

75074

**PERVAPORASYON İLE İPA/SU VE
MTBE/METİL ALKOL AZEOTROPİK
KARIŞIMLARININ AYIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Nilüfer DURMAZ-HİLMİOĞLU

75074

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Şubat 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Haziran 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sema TÜLBENTÇİ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Salih DİNÇER

Prof. Dr. Ahmet Rifat ÖZDURAL

Prof. Dr. Nuran DEVECİ

Doç. Dr. Ş. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ

HAZİRAN 1998

ÖNSÖZ

Bir membran prosesi olan pervaporasyon ile azeotropik karışımların ayrılmasının amaçlandığı bu çalışmada; izo propanol/su (İPA/Su) ve metil tersiyer bütıl eter/metıl alköl (MTBE/MA) azeotropik karışımları pervapöre edilmiştir. Membran olarak en uygun oranı bulmak üzere, çeşitli oranlarda harmanlanmış olan Poli vinil alköl/ Poli akrilik asit (PVA/PAA) polimerlerinin çapraz bağlanması ile elde edilen membranlar kullanılmıştır.

Hekzanın zehirli olması nedeniyle yemeklik yağ ekstraksiyonu için en uygun çözücü olarak seçilen İPA, su ile azeotrop oluşturması ve oluşan bu karışımı ayırma maliyetinin yüksek olması dışında oldukça cazip bir çözücüdür. İPA/Su azeotropunun pervaporasyon ile ayrılması durumunda, daha güvenli ve daha ekonomik bir yağ ekstraksiyonu mümkün olabilecektir.

Benzinde oktan yükseltici olarak kullanılan ve bugün dünyada üretim kapasitesi en hızlı artan madde olan MTBE, zehirli ve kirletici değildir. MTBE üretiminde oluşan MTBE/MA azeotropunun ayrılması dışında MTBE üretim maliyeti oldukça düşük olduğundan; MTBE diğer oktan yükselticilere tercih edilmektedir. Bu azeotrop pervaporasyonla çok daha düşük bir maliyetle ayrılabilir.

Yağ ekstraksiyonunda hekzanın yerine İPA kullanımı ve benzinde kurşunlu bileşikler yerine MTBE kullanımı ile gerek insan sağlığı, gerekse de çevre korunacaktır.

Tez çalışmam boyunca her türlü desteğini esirgemedi bana böylesine güzel ve geleceği olan bir konuda çalışma olanağı veren, hocalığının yanısıra dostluğunu da gösteren değerli hocam Sn. Prof. Dr. Sema TÜLBENTÇİ'ye çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her zaman yol gösterici olan, yapıcı eleştirileriyle beni yönlendiren ve bu konuları bizlere sevdiren değerli hocam Sn. Doç. Dr. Ş. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ'a, tez çalışmama maddi-manevi her yönden destek veren başta değerli hocamız Anabilim Dalı Başkanı Sn. Prof. Dr. Nuran DEVECİ olmak üzere, tüm Temel İşlemler Anabilim Dalı elemanlarına, katkılarından dolayı Metalurji Mühendisliği Bölümündeki saygı değer hocalarım Sn. Prof. Dr. Kutsal TÜLBENTÇİ ile Sn. Prof. Dr. Erman TULGAR'a, çalışmalarına yardım eden arkadaşlarım, Dr. H. İbrahim TANRIVERDİ, Kim. Yük. Müh. İsmail BÜLBÜL ve Kim. Yük. Müh. A. Esat YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Tezime verdiği emek, sarfettiği zaman, gösterdiği sabır ve ilgi için sevgili eşim Kim. Yük. Müh. Bilgin HİLMİOĞLU'na ne kadar teşekkür etsem azdır. Ayrıca bugünlere gelmemde katkıları anlatılamayacak kadar çok olan biricik aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SEMBOL LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
BÖLÜM 1 GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2 MEMBRAN VE MEMBRAN PROSESLERİ	3
2.1. MEMBRAN ÇEŞİTLERİ	4
2.1.1. Simetrik Membranlar	4
2.1.2. Asimetrik Membranlar	5
2.1.3. İnorganik Membranlar	6
2.1.4. Sıvı Membranlar	7
2.1.5. Biyolojik Membranlar	8
2.1.6. Yeni Tip Membranlar	9
2.2. MEMBRAN HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	9
2.3. MEMBRAN MODÜLLERİ	10
2.4. MEMBRAN PROSESLERİ	10
2.4.1. Basınç Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri	12
2.4.1.1. Mikrofiltrasyon	13
2.4.1.2. Ultrafiltrasyon	15
2.4.1.3. Hiperfiltrasyon (Ters Osmoz)	15
2.4.2. Konsantrasyon Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri	16
2.4.2.1. Gaz ayırma	16
2.4.2.2. Pervaporasyon	18
2.4.2.3. Dializ	18
2.4.3. Elektriksel Farkla Yürüyen Membran Prosesleri	19
2.4.3.1. Elektrodializ	20
2.4.4. Diğer Membran Prosesleri	20

2.4.4.1. Sıvı membran prosesleri (Liquid membrane processes)	20
2.4.4.2. Buhar geçişi (Vapor permeation)	22
2.4.4.3. Evapomasyon (Evapomeation)	23
2.4.4.4. Perstraksiyon (Perstraction)	23
2.4.4.5. Membran distilasyonu (Membrane distillation)	23
2.4.4.6. Termo osmoz (Thermo - osmosis)	24
2.4.4.7. Basınç geciktirmeli osmoz (Pressure retarded osmosis)	24
2.4.4.8. Basınçlı dializ (Piezodialysis)	24
2.4.4.9. Diafiltrasyon	25
BÖLÜM 3 PERVAPORASYON	26
3.1. PERVAPORASYONUN TARİHÇESİ	28
3.2. PERVAPORASYON ÇEŞİTLERİ	29
3.2.1. Vakum Pervaporasyonu	30
3.2.2. Termo Pervaporasyon	30
3.2.3. Taşıyıcı Gaz ile Pervaporasyon	31
3.2.4. Buhar ile Pervaporasyon	32
3.2.5. İki Fazlı Pervaporasyon	33
3.2.6. Fraksiyonlu Yoğunlaşma ile Pervaporasyon	33
3.3. PERVAPORASYONUN FARKI VE ÖNEMİ	34
3.4. PERVAPORASYON UYGULAMALARININ EKONOMİK OLARAK İNCELENMESİ	36
3.5. PERVAPORASYONDA TAŞINIM MEKANİZMALRI	45
3.5.1. Çözünme - Difüzyon Modeli (Solution - Diffusion Model)	46
3.5.2. Gözenek - Akış Modeli (Pore - Flow Model)	48
3.6. PERVAPORASYONDA AYIRMA KARAKTERİŐİTLERİ	49
3.7. PERVAPORASYONA ETKİ EDEN PROSES şARTLARI	50
3.8. ETKİLEŞİM PARAMETRESİ	52
3.9. PERVAPORASYONADA KULLANILAN MEMBRANLAR	54
BÖLÜM 4 SİSTEM SEÇİMİ	56
4.1. ÇALIşILAN AZEOTROPİK KARIşIMLAR	56
4.1.1. Azeotropik Kariőımların Ayırılmasında Kullanılan Yöntemler	56
4.1.2. Ayırılan Azeotropik Kariőımlar	57
4.1.2.1. İzopropil alkol/su kariőımı	57
4.1.2.2. Metil tersiyer bütıl eter/metil alkol kariőımı	65
4.2. POLİMER SEÇİMİ	70
BÖLÜM 5 DENEYSEL ALIőMALAR	74
5.1. MEMBRAN HAZIRLANMASI	74
5.2. YOğUNLUK TAYİNİ	75
5.3. SORPSİYON DENEYLERİ	77
5.3.1. Deneyin Yapılışı	77
5.3.2. Etkileşim Parametresinin Belirlenmesi	79
5.4. PERVAPORASYON DENEYLERİ	80

BÖLÜM 6 DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	83
6.1. PVA/PAA ÇAPRAZ BAĞLI MEMBRANLARIN YOĞUNLUKLARI	83
6.2. İPA/SU KARIŞIMLARI İLE ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	84
6.2.1. İPA/Su Karışımlarının PVA/PAA Çapraz Bağlı Membranlarda Sorpsiyonu	84
6.2.1.1. İPA/Su sistemi saf sıvı sorpsiyonu	84
6.2.1.2. İPA/Su sisteminde membran içeriğinin sorpsiyona etkisi	86
6.2.1.3. İPA/Su sistemi şişme dereceleri	87
6.2.1.4. İPA/Su sisteminde sıvı karışım bileşiminin sorpsiyona etkisi	89
6.2.1.5. İPA/Su sistemi için sorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi	91
6.2.2. PVA/PAA Çapraz Bağlı Membranla İPA/Su Karışımlarının Pervaporasyonu	91
6.2.2.1. İPA/Su sisteminde membran içeriğinin pervaporasyona etkisi	92
6.2.2.2. İPA/Su sisteminde besleme bileşiminin pervaporasyona etkisi	95
6.2.2.3. İPA/Su sisteminde besleme sıcaklığının pervaporasyona etkisi	99
6.2.2.4. İPA/Su sistemi için pervaporasyon sonuçlarının değerlendirilmesi	102
6.2.2.5. İPA/Su sistemi ile elde edilen değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması	103
6.2.3. İPA/Su Sisteminde Sorpsiyon - Pervaporasyon İlişkisi	103
6.2.4. İPA/Su Sistemi Ayırma Diyagramları	107
6.3. MTBE/MA KARIŞIMLARI İLE ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	110
6.3.1. MTBE/MA Karışımlarının PVA/PAA Çapraz Bağlı Membranlarda Sorpsiyonu	110
6.3.1.1. MTBE/MA sistemi saf sıvı sorpsiyonu	110
6.3.1.2. MTBE/MA sisteminde membran içeriğinin sorpsiyona etkisi	112
6.3.1.3. MTBE/MA sistemi şişme dereceleri	113
6.3.1.4. MTBE/MA sisteminde sıvı karışım bileşiminin sorpsiyona etkisi	115
6.3.1.5. MTBE/MA sistemi için sorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi	117
6.3.2. PVA/PAA Çapraz Bağlı Membranla MTBE/MA Karışımlarının Pervaporasyonu	118
6.3.2.1. MTBE/MA sisteminde membran içeriğinin pervaporasyona etkisi	118
6.3.2.2. MTBE/MA sisteminde besleme bileşiminin pervaporasyona etkisi	121
6.3.2.3. MTBE/MA sisteminde besleme sıcaklığının pervaporasyona etkisi	125
6.3.2.4. MTBE/MA sistemi için pervaporasyon sonuçlarının değerlendirilmesi	129
6.3.2.5. MTBE/MA sistemi ile elde edilen değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması	129
6.3.3. MTBE/MA Sisteminde Sorpsiyon - Pervaporasyon İlişkisi	131

6.3.4. MTBE/MA Sistemi Ayırma Diyagramları	136
BÖLÜM 7 GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	138
KAYNAKLAR	142
EKLER	156
ÖZGEÇMİŞ	161



SEMBOL LİSTESİ

A	: Sabit
D_i	: <i>i</i> Bileşeninin Difüzyon Katsayısı
DS	: Şişme Derecesi (swelling degree)
DS_1	: Şişme Derecesi 1 nolu Bileşen Fraksiyonu
DS_2	: Şişme Derecesi 2 nolu Bileşen Fraksiyonu
E_p	: Aktivasyon Enerjisi
HF	: Hiperfiltrasyon
İPA	: İzopropil alkol
J	: Akı
J_i	: <i>i</i> Bileşeninin Akısı
J_t	: Toplam Akı
l	: Membran Kalınlığı
MA	: Metil Alkol
MF	: Mikrofiltrasyon
MTBE	: Metil tersiyer bütül eter
φ	: Pervaporabilite (pervaporability)
P	: Geçirgenlik
P_i	: <i>i</i> Bileşeninin Geçirgenliği
PAA	: Poliakrilik Asit
PSI	: Pervaporasyon Ayırma İndeksi
PVA	: Polivinil alkol
Q	: Çözünürlük (solubility)
$\mathcal{Q}$	: Tutulma (retention)
R	: Gaz Sabiti
S_i	: <i>i</i> Bileşeninin Çözünürlük Katsayısı
T	: Sıcaklık
TO	: Ters Osmoz
UF	: Ultrafiltrasyon
W	: Membran ağırlığı
W_s	: Şişmiş Membran Ağırlığı
W_d	: Kuru Membran Ağırlığı
W_1	: 1 nolu Bileşen ile Şişmiş Membran Ağırlığı
W_2	: 2 nolu Bileşen ile Şişmiş Membran Ağırlığı
x	: Besleme Bileşimi
x_1	: 1 nolu Bileşenin Beslemedeki Bileşimi

x_2	: 2 nolu Bileşenin Beslemedeki Bileşimi
y	: Geçen Akım Bileşimi
y_1	: 1 nolu Bileşenin Geçen Akımdaki Bileşimi
y_2	: 2 nolu Bileşenin Geçen Akımdaki Bileşimi
z	: Membrandaki Bileşim
z_1	: 1 nolu Bileşenin Membrandaki Bileşimi
z_2	: 2 nolu Bileşenin Membrandaki Bileşimi
α	: Seçicilik (ayırma faktörü)
α_{12}	: 1 nolu Bileşenin 2 nolu Bileşene Göre Seçiciliği
α_{dif}	: Difüzyon Seçiciliği
α_{sorp}	: Sorpsiyon Seçiciliği
α_{pv}	: Pervaporasyon Seçiciliği
β	: Zenginleştirme Faktörü
ΔP	: Basınç Farkı
$\Delta \phi$	: Membranın Alt ve Üst Akımları Arasındaki İtici Güç
ρ	: Yoğunluk
ρ_p	: Polimer Yoğunluğu
ρ_s	: Çözücü Yoğunluğu
ϕ	: Hacim Fraksiyonu (volume fraction)
ϕ_p	: Polimer Hacim Fraksiyonu
ϕ_s	: Çözücü Hacim Fraksiyonu
χ_{ip}	: Etkileşim Parametresi (interaction parameter)

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Membran ile İki Fazın Ayırılması 3
Şekil 2.2	Simetrik Membranlar 5
Şekil 2.3	Asimetrik Membranların Şematik Gösterilişi 6
Şekil 3.1	Vakum Pervaporasyonu 30
Şekil 3.2	Termo Pervaporasyon 31
Şekil 3.3	Taşıyıcı Gaz ile Pervaporasyon 31
Şekil 3.4	Buhar ile Pervaporasyon 32
Şekil 3.5	İki Fazlı Pervaporasyon 33
Şekil 3.6	Fraksiyonlu Yoğunlaşma ile Pervaporasyon 34
Şekil 3.7	Pervaporasyon Su Arıtma Sistemi ile Diğer Tekniklerin Maliyetleri 41
Şekil 3.8	Desorpsiyon Su Fazının Farklı Tekniklerle Arıtılması
Şekil 3.9	Membrandan Sıvı Geçiş Mekanizması 47
Şekil 3.10	Membran Gözenğinde Oluşan Pervaporasyon 48
Şekil 4.1a	Klasik Ham Bitkisel Yağ İşleme Akım Şeması 62
Şekil 4.1b	Membran Esaslı Ham Bitkisel Yağ İşleme Akım Şeması 63
Şekil 4.2	Hekzan Esaslı Klasik Proses Akım Şeması 64
Şekil 4.3	İPA Esaslı Alternatif Proses Akım Şeması 64
Şekil 4.4a	Standart MTBE Üretim Prosesi 68
Şekil 4.4b	Yüksek Dönüşümlü MTBE Üretim Prosesi 68
Şekil 4.5	Alternatif MTBE Üretim Prosesi 69
Şekil 5.1	Membran Yapımının Akım Şeması 76
Şekil 5.2	Şişmiş Membrandaki Sıvının Geri Alınması 78
Şekil 5.3	Pervaporasyon Hücresi 80
Şekil 5.4	Pervaporasyon Sistemi 81
Şekil 6.1	Membran İçeriği - Yoğunluk İlişkisi 83
Şekil 6.2	Saf Çözücü (İPA ve Su) Çözünürlükleri 84
Şekil 6.3	Saf Çözücü (İPA ve Su) Etkileşim Parametreleri 85
Şekil 6.4	İPA/Su Karışımında Membran İçeriğinin Toplam Çözünürlüğe Etkisi 86
Şekil 6.5	İPA/Su Karışımında Membran İçeriğinin Sorpsiyon Seçiciliğine Etkisi 86
Şekil 6.6a	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 95/5 İçin Şişme Dereceleri 88
Şekil 6.6b	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Şişme Dereceleri 88
Şekil 6.6c	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Şişme Dereceleri 88
Şekil 6.6d	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Şişme Dereceleri 89

Şekil 6.7	İPA/Su Karışımında Besleme Bileşiminin Toplam Çözünürlüğe Etkisi	90
Şekil 6.8	İPA/Su Karışımında Besleme Bileşiminin Sorpsiyon Seçiciliğine Etkisi	90
Şekil 6.9a	% 5 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi	92
Şekil 6.9b	% 5 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi	93
Şekil 6.10a	% 10 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi	93
Şekil 6.10b	% 10 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi	93
Şekil 6.11a	% 15 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi	94
Şekil 6.11b	% 15 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi	94
Şekil 6.12a	% 20 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi	94
Şekil 6.12b	% 20 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi	95
Şekil 6.13a	PVA/PAA: 95/5 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Top. Akı İlişkisi	96
Şekil 6.13b	PVA/PAA: 95/5 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Seçicilik İlişkisi	96
Şekil 6.14a	PVA/PAA: 90/10 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Top. Akı İlişkisi	96
Şekil 6.14b	PVA/PAA: 90/10 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Seçicilik İlişkisi	97
Şekil 6.15a	PVA/PAA: 85/15 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Top. Akı İlişkisi	97
Şekil 6.15b	PVA/PAA: 85/15 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Seçicilik İlişkisi	97
Şekil 6.16a	PVA/PAA: 80/20 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Top. Akı İlişkisi	98
Şekil 6.16b	PVA/PAA: 80/20 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Seçicilik İlişkisi	98
Şekil 6.17a	İPA/Su Karışımının 40°C'deki Besleme Bil.-Top. Akı İlişkisi	98
Şekil 6.17b	İPA/Su Karışımının 40°C'deki Besleme Bil.-Seçicilik İlişkisi	99
Şekil 6.18a	İPA/Su Karışımında PVA/PAA:95/5 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi	99
Şekil 6.18b	İPA/Su Karışımında PVA/PAA:95/5 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi.	100
Şekil 6.19a	İPA/Su Karışımında PVA/PAA:90/10 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi	100
Şekil 6.19b	İPA/Su Karışımında PVA/PAA:90/10 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi	100

Şekil 6.20a	İPA/Su Karışımında PVA/PAA:85/15 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi	101
Şekil 6.20b	İPA/Su Karışımında PVA/PAA:85/15 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi	101
Şekil 6.21a	İPA/Su Karışımında PVA/PAA:80/20 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi	101
Şekil 6.21b	İPA/Su Karışımında PVA/PAA:80/20 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi	102
Şekil 6.22	İPA/Su Karışımında Membranda Sorplanan Sıvı Bileşimi	104
Şekil 6.23	İPA/Su Karışımında Pervaporat Bileşimi	105
Şekil 6.24a	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 95/5 için x - y - z İlişkisi	105
Şekil 6.24b	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 90/10 için x - y - z İlişkisi	105
Şekil 6.24c	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 85/15 için x - y - z İlişkisi	106
Şekil 6.24d	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 80/20 için x - y - z İlişkisi	106
Şekil 6.25a	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 95/5 İçin Ayırma Diyagramı	107
Şekil 6.25b	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Ayırma Diyagramı	109
Şekil 6.25c	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Ayırma Diyagramı	109
Şekil 6.25d	İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Ayırma Diyagramı	109
Şekil 6.26	Saf Çözücü (MTBE ve MA) Çözünürlükleri	110
Şekil 6.27	Saf Çözücü (MTBE ve MA) Etkileşim Parametreleri	111
Şekil 6.28	MTBE/MA Karışımında Membran İçeriğinin Toplam Çözünürlüğe Etkisi	112
Şekil 6.29	MTBE/MA Karışımında Membran İçeriğinin Sorpsiyon Seçiciliğine Etkisi	112
Şekil 6.30a	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 95/5 İçin Şişme Dereceleri	114
Şekil 6.30b	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Şişme Dereceleri	114
Şekil 6.30c	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Şişme Dereceleri	114
Şekil 6.30d	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Şişme Dereceleri	115
Şekil 6.31	MTBE/MA Karışımında Besleme Bileşiminin Toplam Çözünürlüğe Etkisi	116
Şekil 6.32	MTBE/MA Karışımında Besleme Bileşiminin Sorpsiyon Seçiciliğine Etkisi	116
Şekil 6.33a	% 5 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi	118
Şekil 6.33b	% 5 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi	119
Şekil 6.34a	% 10 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi	119
Şekil 6.34b	% 10 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi	119

