)

İzopropilalkol-su ayırma prosesi için akı ve ayrılmış sudaki organik konsantrasyonu cinsinden seçicilik ile verilen membran performansı üzerine sıcaklık etkisi Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Değişik membran proses konfigürasyonları mümkündür ve hepsi ekonomik bir analiz gerektirir. Su akısının hem sıcaklığa, hem de besleme konsantrasyonuna bağımlılığı Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Su gidermede her 10°C'lik artış için akıda yaklaşık 2 kat bir artış meydana gelmektedir. İtici kuvvet besleme konsantrasyonuna güçlü biçimde bağlıdır. Yüksek saflıklarda akılar hızlı biçimde düşmektedir.



Şekil 3.7 IPA'dan su uzaklaştırılması: besleme sıcaklığının membran performansına etkisi (Fleming ve Slater, 1992) (%IPA ayrılmış sudaki organik konsantrasyonu cinsinden membran performansını göstermektedir.)



Şekil 3.8 IPA'dan su uzaklaştırılması: besleme konsantrasyonunun akıya etkisi (Fleming ve Slater, 1992)

Su moleküllerinin boyutu organik moleküllerinkinden daha küçük olduğu için yoğun bir membran boyunca su moleküllerinin difüzyonu; polimerik membranlarda organik moleküller



Su moleküllerinin boyutu organik moleküllerinkinden daha küçük olduğu için yoğun bir membran boyunca su moleküllerinin difüzyonu; polimerik membranlarda organik moleküller için çözünürlük daha yüksek olmasına rağmen organik moleküllerinkinden daha hızlıdır. Bu nedenle birçok polimer organik moleküllerden ziyade suyu geçirmeye eğilimlidir. Bununla beraber yüksek bir su/organik ayırma faktörü elde etmek için membran malzemesi olarak hidrofilik bir membran kullanmak daha iyidir.

Poli(vinilalkol) (PVA) kimya endüstrisindeki en önemli maddelerden biridir. Saf PVA (%100 veya kısmen hidrolize) suda çözünbilmesine rağmen organik sulu çözeltilerin ekstraksiyonu için pervaporasyonda doğrudan kullanılamaz. Polimer zincirindeki hidroksil grubu (-OH) PVA'yı birçok kimyasal maddeyle çok kolay modifiye hale getirir. Bu nedenle uygulamalarda kimyasal olarak çapraz bağlı PVA kullanılır (Fleming ve Slater, 1992).

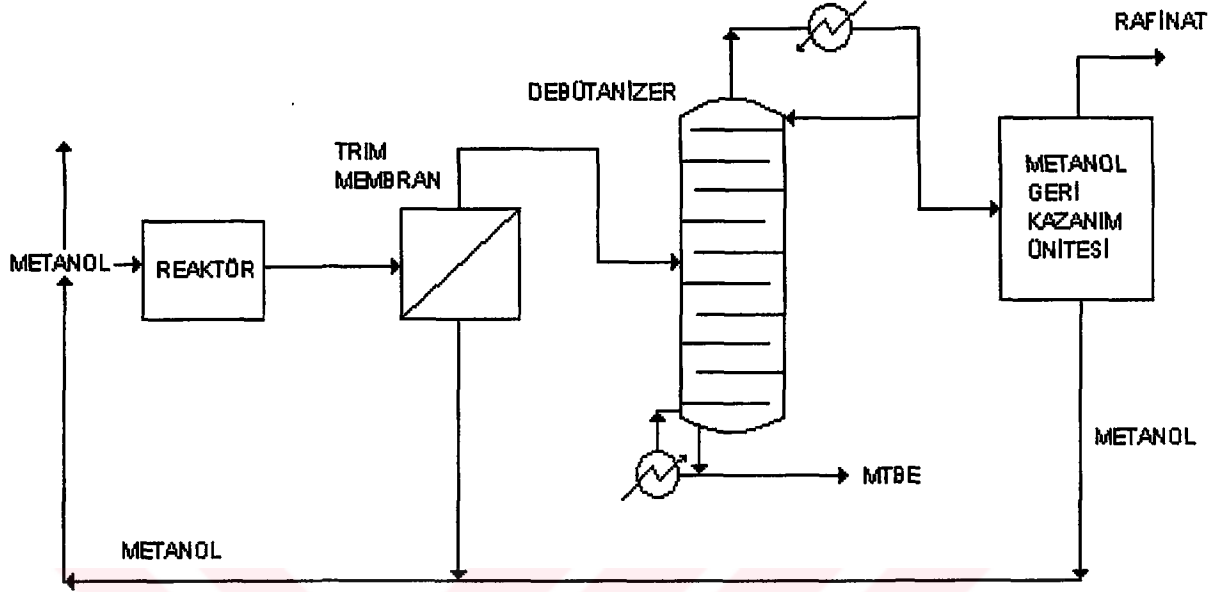
### 3.4.3 Organik-organik karışımların ayrılması

Organik-organik karışımların ayrılması en az gelişim göstermiş, ancak en büyük ticari potansiyele sahip bir işlemdir. Organik/sulu karışımlarının ayrılmasının aksine membran türünün seçimi net değildir. İlgili membran kimyası büyük oranda yapılan ayırma türüne bağlıdır (Cabasso, 1983). Uygulama örnekleri şu başlıklar altında toplanabilir:

1. Aromatikler/parafinler (benzen/hegzan gibi)
2. Dallanmış hidrokarbonlar (izooktan/parafinler gibi)
3. Olefinler/parafinler (penten/pentan gibi)
4. İzomerik karışımlar (ksilenler gibi)
5. Klorlu hidrokarbonlar ( hegzandan kloroform gibi)
6. Seyreltik akımların saflaştırılması (heptan/hegzandan IPA gibi)

Kimya endüstrisinde bu proseslerin büyüklüğü ve mevcut destilasyon proseslerinin ölçeği nedeniyle endüstriyel pervaporasyon prosesleri klasik ayırma proseslerine entegre edilirler, tek başına kullanılmazlar. Organik/organik karışımlarının ayrılmasına yönelik olarak ilk tesis oktan arttırıcı olarak üretilen üretimindeki metil-tert-bütül eter'den metanolün uzaklaştırılması için gerçekleştirilmiştir. Bu tip bir prosesin şeması Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Uygulamanın başarısı metanolün alınması için spiral olarak hazırlanmış membranın yüksek seçiciliğinde ve

debütanizer kolonuna gönderilen akımda kalmış olan metanol içerikli MTBE/C<sub>4</sub>'den yararlanma kabiliyetinde yatmaktadır (Fleming ve Slater, 1992).



Şekil 3.9 Metanol/metil t-bütül eter karışımının ayrılması için ticari TRIM prosesi (Fleming ve Slater, 1992)

### 3.5 Proses Koşullarının Etkisi

Pervaporasyonda ayırma işlemini etkileyen çeşitli proses koşulları aşağıda ayrı ayrı incelenmiştir (Huang ve Rhim, 1991):

#### 3.5.1 Besleme konsantrasyonu

Çözelti-difüzyon modeline göre, membran içindeki bileşenlerin hem sorpsiyonu, hem de difüzyonu membran özelliklerini karakterize eder. Besleme bileşimindeki değişim, sıvı-membran ara yüzeyindeki sorpsiyon olayını etkiler. Membrandaki bileşenlerin difüzyonu bileşenlerin konsantrasyonuna (veya bileşenlerin çözünürlüğüne) bağlı olduğu için, permeasyon özellikleri besleme konsantrasyonu ile ilişkilidir.

### 3.5.2 Besleme basıncı

Pervaporasyon için başlıca itici kuvvet membrandaki bileşenlerin aktivite değişimiyle ilgilidir. Maksimum değişim sıfır permeat basıncında elde edilir. Ancak permeat basıncı etkisi deneylerle belirlenmelidir (Özdemir vd., 1999). Daha yüksek permeat basınçları için; besleme basıncı permeat tarafının doyumluk basıncına yaklaştığı zaman, pervaporasyon karakteristiklerini önemli ölçüde etkiler.

### 3.5.3 Sıcaklık

Polimerik membranlardaki besleme karışımı bileşeninin çözünürlüğü ve difüzyon hızı genelde işletme sıcaklığına bağlı olduğu için, pervaporasyon akısı da sıcaklığa bağlıdır. Beslemenin sıcaklığı arttığı zaman permeasyon hızı genelde Arrhenius tipi ilişkiyle verilir:  $J = J_0 \exp(E_p/RT)$ . Burada  $J$  akıyı,  $J_0$  ise bir parametreyi göstermektedir. Permeasyon aktivasyon enerjisinin ( $E_p$ )'nin değeri çoğunlukla 17-63 kJ/kmol aralığındadır. Permeasyon hızları her 10°C'lik sıcaklık artışı için birkaç kat artabilir. Membrandaki difüzyon hızları sıcaklık artışıyla da arttığı için permeasyon hızları da sıcaklık artışıyla artar. Seçicilik sıcaklığa oldukça bağlıdır, birçok durumda sıcaklık artışında seçicilik için küçük bir azalış söz konusudur.

### 3.5.4 Permeat basıncı

Permeat basıncı membranın alt akım tarafındaki bileşenlerin aktivitesiyle doğrudan bağlantılıdır ve pervaporasyon özelliklerini büyük oranda etkiler. Maksimum itici kuvvet permeat tarafının sıfır basıncında elde edilebilir. Alt akım bileşeninin buhar basıncındaki bir artış, aktarım için gerekli olan itici kuvvette bir azalmaya yol açar, sonuç olarak pervaporasyon akısı azalır. Permeat basıncındaki değişim, seçiciliği de etkiler. Seçicilik, membrandan geçen bileşenlerin göreceli uçuculuğuna bağlı olarak permeat basıncı artışıyla artabilir veya azalabilir.

## 4. BUHAR-SIVI DENGE HESAPLAMALARI

### 4.1 Azeotropik Nokta Değerlerinin Bulunması

Deney sıcaklıklarında azeotropik basınç ve sıvı bileşimlerinin bulunması yapılacak çalışmanın daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır. Bu değerlerin bulunması için buhar-sıvı denge hesaplamaları yapılmıştır. Buhar sıvı denge hesaplamalarında aktivite katsayılarının hesaplanmasında Wilson denklemi kullanılmıştır (Gmehling ve Onken, 1977; Reid vd., 1987):

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

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

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

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

Burada "1" etilasetat, "2" su için kullanılmıştır.  $\gamma_1$  ve  $\gamma_2$  aktivite katsayılarını,  $\Lambda_{12}$  ve  $\Lambda_{21}$  Wilson etkileşim parametrelerini ve  $a_{12}$  ve  $a_{21}$  ise ampirik olarak belirlenen enerji etkileşim terimlerini (Çizelge 4.2) göstermektedir. Etilasetat-su sistemi için  $V_1=98.49 \text{ cm}^3/\text{gmol}$  ve  $V_2=18.07 \text{ cm}^3/\text{gmol}$  ortalama değerleri (Gmehling ve Onken, 1977) kullanılmıştır.  $R= 1.987 \text{ cal/mol.K}$  olarak alınmıştır. Buhar-sıvı denge hesaplamalarında gerekli olan buhar basınçları ( $P_i^{\text{sat}}$ , kPa) aşağıda verilen Antoine denklemi (Reid vd., 1987; Perry ve Green, 1985) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$P_i^{\text{sat}} = \exp \left[ A_i - \frac{B_i}{(T - 273.15) + C_i} \right] \quad i=1,2 \quad (4.5)$$

İlgili Antoine sabitleri ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Etilasetat ve su için Antoine sabitleri (Gmehling ve Onken, 1977)

	A	B	C
Etilasetat(16-76°C)	7.1018	1245.0	217.88
Su (1-100°C)	8.0713	1730.6	233.43

$\gamma_1, \gamma_2, P_1^{\text{sat}}$  ve  $P_2^{\text{sat}}$  değerleri kullanılarak (Dinçer, 1984):

$$P = x_1\gamma_1P_1^{\text{sat}} + (1-x_1)\gamma_2P_2^{\text{sat}} \quad (4.6)$$

$$y_1 = \frac{x_1\gamma_1P_1^{\text{sat}}}{P} \quad (4.7)$$

(4.6) ve (4.7) denklemlerinden toplam basınç P ve  $y_1$  değerleri hesaplanır. Sabit sıcaklıkta (30, 40 ve 50°C) azeotropik nokta değerlerin bulunmasında  $x_1$  tahminiyle bulunan  $y_1$  değerinin eşitliği aranır. Eşit değilse  $x_1$  artırılarak işlemler devam ettirilir. Bu adımlar izlenerek bulunan azeotropik nokta değerleri Çizelge 4.2'de gösterilmektedir:

Çizelge 4.2 Etilasetat-su sistemi için hesaplanan Wilson denklemi enerji etkileşim parametreleri ve azeotropik nokta değerleri

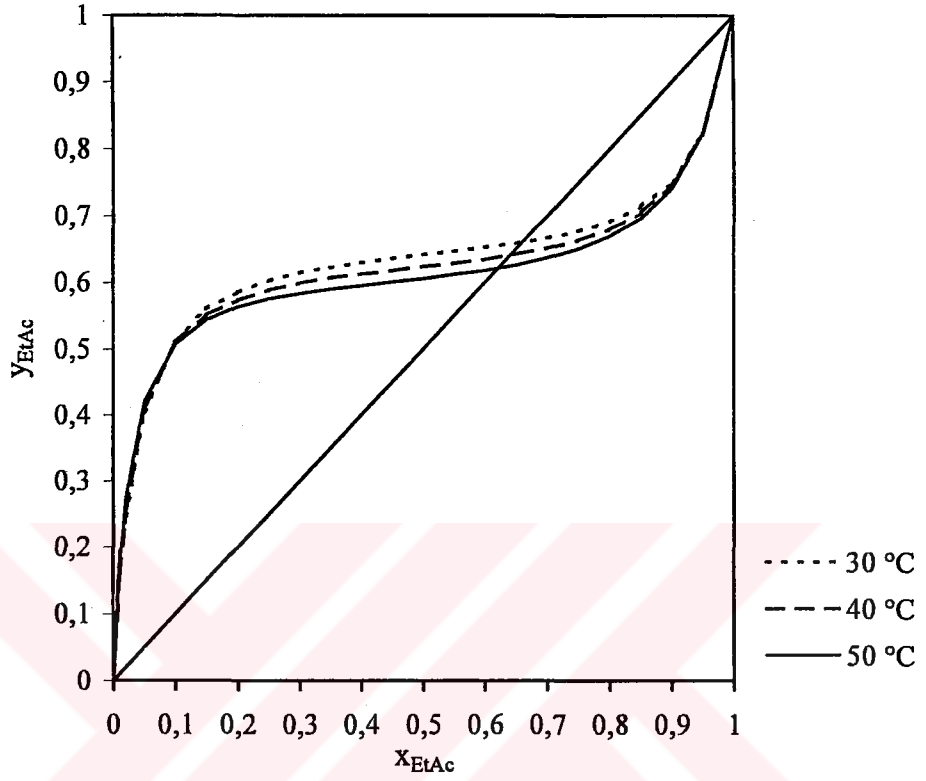
Sıcaklık T(°C)	Wilson denklemi enerji etkileşim parametreleri		Toplam basınç P (mmHg)	$x_1$
	$a_{12}$	$a_{21}$		
30	-83.43	1990	78.2	0.66
40	12.77*	1977*	96.3	0.64
50	135.0	1969	117.0	0.62

\* Gmehling ve Onken, 1977

#### 4.2 y-x Denge Diyagramlarının Oluşturulması

Sabit sıcaklıkta y-x denge verilerinin hesaplanmasında, azeotropik noktaların bulunmasında geçen denklemler kullanılmıştır, ancak izlenen adımlar farklıdır. Sabit bir sıcaklıkta (30, 40 ve

50°C) belirli bir  $x_1$  (0, 0.05, 0.1,.....,1.0) değeri için toplam basınç (P) tahmini yapılır ve tahmin edilenle bulunanın eşitliği aranır. Değilse P belli oranda artırılarak işlemler tekrar edilir. Bu şekilde elde edilen y-x diyagramları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Etilasetat-su sistemi için y-x denge eğrisi

Burada y-x denge eğrilerinin oluşturulmasından amaç, en azından belli aralıklar için, pervaporasyonla elde edilen sonuçlarla karşılaştırma yapabilmektir. Bu karşılaştırma Şekil 6.18'de gösterilmiştir.

## 5. KURAMSAL TEMEL

### 5.1 Saf Madde Geçişi

Bu çalışmada, ikili etkileşim parametreleri ve difüzyon katsayılarının hesaplanması için Fujita'nın serbest hacim teorisi ile Flory-Huggins termodinamiğini kullanan ve çözelti-difüzyon modeli ilkesinden hareket eden matematiksel bir model ele alınmıştır (Rhim ve Huang, 1989; Yeom ve Huang, 1992a; 1992b). Modelin uygulanmasında izlenen adımları basitleştirmek için şu varsayımlar yapılmaktadır (Yeom ve Huang, 1992a; 1992b):

- geçirgen olmayan kristalitlerin polimerin serbest hacmine katkısı yoktur;
- polimer morfolojisine şişmenin etkisi yoktur;
- ince membran kalınlığından dolayı izotermal koşullar söz konusudur;
- pervaporasyon sırasında denge sorpsiyonu mevcuttur;
- membranın permeat tarafında penetrantlar sıfır konsantrasyondadır.

Membran boyunca tek bir bileşenin yatışkın hal permeasyonu Fick'in birinci yasasıyla açıklanmaktadır:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dz} \quad (5.1)$$

Bu denklemden,  $J_i$  i bileşenin akışı,  $D_i$  membrandaki i bileşenin konsantrasyon bağımlı difüzyon katsayısı ve  $dC_i/dz$  membran boyunca konsantrasyon gradientidir (Yeom ve Huang, 1992a; 1992b).

Fujita (1961), membranda difüze olan türlerin difüzyon katsayılarının konsantrasyon ve sıcaklık bağımlılığını açıklamak için serbest hacim teorisini geliştirmiştir. Bu teoriye göre serbest hacim, polimer zincirlerinin ısı dalgalarıyla dolayısıyla açılan boşluklar toplamıdır ve sistemin toplam hacminin bir kesri olarak ifade edilir. Bu temelden yola çıkılarak membran içinde her bir bileşenin difüzyon katsayısının, termodinamik difüzyon katsayısı olarak tanımlanan bir difüzyon katsayısıyla bağlantılı olduğu ortaya konmuş ve şu şekilde ifade edilmiştir (Rhim ve Huang, 1989):

$$(D_T)_i = D_i \frac{\partial \ln v_i}{\partial \ln a_i} \quad (5.2)$$

Burada,  $v_i$  'nin membran içindeki hacim kesri,  $a_i$  'nin Flory-Huggins yaklaşımıyla (Flory, 1971) hesaplanabilen aktivitesidir.  $(D_T)_i$  şöyle tanımlanmıştır (Fujita, 1961; Kretuss ve Frisch, 1981):

$$(D_T)_i = RTA_{di} \exp \left[ -\frac{B_i}{f(v_i, T)} \right] \quad (5.3)$$

Burada  $f(v_i, T)$  şöyle tanımlanmıştır:

$$f(v_i, T) = f(0, T) + \beta_i(T)v_i \quad (5.4)$$

$A_{di}$  ve  $B_i$  polimere nüfuz eden sıvı çiftinin karakteristik sabitleri,  $f(v_i, T)$  polimer-çözücü sisteminin serbest hacim kesri,  $\beta_i(T)$  difüzlenerin  $v_i$  'nin neden olduğu serbest hacim artışıyla ilişkili bir orantı sabiti,  $f(0, T)$  polimerin kendisinin serbest hacim kesri,  $R$  evrensel gaz sabiti,  $T$  ise sistemin sıcaklığıdır (Şentarlı vd., 1996).  $\beta_i(T)$  sıvıdaki serbest hacimden ( $v_i=1$  olduğunda) hesaplanır:

$$f(1, T) = f(0, T) + \beta_i(T) \quad (5.5)$$

$f(1, T)$  ise şöyle tanımlanır (Doolittle, 1951):

$$f(1, T) = \frac{v_f - v_0}{v_f} \quad (5.6)$$

Burada,  $v_f$ ,  $T$  sıcaklığındaki ilgili sıvının özgül hacmi;  $v_0$  ise sıvının faz değişimi olmaksızın 0 K'e uzatılmış özgül hacmidir.  $v_0$  değerinin hesaplanması için Van der Waals kuralından bulunan mutlak sıfırdaki yoğunluktan yararlanılmıştır (Doolittle, 1951). Buna göre;

$$v_0 = \frac{1}{\rho_0} = \frac{1}{[\rho_c(RT_c/P_c V_c)]} \quad (5.7)$$



Bu denklemde  $\rho_0$  mutlak sıfırdaki yoğunluk,  $\rho_c$  kritik yoğunluk,  $T_c$  kritik sıcaklık,  $P_c$  kritik basınç ve  $V_c$  kritik hacimdir. Etilasetat ve su için kritik değerler ile  $\rho_0$  ve  $v_0$  değerleri Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Etilasetat ve su için kritik değerler ile  $\rho_0$  ve  $v_0$  değerleri (Reid, R.C. vd.,1987)

	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$\rho_c$ (kg/m <sup>3</sup> )	$V_c$ (m <sup>3</sup> /kmol)	$\rho_0$ (kg/m <sup>3</sup> )	$v_0$ (m <sup>3</sup> /kg)
Etilasetat	523.2	37.8	308	$286.10^{-3}$	$1.223.10^3$	0.000818
Su	647.15	218.4	32.3	$56.10^{-3}$	$1.402.10^3$	0.000713

(5.5) denklemindeki  $f(0,T)$ ,  $T_g$  camsı geçiş sıcaklığı cinsinden şu şekilde tanımlanır (Yeom ve Huang, 1992a):

$$f(0,T) = 0.025 - 0.025 \frac{(T_g - T)}{2T_g} \quad (5.8)$$

%20 TAc içerikli PVA membran için TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde DSC cihazı ile camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 163°C olarak bulunmuştur.

(5.5-8) denklemleri kullanılarak hesaplanan  $\beta_i(T)$ ,  $f(0,T)$  ve  $f(1,T)$  serbest hacim parametreleri Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 %20 TAc içerikli çapraz bağlı PVA membranda her bir bileşenin serbest hacim parametreleri

Bileşen	Sıcaklık (°C)	$\beta_i(T)$	$f(0,T)$	$f(1,T)$
Etilasetat	30°C	0.2466	0.0212	0.2678
	40°C	0.2595	0.0215	0.2810
	50°C	0.2697	0.0218	0.2915
Su	30°C	0.2689	0.0212	0.2901
	40°C	0.2710	0.0215	0.2925
	50°C	0.2737	0.0218	0.2955

(5.2) denklemindeki kısmi türev şöyle ifade edilebilir (Yeom ve Huang, 1992):

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln v_i} = 1 - \left(1 - \frac{V_i}{V_p}\right) v_i - 2\chi_{ip} v_i v_p \quad (5.9)$$

Bu denklemde  $v_p = 1 - v_i$ ,  $\chi_{ip}$  saf sıvı ve polimer arasındaki ikili etkileşim parametresi ve  $V_i$  ve  $V_p$  sırasıyla saf sıvı ve polimerin molar hacimleridir. Polimer ve penetrant arasındaki etkileşimi ( $\chi_{ip}$ ) belirlemek için yapılan şişme deneyleri sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilebilir. Şişmenin büyüklüğü polimer ve penetrant arasındaki etkileşime ve polimer morfolojisine bağlıdır. Polimer ve penetrant arasındaki benzeşim arttığı zaman şişme büyüklüğü artar ve etkileşim parametresinin değeri azalır.  $\chi_{1p}$  ve  $\chi_{2p}$  etkileşim parametreleri polimerin ağırlık artışı belirlenerek aşağıdaki denklemden kolayca elde edilebilir. Membranda ağırlıkça %20 tartarik asit içeriği olmak üzere çapraz bağlı PVA için hesaplanan  $\chi_{1p}$  ve  $\chi_{2p}$  değerleri Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.

$$\chi_{ip} = -\frac{\ln(1 - v_{ip}) + v_{ip}}{v_{ip}^2} \quad i=1,2 \quad (1: \text{etilasetat}, 2: \text{su}) \quad (5.10)$$

Çizelge 5.3 Değişik sıcaklıklarda saf bileşen ve membran arasındaki ikili etkileşim parametreleri

Sıcaklık (°C)	$v_{1p}$	$\chi_{1p}$	$v_{2p}$	$\chi_{2p}$
30	0.9972	4.9084	0.5762	0.8503
40	0.9803	3.0665	0.4251	0.7108
50	0.9638	2.5351	0.3047	0.6324

(5.10) denklemi (5.9) denkleminin içine konur,  $V_i / V_p \cong 0$  varsayılır ve  $t = f(0, T) + \beta_i(T)v_i$  tanımından yararlanılırsa (5.9) denklemi,  $v_p = 1 - v_i$  kullanılarak şu şekilde düzenlenebilir:

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln v_i} = a + bt + ct^2 \quad (5.11)$$

Polinomun katsayıları a, b ve c için ifadeler Yeom ve Huang (1992b) tarafından verilmiştir.

$$a = 1 + f(0, T)(2\chi_{ip} + 1)/\beta_i(T) + 2\chi_{ip}f^2(0, T)/\beta_i^2(T) \quad (5.12)$$

$$b = -[(2\chi_{ip} + 1)/\beta_i(T)] - 4\chi_{ip}f(0, T)/\beta_i^2(T) \quad (5.13)$$

$$c = 2\chi_{ip}/\beta_i^2(T) \quad (5.14)$$

i maddesinin geçirgenliği ( $P_i$ ),  $J_i$  akısı L membran kalınlığı boyunca entegre edilerek bulunabilir:

$$P_i = \int_0^L J_i dz = \bar{J}_i L \quad (5.15)$$

Burada  $\bar{J}_i$  membran kalınlığı boyunca ortalama akıyı vermektedir. (5.1) denkleminde konsantrasyon, yoğunluk ( $\rho_i$ ) ve hacim kesri ( $v_i$ ) cinsinden şöyle yazılır:

$$C_i = \rho_i v_i \quad (5.16)$$

(5.1), (5.2) ve (5.16) denklemleri (5.15) denkleminde yerine konursa,

$$P_i = \rho_i \int_{v_{iL}}^{v_{i0}} (D_T)_i \frac{d \ln a_i}{d \ln v_i} dv_i \quad (5.17)$$

elde edilir. Burada  $v_{i0}$  i bileşeninin membranla sıvı karışımı ara yüzeyindeki hacim kesri,  $v_{iL}$  ise i'nin membran ile permeat ara yüzeyindeki hacim kesridir. Burada  $v_{iL} \cong 0$  alınmaktadır.

(5.3) ile (5.11) denklemleri (5.17) denkleminde yerine konursa,

$$P_i = \int_0^L J_i dz = \frac{\rho_i R T A_{di}}{\beta_i(T)} \int_{t_1}^{t_2} \exp(-B_i/t)(a + bt + ct^2) dt \quad (5.18)$$

elde edilir. Entegral limitleri  $t_2$  ve  $t_1$  sırasıyla,  $v_{i0}$  ve  $v_{iL}$  denge sorpsiyon değerlerine karşılık gelmektedir.  $f(0, T)$ ,  $\beta_i(T)$  ile serbest hacim parametreleri  $A_{di}$  ve  $B_i$  bilinirse geçirgenlik  $P_i$ ,

(5.18) denkleminde bulunabilir. Yeom ve Huang'ın (1992b) da belirttiği gibi  $A_{di}$  ve  $B_i$  serbest hacim parametreleri saf bileşen pervaporasyon deneylerinden elde edilirse, sonuçlar daha tutarlı olmaktadır.