Şekil 6.35a	% 15 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi	120
Şekil 6.35b	% 15 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi	120
Şekil 6.36a	% 20 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi	120
Şekil 6.36b	% 20 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi	121
Şekil 6.37a	PVA/PAA: 95/5 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Top. Akı İlişkisi	122
Şekil 6.37b	PVA/PAA: 95/5 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Seçicilik İlişkisi	122
Şekil 6.38a	PVA/PAA: 90/10 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Top. Akı İlişkisi	122
Şekil 6.38b	PVA/PAA: 90/10 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Seçicilik İlişkisi	123
Şekil 6.39a	PVA/PAA: 85/15 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Top. Akı İlişkisi	123
Şekil 6.39b	PVA/PAA: 85/15 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Seçicilik İlişkisi	123
Şekil 6.40a	PVA/PAA: 80/20 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Top. Akı İlişkisi	124
Şekil 6.40b	PVA/PAA: 80/20 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Seçicilik İlişkisi	124
Şekil 6.41a	MTBE/MA Karışımının 25°C'deki Bes. Bil.-Top. Akı İlişkisi	125
Şekil 6.41b	MTBE/MA Karışımının 25°C'deki Bes. Bil.-Seçicilik İlişkisi	125
Şekil 6.42a	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA:95/5 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi	126
Şekil 6.42b	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA:95/5 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi	126
Şekil 6.43a	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA:90/10 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi	126
Şekil 6.43b	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA:90/10 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi	127
Şekil 6.44a	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA:85/15 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi	127
Şekil 6.44b	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA:85/15 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi	127
Şekil 6.45a	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA:80/20 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi	128
Şekil 6.45b	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA:80/20 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi	128
Şekil 6.46	MTBE/MA Karışımında Membranda Sorplanan Sıvı Bileşimi	132
Şekil 6.47	MTBE/MA Karışımında Pervaporat Bileşimi	132

Şekil 6.48a	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 95/5 için x - y - z İlişkisi	133
Şekil 6.48b	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 90/10 için x - y - z İlişkisi	133
Şekil 6.48c	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 85/15 için x - y - z İlişkisi	134
Şekil 6.48d	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 80/20 için x - y - z İlişkisi	134
Şekil 6.49a	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 95/5 İçin Ayırma Diyagramı	136
Şekil 6.49b	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Ayırma Diyagramı	137
Şekil 6.49c	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Ayırma Diyagramı	137
Şekil 6.49d	MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Ayırma Diyagramı	137



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Membran Proseslerinin Sınıflandırılması
Tablo 2.2	Membran Prosesleri ve Özellikleri
Tablo 2.3	Basınç Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri
Tablo 2.4	Konsantrasyon Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri
Tablo 3.1	Etanol/Su Ayırma Proseslerinin Karşılaştırılması
Tablo 3.2	Etanol Dehidrasyonu Maliyet Karşılaştırılması
Tablo 3.3	Benzen/Sikloheksan Ekstraktif Distilasyon ve Pervaporasyon Maliyet Analizleri
Tablo 3.4	Hibrid Sistem Maliyeti
Tablo 4.1	Ticari Hekzandaki Hidrokarbonlar
Tablo 4.2	Çeşitli Ticari Hekzanların Bileşimi
Tablo 4.3	İPA/Su Karışımı için Literatürde Verilen Membranlar
Tablo 4.4	MTBE/MA Karışımı için Literatürde Verilen Membranlar
Tablo 4.5	PVA Çapraz Bağlama Yöntemleri
Tablo 6.1	İPA/Su Karışımı için Literatür Değerleri ile Karşılaştırma
Tablo 6.2	İPA/Su Sistemi için Pervaporasyon, Sorpsiyon, Difüzyon Seçicilikleri
Tablo 6.3	MTBE/MA Karışımı için Literatür Değerleri ile Karşılaştırma
Tablo 6.4	Harmanlanmış ve Çapraz Bağlı PVA/PAA Membranların Karşılaştırılması
Tablo 6.5	MTBE/ MA Sistemi için Pervaporasyon, Sorpsiyon, Difüzyon Seçicilikleri

ÖZET

Temel işlemlerin enerji kullanımını azaltma gerekliliği membran ile ayırmanın, özellikle de pervaporasyonun, klasik metodlara alternatif olarak ortaya çıkmasına sebep olmuştur. İnsan sağlığını ve çevreyi korumak için, yağ ekstraksiyonunda zehirli olan hekzanın yerine zehirli olmayan İPA (izo propanol) kullanımı ve benzinde kurşunlu bileşikler yerine zehirli olmayan MTBE (metil tersiyer bütıl eter) kullanımı, gereklilik göstermektedir.

Bu çalışmada İPA/Su ve MTBE/Metil Alkol (MA) azeotropik karışımlarının, harmanlanmış ve çapraz bağlı PVA/PAA (poli vinil alkol ve poli akrilik asit) membran kullanarak pervaporasyonla ayrılması amaçlanmıştır. Çalışılan azeotropik karışımlar için PVA'nın PAA kullanılarak harmanlama ve çapraz bağlama ile modifiye edildiği membranda; en uygun PVA/PAA oranının tespit edilmesi amacı ile; dört farklı PVA/PAA oranı için öncelikle saf çözücüler (İPA, Su, MTBE, MA) ve çeşitli konsantrasyonlardaki sıvı karışımlarının (İPA/Su, MTBE/MA) sorpsiyon deneyleri sabit sıcaklıkta yapılmış; daha sonra üç farklı sıcaklık ve değişik besleme konsantrasyonları için pervaporasyon deneyleri yapılmıştır.

PVA/PAA oranları, sıvı besleme konsantrasyonu ve çalışma sıcaklığının, pervaporasyon karakteristikleri olan akı ve seçiciliğe olan etkileri incelenmiştir. Hazırlanan membranların yoğunluklarının hesaplanmasıyla, homojen membranların elde edildiği anlaşılmıştır. Saf çözücü-membran arasındaki etkileşim parametreleri Flory-Huggins teorisine göre belirlenmiştir. Membranların çözücü ilgileri sıralandığında öncelikle su, sonra MA, daha sonra da İPA gelmiştir. Membranların MTBE ilgisinin ise çok az olduğu görülmüştür.

Her iki azeotropik karışım için PVA/PAA oranındaki PAA içeriğinin artışı ile çözünürlüğün azaldığı, sorpsiyon seçiciliğinin ise arttığı görülmüştür. Pervaporasyon sonuçları sorpsiyon sonuçlarına paralel çıkmış, aynı şekilde PVA/PAA harmanlama oranındaki PAA içeriğinin artması ile pervaporasyon akısının düştüğü, pervaporasyon seçiciliğinin de yükseldiği saptanmıştır. Besleme karışımında geçen madde konsantrasyonunun artmasıyla çözünürlük ve akı artmış, sorpsiyon ve pervaporasyon seçicilikleri düşmüştür. Çalışma sıcaklığındaki artış akının artmasına, seçiciliğin azalmasına neden olmuştur. Sorpsiyon ve pervaporasyon seçicilikleri yardımı ile difüzyon seçicilikleri belirlenmiş, karışımların pervaporasyonla ayrılmasında sorpsiyonun etkin olduğu anlaşılmıştır.

Hazırlanan membran ile, MTBE/MA azeotrop karışımı için İPA/Su azeotropik karışımından daha yüksek seçicilikler ve daha yüksek akı değerleri elde edildiğinden; PVA/PAA çapraz bağlı membranın MTBE/MA sistemi için daha fazla seçici-geçirgen olduğu söylenebilir.

SEPARATION OF IPA/WATER AND MTBE/METHYL ALCOHOL AZEOTROPIC MIXTURES BY PERVAPORATION

SUMMARY

Separation of various mixtures especially liquid mixtures, is a very necessary unit operation in industry. For liquid mixtures having components with similar boiling ranges and, azeotropic liquid mixtures however, such conventional separation techniques are energy intensive and add considerably to the cost of the final product. With the advent of the necessity of reducing the energy requirements of unit operations, membrane separation has been recognised as an alternative to the conventional methods.

Pervaporation, a promising separation method is regarded as one of the most versatile membrane separation processes because of its economical advantage, expectations for new features on the separation and its successful commercialisation despite its short history in the industry. It is an energy efficient way of separating liquid mixtures that are difficult to separate by conventional means such as distillation, adsorption, liquid-liquid extraction, and fractional crystallisation.

In this study, for the purposes of membrane material development for pervaporation separation, poly (vinyl alcohol) (PVA) was blended with a low molecular weight of poly (acrylic acid) (PAA) and then crosslinked by heat treatment. The membranes are evaluated for the separation of water from iso propanol (IPA) and methanol (MA) from methyl tert-butyl ether (MTBE) by pervaporation. Both IPA/Water mixtures and MTBE/MA mixtures are azeotropic mixtures.

The recent developments in pervaporation technology, are encouraging , and could make a significant impact on the use of IPA as an extraction solvent in the oilseed industry. In a typical oilseed extraction facility, the amount of IPA and water vapor condensates collected from desolventization of oilseed marc (meal containing some solvent), and from evaporation of miscella, could easily reach 400–4000 tons per day. Improvements in membranes and module design resulting in higher productivity rates, could significantly reduce capital equipment costs and will allow very large volumes of solvent to be recovered.

MTBE is produced by the reaction of methanol with isobutylene in the liquid phase over a strongly acidic ion-exchange resin catalyst. The reaction is rapid and selective, but is limited by equilibrium conditions. Therefore, it is desired to improve the conversion by using excess of methanol. Excess concentrations of methanol up to about 20 % of the stoichiometric amount are generally used to achieve high conversions. The use of excess methanol, however, causes a purification problem because methanol forms minimum-boiling azeotropes with MTBE at a composition of 14.3 wt % methanol at 760 mmHg. Presently the reactor effluent is first separated by a debutanizer column into a bottom MTBE at the overhead of the column.

Subsequently methanol is washed out by water, and the water/methanol mixture is then distilled to recover methanol for recycle. This conventional separation process is both capital and energy intensive. Pervaporation has been considered as an alternative separation technique. It may not be practical to separate completely the entire reactor effluents by pervaporation, but a hybrid distillation- pervaporation process may be very attractive. In this case, pervaporation is used only in a limited area of separation such as for breaking the azeotrope.

PVA is known as one of the popular synthetic polymers which have higher hydrophilicity. The characteristics are ascribed mainly to the hydroxy group in the side chain, and the polymer is soluble in water. In order to apply this polymer to practical use, for example, to permselective membranes, some kind of crosslinking is necessary to prevent the dissolution. PVA can be well adapted for dehydration, but it has poor stability in aqueous mixtures. Since PVA is water soluble, it is easily swollen, the mechanical strength and the resistance to water has to be improved. There are two methods of treatment to improve the stability in aqueous solution: crystallization and crosslinking. Although the membrane with the crystallization pretreatment can be used in aqueous mixtures at low temperature, it still has the problem of stability at high temperature. PVA contains many hydroxy groups and is a very "tight" membrane that is caused by high degree of inter-and intramolecular hydrogen bonding. When PVA membrane was used for separation alcohol and water, it was found that although the flux was very low the membrane possessed a high degree of selectivity toward water. A useful procedure to improve the permeability characteristics of PVA membrane and yet maintain the selectivity lies in modification of the polymer.

The modification of chemical structure in the polymer membrane can be achieved through crosslinking reaction to improve its separation properties.

PVA is known as a semi crystalline polymer. Crystalline regions in PVA are generally considered to be impermeable to solvents such as water, the crystallites are then obstacles and the penetrant molecules have to pass round them. Therefore, the crystalline structure of the films should have notable influence on the transport properties. If the diffusive transport only in the amorphous phase, selectivity will not be significantly affected by crystallinity, but the permeability will be expected to be the highest possible with a completely amorphous film. It seems very difficult to prevent crystallization without altering the permeation selectivity and permeability. Crosslinking is the most effective way for preventing crystallization. Polymer blending is also a way to prevent crystallization.

In developing a polymeric membrane material for pervaporation, commercially available polymers and polymer films are considered first. However, the separation properties may be quite unsatisfactory. Therefore much research effort is aimed on the development of new "tailor-made" materials by synthesis of new polymers or by modification of existing polymers. Another method is the blending of polymers. This technology is very interesting due to the low development costs and the capability to develop new membrane materials.

The polymer blend concept can be utilized to improve the permeation rate of a polymer membrane which is very selective for one component of a mixture to be separated but with a low permeation rate. By combining this polymer with a suitable second polymer with a higher sorption capability for the feed mixture than the former, a range of different materials with an improved permeation rate can be developed.

The pervaporation technique has proved to be a very effective separation method for extracting water from water soluble organic solvents. Regarding polarity and molecular size, methanol is quite similar to water. Accordingly, hydrophilic membranes have been chosen for this investigation. And alcohols and other organic solvents which are miscible with water are hardly soluble in PVA with the exception of methanol. Because of molecular size and molecular shape, IPA shows different sorption behaviour in PVA. Thus, IPA/Water mixtures can be separated by PVA membranes

Methanol belongs to the organic molecules which are rather similar to water concerning the size and the polarity. Since PVA membranes proved to be very effective in separating water from organic solvents by pervaporation, it might be expected that methanol can also be extracted from other organic solvents, which are larger and less polar.

PVA membrane absorbs solvent molecules the better the smaller in size and the more polar such as water in IPA/Water mixture, and methanol in MTBE/MA mixture. Usually the component with the highest solubility in the membrane material permeates preferentially.

PVA has a high permselectivity and mechanical stability, PAA has also very high solubility for polar solvents. Swelling can be reduced by means of crosslinking. Reduction of swelling can also be achieved by blending.

In this study, PVA is blended with PAA and furthermore this blend membrane is crosslinked covalently through an ester linkage formation between a hydroxyl group of PVA and carboxyl group of PAA. Crosslinking reaction time and temperature are as in the investigation of Rhim's (1993).

Polymer blending was performed by a solution method. Both component polymers were separately dissolved in water. Aqueous 10 wt % PVA solutions were prepared by dissolving preweighed quantities of dry PVA in pure water and heating them 100°C under reflux and moderate stirring the solution for at least 6 h. Aqueous 10 wt % PAA solutions were prepared by dissolving preweighed quantities of dry PAA in pure water and moderate stirring the solution for at least 1 h at room temperature. Then two polymer solutions were mixed together by varying each component composition to form a homogeneous solution for 24 h at room temperature. Homogeneous membranes were cast onto a flotal glass plate using a casting knife with predetermined drawdown thickness. The membranes were allowed to dry in air at room temperature during 2-3 days, and completely dried membranes were then peeled off. The dried blended membranes were heated in a thermosetted oven with nitrogen convection for 1h at 150°C. PVA was crosslinked by this heat treatment using PAA through the reaction between the hydroxyl group in PVA and the carboxylic group in PAA. The thickness of the resulting membranes was in the range of 30 to 50 μm .

In order to obtain more information on the separation mechanism in pervaporation, equilibrium sorption experiments were carried out. The dry strips of polymer films were immersed in a closed bottle containing either water, IPA, MA, MTBE or a mixture of these solvents. The bottle was placed in a thermostated oven. After the swelling equilibrium state was reached, the strip was removed from the bottle, and put into a closed tube after the surface liquid was quickly removed with tissue papers and the swollen membrane was weighed. The sorbed liquid was distilled

out of the sample by a vacuum apparatus. The composition of the distilled sorbate was analyzed by gas chromatography equipped with a thermal conductivity detector.

The overall solubility (Q) is calculated from the weight of the swollen and dry polymer sample, and is expressed in units of grams of sorbed liquid per 1 gram of dry polymer. The degree of swelling (DS) is also obtained. The sorption selectivity (α_{sorp}) is determined from the composition of the distilled liquid, and defined in the same way as the pervaporation selectivity. After the determination of sorption selectivity, the component solubilities of solvents in membranes (Q_{water} , Q_{IPA} , Q_{MA} , Q_{MTBE}) were also calculated.

The density of the membranes (ρ_p) was measured with a buoyancy technique. A well dried membrane sample was first weighed in air. Thereafter it was held in iso-octane at constant temperature and its weight was measured in that medium. The volume of the sample can be calculated from the weight difference of both measurements; dividing it by the density of iso-octane. From the weight in air and the volume, the density is calculated.

The binary interaction parameters between the liquid components and the polymer, (χ_{13} and χ_{23}), were assumed to be concentration independent and were calculated from the single liquid sorption and density measurement.

The pervaporation experiments were performed at different temperatures and different liquid feed mixture concentrations for four type membranes. Membrane was installed in the pervaporation cell. The effective membrane diameter was 6 cm. The feed temperature was kept constant. The feed was circulated through the pervaporation cell from a feed tank by a pump with a rate of 2 l/h. The pressure at the downstream side was kept approximately 1×10^{-1} m bar. The permeate as collected in cold traps cooled by liquid nitrogen. The composition of the collected permeate was determined by gas chromatography equipped with a thermal conductivity detector and, Chromosorb column.

Pervaporation flux (J , $\text{kg/m}^2\text{h}$) was determined by measuring the weight of liquid collected during a certain time in the cold trap at the steady state. The fluxes of different membranes were normalized to the membrane thicknesses. The pervaporation selectivity (α_{pv}) is defined the concentrations in the feed and in the permeate.

According to the solution-diffusion model the pervaporation selectivity is determined by the differences in solubility and diffusivity of penetrants in a membrane. Therefore by comparing the pervaporation selectivity and the sorption selectivity, the influence of diffusion can be deduced in terms of a diffusion selectivity (α_{dif}). The diffusion selectivity value was calculated in this way.

The solubilities (g/g) that obtained from sorption experiments for IPA and water pure solvents at 40°C were given in Table 1.

Table 1. Water and IPA Solubilities (g/g) at 40°C

PVA/PAA	Water	IPA
95/5	0.6484	0.1059
90/10	0.5372	0.0659
85/15	0.4244	0.0362
80/20	0.3469	0.0215

The solubilities (g/g) that obtained from sorption experiments for MTBE and MA pure solvents at 25°C were given in Table 2.

Table 2. MA and MTBE Solubilities (g/g) at 25°C

PVA/PAA	MA	MTBE
95/5	0.4050	0.0167
90/10	0.3703	0.0091
85/15	0.2551	0.0080
80/20	0.2198	0.0068

Results of pervaporation experiments for IPA/Water mixtures at 40°C, 50°C, 60°C were given in Table 3.

Table 3. Pervaporation Characteristics of IPA/Water Mixtures

PVA/PAA	Total flux (kg/m ² h)	Selectivity (Water/IPA)
95/5	0.978-4.430	2.917-1.396
90/10	0.836-4.255	3.916-2.149
85/15	0.464-2.211	8.412-3.453
80/20	0.336-0.948	9.567-4.732

Results of pervaporation experiments for mixtures MTBE/MA at 25°C, 35°C, 45°C were given in Table 4.

Table 4. Pervaporation Characteristics of MTBE/MA Mixtures

PVA/PAA	Total flux (kg/m ² h)	Selectivity (Water/IPA)
95/5	1.062-7.961	3.356-1.816
90/10	1.029-5.838	4.920-2.664
85/15	0.336-4.246	18.048-8.866
80/20	0.212-3.008	30.114-13.058

From the sorption experiments it was observed that the solubility of the membranes could be adjusted by controlling the PVA/PAA ratio in the blends. As the PAA content in the blends increases the affinity for water in the IPA/Water mixture and MA in the MTBE/MA mixture decreases, and thus the solubilities of these solvent decreases. Swelling of the membranes increased with increasing liquid feed mixture concentration. The sorption selectivity increased with increasing amount of PAA and decreasing liquid feed mixture concentration.

Furthermore it was observed that the separation characteristics of the blend membranes could easily be controlled by adjusting the blend composition. As the PAA content in the blends increased, fluxes decreased but selectivities increased. In addition, a strong influence of the feed mixture composition on the separation characteristics was also observed. With increasing feed mixture composition, flux increases, but selectivity decreases.

The temperature of the feed liquid showed a favorable effect on the separation performance of the systems studied. The flux increased with temperature, while the selectivity decreased.

The diffusion selectivity was evaluated by comparing the pervaporation selectivity with the sorption selectivity, it could be deduced that the preferential sorption dominated the pervaporation selectivity in the studied membrane-liquid systems.

Azeotropic mixtures have been industrially separated by means of extractive distillation techniques. On the other hand, separation by membranes is one of the most promising process as an energy-efficient technology.

Capital costs of industrial scale membrane plants generally increase almost linearly with growing plant capacities. They hardly allow any substantial economy of scale due to their modular construction design. Distillation and rectification plants, however, offer a very significant economy of scale. Their specific capital costs generally decrease with increasing plant capacity.

In a cost comparison of competing membrane and distillation technologies, the specific capital dependent costs of distillation and rectification plants will decrease with larger plant size and increase with smaller plant capacities while the specific capital dependent costs of the pervaporation plants practically remain constant.

For large combined systems of distillation and pervaporation (hybrid system), cost optimization also will lead to a design where a maximum separation duty is performed by distillation while pervaporation just will serve to break the azeotrope. Distillation serves for concentrating the solvent mixture to subazeotropic concentration and also for separating impurities. Pervaporation is used for breaking the azeotrope.

In this study IPA/Water and MTBE/MA azeotropes were broken by pervaporation.

Pervaporation has been considered as an alternative separation technique. It may not be practical to separate completely any entire reactor effluents or it may not replace any distillation column in petrochemical industry. Pervaporation should be used in combination with a conventional separation technique.

Studied azeotropic mixtures can also be separated by a hybrid distillation-pervaporation system, economically.

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Kimya endüstrisinde ayırma, özellikle de sıvı karışımların ayrılması çok önemli bir temel işlemdir. Azeotropik karışımların ayrılmasında kullanılan klasik ayırma teknikleri, çok enerji tüketen ve dolayısıyla ürün maliyetini arttıran tekniklerdir. Ayırma proseslerinin enerji kullanımının azaltılması gereği, klasik yöntemlere alternatif olarak membran ayırma tekniklerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Distilasyon, evaporasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon, kristalizasyon gibi klasik endüstriyel ayırma tekniklerinden enerji maliyeti, verimlilik, uygulamada esneklik açılarından çok daha üstün olan membran sistemlerinin uygulama alanları her geçen gün artmaktadır (WEBER ve BOWMAN, 1986). Düşük maliyet, ürün kalitesini arttırması, diğer tekniklerle ayrılması mümkün olmayan ayırmaları gerçekleştirmesi, membran sistemlerinin; yüksek maliyetli klasik ayırma tekniklerinin yerine geçmesini sağlamaktadır.

Pervaporasyon ile sıvı karışımlarını ayırmada, sıvı karışımı bir membran ile temas ettirilir, geçen akım buhar olarak elde edilir ve daha sonra yoğunlaştırılır. Taşınım, sıvı beslemeyle buhar pervaporat arasındaki kısmi basınç farkı ile sağlanır.

Pervaporasyonun uygulama alanları klasik proseslere olan üstünlüklerinin fark edilmesiyle artmıştır. Çözücü dehidrasyonu, azeotropik karışımların ve kaynama noktaları yakın olan bileşenlerin ayrılması, atık su arıtma ve organik karışımların ayrılması, pervaporasyon uygulamaları olarak sayılabilmektedir. Petrol ve enerji fiyatlarının yükselmesi ve daha az enerji tüketimi ile ilginç bir proses haline gelen pervaporasyon ticari olarak etanol/su karışımlarının ayrılmasında kullanılmaktadır. Böylece saf etanol alternatif sıvı yakıt olarak düşünölmeye başlamıştır.

Azeotropik karışımların ayrılmasında kullanılan yöntemler azeotropik distilasyon, ekstraktif distilasyon, difüzyon distilasyonu, tuz etkisiyle ekstraktif

distilasyon, adsorpsiyon, gaz ekstraksiyonu ve pervaporasyondur. Bu yöntemler içinde gelecek vaat eden yöntemin pervaporasyon olduğu literatürde belirtilmiştir. (HIROTSU, 1987, SEOK ve diğ., 1987).

Pervaporasyonla etanol dehidrasyonunda azeotropik distilasyona göre % 60 enerji tasarrufu sağlanması diğer azeotropların pervaporasyonla ayrılmasında da benzer sonucun beklenmesine neden olmuştur (PARK, 1993, s. 11).

İnsan sağlığını ve çevreyi korumak için, yağ ekstraksiyonunda zehirli olan hekzanın yerine zehirli olmayan izopropil alkol (İPA) kullanımı ve benzinde zehirli olmayan metil tersiyer bütıl eter (MTBE) kullanımı gereklilik göstermektedir. Pek çok ileri ülkede hekzan ve kurşunlu bileşiklerin kullanımı durdurulduğundan, bu maddelerin yerini alabilecek olan İPA ve MTBE oldukça önem kazanmıştır.

Yağ ekstraksiyonunda İPA su ile, MTBE üretiminde de MTBE metil alkol ile azeotrop oluşturmaktadır. Bu azeotropların klasik yöntemlerle ayrılması ekonomik olmadığından, hibrid olarak pervaporasyon kullanımı verimli gözükmektedir (CHEN ve diğ., 1989, KÖSEOĞLU ve HERNANDEZ, 1995).

Bu çalışmada hem organik çözücülerden su çekme hem de polarite farkına sahip olan organik çözücü karışımları ayırmak amacıyla kullanılabilecek uygun bir membranın hazırlanması; azeotropik karışımlara etkin ve ekonomik bir şekilde ayırma yapabilen bir yöntem olan pervaporasyonun uygulanarak azeotropun kırılması hedeflenmiştir.

Bunun için sürekli olarak çalışan bir pervaporasyon sisteminin kurulması ve PAA ile harmanlanan PVA'nın ısıl işlemle çapraz bağlanması sonucu İPA/Su karışımı için su seçici, polarite farkı nedeniyle de MTBE/MA karışımı için metil alkol seçici bir membran yapımı amaçlanmıştır.

PVA'nın polar çözücü sorpsiyon kapasitesi , PAA'nın polar çözücü seçiciliği yüksektir. Bu özelliklerin harmanlama ile birleştirilmesi, çapraz bağlama ile PVA'nın çözünmesinin ve aşırı şişmesinin engellenmesi, seçiciliğin artırılması mümkün olabilecektir.

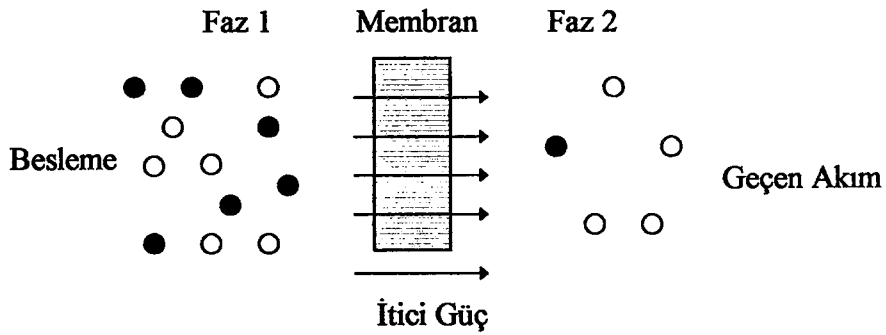
En uygun PVA/PAA oranının tespit edilmesi amacı ile öncelikle sorpsiyon deneyleri, daha sonra pervaporasyon deneyleri yapılacak; polimer harmanlama oranları, sıvı besleme konsantrasyonu ve çalışma sıcaklığının pervaporasyon performansını belirleyen akı ve seçiciliğe etkileri incelenecektir.

BÖLÜM 2

MEMBRANLAR VE MEMBRAN PROSESLERİ

Son yıllarda kimya ve gıda endüstrisi, atık su işleme ve tıp gibi alanlarda sentetik membranlarla ayırma artarak önem kazanmaktadır (BUNGAY ve LONSDALE, 1986, s.4, Mc CABE ve SMITH, 1993, s.838-881). Sentetik polimerik membranlar, bileşenlerden birinin diğerine göre daha hızlı geçişine izin veren, iki faz arasındaki yarı geçirgen engel tabakalardır (KESTING, 1985, s.22). Bir membranın tanımını tam olarak yapmak oldukça güçtür; genelde membran, fazlar arasındaki seçici engel olarak tanımlanmaktadır. Bir membranın kalınlığı nm ile cm arasında değişiklik gösterirken, taşınım aktif veya pasif olabilmektedir. Taşınımında itici güç basınç farkı, konsantrasyon farkı veya elektriksel potansiyel farkıdır. Membranlar doğal veya sentetik olabildikleri gibi nötr veya yüklü membranlar da mevcuttur (MULDER, 1991, s.10).

Membranla ayırma şematik olarak Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Membran ile İki Fazın Ayırılması (MULDER, 1991, s.6).

2.1. MEMBRAN ÇEŞİTLERİ

Membranların ilk sınıflandırılması biyolojik ve sentetik olmak üzere doğa tarafından yapılmıştır. Sentetik membranlar organik (polimerik veya sıvı) ve inorganik membranlar olarak iki grupta toplanmaktadırlar. Membran malzemelerinin en önemlileri polimerlerdir (MULDER, 1991, s. 17).

Morfolojik bakımdan membranlar simetrik ve asimetrik olarak iki farklı gruba ayrılmaktadır. Membranlar ayırma prensibi esas alınarak sınıflandırıldığında ise üç sınıfta toplanmaktadırlar (MULDER, 1991, s. 54):

- a. Gözenekli Membranlar (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon),
- b. Gözeneksiz Membranlar (gaz ayırma, pervaporasyon),
- c. Sıvı Membranlar (taşıyıcı vasıtalı taşınım (carrier mediated transport)).

Bir membrandan istenen özellikler yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik, mekanik sağlamlık, sıcaklığa dayanıklılık, kimyasal direnç olarak sayılabilir (RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1989, s. 19).

En önemli sentetik membranlar organik polimerlerden yapılmaktadır. İlk kullanılan membranlar selüloz gibi doğal polimerlerden yapılmıştır. Membranların çok yönlü kullanımları, çeşitli üretim yöntemlerinin olması, membran teknolojisini pek çok polimerik malzeme kullanımına itmiş, bazı polimerlerin sadece belirli bir amaç için sentezlenmesi de düşünülmüştür (STANDEN, 1981, s. 102).

2.1.1. Simetrik Membranlar

Simetrik membranlarda membran malzemesinin geçirgenliği, membran içinde bir noktadan diğerine değişmemektedir. Simetrik membranların kalınlığı gözenekli veya gözeneksiz olsun 10 - 200 µm arasındadır. Membran kalınlığındaki azalma geçiş hızının artması ile sonuçlanır (MULDER, 1991, s. 10).

Simetrik membranlar yoğun (dense) simetrik membranlar ve mikrogözenekli simetrik membranlar olmak üzere iki grupta toplanırlar:

- i. Yoğun Simetrik Membranlar:

Yoğun simetrik membranlarda akı düşük olduğundan bu membranlar ticari olarak az kullanılırlar. Yoğun simetrik membranlarda mikroskopik boyutta gözenek

yoktur, boş olan bütün hacim makromolekül zincirleri arasındaki boşluktan ibarettir. Nüfuz eden maddenin taşınım hızı, polimer moleküllerinin hareketine bağlıdır.

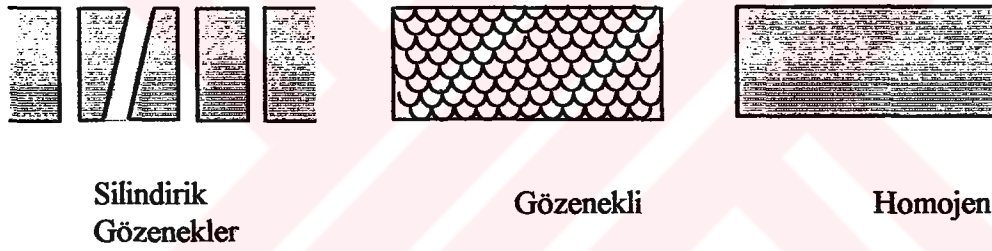
Yoğun simetrik membranlar, çözeltiden döküm tekniği (solution casting) ve eritme baskılama tekniği (melt pressing) ile üretilirler.

ii. Mikrogözenekli Simetrik Membranlar:

Moleküler boyuta kıyasla daha büyük boşluk içeren membranlara gözenekli membran denir. Membranlarda gözenekler birbirine bağlıdır ve polimer toplam hacminin az bir kısmını içerir. Taşınım, basınç, konsantasyon veya elektriksel potansiyel gradienti ile, gözeneklerde gerçekleşir.

Mikrogözenekli simetrik membranlar ışınlama (irradiation), çekme (stretching), kalıp ve ekstraksiyon (template leaching) ile üretilirler (STANDEN, 1981, s. 102-105, BAKER ve diğ. , 1991, s. 102-109).

Simetrik membranların şematik gösterilişi Şekil 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.2 Simetrik Membranlar (MULDER, 1991, s. 11)

2.1.2. Asimetrik Membranlar

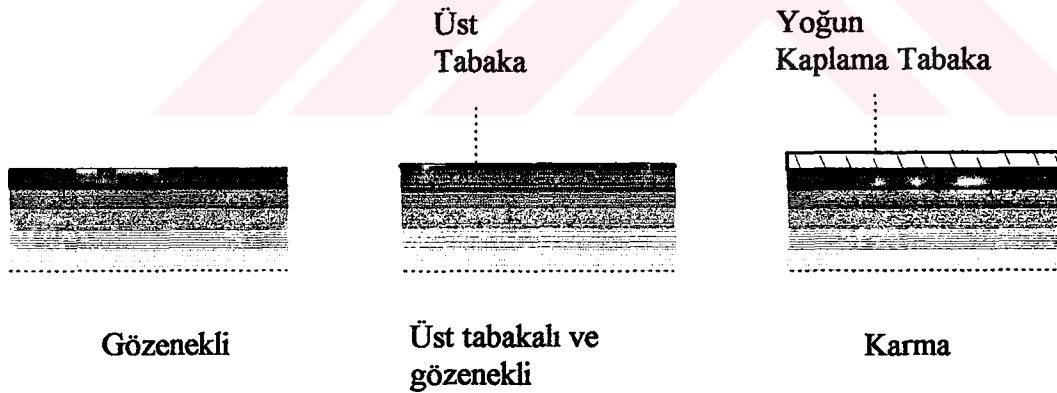
Yoğun membranlarda taşınım hızı düşüktür. Prensip olarak taşınım hızını iyi bir seviyede tutacak kadar ince membranlar yapılmalıdır. Ancak bu tip ince membranların yapımı ve kullanımı zordur. Mikrogözenekli membranlarda ise taşınım hızı yüksek olmasına rağmen seçicilik düşüktür. Bu sorun asimetrik membranlarla çözülebilmektedir. Asimetrik membranlarda çok ince yoğun veya gözenekli seçici geçirgen bir tabaka, gözenekli bir alt tabaka ile desteklenmektedir. Üstteki yoğun tabaka yüksek seçiciliği nedeniyle taşınımdan sorumlu olup, taşınımda rolü küçük olan gözenekli alt tabaka ise membrana mekanik bütünlük ve sağlamlık verir (STANDEN, 1981, s. 106).

Asimetrik membranda yoğun üst tabakanın kalınlığı 0.1 - 0.5 μm iken, destekleyici gözenekli alt tabaka 50 - 150 μm kalınlığındadır. Yoğun membranın yüksek seçiciliği ile çok ince membranın yüksek geçiş hızını birleştiren asimetrik membranların kaplanması ile karma (composite) membranlar oluşturulabilmektedir. Karma membranlarda ayırıcı üst tabaka ile alttaki gözenekli destek tabakası, farklı malzemelerden, farklı yöntemlerle, ayrı ayrı hazırlanmaktadır (MULDER, 1991, s. 11, KESTING ve FRITZSCHE, 1993, s. 285-296).

Asimetrik membranlar üretim yöntemlerine göre şu şekilde sınıflandırılabilirler:

- Faz Dönüşümü Membranları,
- Arayüzey Karma Membranları,
- Çözeltilerden Döküm Karma Membranları,
- Plazma Polimerizasyon Membranları,
- Dinamik Oluşan Membranlar,
- Reaktif Yüzey Muamelesi Membranları (BAKER ve diğ. , 1991, s. 109-125).

Şekil 2.3’de asimetrik membranlar şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Asimetrik Membranların Şematik Gösterilişi (MULDER, 1991, s. 11)

2.1.3. İnorganik Membranlar

İnorganik membranlar polimerik membranlardan farklı olarak üretilirler. Metal membranlar, yoğun metal membranlar ve mikrogözenekli metal membranlar olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Hidrojeni diğer gazlardan ayırmak için kullanılan

palladyum ve palladyum alaşımları membranlar metal membranlara örnek olarak verilebilir.

Kimyasal olarak inert olan ve yüksek sıcaklıklarda kullanılan seramik membranlar; sinterleme, ekstraksiyon ve sol-gel metodları ile üretilmektedir. Seramik ve metal membranlar grubuna moleküler elek membranlar da girmektedir. Bunun en önemli örneği zeolittir (BAKER ve diğ. , 1991, s. 126-127).

Metalik membranlar tungsten, molibden gibi metal tozlarının sinterlenmesi yoluyla elde edilirken, seramikler; oksid, nitrit veya karbid gibi metal olmayan bir madde ile alüminyum, titanyum veya zirkonyum gibi bir metalin kombinasyonu ile elde edilir. Seramik membranlar ise alüminyum oksid veya alumina ve zirkonyum oksid gibi malzemelerden yapılmaktadır.

Silikon oksid veya silika gibi cam membranlar ise, tamamen karıştırılmış camların üstüne ekstraksiyon ile üretilmektedirler (MULDER, 1991, s. 47).

2.1.4. Sıvı Membranlar

Katıların yanı sıra sıvılar da membran olarak kullanılabilir. Sıvı membran, sıvı ve gaz halde bulunan iki fazı birbirinden ayırmak için kullanılmaktadır. Birinci fazda bulunan bileşenlere itici güç uygulandığında taşınım, bir fazdan diğerine gerçekleşir. İtici gücün konsantrasyon terimleri ile ifade edilebileceği kimyasal potansiyel gradienti olduğu durumlarda, ayırma sıvı filmdeki çözünürlük ve difüzyon hızı farkı ile gerçekleşir.

Temel olarak iki tip sıvı membran mevcuttur:

i. Hareketsiz Sıvı Membran:

Hareketsiz sıvı membran (immobilised liquid membrane), destekli sıvı membran (supported liquid membrane) olarak da adlandırılmaktadır. Bu tip membranlar hidrofobik gözenekli bir membrana uygun bir çözücü ile doldurularak yapılır. Sıvı filmi gözenekli bir membranın gözenekleri ile hareketsiz hale getirilir. Gözenekli membran sıvı filmi için bir destek tabakası olarak kullanılır.

ii. Emülsiyon Sıvı Membran:

İki karışmayan faz, su - yağ örneğinde olduğu gibi, karıştırılır ve emülsiyon damlaları bir surfaktan ilavesi ile stabilize edilir. Bu yolla su - yağ emülsiyonu elde

edilir. Bu emülsiyon sulu bir faza eklenerek su - yağ - su emülsiyonu oluşur ki, burada yağ fazı sıvı membran olmuştur.