Daha önce verilen denklemler model çözümlerinde de kullanılacağı için aşağıdaki denklemler halinde yeniden düzenlenmiştir:

$$F(B_i, T) = \int_{t_1}^{t_2} \exp(-B_i/t)(a + bt + ct^2) dt \quad (5.19)$$

$$P_i(T) = \frac{P_i \beta_i(T)}{\rho_i T} \quad (5.20)$$

$$P_i(T) = R A_{di} F(B_i, T) \quad (5.21)$$

Burada  $P_i(T)$  sıcaklığa bağlı ilgili terimler topluluğunu göstermektedir. Fiziksel anlamı yoktur. İki farklı sıcaklıkta ( $T_1$  ve  $T_2$ ) tek bileşenin deneysel akı değerlerinin yardımıyla (5.20) ve (5.21) denklemlerinden şu oranlar kullanılarak:

$$\frac{P_i(T_1)}{P_i(T_2)} = \frac{F(B_i, T_1)}{F(B_i, T_2)} \quad (5.22)$$

önce  $B_i$  elde edilir. Aynı denklemlerin kullanılmasıyla sonra da  $A_{di}$  elde edilir. Tek bileşenli pervaporasyon deneylerinden 30° ve 50°C'de elde edilen sonuçlar kullanılarak (modelin çözülmesinde Mathcad2001 paket programı kullanılmıştır) hesaplanan  $B_i$  ve  $A_{di}$  parametreleri Çizelge 5.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.4 Çapraz bağlı membranda etilasetat ve suyun serbest hacim parametreleri

	$B_i$	$A_{di}$
Etilasetat	0.05275	$-8.1121 \cdot 10^{-14}$
Su	0.06165	$2.3464 \cdot 10^{-13}$

100 µm kalınlığında çapraz bağılı PVA membranla 30, 40 ve 50°C'de yapılan tek bileşenli pervaporasyon deneylerinden ve ikili sistem için model çalışmalarından elde edilen saf madde akılarının sonuçları Çizelge 5.5'te gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, 40°C'deki deneysel ve model su akısı değerleri %10 sapma göstermiştir.

Çizelge 5.5 Çapraz bağılı PVA membranda (100 µm) saf bileşen akıları

Besleme sıcaklığı (°C)	Akı (g/m <sup>2</sup> .h)			
	Deneysel		Model	
	Su	Etilasetat	Su	Etilasetat
30	597.1	1.63	597.1	1.63
40	1317	-	1185	7.04
50	1625	8.2	1625	8.19

## 5.2 İki Bileşen Geçişi

Membrandan iki bileşenli sıvı karışımların geçişinde, çeşitli ikili etkileşmelerin hesaba katılması gerekir. (5.2) ve (5.16) denklemlerinde  $v_i$  yerine üçlü hacim kesri  $\phi_i$  kullanılarak  $i$  bileşen akısı için şu ifade elde edilir:

$$J_i = -\rho_i \phi_i (D_T)_i \frac{d \ln a_i}{dz} \quad i=1,2 \quad (5.23)$$

(5.23) denklemini kısmi türevler cinsinden şöyle yazılır:

$$J_i = -\rho_i \phi_i (D_T)_i \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \phi_i} \right)_{\phi_j} \frac{d \phi_i}{dz} + \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \phi_j} \right)_{\phi_i} \frac{d \phi_j}{dz} \quad (5.24)$$

Burada  $i$  bileşenin aktivitesi Flory-Huggins ifadesine bağlı olarak üç bileşenli sistemdeki çeşitli etkileşme parametrelerinden etkilenmektedir (Flory, 1971):

$$\ln a_i = \ln \phi_i + (1 - \phi_i) - \phi_j \left( \frac{V_i}{V_j} \right) - \phi_p \left( \frac{V_i}{V_p} \right) + (\chi_{ij} \phi_j + \chi_{ip} \phi_p) (\phi_j + \phi_p) - \chi_{jp} \left( \frac{V_i}{V_j} \right) \phi_j \phi_p - u_i u_j \phi_j \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_j} \quad i=1,2 (i \neq j) \quad (5.25)$$

burada

$$\chi_{ji} = \chi_{ij} \left( \frac{V_j}{V_i} \right) \quad (5.26)$$

Burada,  $u_i$  üçlü sistemde bulunan  $i$  sıvısının polimeri hesaba katmaksızın hesaplanan hacim kesri,  $V_i$   $i$  bileşeninin molar hacmini,  $\chi_{ij}$   $i$  ve  $j$  sıvılarının ve  $\chi_{ip}$  ise  $i$  sıvısı ile  $p$  polimerinin Flory-Huggins etkileşim parametrelerini vermektedir.  $\chi_{ip}$  (5.10) denklemiyle verilmiştir. Membrandan geçen bileşenlerin etkileşme parametresi  $\chi_{ij}$ , Gibbs serbest enerjisi fark fonksiyonu,  $G^E$ , verilerinden hesaplanabilir:

$$\chi_{ij} = \frac{1}{x_i v_j} \left[ x_i \ln \left( \frac{x_i}{v_i} \right) + x_j \ln \left( \frac{x_j}{v_j} \right) + \frac{G^E}{RT} \right] \quad (5.27)$$

Burada  $x$  ve  $v$ ,  $i$  ve  $j$  sıvılarından oluşan ikili karışımda sırasıyla mol kesrini ve hacim kesrini göstermektedir.

Üçlü sistemlerdeki termodinamik etkileşimi açıklamak için iki bileşenli etkileşim parametreleri belirlenmelidir. Flory-Huggins teorisinde etkileşim parametrelerinin sabit olduğu (bileşimle değişmediği) varsayılır. Buna göre ikili etkileşim parametresi 1 ve 2 bileşenleri için  $\chi_{12}$  şeklinde (Rhim ve Huang, 1989);

$$\chi_{12} = \frac{1}{x_1 v_2} \left[ x_1 \ln(x_1 / v_1) + x_2 \ln(x_2 / v_2) + G^E / RT \right] \quad (5.28)$$

düzenlenebilir. Gibbs fark fonksiyonu ise;

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2) \quad (5.29)$$

ifadesiyle verilmektedir.  $\Lambda_{12}$  ve  $\Lambda_{21}$  Wilson parametreleri  $V_1^L$  ve  $V_2^L$  molar hacimler ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) kullanılarak aşağıdaki ifadeler yardımıyla hesaplanabilir:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (5.30)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (5.31)$$

Etilasetat (1)-su (2) karışımı için  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$  ve  $\lambda_{21} - \lambda_{22}$  parametreleri Çizelge 5.6'da,  $G^E$  ve  $\chi_{12}$  değerleri ise Çizelge 5.7'de verilmektedir.

Çizelge 5.6 Değişik sıcaklıklar için Wilson parametreleri (Gmehling ve Onken, 1977)

Sıcaklık (°C)	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\Lambda_{12}$	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$	$\Lambda_{21}$
30	-83.43*	0.2107	1990*	0.2001
40	12.77	0.1797	1977	0.2269
50	135.0*	0.1487	1969*	0.2537
55	209.0	0.1331	1966	0.2671
70	372.3	0.1062	1952	0.3109

\* Hesaplanan değerler.

Etilasetat (1)-su (2) karışımı için besleme bileşimi ve hacim kesrinin fonksiyonu olarak değişik sıcaklıklar için (5.28) ve (5.29) denklemlerinden hesaplanan Gibbs fark fonksiyonu ve ikili etkileşim parametresi değerleri Çizelge 5.7'de verilmektedir.

Çizelge 5.7 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda etilasetat (1)-su (2) karışımı için ikili etkileşim parametreleri

Beslemede %su	Su hacim kesri ( $v_2$ )	Su mol kesri ( $x_2$ )	$G^E$ (cal/mol)			$\chi_{12}$		
			30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C
1.0	0.0090	0.0471	31.42	31.43	31.49	16.83	16.75	16.64
1.5	0.0135	0.0694	44.57	44.66	44.86	16.43	16.39	16.25
2.0	0.0180	0.0908	56.24	56.52	56.91	16.04	15.96	15.92
2.5	0.0225	0.1115	66.69	67.20	67.83	15.69	15.69	15.63

Yukarıdaki denklemler, polimerik membran ve ikili karışımdan oluşan üçlü bir sistem difüzyon katsayılarının hesaplanması için kullanılır. Üç bileşenli sistemde polimerin serbest hacmi ile iki sıvının plastikleştirici ve çapraz plastikleştirici etkileri toplam serbest hacmi oluşturmaktadır. Böylece  $i$  ve  $j$ 'nin konsantrasyonlarının fonksiyonu olan  $i$  bileşenin termodinamik difüzyon katsayısı,  $(D_T)_i$ , şöyle ifade edilir (Yeom ve Huang, 1992a):

$$(D_T)_i = RTA_{di} \exp \left[ -\frac{f(0, T)}{B_i} + \frac{\beta_i(T)\phi_i}{B_i} + \frac{\beta_i(T)B_j\phi_j}{B_i} \right]^{-1} \quad (5.32)$$

Bu denklemdeki parametreler (5.3) denklemde tanımlanmıştı. Burada  $A_{di}$  ve  $B_i$ , önceki bölümde anlatıldığı gibi saf bileşenle yapılan pervaporasyon ölçümlerinden elde edilir. Burada polimerin içinde bulunan  $i$  ve  $j$  bileşenlerinden oluşan karışımda  $i$  bileşenin difüzyon katsayısı,

$$D_i = (D_T)_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i} \quad (5.33)$$

denklemlerle verilmektedir. Membrandaki  $i$  bileşenin konsantrasyonu  $C_i$ ,  $\phi_i$  hacim kesrine göre ifade edilir:

$$C_i = \rho_i \phi_i \quad (5.34)$$

$$dC_i = \rho_i d\phi_i \quad (5.35)$$

(5.33) ve (5.35) denklemleri (5.1) denklemde yazılıp düzenlenir ve (5.15) denklemde yerine konursa membran geçirgenliği şu denklemle bulunabilir:

$$P_i = \int_0^L J_i dz = \rho_i \int_0^{\phi_{i0}} (D_T)_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i} d\phi_i \quad (5.36)$$

Burada  $\phi_{i0}$  membranın besleme arayüzeyinde  $i$  bileşenin hacim kesridir ve denge sorpsiyon deneylerinden elde edilebilir. Üç bileşenli bir sistem için tek bileşenli pervaporasyon deneylerinden bulunan serbest hacim parametreleri kullanılarak ve (5.25), (5.32) ve (5.36) denklemleri birlikte çözülerek  $P_i$  geçirgenlik değerleri hesaplanabilir.



Bu çalışmada, mevcut desorpsiyon sistemiyle sağlıklı bir sonuç elde edilemediğinden membran içinde herbir bileşenin hacim kesri belirlenememiş ve üçlü sistem için modelin çözümü gerçekleştirilememiştir.



## 6. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR

### 6.1 Sorpsiyon ve Desorpsiyon Deneyleri

Çözelti içerisindeki bileşenlerin membrandan geçişi sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarını içermektedir. Bu nedenle, pervaporasyon deneylerinde kullanılacak olan membranların çalışma sıcaklığı ve bileşiminde denge durumunda hangi bileşeni, ne oranda tutabildiğini tespit etmek önemli bilgiler vermektedir. Sorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri için şu adımlar izlenmektedir:

Sorpsiyon deneylerinin yapılışı şöyle açıklanabilir:

- 1- Ağırlığı belli membranın, çalışma sıcaklığında tutulan konsantrasyonu bilinen çözeltime daldırılması,
- 2- Dengeye ulaşana kadar belli aralıklarla membranın çözelti içerisinde alınıp ağırlığının ölçülmesi (tartımdan önce membran üzerindeki ıslaklık kurutma kağıdıyla hafifçe kurularak alınır),
- 3- Ağırlık değişimi olmadığında (sorpsiyon dengesi) membranın alınarak tartılması.

Desorpsiyon deneyleri ise şöyle yapılır:

Sorpsiyon dengesine ulaşmış olan membran camdan yapılmış ısıtılan bir kaba yerleştirilir. Elde edilen buhar vakum pompası yardımıyla sıvı azotla soğutulmuş bir kaptaki toplanır. Toplanan karışımın analiziyle membranın sorpladığı bileşenlerin yüzdeleri bulunur.

#### 6.1.1 Polivinilalkol membranlar ile yapılan sorpsiyon deneyleri

Bu çalışmada  $\overline{M}_w$  : 72000, %99 hidrolize-Fluka özelliğinde PVA; Merck saflığında tartarik asit ve okzalik asit, analitik saflıkta etilasetat ve saf su kullanılmıştır.

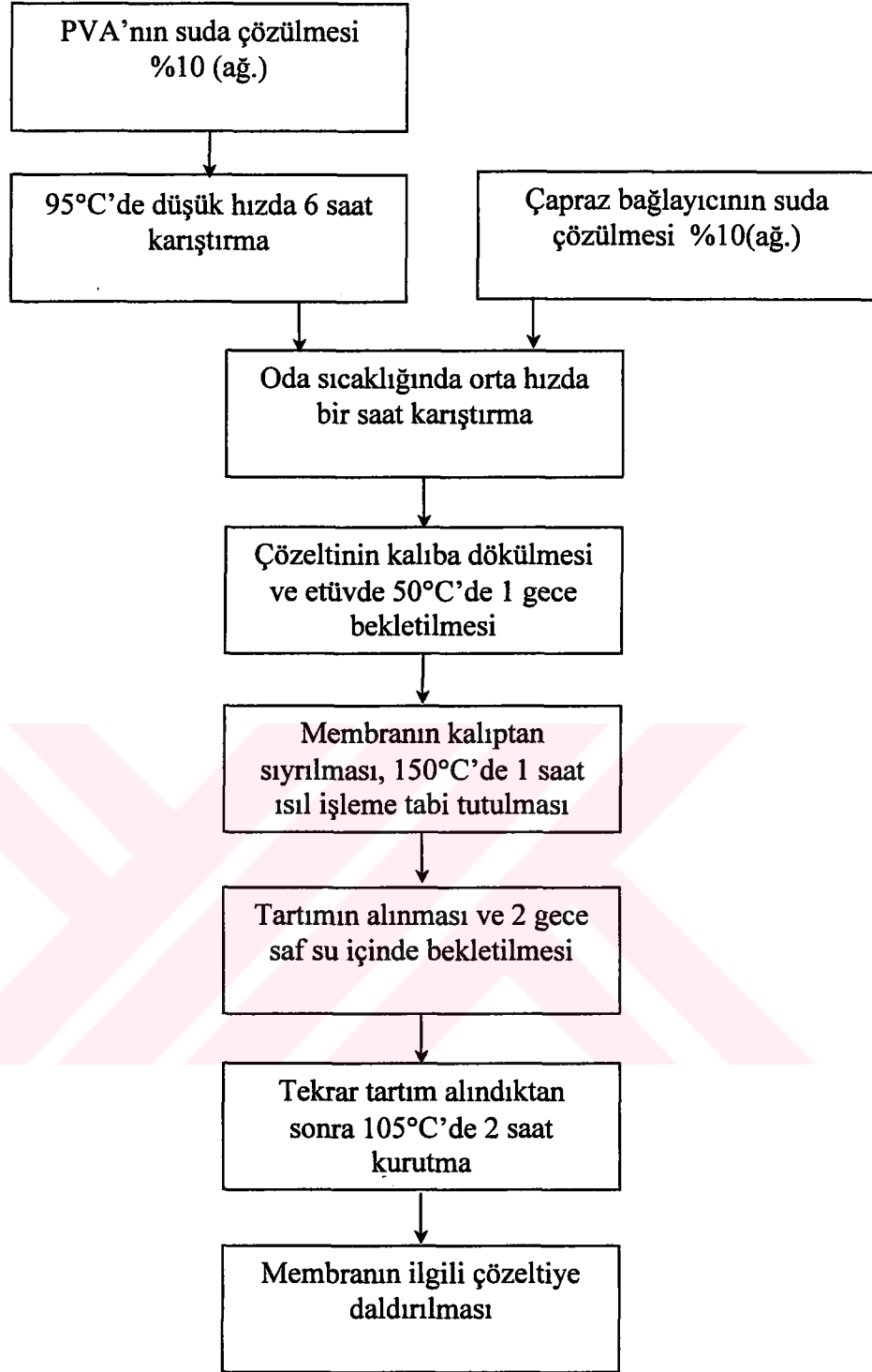
İlk olarak etilasetat/su karışımından pervaporasyonla su giderilmesi düşünüldüğünden yüksek hidrofiliteye sahip olan PVA ile çalışılmıştır. Çapraz bağlama işleminde, karşılaştırma ve seçim için hem tartarik asit hem de okzalik asit ele alınmıştır. Çapraz bağlama, PVA'daki hidroksil grupları ve çapraz bağlayıcıdaki karboksil grupları arasındaki reaksiyonla ısıl işlem altında gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon deneyleri saf su ve etilasetat ile değişik bileşimlerdeki etilasetat/su karışımlarında 30, 40 ve 50°C'de gerçekleştirilmiştir.

%10 (ağ.) PVA sulu çözeltisi, polimerin 95°C sıcaklıkta reflaks altında orta hızda 6 saat karıştırılması ile; çapraz bağlayıcı ise %10 (ağ.) sulu çözeltisi olarak hazırlanmıştır. Membran hazırlanırken membran içinde ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 oranlarında çapraz bağlayıcı olacak şekilde, PVA ve çapraz bağlayıcı çözeltilerinden alınarak 1 saat orta hızda oda sıcaklığında karıştırma işlemi yapılmıştır. Daha sonra fleksi glas üzerine dökülerek 1 gece 50°C'de bekletilmiş ve kalıptan sıyrılarak 150°C'de 1 saat süre ile ısıtılarak tabi tutularak çapraz bağlanmıştır. Bu şekilde elde edilen membranlar 2 gece saf suda bekletildikten sonra 105°C'de 2 saat boyunca kurutularak hazır hale getirilmişlerdir. Membran hazırlama kolaylığı açısından, en düşük ve en uygun membran kalınlığı ~100 µm olarak belirlenmiştir. Bazı deneylerde ise karşılaştırma amacıyla 50 µm kalınlığında membran kullanılmıştır. PVA membran hazırlama adımları Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

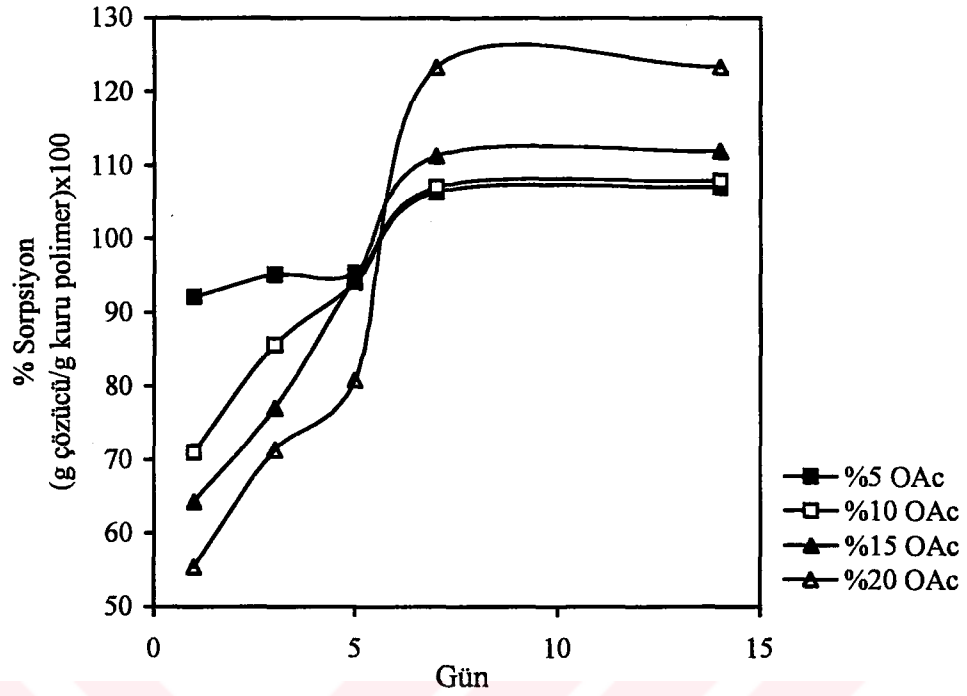
#### 6.1.1.1 Çapraz bağlayıcının ve çapraz bağlayıcı oranının belirlenmesi

%5, %10, %15 ve %20 Okzalik asit içeren membranlar saf etilasetat ve saf su içeren kapalı kaplara daldırılarak 25°C'de bekletilmiş ve her gün ağırlık artışları kaydedilmiştir. Herbir tartımda, membranlar kaplardan alınarak hızlı bir şekilde filtre kağıdıyla hafifçe kurularak tartılmıştır. Sorpsiyon dengesine ulaşıncaya kadar aynı işlemlere devam edilmiştir. Aynı işlemler tartarik asit içerikli membranlar için de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sorpsiyon sonuçları sadece saf su için Şekil 6.2 ve 6.3'deki grafiklerde gösterilmiştir.

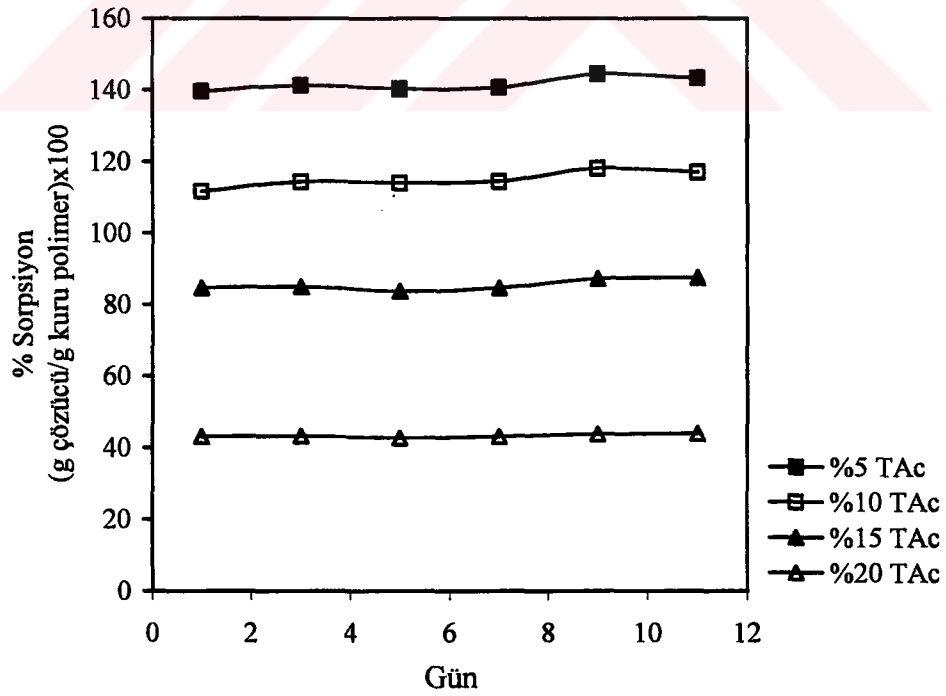
Tartarik asitin sudaki çözünürlüğü çok daha fazla ve kristalize olma riski çok daha azdır ve okzalik asite göre çok daha kararlı bir yapıya sahiptir. Şekil 6.2 ve 6.3'den görülebildiği gibi, her yüzdede sorpsiyon davranışı sabitlenmekte ve yüzde miktarlar arasında değişim korunmaktadır ve okzalik asitte her oranda %110 civarında bir sorpsiyon dengesine ulaşılırken; tartarik asitte oranlar arasında çok daha iyi bir sorpsiyon dengesi dağılımı mevcuttur ve kendi içinde daha tutarlıdır. Bu nedenlerden dolayı çapraz bağlayıcı olarak okzalik asit güvenilir bulunmayarak tartarik asit seçilmiştir. Tartarik asit içerikli membranların SEM kesit fotoğrafları ise Şekil 6.4a ve Şekil 6.4b'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 PVA membran hazırlama adımları



Şekil 6.2. PVA membranın 25°C'de çeşitli %OAc içerikleri için saf su içinde sorpsiyon sonuçları



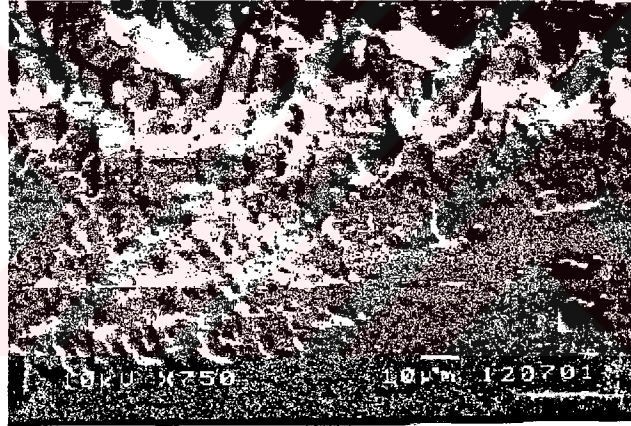
Şekil 6.3. PVA membranın 25°C'de çeşitli %TAc içerikleri için saf su içinde sorpsiyon sonuçları

Değişik yüzdelerde Tartarik asit içeren membranların camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yaptırılmış ve Çizelge 6.1'deki değerler elde edilmiştir.

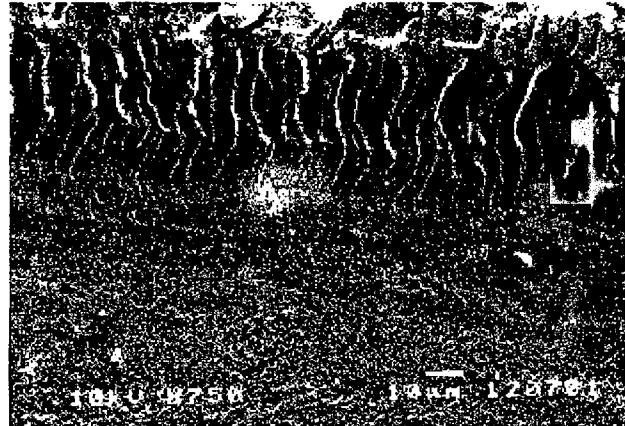
Çizelge 6.1 Değişik tartarik asit içerikli PVA membranların camsı geçiş sıcaklıkları

% Tartarik asit içeriği	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
5	90
10	110-125
15	135-160
20	150-180

Saf su içindeki sorpsiyon davranışı ve yapısal özellikleri dikkate alınarak %20 tartarik asit içeriği çapraz bağlayıcı oranı olarak belirlenmiştir.

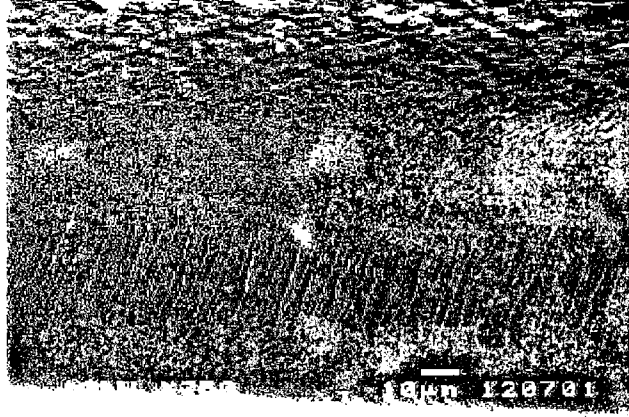


(A)

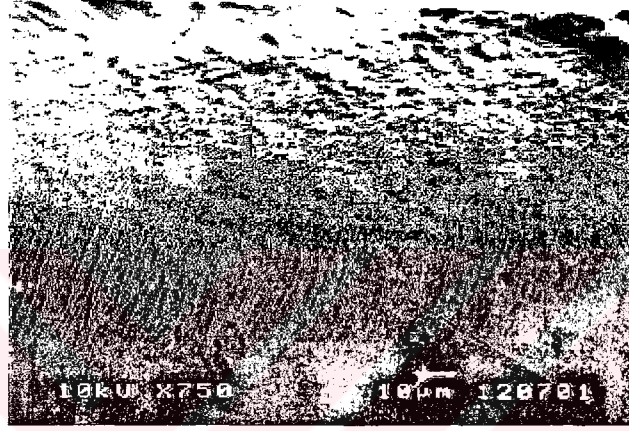


(B)

Şekil 6.4a Farklı çapraz bağlayıcı oranlarıyla: (A) %5 TAc ve (B) %10 TAc hazırlanan PVA membranların SEM kesit fotoğrafları



(C)