Birinci ve ikinci fazlar genelde sulu çözeltiler halinde iken, sıvı membran su ile karışmayan organik bir fazdır (MULDER, 1991, s. 244-245).

Sıvı membranlar atık suların temizlenmesinde, hidrometalurjide, biyokimya ve biyotıpta, kimya endüstrisinde kullanılmaktadır (BUNGAY ve diğ., 1986, s. 567-581, ROUSSEAU, 1987, s. 840-858, BAKER ve diğ., 1991, s. 131-132).

Sıvı membranlar düşük seçicilikleri nedeniyle bu alanlarda sınırlı olarak kullanılmaktadır. Seçicilik birinci fazdaki bileşenlerin sıvı ile dağılım katsayılarının farkına dayanır. Bileşenler benzer olduğunda bu fark büyük olmayacaktır. Seçicilik, birinci fazdaki çözünen bileşenlerden birinin yüksek seçimine sahip olan taşıyıcı bir molekülün membrana ilavesi ile arttırılabilir. Bu tür taşınma, taşıyıcı vasıtalı taşınım (carrier mediated transport) veya kolaylaştırılmış taşınım (facilitated transport) denir (MULDER, 1991, s. 245-247).

2.1.5. Biyolojik Membranlar

Membran ayırma proseslerinin karşı karşıya kaldığı benzer soruları doğanın nasıl çözdüğü biyolojik membranlar sayesinde öğrenilmiştir. Plazma veya hücre biyolojik membranlarının yapısı ve fonksiyonu, sentetik bir membrandan çok farklıdır.

Pek çok spesifik fonksiyona sahip oldukları için biyolojik membranların yapısı çok karmaşıktır. Çeşitli hücre mebranların karakteristik yapısında temelde iki lipid tabaka mevcuttur. Herbir lipid molekülü hidrofobik ve hidrofilik bölümlere sahiptir. (MULDER, 1991, s. 48).

Stabil biyofonksiyonel sentetik membranlar, mekanik olarak daha stabil olan polimer matrisinin içine çeşitli biyolojik moleküllerin dahil edilmesi ile yapılmaktadır. Biyolojik sentetik membranlar biyokatalitik, enerji nakledici ve bilgi nakledici olarak kullanılabilir. Örneğin polimer matrisi içine yerleştirilen ve doğal aktivitesini koruyan enzimlerle yapılan biyolojik membranlar, membran biyoreaktör olarak kullanılabilir ve daha sonra ayırma prosesine bağlanabilir.

Enerji nakledici membranlar, fotosentetik primer proseslerde kullanılırlar ve klorofil, bakteriyel rodopsin gibi ışık nakledici biyomoleküllerin enerji üretimi için

sentetik membranlara yerleştirilmesi ile elde edilebilirler. Biyomoleküllerin enzimlerin içine yerleştirilmesi ile üretilen biyosensörler de bilgi nakledici membranlar olarak kullanım alanı bulmaktadırlar (LLOYD, 1985, s. 447-475).

2.1.6.Yeni Tip Membranlar

Son yıllarda çeşitli proseslerde membran kullanımı artmış ve bu gelişme ile çeşitli polimer sentezleri ile membran biliminin geleceği ile yakından ilgili olan membran tasarımları yapılmıştır. Yeni tip membranlardan bazıları yüklü mozaik membranlar, mikro kapsül membranlar, plazma polimerizasyon membranlar, elektro iletken enzim membranlardır (OSADA ve NAKAGAWA, 1992, s. 61, 103,167,203).

2.2. MEMBRAN HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Membranların hazırlanmasında pek çok sentetik malzeme kullanılmaktadır. Temel prensip; iyi bir ayırma için yapısı ve morfolojisi uygun olan bir membranı elde etmek amacıyla, malzemenin modifiye edilmesidir. Malzeme seçimi, membran hazırlama tekniklerini ve ayırma prensibini sınırlamaktadır. Başka bir deyişle bir ayırma problemi her türlü malzeme ile çözülememektedir (MULDER, 1991, s. 54).

Sentetik membranları hazırlamak için pek çok farklı teknik mevcuttur. Polimerik membranların hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden en önemlileri şunlardır (BAKER ve diğ. 1991, s. 101, MULDER, 1991, s. 55) :

- Çözelti Döküm (solution casting),
- Sinterleme (sintering),
- Germe (stretching),
- Eritme ve Basma (melt pressing),
- Radyasyon ve Asitle Aşındırma (track - etching, irradiation),
- Kalıp ve Ekstraksiyon (template leaching),
- Faz Dönüşümü (phase inversion),
- Kaplama (coating).

2.3. MEMBRAN MODÜLLERİ

Ticari ölçekte membran kullanımı için geniş yüzey alanı olan membranların yapılması membran modüllerinin geliştirilmesine bağlıdır. Modül tasarımları genelde iki tip membran konfigürasyonuna dayanmaktadır (MULDER, 1991, s. 312):

- Düz (flat),
- Borusal (tubular).

Membran modülleri dört sınıfta incelenebilmektedir. Bunlar sırasıyla şunlardır (BAKER ve diğ., 1991, s. 136, MULDER, 1991, s. 315):

- Levha - Çerçeve Modülü (plate and frame),
- Spiral - Sargı Modülü (spiral - wond),
- İçi Boş Lif Modülü (hollow - fiber),
- Kapiler Modül (capillary),
- Borusal Modül (tubular).

Levha - çerçeve ve spiral - sargı modülleri düz membran; borusal, kapiler, içi boş lif modülleri ise borusal membran konfigürasyonuna dayanılarak yapılabilmektedirler.

Bir sistem tek bir modül içerdiği gibi birden fazla modül de içerebilir. Her bir teknik uygulama spesifik gereklerine göre kendi tasarımına sahip olabilir. Genelde tek geçişli sistem ve sirkülasyon sistemi olmak üzere iki temel tasarım düşünülür.

Modül seçiminde diğer mühendislik parametrelerinin yanında ekonomi de düşünülmektedir. Temizleme, bakım, operasyon kolaylığı, sisteme uyumu, membran yerleştirilmesi gibi etkenler de modül seçiminde rol almaktadır (MULDER, 1991, s. 313).

2.4. MEMBRAN PROSESLERİ

Son yıllarda oldukça ilgi çeken membran ayırma teknikleri, distilasyon, evaporasyon ve ekstraksiyon gibi klasik ayırma tekniklerinden enerji ekonomisi ve verimlilik açısından çok daha üstündür (YOSHIKAWA ve diğ., 1991, HUMPHREY ve SEIBERT 1992).

Membran olayı ile ilgili olarak ilk çalışmalara 18. Y.Y.'da başlanmıştır. 1748 yılında A. Nolet diyaframdan suyun geçişini tanımlamak için osmoz kelimesini kullanmış, 1823'de Dutrochet dializi tanımlamıştır. 19. Y.Y. ve 20. Y.Y.'ın ilk başlarına kadar membranlar endüstriyel - ticari anlamda kullanılmamış, laboratuvarlarda fiziksel/kimyasal bazı teorileri geliştirmek amacıyla incelenmiştir. İkinci Dünya savaşı sırasında da içme suyu filtrasyonu amacıyla ticari mikrofiltrasyon membranlarının kullanıldığı bilinmektedir.

1960 yılında Loeb-Sourirajan tarafından ters osmoz membranlarının ticari olarak üretilmesiyle, 1960'lı yıllardan günümüze modern membran bilimi gelişmeye başlamış; 1980 yılında büyük ölçek mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ tesisleri dünya çapında kurulmuştur. 1980'li yıllarda havadan azot ayırma, metandan karbondioksit ayırma gibi uygulamalar için endüstriyel gaz ayırma membranları geliştirilmiştir.

Membran proselerinde son gelişme, 1988 yılında bir Alman mühendislik şirketi olan GFT'nin etanol dehidrasyonu için ilk pilot ölçek ticari pervaporasyon sistemini kurmasıyla gerçekleşmiştir (RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1989, s. 2, BAKER ve diğ., 1991, s. 27-29).

Membran ayırma prosesleri, maddelerin taşınımında uygulanan itici güç esas alınarak sınıflandırıldıklarında, üç ana gruba ayrılmaktadırlar (WESSELEINGH ve KRISHNA, 1990, s. 95):

- Konsantrasyon Gradienti ile Yürüyen Prosesler,
- Elektriksel Potansiyel Gradienti ile Yürüyen Prosesler,
- Basınç Gradienti ile Yürüyen Prosesler.

İtici güce göre membran proseslerinin sınıflandırılması Tablo 2.1'de görüldüğü gibidir (MULDER, 1991, s. 199). Tablo 2.2'de ise membran proseslerinin özellikleri verilmektedir (KESTING, 1985, s. 23, RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1989, s. 3).

Konsantrasyon gradienti ile yürüyen proseslerde konsantrasyon gradienti, basınç veya sıcaklık farkı ile oluşturulur. Bu proseslere örnek olarak dializ, gaz ayırma ve pervaporasyon verilebilir.

Tablo 2.1 Membran Proseslerinin Sınıflandırılması (MULDER, 1991, s. 199).

Uygulanan İtici Güç			
Basınç Farkı	Konsantrasyon Farkı	Sıcaklık Farkı	Elektriksel Potansiyel Farkı
Mikrofiltrasyon	Pervaporasyon	Termo-Osmoz	
Ultrafiltrasyon	Gaz Ayırma	Membran Distilasyonu	Elektrodializ
Hiperfiltrasyon	Dializ		Elektro-Osmoz
Piezodializ	Sıvı Membran Prosesleri		

Elektriksel potansiyel gradienti ile yürüyen proseslerde, ayrılacak olan iki elektrolit çözeltisi arasındaki elektriksel potansiyel farkı itici güç olarak kullanılır. İyon değiştirici membranların kullanıldığı bu tip proseslerin en iyi örneği elektrodializ olarak kabul edilebilir.

Sürekli bir proses olan basınç gradientinin itici güç olduğu proste ise, süspansiyon halinde ya da çözünmüş halde bulunan parçacıkların boyutuna uygun ve gözenekli membranlar kullanılır. Parçacık veya gözenek boyutunun azalışına göre; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve hiperfiltrasyon (ters osmoz) bu membran proseslerine örnek olarak verilmektedir (MARK ve GAYLORD, 1968, s. 620-639, STANDEN, 1981, s. 92-131, MARK ve diğ., 1987, s. 508-579).

2.4.1. Basınç Farkı İle Yürüyen Membran Prosesleri

Saflaştırma ve konsantre etme işlemlerinde çeşitli membran prosesleri kullanılabilir. Parçacık büyüklüğü veya moleküler boyut, çözünen maddenin kimyasal özellikleri kullanılacak membranın gözenek büyüklüğünü belirler.

Klasik filtrasyonla ayrılamayan, boyut açısından filtreden geçmeyen maddeler için uygulanan membran filtrasyon proseslerinde, parçacık boyutu azalırken uygulanan basınç artmaktadır (MARK ve diğ., 1987, s. 548-558).

İçme suyunun bakterilerden temizlenmesi mikrofiltrasyona (MF) örnek olarak verilirken, ultrafiltrasyonun (UF) uygulama alanları arasında protein saflaştırılması

sayılabilir. Deniz suyundan saf su eldesi ise hiperfiltrasyonun (HF) (ters osmoz (TO)) en büyük uygulamasıdır (STANDEN, 1981, s. 112-115).

Tablo 2.2 Membran Prosesleri ve Özellikleri (KESTING, 1985, s. 23, RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1989, s. 3).

Membran Prosesi	Ayırılan Karışım	Ayırma Mekanizması	İtici güç*	Tercihen Geçen Bileşen
Mikrofiltrasyon	Süspansiyon, Emülsiyon	Elek	Basınç Farkı (≤ 5 bar)	Çözelti
Ultrafiltrasyon	Makromoleküler Çözeltiler, Emülsiyonlar	Elek	Basınç Farkı (≤ 10 bar)	Çözücü
Hiperfiltrasyon	Sulu Çözeltiler	Sorpsiyon / Kapiler Akış	Basınç Farkı (≤ 100 bar)	Çözücü
Dializ	Sulu Çözeltiler	Difüzyon / Çözünme	Konsantrasyon Farkı	Mikroçözünen
Elektrodializ	Sulu Çözeltiler	Zıt İyon Taşınımı	Elektrik Akımı	Mikroiyon
Gaz Ayırma	Gaz Karışımları	Difüzyon / Çözünme	Konsantrasyon Farkı	Bileşenlerden Biri
Pervaporasyon	Sulu Organik Karışımlar, Organik Karışımlar	Difüzyon / Çözünme	Konsantrasyon Farkı	Bileşenlerden Biri

* : İtici güç membranın her iki yüzeyi arasındaki kimyasal/elektro potansiyel farkıdır.

Basınç farkı ile yürüyen membran prosesleri toplu olarak Tablo 2.3'de verilmiştir (MULDER, 1991, s. 202-220).

2.4.1.1. Mikrofiltrasyon

Ticari olarak en büyük ve en gelişmiş proses olan MF, klasik filtrasyona en yakın olan procestir. Süspansiyon ve emülsiyonları filtre etmek amacıyla kullanılan

makrogözenekli MF membranlarda gözenek boyutu 0.05 - 10 µm arasındayken, uygulanan basınç 2 bar'dan daha düşüktür.

Tablo 2.3 Basınç Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri (MULDER, 1991, s. 202-220).

Membran Prosesi	Uygulanan Basınç	Membran Yapısı	Membran Gözenek Boyutu	Membran Kalınlığı	Membran Malzemesi	Ayırma Prensibi
MF	< 2 bar	gözenekli: simetrik, asimetrik	0.05-10µm	10-150µm	Polimer, seramik	Elek mek.*
UF	1-10 bar	gözenekli: asimetrik	1-100 nm	150 µm	Polimer, seramik	Elek mek.*
HF (TO)	Tuzlu Su: 15-25 bar, Deniz suyu: 40-80 bar	asimetrik, karma	< 2 nm	Üst tab.: 1 µm, Alt tab.: 150 µm	Polimer	Çözünme - Difüzyon
Basınç Geciktirmeli Osmoz	Osmotik Basınç	asimetrik, karma	< 2 nm	Üst tab.: 1 µm, Alt tab.: 150 µm	Polimer	Çözünme - Difüzyon
Basıçlı Dializ	≤ 100 bar	mozaik	gözeneksiz	100-200 µm	İyon Değiştirici	İyon Transferi

*: Elek Mekanizması

Membran malzemesi olarak polimer ve seramiklerin kullanıldığı MF'da ayırma prensibi elek mekanizmasıdır. MF'nun ana uygulama alanları şu şekilde sıralanabilir (MULDER, 1991, s.209):

- Analitik Uygulamalar,
- Sterilizasyon (gıda ve ilaç endüstrisi),

- Ultra Saf Su (elektronik endüstrisi),
- Berraklaştırma (içecek endüstrisi),
- Membran Biyoreaktör (biyoteknoloji),
- Atık Su Arıtma,
- Fermentasyon,
- Yağ - Su Emülsiyon Ayırma.

2.4.1.2. Ultrafiltrasyon

MF ile HF arasında yer alan ve makromoleküllerin çözeltiden alınmasında kullanılan, gelişmiş membran proseslerinden olan UF'da kullanılan mezogözenekli membranların gözenek boyutu 1 - 100 nm arasında yer alır.

UF ile HF arasında kalan çözünen maddelerin ayrılmasında ise Nanofiltrasyon kullanılmaktadır.

Uygulanan basıncın 1 - 10 bar olduğu UF'da da polimerik veya seramik membranlar kullanılabilir. Elek mekanizması ile ayırma yapan UF'nun başlıca uygulama alanları şunlardır (MULDER, 1991, s. 212):

- Gıda Endüstrisi (süt, peynir, nişasta, protein),
- Metalurji,
- Tekstil (indigo),
- Eczacılık (enzim, antibiyotik).

Kanın ultrafiltrasyonu olarak bilinen ve hemodializ ile peritoneal dialize alternatif olan hemofiltrasyon, hemodializ zorluğu olan hastalar için çok daha etkin olan bir prostestir (TURBAK, 1981a, s.45).

2.4.1.3. Hiperfiltrasyon (Ters Osmoz)

HF inorganik tuzlar gibi çözünen maddeleri, glikoz gibi küçük organik molekülleri çözücülerden ayırmak için kullanılmaktadır. Gözenek boyutunun 2 nm'den küçük olduğu HF membranları, gözenekli MF, UF membranları ile gözeneksiz pervaporasyon ve gaz ayırma membranları arasında yer almaktadır.

HF’da düşük moleköl ağırlıklı çözünen içeren çözeltilerin osmotik basıncı, UF’daki makromoleküler çözeltilerin osmotik basıncından çok daha büyük olduğundan, daha yüksek basınç uygulamaları gerekmektedir.

Ayırma mekanizmasının çözünme - difüzyon modeline dayandığı HF’da uygulanan basınç 15 - 80 bardır. Polimerik membran malzemelerinin kullanıldığı HF’nun uygulama alanları şu şekilde verilebilmektedir (MULDER, 1991, s. 217):

- Deniz Suyundan Su Eldesi (desalination),
- Ultra Saf Su Eldesi (elektronik endüstrisi),
- Meyva Suyu, Süt Konsantrasyonu (gıda endüstrisi).

2.4.2. Konsantrasyon Farkı İle Yürüyen Membran Prosesleri

Pekçok proste taşıyım konveksiyondan çok difüzyon yolu ile olmakta, maddeler yüksek kimyasal potansiyelden düşük kimyasal potansiyele difüzyonlanmaktadır. İtici gücün konsantrasyon farkı olduğu membran prosesleri gaz ayırma, pervaporasyon (PV), dializ ve sıvı membran prosesleridir. Bu proseslerde gözeneksiz membranlar kullanılmaktadır (MULDER, 1991, s. 220).

Tablo 2.4’de konsantrasyon farkı ile yürüyen membran prosesleri görölmektedir (MULDER, 1991, s. 220-262).

2.4.2.1. Gaz ayırma

Çok eski bir yöntem olan membran kullanımı ile gaz ayırmada, membran girişine yüksek basınç uygulamasıyla gaz karışımındaki bileşenlerden biri membrandan geçer ve ayırma gerçekleşir. Klasik tekniklere göre ekonomik avantaja sahip olan gaz ayırmaya, tıpta büyük uygulama alanı bulan havadan oksijen eldesi örnek olarak verilebilir (LONSDALE, 1982).

Gaz ayırmada gözenekli ve gözeneksiz olmak üzere iki tip membran kullanımı mümkündür. Gözenekli membranlarda gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu gözenek çapından daha büyük olduğundan Knudsen akışı ile ayırma gerçekleşir. Gözeneksiz membranlarda ise ayırma, çözünme - difüzyon yolu ile gerçekleşir (BAKER ve diğ., 1991, s. 190).

Tablo 2.4 Konsantrasyon Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri (MULDER, 1991, s. 220-262).

Membran Prosesi	Uyg. İtici Güç*	Membran Yapısı	Membran Gözenek Boyutu	Membran Kalınlığı	Membran Malzemesi	Ayırma Prensibi
Gaz Ayırma**	Basınç Farkı	karma, asimetrik	gözeneksiz	üst tab. ≤ 0.1µm	Polimer	Çözünme-Difüzyon, Knudsen Difüzyonu
PV	Buhar Basıncı Farkı	karma, asimetrik	gözeneksiz	üst tab. ≤ 0.1µm	Polimer	Çözünme-Difüzyon
Dializ	Kons. Farkı	homojen	-	10-100µm	Polimer	Çözünme-Difüzyon
Sıvı Membran Prosesleri	Kons. Farkı	destekli, emülsiyon	gözeneksiz	20-150µm, 0.1-1µm	Sıvı	Taşıyıcı vasıtalı taşınım

* : İtici güç membranın her iki yüzeyi arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır.

** : Ayırma gözeneksiz membranda çözünme difüzyon, gözenekli membranda Knudsen difüzyonu mekanizmasına dayanır.

Gaz ayırmada ya üst akıma 100 bar gibi değerlere kadar basınç uygulanır, ya da alt akıma vakum uygulanır. Gaz ayırmanın başlıca uygulamaları ise şunlardır (MULDER, 1991, s. 233):

- H₂, He Geri Kazanımı,
- CH₄/CO₂ Ayırımı,
- O₂/N₂ Ayırımı,
- Kurutma (su uzaklaştırma),
- Havadan Organik Buharların Uzaklaştırılması.