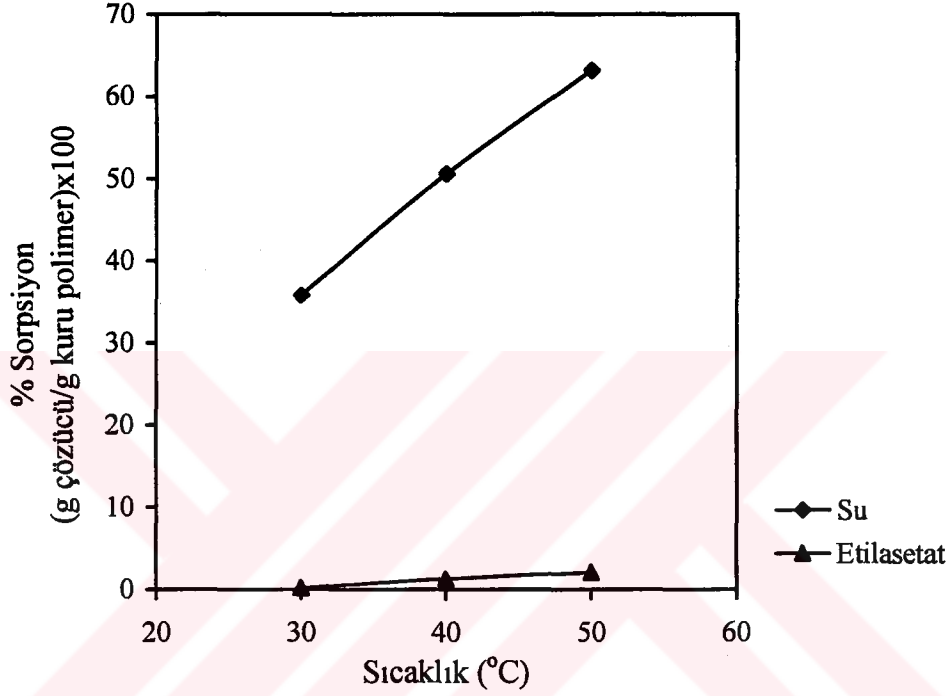
(D)

Şekil 6.4b Farklı çapraz bağlayıcı oranlarıyla: (C) %15 TAc ve (D) %20 TAc hazırlanan PVA membranların SEM kesit fotoğrafları

SEM fotoğraflarından görülebildiği gibi çapraz bağlayıcı oranının artışıyla birlikte yapı daha yoğun bir hale gelmektedir. Ancak %15 ve %20 çapraz bağlayıcı içerikli membranlar arasında çok fazla bir yapısal farklılık göze çarpmamaktadır. Diğer taraftan sorpsiyon davranışına bakıldığında, %15 çapraz bağlayıcı içerikli membran yaklaşık iki kat daha fazla su sorplamıştır ve daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla su sorpsiyonunun, dolayısıyla şişmenin daha fazla olacağı ve bunun da ayırmak istemediğimiz bileşenin geçişine biraz daha fazla izin verebileceği düşünüldüğünden %20 tartarik asit içeriği seçilmiştir. Belirlenen %20 tartarik asit içerikli membran için yoğunluk tayini TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde yaptırılmış ve  $1313 \text{ kg/m}^3$  olarak belirlenmiştir.

### 6.1.1.2 %20 tartarik asit içerikli PVA membranlar ile yapılan sorpsiyon deneyleri

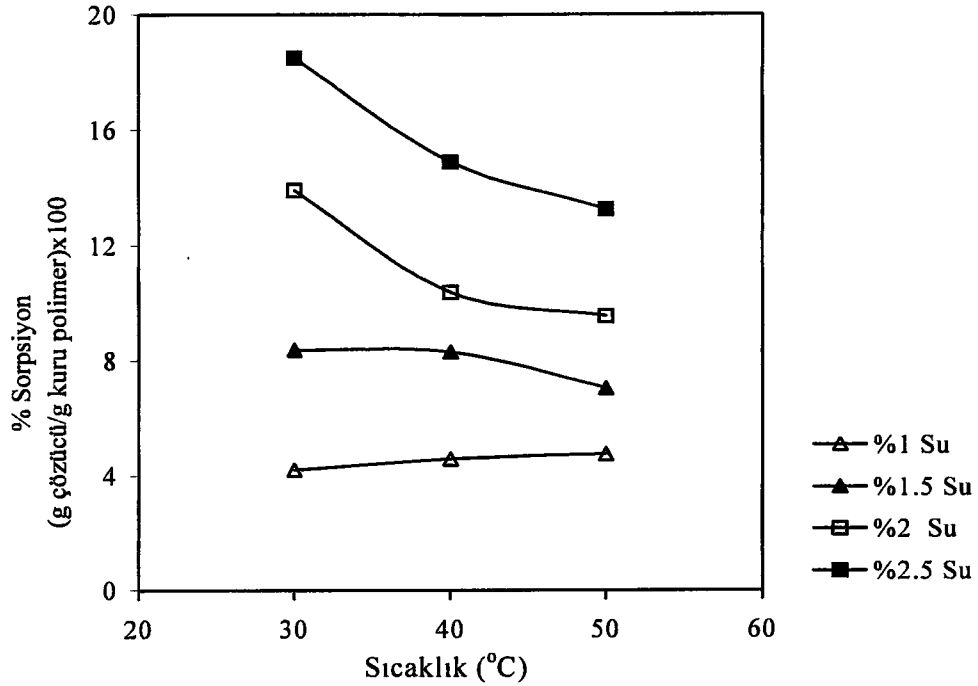
PVA membranın saf su ve saf etilasetat içinde 30, 40 ve 50°C'deki sorpsiyon davranışı Şekil 6.5'de gösterilmektedir. Aynı membranın değişik yüzdelerde su ve etilasetat içeren etilasetat/su karışımındaki sorpsiyon davranışı ise Şekil 6.6'da verilmektedir. Sorpsiyon deneylerinde tekrarlanabilirlik elde edilen verilerin  $\pm$  %5'i mertebesindedir.



Şekil 6.5 %20 TAc içerikli PVA membranın saf su ve etilasetat içindeki sorpsiyon sonuçları

Şekil 6.5 saf su ve etilasetatın PVA membranda sorpsiyon yüzdelerinin sıcaklıkla arttığını, ancak saf sudaki artışın göreceli olarak daha fazla olduğunu göstermektedir.





Şekil 6.6 PVA membranın değişik yüzdelerde su içeren etilasetat-su karışımı içindeki sorpsiyon sonuçları

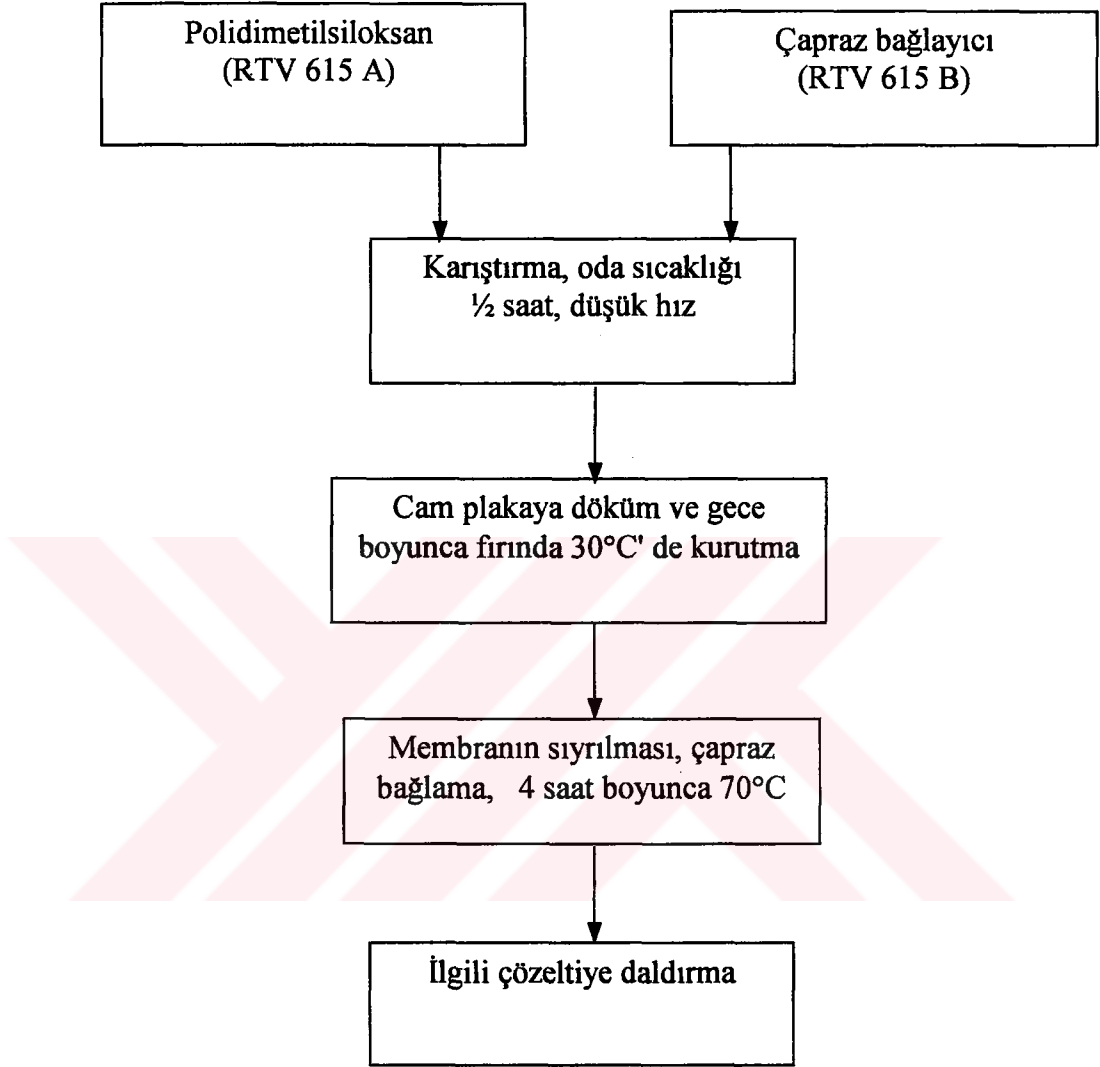
Şekil 6.6'dan da görülebileceği gibi düşük yüzdelerdeki su miktarı arttıkça sorpsiyon miktarı da belirgin biçimde artmaktadır. Sıcaklık artışıyla birlikte beklenen bir sonuç olan sorpsiyon artışı meydana gelmemiş, aksine % su miktarı artışıyla bir düşüş olmuştur. Sadece %1 su içeriği için çok az bir artım söz konusudur. Burada sıcaklık artışıyla etilasetatın su sorpsiyonunu engellemeye başladığı düşünülebilir.

### 6.1.2 Polidimetilsiloksan membranlar ile yapılan sorpsiyon deneyleri

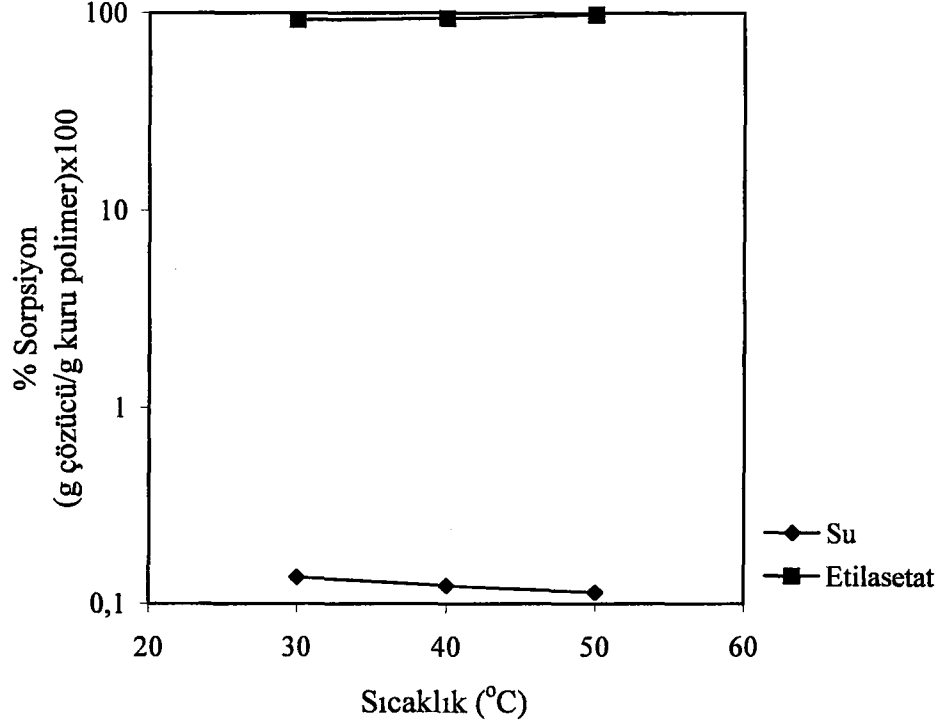
Etilasetat/su karışımından pervaporasyonla etilasetatın ayrılmasının gerçekleştirilmesi düşünüldüğünden hidrofobik bir karaktere sahip olan ve GE Silicone firmasından temin edilen RTV 615 A kodlu PDMS ve RTV 615 B kodlu çapraz bağlayıcısı kullanılmıştır.

PDMS ve çapraz bağlayıcı ağırlıkça 10:1 oranında alınmış ve oda sıcaklığında düşük hızda yarım saat karıştırıldıktan sonra fleksi glas kalıp üzerine dökülmüştür. 1 gece 50°C'de bekletildikten sonra kalıptan sıyrılmış ve 1 saat 100°C'de ısıl işleme tabi tutularak çapraz bağlanmış. Elde edilen membranlar 90-100 µm kalınlıktadır. PDMS membran hazırlama adımları Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Sorpsiyon deneyleri saf su ve etilasetat içinde 30, 40 ve

50°C'de gerçekleştirilmiştir. PDMS membranın sorpsiyon davranışı Şekil 6.8'de gösterilmiştir. Sıcaklık artışıyla az da olsa saf etilasetat sorpsiyonu azalmaktadır.