2.4.2.2. Pervaporasyon

Bölüm 3’de pervaporasyon detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

Yeni gelişen bir membran ayırma prosesi olan pervaporasyonda besleme karışımı, atmosferik basınçtaki yoğun bir membranın bir yüzeyi ile doğrudan temas ederken; membranın diğer yüzeyi vakum veya sürücü inert bir gaz ile düşük basınçta tutulur, geçen bileşen buhar olarak elde edilir ve yoğunlaştırılır (HUANG ve XU, 1988a).

Sıvı ve buhar faz arasındaki kütle iletiminin seçici olarak gerçekleştiği bu proseste membrandan difüze olan sıvı bileşen molekülleri faz değişikliğine uğradığından işlem, seçici geçirgen - buharlaşma (permselective-evaporation); başka bir deyişle pervaporasyon (pervaporation) adını almıştır (FLEMING, 1992).

Sıvı karışımlar genellikle küçük organik molekülleri içereceğinden pervaporasyonda gözenekli membranlar ile ayırma gerçekleşmeyecektir. Bu yüzden yoğun gözeneksiz membranlar ya da karma membranlar kullanılmalıdır (HUANG ve RHIM, 1992).

Sıvı karışımların özellikle de azeotropik karışımların ayrılmasında, distilasyona göre çok daha etkin ve ekonomik bir proses olan pervaporasyon üzerinde araştırmalar çok geniş ve yoğun bir şekilde sürdürülmektedir (LIU ve diğ., 1987, s. 71-99).

Pervaporasyon uygulamaları genel olarak şu şekilde verilebilmektedir (MULDER, 1991, s. 244):

- Organik Çözücülerin Dehidrasyonu,
- Sulardan Organik Bileşiklerin Uzaklaştırılması,
- Organik Karışımların Ayrılması,
 - Polar/Apolar,
 - Doymuş/Doymamış,
 - İzomerler.

2.4.2.3. Dializ

Dializ iki sıvı faz arasında konsantrasyon farkı sonucu; membran yardımı ile çözünen maddelerin seçici olarak ayrılmasıdır. İki sıvı faz arasında basınç farkının

çok az olduğu dializde amaç çözeltiyi saflaştırmaktır. Çözünen bileşenler arasında ayırma, moleküler boyut farkından dolayı farklı difüzyon hızları sonucunda elde edilir.

İnsan kanının metabolik atıklardan temizlendiği hemodializ, dializin en büyük uygulamasıdır (STANDEN, 1981, s. 115-116).

Homojen gözeneksiz membranların kullanıldığı dializde, hidrofilik polimerlerden yapılan membranların kalınlığı 10 - 100 µm arasında değişmektedir. Ayırma prensibinin çözünme - difüzyon modeline dayandığı dializin başlıca uygulamaları şu şekilde verilebilir (MULDER, 1991, s. 260-262):

- Hemodializ,
- Biradan Alkol Uzaklaştırılması.

Dializde nötr moleküllerin difüzyonu olmaktadır. Elektrolitlerin ayrıldığı dialize ise Donnan Dializ denilmektedir (MULDER, 1991, s. 260). Kandan metabolik atıkların uzaklaştırılması için bazen ultrafiltrasyon tipi gözenekli membranlar kullanılmaktadır. Bu durumda proses hemofiltrasyon adını alır. Membranların suni böbrek olarak kullanıldığı hemodializ ile hemofiltrasyon arasındaki fark; hemodializin difüzyon prensibine, hemofiltrasyonun konveksiyon prensibine dayanmasıdır. Hemofiltrasyonda akış hızları çok yüksek olduğundan hastanın dehidrasyonununundan kaçınmak için dikkat edilmesi gerekmektedir (MULDER, 1991, s. 260-262).

Kimyasal bir reaksiyonla dializin birlikte yürüdüğü prosese Reaktif Dializ denilmektedir. Burada amaç değerli bir kimyasal maddeyi kazanmak veya çevre kirliliğini engellemek olabilir. Örneğin sulu fenol akımı, konsantre sodyum hidroksit çözeltisine karşı dializ edilerek konsantre sodyum fenolat çözeltisi elde edilebilir (STANDEN, 1981, s. 119).

2.4.3. Elektriksel Farkla Yürüyen Membran Prosesleri

Elektriksel potansiyel farkını itici güç olarak kullanan membran proseslerinde, yüklü iyon veya moleküllerin bir elektrik akımını iletmesinden yararlanılır. Bir tuz çözeltisine elektriksel potansiyel farkı uygulandığında pozitif iyonlar (katyonlar) negatif elektroda (katod), negatif iyonlar (anyonlar) pozitif elektroda (anod) doğru giderler. Yüksüz moleküller bu itici güçten etkilenmeyeceklerinden, elektrik yüklü bileşenler yüksüz bileşenlerden ayrılabilirler.

İyon değiştirici membranların kullanıldığı bu tip proseslerin en iyi örneği elektrodializdir (STANDEN, 1981, s. 119-121, MULDER, 1991, s. 270).

2.4.3.1. Elektrodializ

Bu proseste sulu çözeltilerden iyonları uzaklaştırmak için elektrik yüklü membranlar kullanılır. Elektrolit çözeltilerini saflaştırmak için kullanılan elektrodializde, iyon değiştirici membranların yüksek elektrik iletkenlikleri vardır ve zıt iyonları geçirirler. İyon değiştirici membranlar ya karboksil grubu gibi negatif iyonları ya da amonyum grubu gibi pozitif iyonları içerirler.

İyonik besleme çözeltisi hücre çiftlerine pompalandığında elektrik akımı uygulanana dek hiçbir şey olmaz, akım uygulandığında ise pozitif yüklü membranlar negatif iyonları, negatif yüklü membranlar pozitif iyonları geçirirler. Gözeneksiz membranların kalınlığı ise 100 - 500 µm arasındadır (MARK ve diğ., 1987, s. 544-546, MULDER, 1991, s. 270-278).

Elektrodializin uygulamaları ise şunlardır (MULDER, 1991, s. 278):

- Su Arıtma,
- Amino Asitlerin Ayırılması,
- Sülfürik Asit ve Sodyum Hidroksit Üretimi,
- Gıda ve İlaç Endüstrisinde Ayırma (Desalination).

2.4.4. Diğer Membran Prosesleri

Bu bölümde yer alan prosesler genelde laboratuvar ölçekte uygulanan proseslerdir.

2.4.4.1. Sıvı membran prosesleri (Liquid membrane processes)

Kolaylaştırılmış taşınımın (facilitated transport) gerçekteştiği bu prosesler diğer membran proseslerinden farklıdır. Sıvı membran uygulamaları şu şekilde sıralanabilir (MULDER, 1991, s. 259):

- Spesifik İyonların Uzaklaştırılması,
 - Katyon (kadmiyum, bakır, nikel, kurşun),
 - Anyon (nitrat, kromat),
- Gazların Ayırılması,
 - O₂/N₂ ayrılması,
 - H₂S, SO₂, NH₃ uzaklaştırılması,
- Organik Sıvıların Ayırılması (fenol).

Kolaylaştırılmış taşınım bir membran içinde gerçekleşen ekstraksiyon olarak düşünülebilir. Kolaylaştırılmış taşınımı diğer membranlarla ayırmadan farklı kılan bazı özellikler vardır (BAKER ve diğ., 1991, s. 242):

- Yüksek Seçicilik,
- Yüksek Konsantrasyon Farkında Erişilen Maksimum Akı,
- Kolay Zehirlenme.

Sıvı membranlarda hareketli taşıyıcıların kullanıldığı ve itici gücün konsantrasyon farkı olduğu bu tip proseslerde, sıvı filmindeki çözünürlük ve difüzivite farkı ile ayırma gerçekleşmektedir (MULDER, 1991, s. 244-259, BAKER ve diğ., 1991, s. 131).

Yenilenebilir biyokütlelerden üretilen etanol ve bütanol gibi alkoller, kimya endüstrisinde ümit verici bir stok malzemesi oldukları gibi enerji kaynağı olarak da düşünülmektedir. Proses enerjisi; hammaddenin işlenmesi (fermentasyon), ürün kazanımı, atık uzaklaştırılması gibi pek çok kademede gereklidir. Etanolün sulu fermentasyon çözeltisinden distilasyon ile elde edilebilmesi için, fermentasyonda gerekli enerjinin yarısından daha fazlası sadece buhar üretiminde kullanılmaktadır. Bütanol fermentasyonunda ise ürün inhibisyonu etanol fermentasyonundan çok daha ciddi boyutta olup, kesikli proseslerde bütanol konsantrasyonu ağırlıkça % 0.5'i geçmemektedir. Bu yüzden distilasyon ile bütanol kazanımı etanol kazanımına göre çok daha fazla enerji gerektirmektedir.

Sonuç olarak biyokütle alkollerinin kullanımı, düşük maliyetli ve enerjiyi etkin bir şekilde kullanarak ürün kazanımını gerçekleştiren proseslerin gelişmesine bağlıdır.

Günümüzde daha az enerji kullanan membran prosesleri, biyouygulama sınırlamalarını azaltabilmektedir. Ters osmozda etanol/su karışımlarının yüksek osmotik basıncından dolayı elde edilen etanol konsantrasyonu ağırlıkça % 20'yi

geçmemektedir. Dializ ve perstraksiyon (membran vasıtalı solvent ekstraksiyonu) uygulanabilecek diğer membran prosesleridir.

Sıvı membranlarla pervaporasyon uygulaması ise gelişmekte olan bir teknoloji olup, fermentasyon ürünlerinin sürekli ayrılması ve konsantre edilmesi için en ümit verici yöntemlerden biridir. Pervaporasyonda taşınım, beslemedeki bileşenler ile membran arasındaki etkileşimler nedeniyle diğer membran proseslerinden farklıdır.

Sıvı membranlar ile ekstraksiyon da ilgi çeken bir prosestir. Metal iyonları ve hidrokarbonların ayrılması, atık sulardan (amonyak ve fenol gibi) kirleticilerin uzaklaştırılması bu prosesin güzel örneklerindendir (LARRAYOZ ve PUIGJANER, 1987, MATSUMURA ve KATAOKA, 1987, CHRISTEN ve diğ., 1990, SHABTAI ve diğ., 1991, FRIEDL ve diğ., 1991, MATSUMURA ve diğ., 1992, DETTWILER ve diğ., 1993, HOLLEIN ve diğ., 1993, GENG ve PARK, 1994, KWON ve diğ., 1995).

2.4.4.2. Buhar geçişi (Vapor permeation)

Pervaporasyona çok benzeyen buhar geçişi, teknik olarak endüstride uygulanabilen membran prosesleri içinde en yeni proses olarak bildirilmektedir. Pervaporasyonda sıvı besleme karışımında bulunan bileşenler membran boyunca evapore olurken; buhar geçişinde besleme karışımı buhar halinde olup, ayrılacak bileşenler seçici - geçirgen gözeneksiz membrandan geçerler. Her iki proseste de itici güç membranın alt akım tarafına vakum uygulaması ile sağlanır.

Sulu organik karışımların ayrılmasında ters osmoz, pervaporasyon ve buhar geçişi kullanılmaktadır. Pervaporatif taşınım hızının genelde buhar geçiş hızından daha yüksek olduğu belirtilmektedir (KATAOKA ve diğ., 1991a, KATAOKA ve diğ., 1991b, SANDER ve JANSSEN, 1991, OKAMOTO ve diğ., 1992).

Havadan organik buharların ayrılması buhar geçişine güzel bir örnektir (FENG ve diğ., 1991).

2.4.4.3. Evapomasyon (Evapomeation)

Bu membran prosesi de pervaporasyona oldukça benzemektedir. Sıvı besleme karışımı buharlaştırılarak sisteme verilir. Organik besleme karışımları membranla direk temas etmediği için membranın şişmesi engellenmiş olur. Pervaporasyonda membranın şişmesi ile geçiş hızı artarken, evapomasyonda buhar besleme membranı şişirmeyeceğinden geçiş hızı daha düşük olacaktır (URAGAMI ve TAKIGAWA, 1990).

2.4.4.4. Perstraksiyon (Perstraction)

Bazı açılardan pervaporasyona benzeyen bu teknikte, geçen madde; buharlaşmadan membran ile etkileşmeyen uygun bir çözücü sirkülasyonu ile çözülür ve membranın alt akım tarafından alınarak distilasyon ile ayrılır. Cabasso tarafından teklif edilen bu yöntem benzen/sikloheksan karışımını ayırmak için geliştirilmiştir. Sıvı taşıyıcının dekalin olduğu bu örnekte, selüloz asetat bazlı bir membran kullanılarak tercihli ekstraksiyon yapılmıştır. Pervaporasyonun aksine faz değişiminin olmadığı bu prosese, orjinal olarak teklif edilen “perstraction” adı yerine “pertraction” adının da verilebileceği teklif edilmiştir. Deneysel çalışmalar pervaporasyonda, bu tekniğe göre daha yüksek geçiş akısının elde edildiğini göstermiştir (BÖDDEKER, 1990, HUANG, 1991a, s. 13).

2.4.4.5. Membran distilasyonu (Membrane distillation)

Membran distilasyonu farklı sıcaklıklardaki iki sıvının gözenekli bir membran ile ayrılmasıdır. Membranın sıvılar tarafından ıslatılmadığı bu proseste hidrofobik membranlar kullanılır. İtici gücün sıcaklık farkı olduğu membran distilasyonunda buhar molekülleri gözenekler boyunca yüksek buhar basıncından, düşük buhar basıncına doğru giderler.

Membranın iki faz arasında fiziksel engel gibi davrandığı ve ayırma ile ilgili olmadığı tek membran prosesi olan bu proseste; membranın yüksek sıcaklık tarafında

evaporasyon gerçekleşir, buhar molekülleri membrandan geçer ve düşük sıcaklık tarafında yoğunlaşır.

Simetrik veya asimetrik yapıda gözenekli membranların kullanıldığı membran distilasyonunda ayırma buhar - sıvı dengesine dayanır. Bu prosesin uygulamasına örnek olarak saf su üretimi verilebilir (SMOLDERS ve FRANKEN, 1989, MULDER, 1991, s. 262, BANDINI ve diğ., 1992).

2.4.4.6. Termo osmoz (Thermo - osmosis)

Termo osmoz veya termo difüzyon gözenekli veya gözeneksiz bir membran ile sıcaklık farkı sonucu iki fazın ayrılmasıdır. Sıcaklık farkı nedeniyle termodinamik denge kurulana kadar, sıcaktan soğuğa doğru bir hacim akışı mevcuttur. Termo osmoz ile membran distilasyonu arasındaki fark, termo osmozda ayırma performansını membran sağlarken, membran distilasyonunda membran iki sıvı faz arasında bir engel gibi davranmakta ve seçicilik buhar - sıvı dengesi ile sağlanmaktadır. Her iki prosesin benzer yanı itici gücün sıcaklık farkı olmasıdır (MULDER, 1991, s. 271).

2.4.4.7. Basınç geciktirmeli osmoz (Pressure retarded osmosis)

Ters osmozdan türetilen bu proseste konsantrasyon farkından enerji üretilmektedir. Yarı geçirgen bir membran yardımı ile su veya seyreltik çözeltiden konsantre tuz çözeltisi ayılır, daha sonra osmoz oluşur ve su, saf sudan veya seyreltik çözeltiden konsantre çözeltiye doğru akar. Bir türbin vasıtasıyla da osmotik su akışı ile elektrik üretilir (MULDER, 1991, s. 217).

2.4.4.8. Basınçlı dializ (Piezodialysis)

Basınç farkının uygulandığı membran proseslerinden biri olan bu proseste, hiperfiltrasyonun tersine çözücü yerine, çözünen iyon membrandan geçer. Çözücünün genelde su olduğu ve ticari ölçekte uygulanmayan basınçlı dializde, kation değiştirici ve anyon değiştirici gruplara sahip olan iyon değiştirici mozaik membranlar kullanılır. Birkaç yüz μm kalınlığında gözeneksiz membranların kullanıldığı ve ayırma

mekanizmasının iyon transferine dayandığı bu proste uygulan basınc 100 bar'a kadar çıkmaktadır (MULDER, 1991, s. 219).

2.4.4.9. Diafiltrasyon

Hiperfiltrasyonla yüksek molekül ağırlıklı ve düşük molekül ağırlıklı çözünen bileşenler ayıramamaktadır. Tam bir ayırma için kalan akım, çözücü (su) ile seyreltilir ve düşük molekül ağırlıklı çözünen bileşenler yıkanmış olur. Diafiltrasyon denilen bu proses farklı bir membran prosesi olmayıp, genelde bu proste ultrafiltrasyon üniteleri kullanılmaktadır. Biyoteknoloji, eczacılık, gıda endüstrisi gibi alanlarda kullanılan diafiltrasyonda kalan akım çözücü ile istenen saflık derecesine erişilene kadar seyreltilmektedir (MULDER, 1991, s. 334).



BÖLÜM 3

PERVAPORASYON

Pervaporasyon sıvı karışımlarının, bir membran kullanılarak, kısmi buharlaştırma ile ayrılmasıdır. Sıvı halde bulunan karışım membran ile temas ettirilir; ürün düşük basınçta tutulan membranın diğer tarafından buhar halde alınır ve yoğunlaştırılır. Membrandan maddelerin taşınımında öncelikle sıvı karışımındaki maddeler seçici membranın giriş yüzeyine adsorbe olurlar, daha sonra membran boyunca difüzenirler, son olarak da membran fazından buhar fazına desorbe olurlar. Pervaporasyon işleminde itici güç olan konsantrasyon gradienti, basınç veya sıcaklık farkı ile oluşturulur. Taşınımında itici güç, genellikle besleme ile buhar alt akım (pervaporat) arasında kısmi basınç farkını oluşturmakla sağlanır. Kısmi basınç farkı da membran çıkışına vakum uygulanmasıyla gerçekleştirilir (RADOVANOVIC ve diğ., 1990, HUANG, 1991a, s. 1, BAKER ve diğ., s. 151, 1991).

Pervaporasyon; distilasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon, kristalizasyon gibi klasik tekniklerle ayrılması zor olan organik sıvıların ayrılmasında kullanılır. Bu yöntem özellikle seçici olarak ayrılacak bileşenin konsantrasyonu düşükse çok uygun bir yöntemdir. Pervaporasyonun diğer uygulamalarına çözücülerden su çekme ve su arıtma örnek olarak verilebilir. Klasik distilasyon yöntemi ile ayrılamayan, relatif uçuculukları düşük olan, azeotropik karışımların ayrılmasında kullanılan pervaporasyon işleminde büyük miktarlarda enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Ticari olarak ise derişik alkol çözeltilerinden suyun ayrılması ve kirletilmiş sulardan organik çözücülerin ayrılmasında kullanılan pervaporasyon, membran prosesleri içinde faz değişikliğinin olduğu tek proses olmasına rağmen, klasik yöntemlerden daha az enerjinin harcandığı bir yöntemdir (WESSELINGH ve KRISHNA, 1990, s. 115-118, BAKER ve diğ., 1991, s. 67, DUTTA ve SIKDAR, 1991).

Pervaporasyonun en büyük uygulaması sulu etanol çözeltisinden saf alkol üretimidir. Endüstride etanol, etilenin oksidasyonu ile kimyasal olarak üretilmektedir. Son yıllarda pervaporasyon işleminin gelişmesiyle; fermantasyonla üretilen etanol, sıvı yakıt olarak kullanılabilmesi ve yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi açısından önem kazanmıştır. Petrol ve doğal gaz gibi fosil kökenli enerji kaynaklarının tükenmeye başlaması, yenilenebilir kaynaklardan sıvı yakıt üretiminin önemini göstermektedir. Özellikle 1970'li yıllardaki petrol krizinden sonra politik ve ekonomik tartışmalar sonucu; ham petrol fiyatlarındaki artış, yeni bir enerji kaynağı aranmasına öncülük etmiştir. ABD, Japonya, Brezilya başta olmak üzere pek çok ülke kendi enerji kaynaklarını sağlamak ve arttırmak için alternatif enerji kaynağı olarak şeker pancarından fermantasyonla ürettikleri alkolden, suyun ayrılmasında pervaporasyon tekniğini geliştirmektedirler. Fermantasyondan çıkan çözeltide %5 etanol mevcuttur. Bu çözeltinin distilasyonu sonucu %90'a çıkan alkol yüzdesi, distilasyon sonrası pervaporasyon uygulamasıyla da %99.5 değerine yükselerek, saf alkol üretilmektedir. Fermantasyon sonucu oluşan sulu etanol çözeltisini distile etmeden direk olarak pervapore etmek de mümkün olabilmektedir.

Yakın gelecekte enerji problemlerini çözmek için saf alkol kullanımı önem kazanacak, özellikle fermantasyonla elde edilen alkolden suyun pervaporasyon ile ayrılması daha da yaygınlaşacaktır. Bu konuda yapılan araştırmalar bu yüzden hızla artmakta, pek çok sıvı karışım ve membran malzemesi olarak da çeşitli polimerler bu proses için incelenmektedir (MULDER ve SMOLDERS, 1986, MASUDA ve diğ., 1986, CHANGLUO ve diğ., 1987, YOSHIKAWA ve diğ., 1988a, YOSHIKAWA ve diğ., 1988b, TANIMURA ve diğ., 1992, IWATSUBA ve diğ., 1992).

Ekonomik avantajları, ayırmadaki etkinliği, endüstrideki kısa geçmişine rağmen ticari başarısı pervaporasyonun membran ayırma prosesleri içinde en etkin proses olmasını sağlamıştır. Sıvı karışımların ayrılması ve değerlendirilmesi ile kimya endüstrisinde büyük önem kazanan pervaporasyon; verimli ve basit bir proses olması nedeniyle distilasyon, rektifikasyon gibi proseslerin yerlerini de alabilecektir (OKADA ve diğ., 1991a).

3.1. PERVAPORASYONUN TARİHÇESİ

Makrofiltrasyonda selüloz gibi doğal polimerlerin kullanılması çok eski olmasına rağmen, ilk yarı sentetik polimerik membran olan selüloz nitratın; Schönbein tarafından 1846 yılında geliştirilmesi ile sentetik polimerik membran tarihi başlamıştır. Schönbein'i 1855'de Fick ve Lhermite izlemiştir. 1860'da Schumacher borsal membranı, 1872'de Baranetzky düz membranı geliştirmişlerdir.

1906 yılında Bechhold tarafından gözenekli mikrofiltrasyon membranı hazırlanmıştır. 1920'li yıllarda Staudinger, Meyer, Mark; 1966'da ise Benoit gibi bilim adamları sentetik polimerik membranların yapısını aydınlatmaya çalışmışlardır. 1935'de Swallow, 1953'de Ziegler polimerlerin yapılarını değiştirerek farklı membran yapısını denemişlerdir. 1935 - 1946 yılları arasında Teorell, Meyer, Sievers, Juda, Mc Rae gibi pek çok araştırmacı iyon değiştirici membranları geliştirmişlerdir.

1960 - 1980 yılları arasında Loeb ve Sourirajan'ın asimetric hiperfiltrasyon membranını geliştirmesiyle, membranoloji altın çağını yaşamıştır denilebilir.

Günümüzde membran bilimi olgunlaşmaya başlamıştır. Araştırmalar devam etmektedir ve gelecek yüzyılda pek çok spesifik uygulamalar gerçekleşecektir.

Membran gelişiminin içinde pervaporasyonun gelişimine bakılırsa; ilk olarak 1906 yılında Kahlenberg'in hidrokarbon/alkol karışımlarının ince kauçuk tabakalardan seçici taşınımını gözlemlediği görülebilir. Pervaporasyon terimi ilk kez 1917'de Kober tarafından tanımlanmıştır.

Uzun bir süre homojen yoğun filmlerden akış hızının düşük olması nedeniyle pervaporasyon laboratuvar ölçeğinde uygulanmış; 1960'larda Loeb ve Sourirajan'ın yüksek akıllı asimetric selüloz asetat membranı üretmesiyle büyük ölçekli endüstriyel uygulamaların olabileceği görülmüştür.

1958 - 1962 yılları arasında Binning ve çalışma arkadaşları kısmi buharlaştırma ile gözeneksiz polietilen filminden hidrokarbon karışımlarını ayırmışlardır. Neel ve arkadaşları ise azeotropik karışımlara pervaporasyonu uygulamışlardır.

Bu çalışmalar pervaporasyonun yakın kaynama noktalı sıvılara distilasyon ile birlikte uygulanabileceğini göstermiştir. Böylece pervaporasyon, çok enerji tüketen ekstraktif ve düşük basınçlı distilasyona rakip bir proses olarak dikkat çekmiştir.

1970'lerde enerji krizi ile geleneksel ekonomi değişmiş ve daha az enerji gerektiren membran prosesleri önem kazanmıştır.

1982'de Alman şirketi GFT tarafından Brezilya'da kurulan ilk pilot tesiste fermantasyon sonucu elde edilen etanol/su karışımının dehidrasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu tesisin kapasitesi 1300 litre/gün olup % 99.2 saflıktaki etanol üretilebilmektedir.

Daha sonraki yıllarda Batı Avrupa ve ABD'de 1500 - 2000 litre/gün etanol kapasiteli yirmiden fazla tesis kurulmuştur.

1988'de Fransada şeker rafinerisinde çalıştırmak üzere kurulan ilk büyük ticari ölçek pervaporasyon tesisinde, elde edilen üründe 2000 ppm'den daha az su kalıncaya kadar alkol dehidrasyonu gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde Japonya'da Mitsui firmasının önderliğinde kurulmuş ve faaliyet gösteren dehidrasyon tesisleri mevcuttur.

Son otuz yılda pervaporasyonun bu gelişmesine paralel olarak, pervaporasyon taşıyım mekanizmasının açıklanması, etkin seçici geçirgen membranların geliştirilmesi, ayırma modüllerinin tasarımı gibi konularda çalışmalar devam etmektedir.

Uygulamadaki pervaporasyon tesislerine bakıldığında, bu tesislerin klasik teknolojinin yerine geçmesi gerekliliği görölmektedir. Pervaporasyon uygulamaları ile, ayırmadaki başarının klasik tekniklerden çok daha yüksek olduğu ve maliyetin klasik tekniklerden çok daha düşük olduğu bilinmektedir.

Sonuç olarak gelecekte kimya endüstrisinde pervaporasyon teknolojisinin, ümit verici ve önemli bir etkisinin olacağı söylenebilmektedir (KESTING, 1985, s. 2-6, FLEMING, 1990, HUANG, 1991a, s. 2-8, 506).

3.2. PERVAPORASYON EşİTLERİ

Sıvı karışımlarını ayırmada kullanılan bir membran prosesi olan pervaporasyonda taşıyım, membran boyunca bir buhar basıncı gradientini sürdürmekle gerçekleşmektedir. Bu gradient, farklı yollarla sağlanabilmektedir. Mümkün olan pervaporasyon eşitleri şu şekilde verilebilir (BAKER ve diğ., 1991, s. 154):

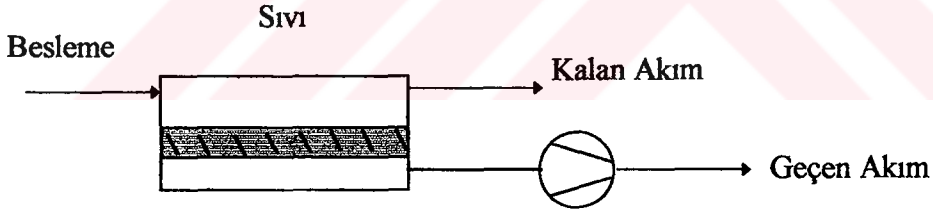
- Vakum Pervaporasyonu,
- Termo Pervaporasyon,

- Taşıyıcı Gaz ile Pervaporasyon,
- Buhar ile Pervaporasyon,
- İki Faz ile Pervaporasyon,
- Fraksiyonlu Yoğunlaşma ile Pervaporasyon.

3.2.1. Vakum Pervaporasyonu

Laboratuvar ölçek çalışmalarda kısmi buhar basıncı farkı, membranın alt akım tarafına vakum uygulaması ile sağlanır, bu da bir vakum pompası kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Pervaporasyonda sıvı fazdan buhar faza hal değişimi olduğundan prosese önemli miktarlarda enerji girdisi gerekeceği düşünülebilir. Ancak araştırmalar sabit sıcaklıktaki yoğunlaşmanın maksimum termodinamik verim ile gerçekleştiğini ve izotermal şartlarda basınç farkı ile sıvıların pervapore edilmesinin verimli (fızıl) olduğunu göstermiştir (GONÇALVES ve diğ., 1990).

Şekil 3.1’de vakum pervaporasyonu görülmektedir.



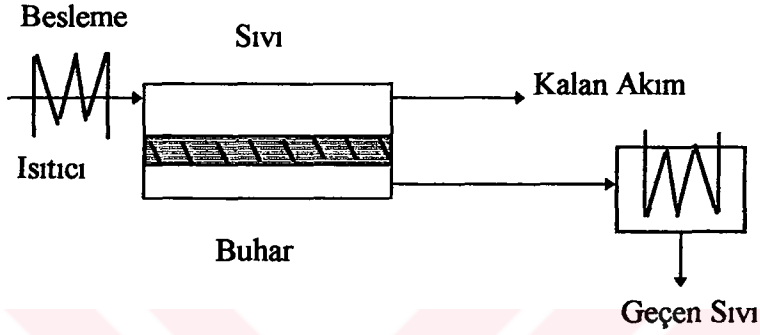
Şekil 3.1 Vakum Pervaporasyonu (BAKER ve diğ., 1991, s. 155).

3.2.2. Termo Pervaporasyon

Membran boyunca kısmi buhar basıncı farkı besleme akımı ile geçen akım arasında sıcaklık farkı oluşturmakla sağlanabilir. Termo pervaporasyon denilen bu işlemde sıvı besleme karışımı ısıtılırken geçen madde soğutularak yoğunlaştırılmaktadır. Termo pervaporasyonda itici güç sıcak besleme çözeltisi ile soğuk pervaporat sıvısının buhar basınçları arasındaki farktır.

Isıtma ve soğutma maliyeti vakum maliyetinden daha az olacağından ticari ölçekte bu tip pervaporasyonun uygulaması mümkün olabilir. Termo pervaporasyonun en büyük dezavantajı ise membranın alt akım tarafında buharı depolayabilecek modüllerin maliyetinin yüksek olmasıdır (FRANKEN, 1990, BAKER ve diğ., 1991, s. 154).

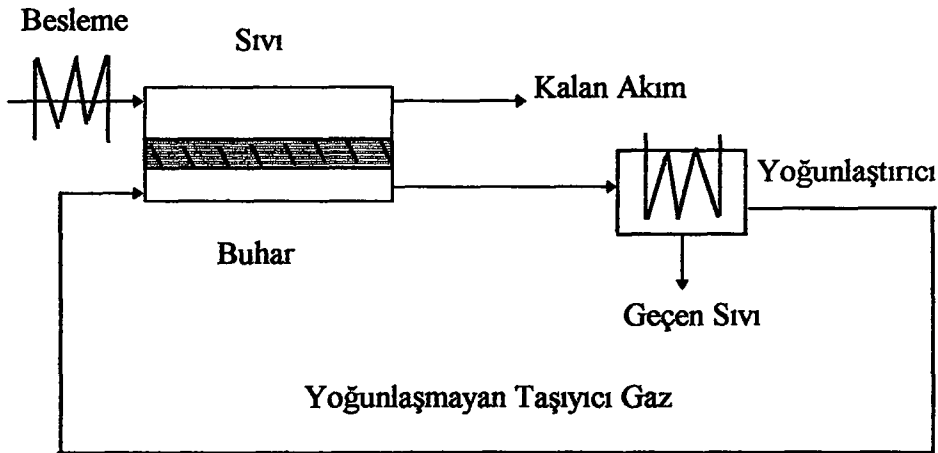
Şekil 3.2’de termo pervaporasyon şematik olarak verilmektedir.



Şekil 3.2 Termo Pervaporasyon (BAKER ve diğ., 1991, s. 155).

3.2.3. Taşıyıcı Gaz ile Pervaporasyon

Pervaporasyonu gerçekleştirmenin bir yolu da, membranın alt akım tarafını taşıyıcı bir gazla (hava gibi) süpürmektir. Şekil 3.3’de gösterildiği gibi taşıyıcı gaz soğutulur ve geçen buhar yoğunlaştırılır. Yoğunlaşmayan gaz ise sisteme geri verilir.

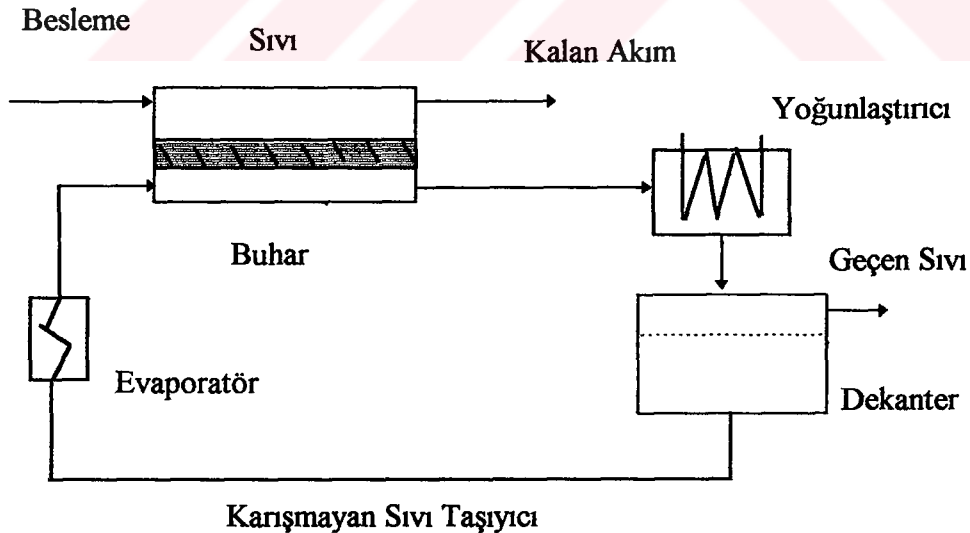


Şekil 3.3 Taşıyıcı Gaz ile Pervaporasyon (BAKER ve diğ., 1991, s. 155).

Taşıyıcı gaz ile pervaporasyon termo pervaporasyona göre önerilmemektedir, ancak pervaporat değersizse ve atılacaksa tercih edilebilir. Böylece soğutma maliyeti düşürülerek, pervaporat daha düşük maliyetli başka bir teknikle uzaklaştırılabilir (BAKER ve diğ., 1991, s. 154).

3.2.4. Buhar ile Pervaporasyon

Buhar ile pervaporasyon taşıyıcı gaz ile pervaporasyona alternatif olarak, buhar gibi yoğunlaşabilen bir taşıyıcı akışkanın kullanıldığı bir pervaporasyon türüdür. Şekil 3.4’de gösterilen bu sistemde düşük kaliteli, dolayısıyla da düşük maliyetli buhar kullanılmaktadır. Geçen maddenin taşıyıcı su ile karışmadığı durumlarda uygulanabilen bu tip pervaporasyonda dekantasyon ile su ve geçen madde ayrılır. Dekantasyon sonucu ayrılan su, evaporatöre oradan da membranın alt akımına gönderilir. Örnek olarak sulu akımlardan düşük konsantrasyonlarda toluen gibi çözücülerin ayrıldığı, buhar ile pervaporasyon uygulaması; geçen maddenin su ile karışmaması ile sınırlıdır (BAKER ve diğ., 1991, s. 156).

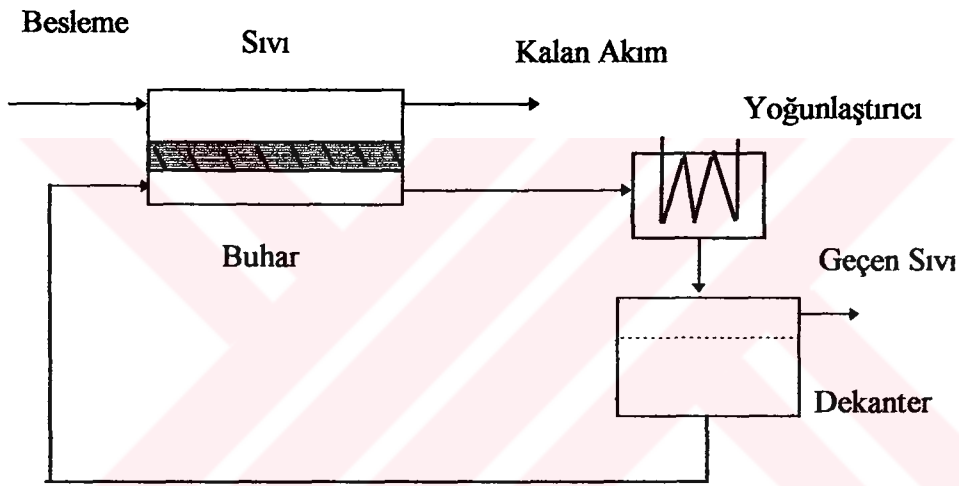


Şekil 3.4 Buhar ile Pervaporasyon (BAKER ve diğ., 1991, s. 155).

3.2.5. İki Fazlı Pervaporasyon

İki fazlı pervaporasyon suda düşük konsantrasyonda çözülmüş organik bileşenleri ayırmak için kullanılabilir. Burada geçen çözücünün suda sınırlı çözünürlüğü vardır, yoğunlaşan pervaporat organik faz ve organik ile doymuş sıvı faz olmak üzere ikiye ayrılır. Organik faz alınır, diğer faz ise besleme akımına yeniden pervapore edilmek üzere geri gönderilir (BAKER ve diğ., 1991, s. 156)

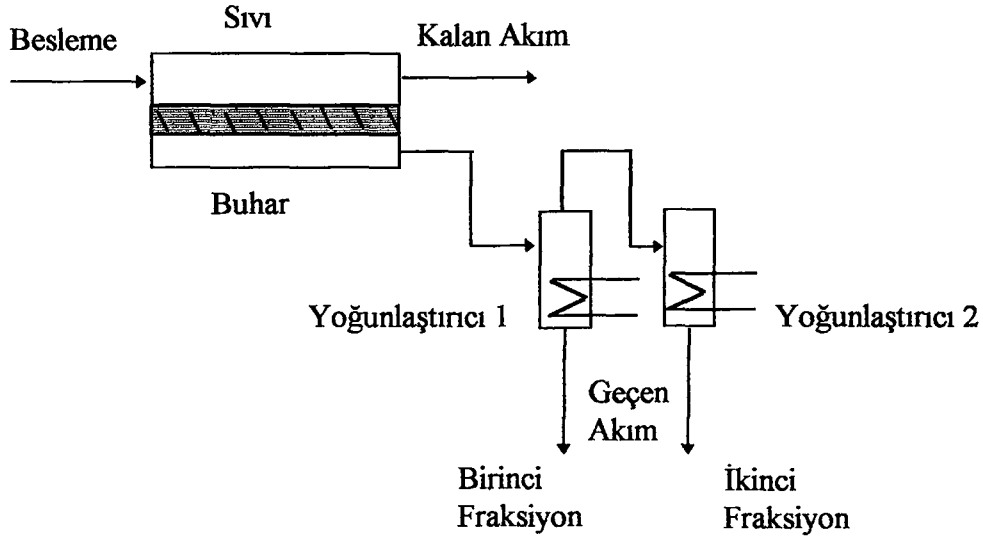
Şekil 3.5'te iki fazlı pervaporasyon görülmektedir.



Şekil 3.5 İki Fazlı Pervaporasyon (BAKER ve diğ., 1991, s. 155).