Şekil 6.7 PDMS membran hazırlama adımları



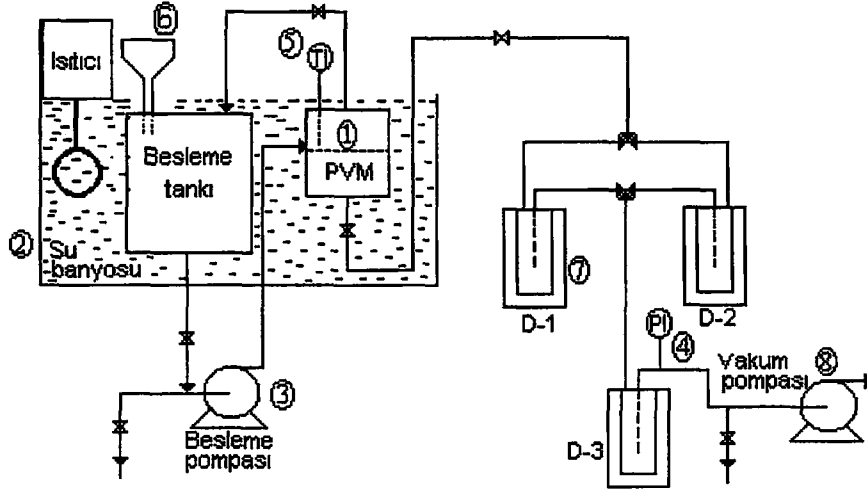
Şekil 6.8 Saf su ve etilasetat içinde PDMS membranın sorpsiyon davranışının sıcaklıkla değişiminin yarı logaritmik grafikte gösterilmesi

## 6.2 Pervaporasyon Deneyleleri

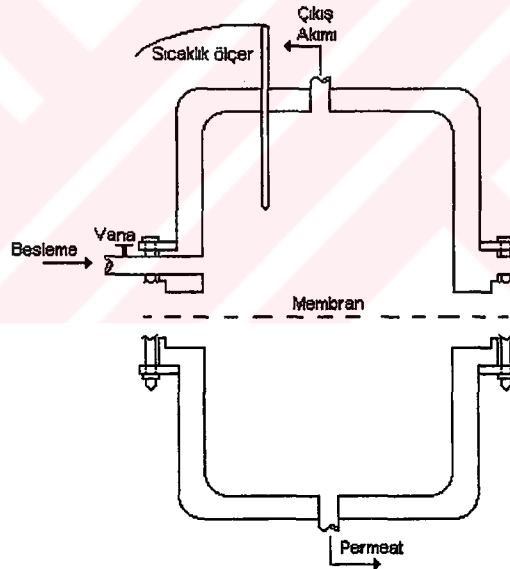
### 6.2.1 Deneysel düzenek

Deneysel düzenek (Şekil 6.9) sürekli çalışan bir sistem olarak; besleme tankı, besleme tankının içinde bulunduğu ısıtma banyosu, besleme pompası (peristaltik), vakum pompası, paslanmaz çelikten yapılan membran hücresi (Şekil 6.10) (Okumuş, 1994) ve dewar kapları ana kısımlarından oluşmaktadır. Membran hücresi ve ısıtma banyosunda istenen sıcaklığı temin etmek için gerekli izolasyon ve sıcaklık kontrolü sağlanmış ve değişen debi ve basınçlarda çalışmak amacıyla ayarlanabilir sıvı (peristaltik) ve vakum pompaları kullanılmıştır. Permeatın tutulması dewar kaplarında sıvı azotla gerçekleştirilmiştir (Sain, 1998). Elde edilen permeat gaz kromatografi cihazında\* Porapak T kolon ile gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı 170°C, taşıyıcı gaz ise helyumdur.

\*Schimadzu GC-9A modeli



Şekil 6.9 Pervaporasyon deney düzeneği [1. Membran hücresi (PVM), 2. Isıtma (su) banyosu, 3. Peristaltik besleme pompası, 4. Vakum ölçer, 5. Sıcaklık ölçer, 6. Çözelti ekleme yeri, 7. Dewar kapları (D-1, D-2, D-3), 8. Vakum pompası]



Şekil 6.10. Pervaporasyon hücresi

### 6.2.2 Saf madde ve karışım pervaporasyonu

%20 tartarik asit içerikli çapraz bağlı PVA membranlarla etilasetat-su karışımından su giderilmesine yönelik olarak saf su, saf etilasetat ve %1, %1.5, %2 ve %2.5 su içerikli etilasetat-su karışımı için 30, 40, 50 ve 63°C'de pervaporasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan membran kalınlığı 100  $\mu\text{m}$ 'dir. %2.5 su içerikli karışım için 50  $\mu\text{m}$  kalınlığında

membranla değişik sıcaklıklarda pervaporasyon deneyleri yapılarak kalınlığın etkisi de incelenmiştir. Bunlara ilave olarak %15 TAc içerikli 100 µm kalınlığında çapraz bağlı PVA membranla da %2.5 su içerikli karışımın pervaporasyonu incelenerek %20 TAc içeriğiyle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2'de gösterilmektedir. Çizelgede son kolonda verilen 80°C verileri literatürden alınmıştır (Shaban, H.I., 1998). Shaban etilasetatın hidrolizini ele almış ve reaksiyon ürünlerini (etanol, su, etilasetat, asetik asit) pervaporasyonla ayırmıştır. Besleme %10 su, %40 etilasetat ve %50 asetik asit şeklindedir. Bu kaynakta verilen etilasetat-su karışımı verileri dörtdü karışımından indirgenen iki bileşenli sonuçlardır. Shaban'ın çalışması bu çalışmadan farklı olmasına karşın iki çalışmanın akı verileri arasında benzerlik olduğu, seçicilik verileri arasında ise farklılık olduğu görülmektedir.

Burada seçicilik (3.2) denkleminde yararlanarak şöyle tanımlanmıştır:

$$\text{seçicilik} = (w_{su}/w_{EAc})_{\text{permeat}} / (w_{su}/w_{EAc})_{\text{besleme}} \quad (6.1)$$

w ilgili bileşenlerin ağırlık kesirlerini göstermektedir.

Çizelge 6.2 Pervaporasyon sonuçları\*\*\*

Karışım	%20 TAc içeren PVA membran ( 100 µm)								2µm**	
	30°C		40°C		50°C		63°C		80°C	
	Akı (g/m <sup>2</sup> .h)	Seçicilik (-)	Akı (g/m <sup>2</sup> .h)	Seçicilik (-)	Akı (g/m <sup>2</sup> .h)	Seçicilik (-)	Akı (g/m <sup>2</sup> .h)	Seçicilik (-)	Akı (g/m <sup>2</sup> .h)	Seçicilik (-)
Saf EAc	1.63				8.19					
%1.0 su	8.84	9800	13.86	9153	15.18	6080			7.75	
%1.5 su	21.07	5685			18.61	5630			18.9	
%2.0 su	31.99	5202			19.03	4802			47.7	
%2.5 su	66.57	1606	60.06	3895	55.33	4030	37.7	5300	158	480
%2.5 su*	68.71	539								
%95 su	471	269								
Saf su	597.1		1317		1625					
%20 TAc içeren PVA Membran ( 50 µm)										
%2.5 su	73.64	5340			51.08	4717	41.76	3139		

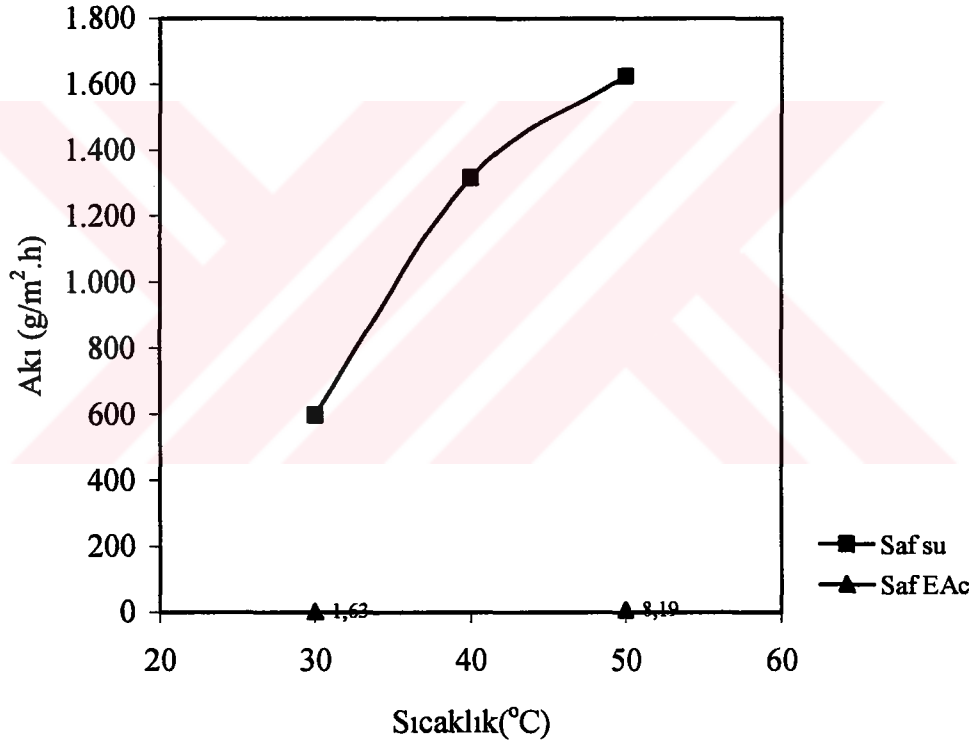
\* %15 TAc içeren PVA membran kullanılarak elde edilmiş sonuçlar.

\*\* Shaban, H.I. (1998). Dört bileşenli sistemde GFT'den temin edilen PVA membranı kullanılarak sadece iki bileşen temel alınarak elde edilmiş sonuçlar.

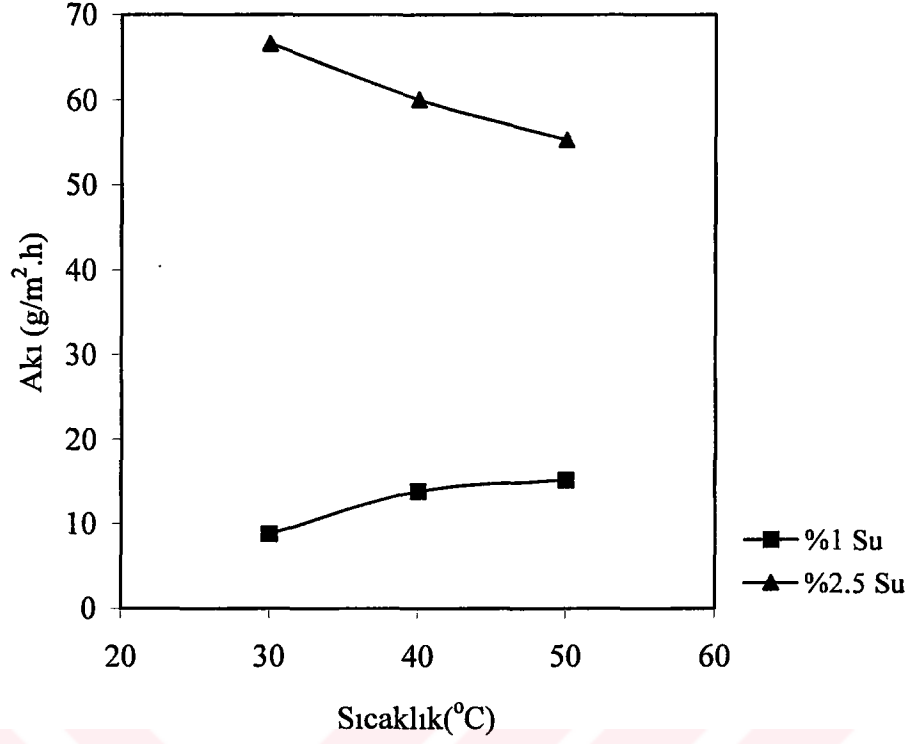
\*\*\*Pervaporasyon deneylerinde akı ve seçicilik tekrarlanabilirliği elde edilen verilerin ±%5' i mertebesindedir.

Şekil 6.11'den görülebildiği gibi sıcaklık artışıyla birlikte saf su geçişinde artış olmaktadır. Bu artış saf su sorpsiyonunda da gözlemlenmektedir (Şekil 6.5). Küçük akı değerlerine sahip saf etilasetat permeasyonunda da sıcaklık artışıyla bir artış görülmektedir.

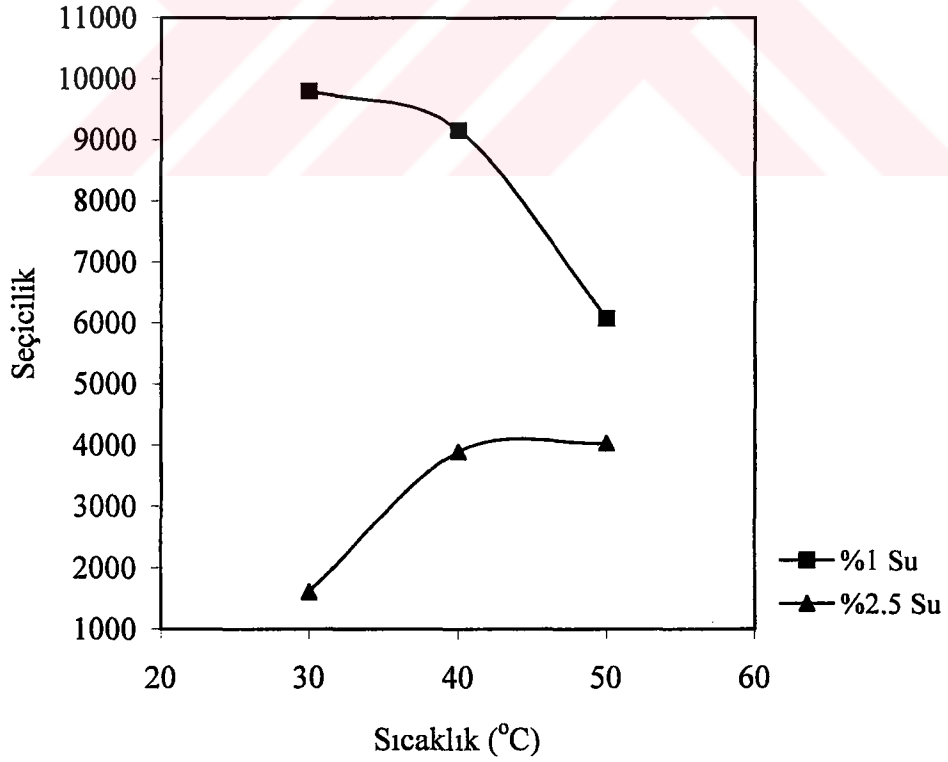
İki uç nokta olan %1 ve %2.5 su içerikli karışımlarla değişik sıcaklıklarda yapılan pervaporasyon deneylerinin sonucunda elde edilen akı ve seçicilik grafikleri Şekil 6.12 ve 6.13'de verilmiştir. Grafiklerden de görülebileceği gibi sıcaklık arttıkça %1 su içeriği için akı artmakta ancak seçicilik düşmekte, %2.5 su içeriği için ise tam tersi olarak akı düşmekte seçicilik ise artmaktadır. Akının sıcaklığa bağlı davranışı ilgili karışımlar için verilen sorpsiyon davranışını andırmaktadır (Şekil 6.6).



Şekil 6.11 Saf su ve saf etilasetat beslemeleri için PVA membranda elde edilen akının sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.12 %1 ve %2.5 su içerikli karışımlar için PVA membranda elde edilen akının sıcaklıkla değişimi

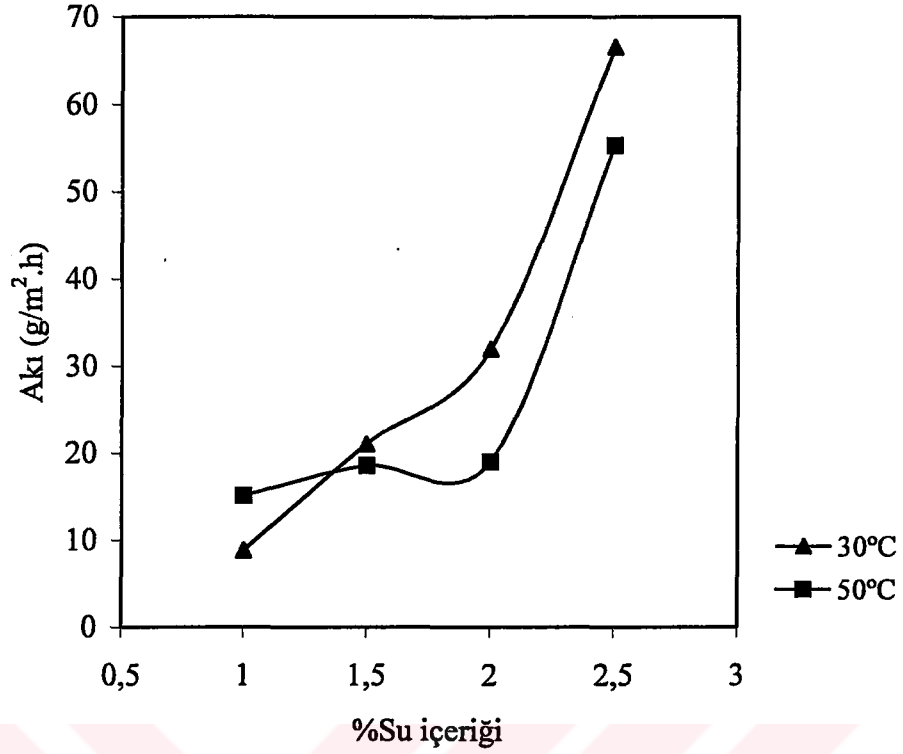


Şekil 6.13 %1 ve %2.5 su içerikli karışımlar için PVA membranda elde edilen seçiciliğin sıcaklıkla değişimi

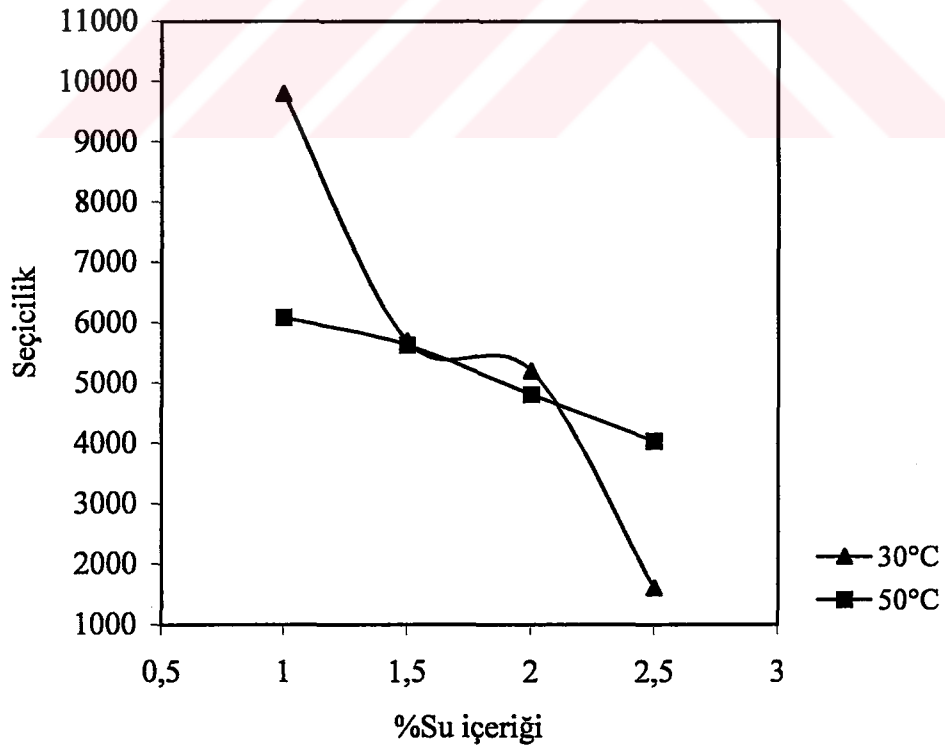
30 ve 50°C'de değişik su bileşimleri için pervaporasyon deneylerinden elde edilen sonuçların akı-bileşim ve akı-seçicilik grafikleri 6.14 ve 6.15'de verilmiştir. Şekil 6.16'da %1 su içeriği hariç olmak üzere 30°C'deki akı değerleri 50°C'dekinden daha yüksektir. Benzer durum sorpsiyon deneyleri sonucunda da gözlenmiş ve diğer bileşimler için sıcaklık arttıkça sorpsiyon düşmesine rağmen % 1 su içeriği için artmıştır. Şekil 6.15'den görülebileceği gibi %su içeriği arttıkça gözlenen akı artışına karşılık seçicilik değerleri düşmüştür ve bu beklenen bir durumdur. Ancak seçicilikteki düşüş %2.5 su içerikli etilasetat-su karışımı için 30°C'de 50°C'ye oranla daha büyük olmuştur.

Hazırlanan çapraz bağlı PVA membranların kalınlığının pervaporasyon üzerinde etkisini incelemek için daha yüksek sorpsiyon ve akı değerleri veren %2.5 su içerikli karışım kullanılarak 50 µm kalınlıktaki membranla da değişik sıcaklıklarda pervaporasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen akı ve seçicilik değerleri grafiksel olarak Şekil 6.16 ve 6.17'de gösterilmiştir. Şekil 6.16'dan görülebileceği gibi sıcaklık artışıyla birlikte her iki kalınlık için de, moleküler aktivitesi artan etilasetat, su sorpsiyonunu ve geçişini engellemekte ve akı değerlerinin düşmesine neden olmaktadır. Etilasetat-su karışımı için hesaplanan ve Çizelge 5.7'de verilmiş olan ikili etkileşim parametrelerinin çok yüksek olması bunun göstergesidir. Ancak kalınlığın yarı yarıya azalmasıyla akı değerlerinde bir miktar artış görölmektedir. Şekil 6.17'de verilen seçicilik grafiğine baktığımızda ise her iki kalınlık için zıt bir seçicilik davranışı görölmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte etilasetat engellemesinden yapı daha az şiştiğinden dolayı su geçişi azalırken etilasetatın da geçişi zorlaşmakta ve bu nedenle 100 µm kalınlık için akı düşmesine rağmen seçicilik değerleri artmaktadır. Ancak 50 µm kalınlıkta beklenmedik bir şekilde seçicilik de sıcaklıkla azalmaktadır. Burada membran kalınlığının azalmasından dolayı etilasetat akışına karşı olan dirençte bir azalma meydana geldiği ve seçiciliğin düştüğü düşünölebilir. Ancak kalınlığa bağlı olarak daha ayrıntılı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

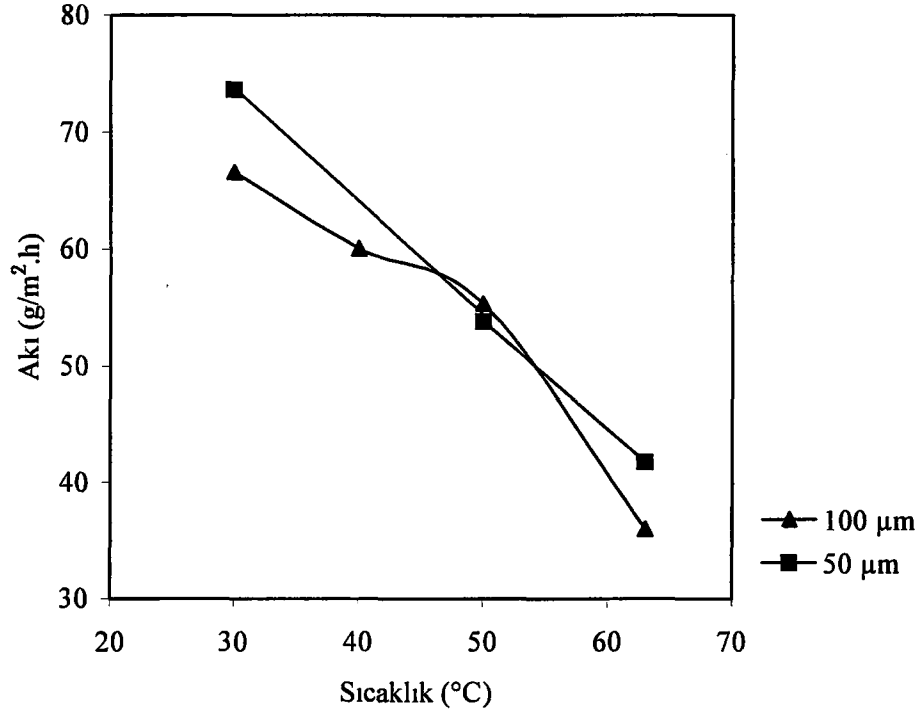




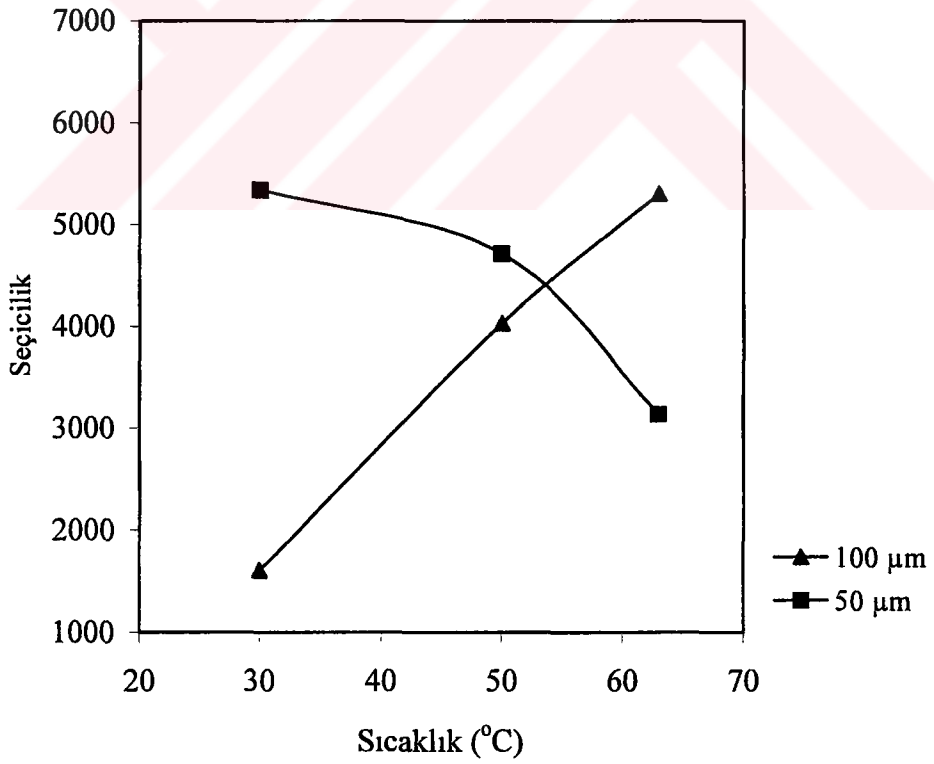
Şekil 6.14 Değişik su içerikli beslemeler için iki farklı sıcaklıkta PVA membranda elde edilen akılar



Şekil 6.15 Değişik su içerikli beslemeler için iki farklı sıcaklıkta PVA membranda elde edilen seçicilikler

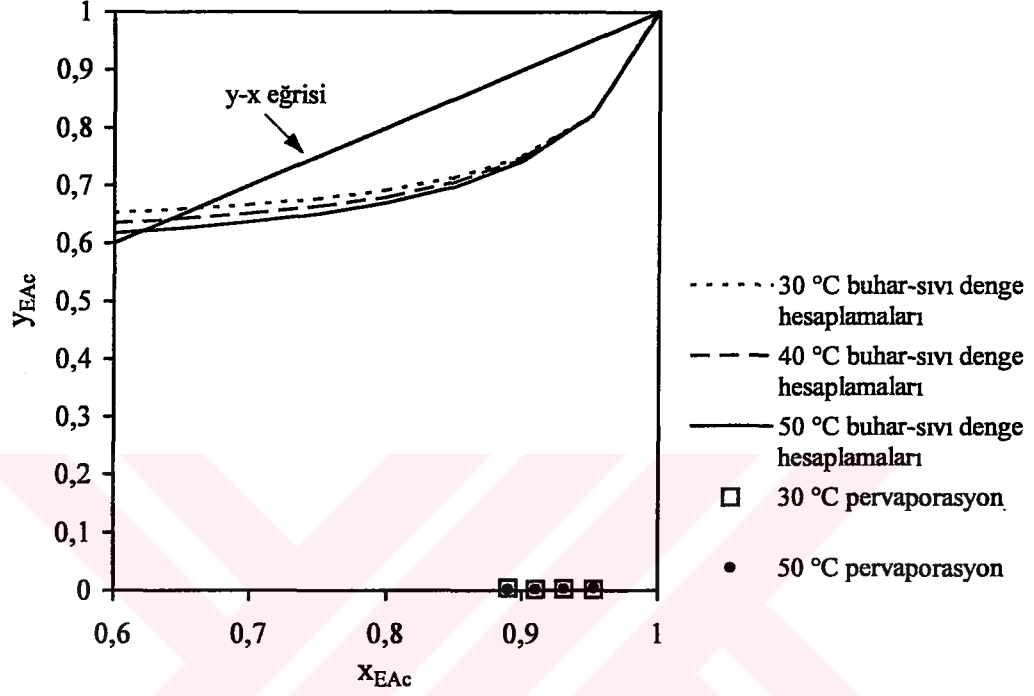


Şekil 6.16 %2.5 su içerikli karışım için iki farklı PVA membran kalınlığında elde edilen akıların sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.17 %2.5 su içerikli karışım için iki farklı PVA membran kalınlığında elde edilen seçiciliklerin sıcaklıkla değişimi

Pervaporasyon deneyleri sonucunda PVA membran ile etilasetat-su karışımı için elde edilen permeat ve besleme tarafı bileşim değerleri ilgili aralıklar büyütülerek verilmiş olan Şekil 6.18'de y-x denge diyagramında gösterilmiştir. Diyagramdan da görüldüğü gibi pervaporasyon sonucunda iyi bir ayırma gerçekleşmiştir.