3.2.6. Fraksiyonlu Yoğunlaşma ile Pervaporasyon

Fraksiyonlu yoğunlaşma ile pervaporasyonun şematik olarak gösterildiği Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, sistemde seri halde iki adet yoğunlaştırıcı vardır. Bu sistemde pervaporasyon ile ayırmaya ilave olarak ikinci kısım bir ayırma yapılabilir. Örnek olarak seyreltik alkol su karışımlarının pervaporatif dehidrasyonunda; alkolce zengin pervaporat, su bakımından zengin olan ve pervaporasyon ünitesine geri verilebilecek olan bir faza ve de alkol içeriği yüksek olan ikinci bir faza ayrılabilir (BAKER ve diğ., 1991, s. 156).



Şekil 3.6 Fraksiyonlu Yoğunlaşma ile Pervaporasyon (BAKER ve diğ., 1991, s. 155).

3.3. PERVAPORASYONUN FARKI VE ÖNEMİ

Sıvı karışımların ayrılması, endüstride çok gerekli olan bir temel işlemdir. Azeotropik sıvı karışımların etkin ayrılması için mevcut ayırma tekniklerinden olan distilasyon, adsorpsiyon, sıvı - sıvı ekstraksiyonu ve fraksiyonlu kristalizasyon gibi tekniklerin gelişmesi bir gereklilik olmuştur. Kaynama noktaları yakın olan bileşenleri içeren sıvı karışımları ayırmada klasik ayırma teknikleri kullanıldığında enerji tüketimi oldukça fazla olup bu durum maliyeti yükseltmektedir.

Temel işlemlerin enerji kullanımını azaltma gerekliliği membran ile ayırmanın, klasik metodlara alternatif olabileceğini göstermiştir.

Pervaporasyonun prensibi 1950'li yıllarda ifade edilmiş olmasına rağmen, klasik tekniklere alternatif teşkil edecek enerji verimi yüksek ticari pervaporasyon uygulaması son yıllarda önem kazanmıştır. Bu teknik fermantasyon sırasında elde edilen etanol/su karışımının ayrılmasında geniş olarak uygulanmaktadır (GUPTA ve MUKHERJEE, 1990).

Klasik tekniklerle ayrılması zor olan organik sıvıların ayrılmasında kullanılan pervaporasyon; özellikle seçici olarak geçen bileşenin besleme karışımındaki

konsantrasyonu düşük olduğunda, klasik ayırma teknikleriyle yarışan cazip bir yöntem olacaktır.

Pervaporasyonun diğer ayırma tekniklerinden üstün olabileceği belli başlı uygulama alanları; her türlü organik sıvının dehidrasyonu, atık sularda eser miktarda bulunan aromatikler ve klorlu hidrokarbonlar gibi uçucu organik kirleticilerin temizlenmesi, azeotropik karışımların ayrılması sayılabilir (MULDER ve SMOLDERS, 1986, KAZUNORI ve diğ., 1992).

Atıksu miktarının çok yüksek olduğu durumlarda bu atık suyun içerdiği uçucu organik bileşiklerin konsantrasyonu çok çok düşükse; hava ile sıyırma, aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal oksidasyon, yanma gibi klasik tekniklerle yer değiştirebilecek yeni bir teknik olarak pervaporasyon uygulanabilmektedir (VISVANATHAN ve diğ., 1995).

Membran prosesleri içinde faz değişikliğinin olduğu tek proses olan pervaporasyonda, ters osmoz ve ultrafiltrasyon gibi klasik membran ayırma prosesleri ile karşılaştırıldığında seçiciliğin daha yüksek olduğu görülmüştür. Ters osmozda taşınım osmotik basınç ile sınırlıdır (FLEMING, 1990, TANIMURA ve diğ., 1990, BALINT ve diğ., 1993).

Ultrafiltrasyon ve ters osmoz ile karşılaştırıldığında, en önemli membran proseslerinin; ticari olarak uygulaması yeni yeni başlamış olan gaz ayırma ve pervaporasyon olduğu görülmüştür (RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1987).

Pervaporasyon ile gaz ayırmada aynı polimerik yapıdaki membran kullanılmasına karşın, taşınım mekanizmasında farklılık mevcuttur. Bu fark polimerik membranla, membrandan geçen moleküller arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Gaz ayırmada inert gaz molekülleri ile membran malzemesi arasındaki etkileşim daha düşük olduğundan, pervaporasyonda daha yüksek geçirgenlik değerleri elde edilecektir (MULDER ve SMOLDERS, 1991).

Biyoteknolojik uygulamalar düşünüldüğünde ise bir membran biyoreaktörde, en ümit verici membran prosesinin pervaporasyon olduğu anlaşılmaktadır. Ekonomik açıdan seçiciliğin çok düşük olması nedeniyle membran distilasyonu kullanımı biyoteknolojide uygun değildir (MULDER ve SMOLDERS, 1986).

Pervaporasyon ve buhar geçişi ile, distilasyondan çok daha iyi bir ayırma gerçekleştiği açıktır. Pervaporatif taşınım hızının daha yüksek olması nedeniyle,

buhar geçişinde akının, pervaporasyona göre daha düşük olduğu görülmüştür (KATAOKA ve diğ., 1991b, WILL ve LICHTENTHALER, 1992, OKAMOTO ve diğ., 1992).

Evapomasyon (evapomeation) ile pervaporasyon karşılaştırıldığında ise pervaporasyonda ayırma faktörünün daha yüksek olduğu deneysel çalışmalarla gösterilmiştir (URAGAMI ve MORIKAWA, 1992).

Diğer membran prosesleri gibi yüksek basınç gerektirmeyen pervaporasyonun klasik ayırma proseslerine olan üstünlükleri ise şöyle sıralanabilmektedir (HUANG, 1991a. s. 494-495):

- Enerji tasarrufu,
- Azeotropik karışımların kolayca ayrılabilmesi,
- Çok bileşenli karışımların kolayca dehidrasyonu,
- Çok amaçlı uygulama olanağı,
- Ekstraktif distilasyondaki gibi ilave maddeler (entrainer) gerektirmemesi,
- evre kirliliğine neden olmaması (entrainer’den kaynaklanan kirliliğin olmaması),
- Basit operasyon şartları,
- Pervaporasyon nitelerinin az yer gerektirmesi (alandan tasarruf),
- Tesis kurmadaki kolaylık,
- Yatırım giderlerinin az olması,
- Atık suların temizlenmesine ve çözücülerin geri kazanılmasına olanak vermesi.

3.4. PERVAPORASYON UYGULAMALARININ EKONOMİK OLARAK İNCELENMESİ

Membran ayırma sistemleri ekonomi, evre kirliliği kontrolü, ürün kalitesi gibi konularda klasik teknolojilere göre önemli üstünlüklere sahip olduklarından çeşitli endüstrilerde uygulanabilmektedir (WEBER ve BOWMAN, 1986).

Kimyasal proses endüstrileri, petrol ve kimya endüstrileri dahil olmak üzere; günde üç milyon varil ham petrole eşdeğer olan enerjiyi tüketmektedirler. Bu değerin % 40’ından daha fazlası ayırma prosesleri için harcanmaktadır (Bu değer hammaddeler

hariç, ABD'deki endüstriyel enerji tüketiminin % 27'sidir). Ayırma proseslerinin en güzel örnekleri şunlardır: Absorpsiyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, kromatografi, kristalizasyon, distilasyon, kurutma, elektrodializ, elektrolitik prosesler, evaporasyon, ekstraksiyon, filtrasyon, membran prosesleri, sıyırma.

En çok uygulanan ayırma prosesi olan distilasyon kimyasal proses endüstrisinde bütün ayırma işlemlerinin % 95'ini oluşturmaktadır. ABD'de distilasyonun, günde 1.2 milyon varil ham petrole eşdeğer enerjiyi tükettiği bilinmektedir.

Distilasyonda enerji tasarrufu için üç yaklaşım önerilmektedir:

1. Distilasyonda enerjiyi daha etkin kullanmak gereklidir. Bu da ileri proses kontrol, yüksek verimli dolgu malzemesi ve rafların kullanılması, ısı integrasyon metodlarıyla yapılabilir.
2. Distilasyona adsorpsiyon, membran prosesleri, kristalizasyon ve diğer uygun proseslerin ilavesiyle; enerji - etkin hibrid sistemler kurulabilir.
3. Diğer prosesler distilasyonun yerini alabilir. Bu yeni proseslerin ekonomik olarak uygulanması zor bir seçenektir.

Sonuç olarak distilasyon - pervaporasyon hibrid sistemleri, ekonomik olarak ticari ölçekte uygulanabilecektir. Bu uygulamaların içine organiklerin dehidrasyonu, özellikle de azeotropik karışımların ayrılması girmektedir (HUMPHREY ve SEIBERT, 1992).

Pervaporasyonun ana uygulamaları üç sınıfta toplanmaktadır:

- Çözücülerden Su Çekme,
- Su Arıtma,
- Organik/Organik Ayırma 'dır.

Çözücülerden su çekme büyük ölçekte kullanılan tek prosestir, etanol su ile azeotrop oluşturduğundan ve saf ürün istendiğinden, klasik prosesler de pahalı olduğundan, en çok uygulama bu alanda görülmektedir. Genelde su seçici membranın kullanıldığı pervaporasyon uygulaması ile % 99.9 saflıkta etanol içeren ürün elde edilebilmektedir.

Teknolojinin ilerlemesiyle diğer alanlarda da gelişme olacağı beklenmektedir. Özellikle organik karışımların ayrılmasında, distilasyona alternatif olarak pervaporasyonun kullanılması gelecekte büyük bir uygulama alanı bulabilecektir.

Çevre kirliliğini kontrol ve çözücü geri kazanımı için yapılan sudan organik maddelerin ayrılmasının en güzel örneği, bir dealkolizasyon prosesi olan alkolsüz bira ve şarap üretimidir. Bu işlemde de etanol ayrılmaktadır.

Yeraltı sularındaki ve endüstriyel atık sulardaki eser miktardaki organik maddelerin ayrılmasına örnek olarak etil asetat, karboksilik asit, trikloretilen, kloroform, toluen, tetrahidrofuran, dioksan, diklormetan, fenol ve benzen verilebilir. Bu örnekler daha çok laboratuvar aşamasında incelenmektedir.

Organik karışımların ayrılması ise çok az geliştirilmiş bir alandır.

Pervaporasyonun bazı ilginç örnekleri ise şu şekilde verilebilir:

- Portakal suyu kondensatından etanol geri kazanımı,
- Elma esansından lezzet ve koku veren bileşenlerin kazanımı,
- Sıvı gıdaların konsantre edilmesi,
- Bazı organik karışımlardan aromaların ayrılması,
- Kömür sıvılaştırma - gazlaştırma tesislerinde kondensatlardaki suyun uzaklaştırılması,
- Kağıt hamuru kondensatı ve “black liquor” kondensatından metanol kazanımı,
- HCl ile şeker kamışı hidrolizinde asit ayrılması.

Etanolün pervaporasyon ile dehidrasyonunun yaygın olmasının nedeni etanolün % 95 konsantrasyonda su ile azeotrop oluşturması ve yüksek saflıkta etanol elde etmek için kullanılan benzen gibi bir sürükleyici çözücü (entrainer) ile rektifikasyon, moleküler elek kurutma prosesi, sıvı - sıvı ekstraksiyonu gibi proseslerin hepsinin pahalı olmasıdır. Pervaporasyon ile % 99.9 saflıkta etanol üretilebilmektedir (BAKER ve diğ., 1991, s. 161).

GFT firmasının küçük bir etanol/su ayırma tesisinin, diğer yöntemlerle enerji ve maliyet karşılaştırması Tablo 3.1’de verilmektedir (BAKER ve diğ., 1991, s. 161).

Görüldüğü gibi pervaporasyonun diğer yöntemlere göre yatırım maliyeti ve enerji gideri daha düşüktür.

Azeotropik sürükleyici çözücülü distilasyon dehidrasyon sistemleri için maliyet analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiştir (HUANG, 1991a, s. 526).

Bir yılda 8000 çalışma saati düşünülerek hazırlanan bu tabloda sermaye yatırımı; amortisman, sermaye faizi, bakım masrafları, sigorta, vergiler, yönetim

giderlerini kapsamaktadır. Toplam giderler % 100'lük etanol baz alınarak, etanolün tonu başına DM olarak düzenlenmiş, membran ömrü 2 yıl olarak alınmıştır.

Tablo 3.1 Etanol/Su Ayırma Proseslerinin Karşılaştırılması * (BAKER ve diğ., 1991, s. 161).

	Pervaporasyon	Distilasyon	Adsorpsiyon
Sistem Maliyeti	\$ 75000	\$ 140000	\$ 90000
Pompalar	3 kW	2 kW	2 kW
Buhar	45 kg/h (1.8 bar)	70 kg/h (7.3 bar)	90 kg/h (7.3 bar, 220°C)
Sürükleyici Çözücü	---	3 l/gün	---

*: 1000 l/gün, besleme: %90 etanol, ürün: %99.5 etanol.

Tablo 3.2 Etanol Dehidrasyonu Maliyet Karşılaştırılması * (HUANG, 1991a, s. 526)

	Pervaporasyon (DM/ton etanol)	Azeotropik Çözücülü (DM/ton etanol)	Sürükleyici Distilasyon
Sermaye Yatırımı	74.20	49.50	
Yardımcı Üniteler			
Buhar (40 DM/ton buhar)	6.40	60.00	
Elektrik (0.20 DM/ kWh)	8.80	4.00	
Soğutma Suyu (0.10DM/m ³)	2.00	7.50	
Sürükleyici Çözücü	---	4.80	
Membran Yenileme	15.30	---	
Toplam Maliyet (DM/ton etanol)	106.70	125.80	

*: 24 ton/gün, besleme: %94 etanol, ürün: %99.9 etanol.

Normal basınç azeotropik sürükleyici çözücülü (entrainer) distilasyonda, çözücü olarak siklo hekzan kullanılmıştır. Distilasyon yatırım maliyetinin düşük olmasına karşın toplam dehidrasyon maliyetinin yüksek olması, düşük basınçtaki buhar tüketiminin yüksek olmasındandır. Bu da distilasyonun enerji fiyatı artışına karşı oldukça hassas olmasına neden olmaktadır. Çözücü tüketiminin çok fazla olmamasına rağmen, çevre kirliliği kontrolü açısından maliyeti yükselteceği de düşünülmelidir.

Endüstriyel ölçek membran tesislerinde genellikle artan kapasite ile sermaye yatırımı lineer olarak artmaktadır. Bunun nedeni membranların modüler konstrüksiyon tasarımı maliyetindendir. Bununla beraber distilasyon ve rektifikasyon sistemlerinde sermaye yatırımı, kapasite attıkça eksponensiyel olarak azalmaktadır. Başka bir deyişle distilasyon ve rektifikasyon teknolojilerinde yatırım maliyeti; tesis kapasitesi büyüdükçe azalacak, tesis kapasitesi küçüldükçe artacaktır.

Görüldüğü gibi karmaşık olmayan, kolay kontrol edilebilen ve pratik üstünlükleri olan membranla ayırma tekniği olan pervaporasyon, maliyet değerlendirilmesi açısından da avantajlı görülmektedir (HUANG, 1991a, s. 526-528).

Pervaporasyon su/organik ayırımı açısından incelendiğinde ise, su arıtma ve çözücü kazanımı olmak üzere iki alan düşünülebilmektedir. Sudaki organik madde oranı çok az ise amaç suyu temizlemek için bu maddeyi çekmek ve kirliliği kontrol etmektir. Eğer organik madde % 1 - 2 oranında ise amaç bu maddeyi kazanmaktır.

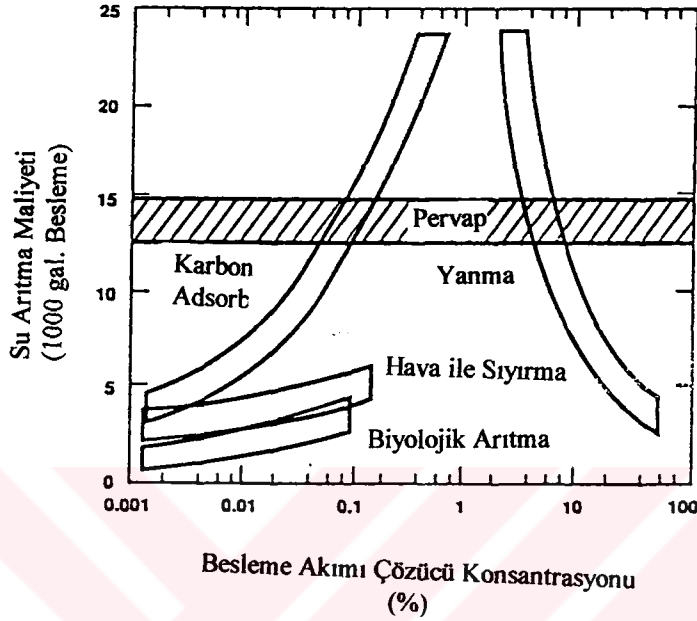
Kirlilik kontrolü için uygulanan pervaporasyonun maliyeti çeşitli değişiklikler gösterir. Bu değişiklikler, çözücüye ve çözücünün fraksiyonel ayırımına gereksinim olup olmadığına bağlıdır. İşleme metodları ile kıyaslandığında daha avantajlı olduğu belirtilmektedir (BAKER ve diğ., 1991, s. 169).

Besleme akımındaki çözücü konsantrasyonu yeterince yüksekse, çözücü geri kazanımı ekonomik olarak cazip hale gelir.

Yapılan hesaplamalar pervaporasyonun, sulu endüstriyel akımların geniş bir kısmına uygulanabileceğini göstermektedir. Yeni bir proses olarak kabul edilen pervaporasyonun, klasik tekniklerle rekabet halinde olduğu çözücü konsantrasyon oranı, Şekil 3.7’de gösterilmiştir.

Besleme akımı 100 ppm’den daha az çözücü içerirse, karbon adsorpsiyon yatakları küçülür ve bu teknik tercih edilir. Benzer şekilde besleme akımı % 5-10’luk bir değerden daha yüksek oranda çözücü içerirse; distilasyon, buharla sıyırma veya

yakma pervaporasyondan daha ucuz olacaktır. Ancak çözücü miktarının 100 ppm ile % 5 arasında olması durumunda pervaporasyon önemli bir uygulama alanı bulacaktır (BAKER ve diğ., 1991, s. 171).



Şekil 3.7 Pervaporasyonla Su Arıtma Sistemi ile Diğer Tekniklerin Maliyetleri (BAKER ve diğ., 1991, s.173).

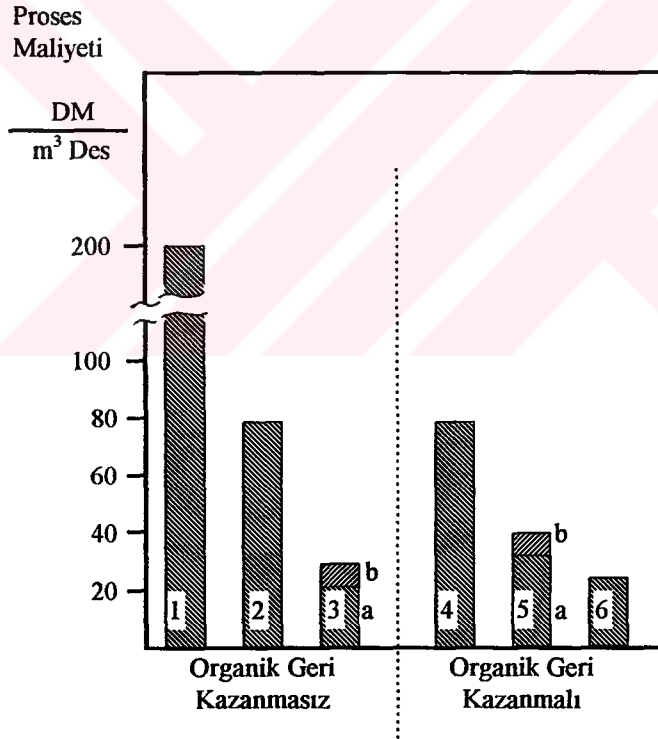
Organikleri sudan ve havadan ayırmak için kullanılan en yaygın tekniklerden biri adsorpsiyondur. Bu uygulamada aktif kömür sabit bir yatak içerisinde periyodik olarak buhar sıyırma ile rejenere (desorpsiyon) edilmektedir. Genelde rejenerasyon sırasında elde edilen su buharı ve organiklerden elde edilen karışım iki faza ayrılabilir. Çok az su içeren organik faz, eğer gerekliyse bir saflaştırma işleminden sonra yeniden kullanılabilir. Buna karşılık su fazı, içerdiği organik bileşen miktarı oldukça yüksek olduğundan problem oluşturabilir ve bu yüzden adsorpsiyon işlemine geri beslenir.