Şekil 6.18 Pervaporasyon deneyleri sonucunda PVA membran ile etilasetat-su karışımı için elde edilen denge verilerinin buhar-sıvı denge hesaplamalarıyla y-x diyagramında karşılaştırılması

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada organik karışımlardan su gidermeye yönelik olarak çapraz bağlı polivinilalkol membranlar hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak değişik oranlarda tartarik asit ve okzalik asit içeren membranların saf su içindeki davranışı incelenmiş ve tartarik asitle çapraz bağlanan membranların daha kısa sürede sorpsiyon dengesine geldiği ve daha kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle çapraz bağlayıcı olarak tartarik asit seçilmiştir. %5, %10 ve %15 tartarik asit içerikli membranlar 25°C'de %20 tartarik asit içeriğine göre çok fazla su sorplamıştır. %5, %10 ve %15 tartarik asit içerikli membranların daha yüksek sıcaklıklarda su sorpsiyonunun daha yüksek olacağı ve pervaporasyon işleminde ayırmak istemediğimiz bileşenin de geçişine izin verebileceği düşünüldüğünden, çapraz bağlayıcı oranı %20 olarak alınmıştır. Nitekim Çizelge 6.2'de görüldüğü gibi 30°C'de ve ağırlıkça %2.5 su içeren karışımla yapılan pervaporasyon deneylerinde %15 TAc içerikli PVA'dan geçen akı çok az artarken suya olan seçicilik düşmektedir.

%20 tartarik asit içeren PVA membranların saf su ve etilasetat içinde ve etilasetat/su karışımlarındaki sorpsiyon davranışı 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda izlenmiştir. Şekil 6.5'den görüldüğü gibi PVA membranın saf su ve etilasetat sorpsiyonu arasında belirgin bir fark mevcuttur ve etilasetat/su karışımlarının ayrılmasında kullanılabilceği görülmektedir. Sıcaklık artışıyla beraber su sorpsiyonuyla etilasetat sorpsiyonu da artmaktadır. 50°C'de daha fazla bir sorpsiyon farkı olduğundan yüksek sıcaklıklarda ayırmanın daha iyi olacağı düşünülebilir. Ancak bu düşünceyi, membranın değişik bileşimlerde su içeren etilasetat-su karışımındaki sorpsiyon davranışı desteklememektedir (Şekil 6.6). Her bir yüzde su içeriğinde membranın sorpladığı su miktarı artmasına karşın %1 su içeriği hariç olmak üzere sıcaklık arttıkça sorpsiyon düşmektedir. Bunun sonucunda da düşük sıcaklıklarda ayırmanın daha iyi olacağı ortaya çıkmaktadır.

Ayrıca organik-su karışımından organik ayrılması için çapraz bağlı PDMS membranlar hazırlanarak sorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalardan PDMS membranların etilasetat-su karışımından etilasetat ayrılması için oldukça iyi olduğu söylenebilir. Etilasetat ve su sorpsiyonunda oldukça büyük bir fark mevcuttur. Sıcaklık artışıyla birlikte etilasetat sorpsiyonunda bir artış olurken, su sorpsiyonunda düşme olmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda iyi bir ayırma işleminin olacağı düşünülebilir.

Su giderme işlemine yönelik olarak polivinilalkol membranlar kullanılarak, kurulan deney sisteminde saf su, saf etilasetat ve %2.5 su içerikli etilasetat-su karışımı için 30, 40 ve 50°C'de yapılan pervaporasyon deneyleri sonucunda her ne kadar akı değerleri düşük olsa da, seçicilik değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu da kullanılan membranın ilgili karışımdan suyu çekmek için uygun olduğunu göstermektedir. Ancak membran kalınlığı etkisinin ayrıntılı incelenmesi gerekmektedir.

Kuramsal çalışmalar temelinde buhar-sıvı denge hesapları yapılarak denge verileri hesaplanmış ve denge diyagramları oluşturulmuş ve Wilson denklemi kullanılarak ikili etkileşim parametreleri bulunmuştur (Çizelge 5.7). Kaynaklardan Fujita'nın serbest hacim teorisini ve Flory-Huggins termodinamiğini kullanan ve çözelti-difüzyon modeli ilkesinden hareket eden matematiksel bir model denklemi belirlenmiş, ilgili parametreler ortaya konmuş ve saf bileşen geçişi için ilgili parametreler hesaplanmıştır (Çizelge 5.4). Ancak desorpsiyon deneylerinden sağlıklı sonuçlar alınmadığından karışım için model çözümü gerçekleştirilememiştir.

Sonuç olarak, elde edilen tüm sorpsiyon verileri ve pervaporasyon deneyleri, hazırlanan polivinilalkol membranın etilasetat-su karışımından suyun uzaklaştırılmasında, polidimetilsiloksan membranın ise etilasetatın uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak polidimetilsiloksan membran ile burada pervaporasyon çalışmaları yapılmamış ve bu çalışmaların gelecekte yapılmasına karar verilmiştir.

Yurt dışında pervaporasyon konusunda endüstriyel uygulamaların giderek arttığı gözönünde bulundurulduğunda ülkemizde bu konuda büyük bir eksiklik olduğu görülmektedir. Bu nedenle etilasetat-su karışımı pervaporasyonunun endüstriyel boyutlara taşınmasının gerekli olduğu ve bu gerçekleştirildiğinde şu anda bu tip karışımların değerlendirilmesinde sıkıntı çeken sanayimize de faydalı olacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Athayde, A.L., Baker, R.W., Daniels, R., Le, M.H. ve Ly, J.H. (1997), "Pervaporation for Wastewater Treatment", *Chemtech*, 34-39.
- Bartels-Caspers, C., Tusel-Langer, E. ve Lichtenthaler, R.N. (1992), "Sorption Isotherms of Alcohols in Zeolite-filled Silicone Rubber and in PVA-Composite Membranes", *J. Membrane Sci.*, 70: 75.
- Binning, R.C., Lee, R.J., Jennings, J.F. ve Martin, E.C. (1961), "Separation of Liquid Mixtures by Permeation", *Ind. Eng. Chem.*, 53: 45-50.
- Blume, I., Wijmans, J.G. ve Baker, R.W. (1990), "The Separation of Dissolved Organics from Water by Pervaporation", *J. Membrane Sci.*, 49: 253-286.
- Boddeker, K.W., Bengston, G., Pingel, H. ve Martin, C.L. (1993), "Pervaporation of High Boilers Using Heated Membranes", *Desalination*, 90: 249.
- Brun, J-P., Larchet, C., Bulvestre, G. ve Auclair, B. (1985a), "Sorption and Pervaporation of Dilute Aqueous Solutions of Organic Compounds through Polymer Membranes", *J. Membrane Sci.*, 25: 55-100.
- Brun, J-P., Larchet, C., Melet, R. ve Bulvestre, G. (1985b), "Modeling of the Pervaporation of Binary Mixtures through Moderately Swelling, Non-Reacting Membranes", *J. Membrane Sci.*, 23: 257-283.
- Brüschke, H.E.A. (1996), "Applications of Pervaporation Processes", Deutsche Carbone AG., Membran Trenverfahren GFT, Germany.
- Cabasso, I. (1983), "Organic Liquid Mixture Separation by Permselective Polymer Membranes", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 22:313.
- Dinçer, S. (1984), *Denge Süreçlerinin Termodinamiği*, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları.
- Doolittle, A.K. (1951), "Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space", *Journal of Applied Physics*, 22 (12): 1471-1475.
- Doong, S.J., Ho, W.S. ve Mastondrea, R.P. (1995), "Prediction of Flux and Selectivity in Pervaporation through a Membrane", *J. Membrane Sci.*, 107: 129.
- Fels, M. ve Huang, R.Y.M. (1971), "Theoretical Interpretation of the Effect of mixture Composition on Separation of Liquids in Polymers", *J. Macromol. Sci.*, 5: 89-110.
- Feng, X. ve Huang, R.Y.M. (1997), "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 36: 1048-1066.
- Fleming, H.L. ve Slater, C.S. (1992), "Design", *Membrane Handbook*, Ed. Ho, W.S.W. ve Sirkar K.K., Van Nostrand Reinhold, New York.
- Flory, P.J. (1971), *Principles of Polymer Chemistry*, 2<sup>nd</sup>. Ed., Cornell University Press, Ithaca.

- Fujita, H. (1961), Diffusion in Polymer-Diluent Systems, *Forsch. Hochpolym. Forsch.*, 3: 1-47.
- Gmehling, J. ve Onken, U. (1977), Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection Aqueous-Organic Systems, Dechema Chemistry Data Series, Vol. 1, Germany.
- Greenlaw, F.W., Shelden, R.A. ve Thompson, E.V. (1977), "Dependence of Diffusive Permeation Rates on Upstream and Downstream Pressures. II. Two Component Permeant", *J. Membrane Sci.*, 2: 333-348.
- Heisler, E.G., Hunter, A.S., Siciliano, J. ve Treadway, R.H. (1956), "Solute and Temperature Effects in the Pervaporation of Aqueous Alcoholic Solutions", *Science*, 124: 77.
- Hennepe, H.J.C., Bargeman, D., Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A. (1987), "Zeolite-Filled Silicone Rubber Membranes Part 1. Membrane Preparation and Pervaporation Results", *J. Membrane Sci.*, 35: 39-55.
- Huang, R.Y.M. ve Feng, X. (1993), "Dehydration of Isopropanol by Pervaporation Using Aromatic Polyetherimide Membranes", *Sep. Sci. Technol.*, 28: 2035.
- Huang, R.Y.M. ve Rhim, J.W. (1991), "Separation Characteristics of Pervaporation Membrane Separation Processes", *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Huang, R.Y.M. ve Yeom, C.K. (1990), "Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol) (PVA). II. Permeation of Ethanol-Water Mixtures", *J. Membrane Science*, 51: 273-292.
- Kretuss, A. ve Frisch, H.L. (1981), "Free Volume Estimates in Heterogeneous Polymer Systems 1. Diffusion in Crystalline Ethylene-Propylene Copolymers", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19: 889.
- Lee, C.H. (1975), "Theory of Reverse Osmosis and Some Other Membrane Permeation Operations", *J. Appl. Polym. Sci.*, 19: 83-95.
- 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.
- Nijhuis, H.H., Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A. (1993), "Selection of Elastomeric Membranes for the Removal of Volatile Organics from Water", *J. Applied Polymer Sci.*, 47: 2227-2243.
- Okumuş, E., Gurkan, T. ve Yılmaz, L. (1994), "Development of a Mixed-Matrix Membrane for Pervaporation", *Separation Science and Technology*, 29 (18): 2451-2473.
- Özdemir, S.S., Dinçer, S. ve Savaşçı, Ö.T. (1999), "Separation of Alcohol-Ester Binary Mixtures by Pervaporation", *Eurasian Chem. Tech. J.*, 1 (1): 33-37.
- Perry, P.H. ve Green D., (1984), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill Book Company, Singapore.

Raiser, T. ve Steinhauser, H. (1996), "Hybrid Processes-Combination of Distillation and Pervaporation", Deutsche Carbone A.G., Membran Trenverfahren,GFT, Germany.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M. ve Poling, B.E. (1987), The Properties of Gases & Liquids, 4<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill Book Company, New York.

Rhim, J-W. ve Huang, R.Y.M. (1989), "On the Prediction of Separation Factor and Permeability in the Separation of Binary Mixtures by Pervaporation", J. Membrane Sci., 46: 335-348.

Sain, S., Dinçer, S. ve Savaşçı, Ö.T. (1998), "Pervaporation of Methanol-Methyl acetate Binary Mixtures", Chemical Engineering Processing, 37: 203-206.

Shaban, H.I. (1998), "Hydrolysis of Ethyl Acetate: A Pervaporation Study", Eur. Polym. J., 34 (7): 955-973.

Şentarlı,İ., DİNÇER, S. ve Savaşçı, Ö.T. (1996), "Metanol-Karbontetraklorür Karışımının AYPE ve YYPE Filmler kullanılarak Pervaporasyonla Ayrılması", Kimya Müh. Araştırma Bölümü Proje Raporu,TÜBİTAK MAM,Gebze.

Şentarlı, İ., Dinçer, S., Savaşçı, Ö.T. (1998), "Pervaporation Separation of Methanol-Carbontetrachloride Binary Mixtures Using Low Density Polyethylene Membranes", Chem. Eng. Technol, 21, 4.

Tanimura, S., Nakao, S. ve Kimura, S. (1990), "Ethanol-Selective Membrane for Reverse Osmosis of Ethanol/Water Mixture", AIChE J., 36, 1118.

Wijmans, J.G. ve Baker, R.W. (1993), "A Simple Predictive Treatment of the Permeation Process in Pervaporation", J. Membrane Sci., 70: 101-113.

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

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, Ed. Crespo, J.G. ve Bøddeker, K.W., NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Yeom, C.K. ve Huang, R.Y.M. (1992a), "Modeling of Pervaporation Separation of Ethanol-Water Mixtures Through Crosslinked Poly (vinyl alcohol) Membrane", J. Membrane Sci., 67: 39-55.

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

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



**ÖZGEÇMİŞ**

<b>Doğum tarihi</b>	27.04.1968	
<b>Doğum yeri</b>	Belen/İskenderun	
<b>Lise</b>	1982-1985	İzmit-Derince Lisesi
<b>Lisans</b>	1986-1992	Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
<b>Yüksek Lisans</b>	1992-1995	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı
<b>Doktora</b>	1995-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı
<b>Çalıştığı kurum</b>	1995-Devam ediyor	YTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Müh. Bölümü, Araştırma Görevlisi