Havanın adsorpsiyonla temizlenmesi durumunda ise desorpsiyon sonucu elde edilen su fazı ayrıca işlemlere tabi tutulur. Örnek olarak, boya kurutma fırınlarından çıkan eksoz gazlarının adsorpsiyonla temizlenmesi verilebilir. Burada buharla sıyırma sonucu kondensattan faz ayırma ile % 98 çözücü içeren organik faz ve % 3.7 çözücü içeren su fazı elde edilir. Yoğunlaşma ve faz ayırma işlemlerinden sonra, su fazındaki organikler geniş bir kaynama noktası aralığına sahip olduklarından ve bazıları suyla

azeotrop oluşturduğundan, distilasyonla ayırma bu aşamada çok karmaşık ve pahalı bir yöntemdir. Bu ikinci ayırma işleminin yapılmaması durumunda ise organik faz su içereceğinden saf olmayacak, su fazı da organik madde içereceğinden kirliliğe neden olacaktır (RAUTENBACH ve diğ., 1988).

Buna alternatif olarak ters osmoz, ikinci bir faz ayırma ve pervaporasyondan oluşan, fizibil olduğu söylenen bir hibrid prosesin tasarımı yapılmış ve pilot ölçekte test edilmiştir (RAUTENBACH ve diğ., 1988).

Laboratuvar ve pilot tesiste yapılan deneyler sonucunda, desorpsiyon ile oluşan sulu fazın artırıldığı bu hibrid prosesin fizibil olduğu görülmüştür (RAUTENBACH ve diğ., 1988). Şekil 3.8'de bu hibrid prosesin çeşitli teknolojilerle karşılaştırılması görülmektedir.



1: Yanma, 2: Atık ücreti, 3a: Ters osmoz (TO) + Yanma, 3b: Ters osmoz + Yanma + Atık ücreti (TO geçen akımı için), 4: Rektifikasyon (Çözücü geri kazanımlı (0.5 DM/kg)), 5a: TO + PV, 5b: TO + PV + Atık ücreti (TO geçen akımı için), 6: TO + PV (Çözücü geri kazanımlı (0.5 DM/kg)).

Şekil 3.8 Desorpsiyon Su Fazının Farklı Tekniklerle Artırılması (RAUTENBACH ve diğ., 1988).

Organik çözücü karışımlarının ayrılmasında pervaporasyon kullanılması, pervaporasyonun en az gelişmiş alanıdır. Membran ve modül stabilite problemleri bu tip ayırma için çözülebilirse, 21. YY'da organik karışımlara pervaporasyon uygulaması gelişecektir.

ABD'de 1976 yılında distilasyon enerji tüketimi 10^{30} Btu olarak hesaplanmıştır. Bu ulusal enerji kullanımının % 3'üne eşittir. Pervaporasyon büyük maliyet ve enerji tasarrufu sağlaması açısından klasik distilasyon teknikleriyle ayrılmayan azeotroplar ve kaynama noktaları birbirine yakın olan organik karışımlar için distilasyon prosesine bir alternatif ya da ek olarak düşünülebilir.

Düşük enerji gerektiren pervaporasyon prosesi organik karışımların bazılarının ayrılmasında dahi kullanılsa, ulusal enerji kullanımı üzerinde büyük etkisi olabilecektir. Pervaporasyon prosesinin bütün organik karışımları ayırmak için veya tüm ayırmayı yapmak için kullanılması pek muhtemel değildir. Bu nedenle pratikte bir distilasyon - pervaporasyon ikili sistemi tercih edilmektedir.

Pervaporasyon uygulamalarında tartışılan başka bir konu da prosesin uygulama şeklidir. Benzen/sikloheksan sistemi üzerinde yapılan bir çalışma; membran akıları ve maliyetleri en uygun şartlarda olduğu kabul edilse bile, çok kademeli pervaporasyon sisteminin ekonomikliğı hakkında belirsiz sonuçlar göstermiştir. Bu durumda pervaporasyonun diğer klasik yöntemlerle entegre halde kullanılması tercih edilmiştir (RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1987).

Bu sonuç iki durumun derinlemesine incelenmesi sonucu elde edilmiştir (RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1985a, RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1985b):

1.Durum (Ekstraktif distilasyonun yerini pervaporasyonun alması):

Ağırlıkça %50 / % 50 benzen/sikloheksan içeren besleme karışımı % 98 saflıktaki ürüne ayrılacaktır. Furfurolun taşıyıcı olarak kullanıldığı ekstraktif distilasyon, üç kademeli pervaporasyon ile karşılaştırıldığında; üç kademeli pervaporasyon sisteminin ekstraktif distilasyon ile rekabet edemeyeceğı anlaşılmıştır. Bu durum Tablo 3.3'de incelenmiştir.

İki işlem arasında bir karşılaştırma yapan Tablo 3.3 uyarınca yatırım ve işletme maliyetleri, üç kademeli pervaporasyonda, ekstraktif distilasyona göre daha yüksektir.

Özellikle geçen akım tarafındaki basıncın düşük olması (150 mbar), oluşan yüksek yoğunlaşma maliyeti göze çarpmaktadır. Evaporatör yatırım maliyeti ve ısı tüketimi ise pervaporasyonda daha düşüktür.

Tablo 3.3 Benzen/Sikloheksan Karışımı için Ekstraktif Distilasyon ve Pervaporasyon Maliyet Analizleri * (RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1985a).

	Spesifik Maliyetler (DM/ton ürün)	
	Ekstraktif Distilasyon	Pervaporasyon
Elek Rafı Kolon	6.11	---
Modül	---	4.85
Evaporatör/Isı değiştirici	4.43	2.67
Yoğunlaştırıcı	1.41	6.33
Pompalar	1.41	6.33
Membranlar(100 DM/m ²)	---	43.65
Buhar(30 DM/ton)	18.81	14.44
Soğutma Suyu(0.1 DM/m ³)	1.38	12.69
Toplam Maliyet	32.59	85.35

*: Membran ömrü: 20 ay, çalışma zamanı:3500 saat/yıl, 5 yıllık doğrusal artan amortisman, % 10 faiz.

Burada tartışılan duruma benzer proseslerde pervaporasyonun klasik termal ayırma prosesinin yerine tek başına geçmesi önerilemez.

Ancak, pervaporasyon yüksek saflıklar gerektiğinde ve klasik tekniklerle entegre şeklinde kullanıldığı durumlarda ekonomik olmaktadır. Bu ikinci durumun incelenmesi sonucu ortaya çıkmıştır (RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1985a).

2.Durum (Ekstraktif distilasyon ve pervaporasyondan oluşan hibrid prosesin kullanılması):

Bu durumda %50 /% 50 benzen/sikloheksan besleme karışımı yüksek saflıktaki ürünlere; %99.2 saflıkta sikloheksan ve %99.5 saflıkta benzene ayrılacaktır.

Ekstraktif distilasyon anilin, furfurol gibi yüksek kaynayan bir çözücü ilavesiyle buhar - sıvı dengesinin değiştirilmesi esasına dayanır. Bu eklenen çözücü, bir bileşen (benzen) için seçicidir.

Hibrid proses klasik ekstraktif distilasyondan çok daha üstün olacaktır. Benzen tercihli olarak membrandan geçen bileşen olduğundan, pervaporasyonda enerji tüketimi düşüktür (RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1985a).

Beslemedeki düşük benzen konsantrasyonu sebebiyle pervaporasyon aşamasında akının düşük olmasına rağmen, membran prosesinin rektifikasyon ile optimum kombinasyonu; maliyetlerde % 20'lik bir düşme göstermektedir. Bu düşüşün temel nedeni; klasik proseslerde ürünün tonu başına 1.7 ton ısıtma buharı kullanılırken, hibrid proste bu miktarın 1.18 tona düşmesidir (RAUTENBACH ve ALBRECHT, 1987).

Tablo 3.4'de hibrid prosese ait tahmini maliyetler verilmektedir.

Tablo 3.4 Hibrid Sistem Maliyeti* (Rautenbach ve Albrecht, 1987).

Besleme Konsantrasyonu			Ürün Konsantrasyonu			Maliyet (DM/ton)		
x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃	PV**	Dist.	Top.
0.0071	0.9899	0.0030	0.0048	0.9920	0.0032	11.41	53.39	64.80

*: (1): benzen, (2): sikloheksan, (3): furfurol, membran kalınlığı: 2 µm.

** : Pervaporasyon.

Organik karışımların ayrılmasında uzun süre proses şartlarına (korozyon, sıcaklık gibi) dayanabilecek, seçici geçirgenliği yüksek uygun membranlar ve membran modülleri geliştirilmesiyle yeni bir devir açılacaktır.

3.5. PERVAPORASYONDA TAŞINIM MEKANİZMALARI

Organik çözücülerin dehidrasyonu, azeotrop ve yakın kaynama noktalı karışımların fraksinasyonu, biyoreaktörden uçucu ürünlerin geri kazanılması gibi alanlarda kullanılan ve çok ümit verici bir ayırma prosesi olan pervaporasyonda,

taşıyım mekanizması iki ayrı modelle açıklanabilmektedir (OKADA ve MATSUURA, 1992).

Bu modeller çözünme-difüzyon modeli ile gözenek-akış modelidir.

3.5.1. Çözünme - Difüzyon Modeli (Solution - Diffusion Model)

En yaygın olarak kullanılan, pervaporasyon taşıyım mekanizması çözünme - difüzyon modelidir. Çözünme - difüzyon modeline göre pervaporasyonda taşıyım üç kademede gerçekleşir. Bu kademeler şu şekilde sıralanabilir (HUANG, 1991a, s. 138):

1. Giriş yüzeyinde membrana seçici sorpsiyon,
2. Membran boyunca difüzyon,
3. Çıkış yüzeyinde buhar faza desorpsiyon.

Sıralamadan da görüldüğü gibi, beslemedeki her bileşenin çözünürlüğü ve difüzivitesi, seçicilik ve geçiş hızını etkilemektedir. Ayırma, membranın bir bileşeni diğer bileşenden daha hızlı taşıma yeteneğine bağlıdır.

Bu modele göre pervaporasyon seçiciliği, bileşenlerin membrandaki seçici sorpsiyonunun ve membran boyunca seçici difüzyonunun kombinasyonu ile elde edilir. Alt akımda bileşenlerin kısmi basıncı yeterince düşük olduğu sürece evaporasyon o kadar hızlı olur ki, kütle transferine bir direnç oluşmaz ve desorpsiyon kademesinin tüm proses üzerinde büyük bir etkisi olmadığı söylenebilir (HUANG, 1991a, s. 138-139).

Membrandan sıvı geçiş mekanizması Şekil 3.9'da görüldüğü gibidir.

Membran proseslerinde geçen maddenin taşıyımını şu şekilde ifade edilir (CHANGLUO, 1987, OKAMOTO, 1992, HUANG ve FENG, 1993a):

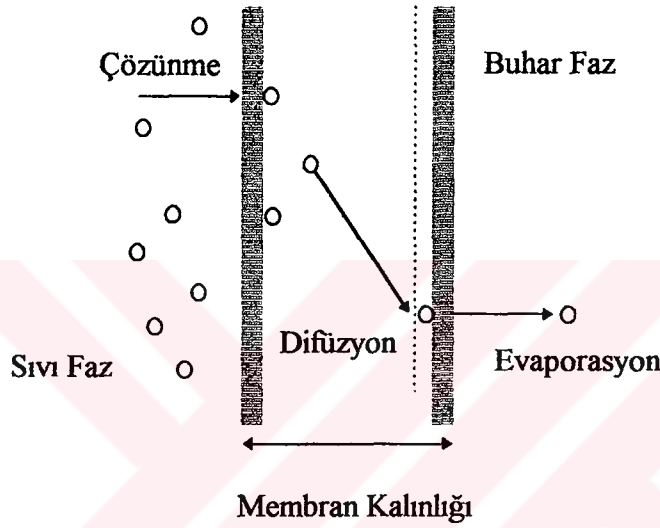
$$J_i = P_i \Delta\phi / l \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte J_i maddenin akısını, P_i geçirgenlik katsayısını, $\Delta\phi$ membranın alt ve üst akımları arasındaki potansiyel farkını, l membran kalınlığını göstermektedir (STANDEN, 1981, s. 92-93).

Geçirgenlik katsayısı ise, difüzyon katsayısı ve çözünürlük katsayısı ile şu şekilde verilmektedir (HUANG, 1991a, s. 281):

$$P_i = S_i D_i \quad (3.2)$$

Burada P_i (permeability) i bileşenin geçirgenliğini, S_i (solubility) çözünürlük katsayısını, D_i (diffusivity) difüzyon katsayısını göstermektedir.



Şekil 3.9 Membrandan Sıvı Geçiş Mekanizması (HUANG, 1991a, s. 138).

Pervaporasyonun önemli bir özelliği de membranın şişmesidir (swelling). Sistemin besleme akımı tarafında polimer membran, tamamen şişmiş iken; pervaporat akımı tarafında hemen hemen tamamen kurudur. Bu koşullar altında, çözünürlük besleme konsantrasyonuna bağlıdır ve sıvı faz sorpsiyonu ile açıklanabilir (BÖDDEKER, 1990).

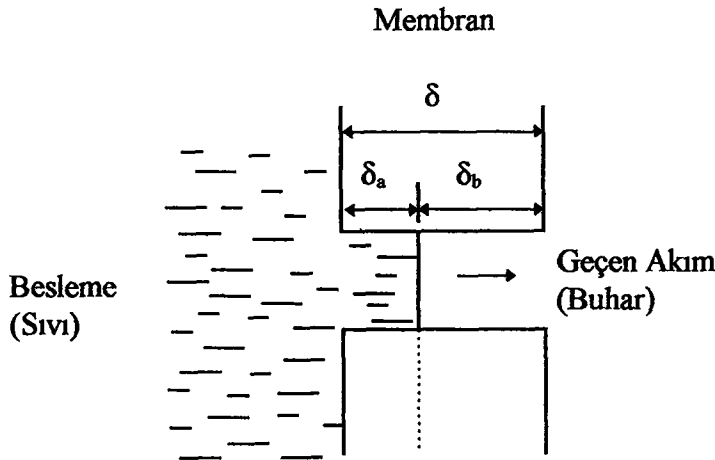
Polimer boyunca difüzivite ise geçen moleküllerin büyüklük ve şekline bağlıdır. Genel olarak yüksek çözünürlük, yüksek difüziviteye neden olmaktadır. En büyük çözünürlük ve en büyük difüzyon katsayısına sahip olan bileşen membrandan geçmektedir. Ancak bu davranıştan sapmaların olması da mümkündür (HUANG, 1991a, s. 139,142,279).

3.5.2. Gözenek - Akış Modeli (Pore - Flow Model)

Çözünme - difüzyon modeli pervaporasyon deney sonuçlarını açıklayan başarılı bir model olmasına karşın, türetilen taşınım eşitlikleri endüstriyel uygulamalar için çok karmaşıktır. Bu eşitlikler gözenek - akış modeline uygulanarak, çok daha basit olan bu model geliştirilmiştir (OKADA ve MATSUURA, 1992).

Bu modeldeki gözenek terimi, polimer molekülleri arasındaki boşluğu ifade etmektedir. Bu boşluk geçen bileşenin molekül boyutuna yakındır. Gözenek - akış modelinde membran yüzeyinde δ uzunluğunda gözeneklerin mevcut olduğu, beslemedeki bileşenin δ_a uzunluğuna gelerek gözeneğin δ_a kadar mesafesinin bu sıvı bileşen ile dolu olduğu ve daha sonra da δ_b uzunluğunda evapore olarak gözeneğin δ_b kadar mesafesinin buharla dolduğu varsayımları yapılmıştır. Bu varsayımlara göre gözenek - akış modeli ile pervaporasyonun gerçekleştirildiği kademeler şu şekilde açıklanabilir (OKADA ve MATSUURA, 1991b):

1. Sıvı bileşen membranın besleme yüzeyindeki gözeneğe girer,
 2. Gözenekte evapore olur,
 3. Buhar gözenekten çıkarak membranın diğer yüzeyine gelir.
- Bu model Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10 Membran Gözeneğinde Oluşan Pervaporasyon (OKADA ve diğ., 1991a).

3.6. PERVAPORASYONDA AYIRMA KARAKTERİSTİKLERİ

Pervaporasyon işleminde membranın ayırma yeteneği geçirgenlik ve seçicilik ile ifade edilmektedir. Geçirgenlik ve seçicilik birbirleri ile ters orantılıdır, faktörlerden biri artarken diğeri azalır (HUANG ve YEOM, 1990).

Distilasyonda bileşenlerin relatif uçuculukları ayırmayı kolaylaştıran bir etkenken, pervaporasyonda geçen maddelerin akısı ve seçicilikleri, bu maddeler ile membran arasındaki sorpsiyon ve difüzyon özelliklerine bağlıdır. Sorpsiyon özellikleri membran malzemesinin seçimiyle kontrol edilirken; difüzyon hız sınırlayıcı bir kademe olduğundan, taşınım hızı membran kalınlığı seçimi ile kontrol edilebilir (DUTTA ve SIKDAR, 1991).

Sorpsiyon - difüzyon modeli de denen çözünme - difüzyon modeline göre, membranın geçirgenliği itici güç olarak kimyasal potansiyel gradienti altında olan bileşenin polimer fazdaki çözünürlük ve difüzyon hızının bir fonksiyonudur. Buna göre geçirgenlik; i bileşenin membran malzemesindeki çözünme eğilimi ile artarken, bileşenin hareketinin kısıtlanmasıyla azalır (HUANG, 1991a, s. 281).

Pervaporasyon performansı seçicilik, akı ve enerji tüketimi ile belirlenebilir. 1 ve 2 gibi iki bileşenden oluşan bir karışım için seçicilik ya ayırma faktörü α , ya da zenginleştirme faktörü β ile ifade edilir:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} \quad (3.3)$$

$$\beta = \frac{y_1}{y_2} \quad (3.4)$$

Bu eşitliklerde y buhar pervaporat bileşimini, x ise sıvı besleme bileşimini göstermektedir (BÖDEKER, 1990).

Pervaporasyon seçiciliği (α_{pv}) ile difüzyon seçiciliği (α_{dif}) ve sorpsiyon seçiciliği (α_{sorp}) arasındaki ilişki şu şekilde verilebilmektedir (PARK, 1993, s. 85, OKUNO ve diğ., 1995):

$$\alpha_{pv} = \alpha_{dif} \times \alpha_{sorp} \quad (3.5)$$

Sorpsiyon seçiciliği de şu şekilde belirlenebilir (OKUNO ve diğ., 1995):

$$\alpha_{sorp\ 12} = \frac{z_1/z_2}{x_1/x_2} \quad (3.6)$$

z_1 ve z_2 1 ve 2 bileşenlerinin membran içindeki bileşimlerini, x_1 ve x_2 de 1 ve 2 bileşenlerinin beslemedeki bileşimlerini göstermektedir.

Membran ayırma yeteneğinin bir ölçüsü olan pervaporasyon ayırma indeksi (PSI) ise, ayırma faktörü (α_{12}) ve geçiş akısı (J_t) ile verilebilmektedir (HUANG ve YEOM, 1990, HUANG, 1991a, s. 120):

$$PSI = J_t \times \alpha_{12} \quad (3.7)$$

Akının farklı bir ifadesi olan pervaporabilite (pervaporability) ise şu şekilde ifade edilmektedir (GOLDMAN, 1989):

$$\mathcal{P} = J_t \times l \quad (3.8)$$

Burada $\mathcal{P}$ pervaporabiliteyi, J_t toplam akıyı ($\text{kg/m}^2\text{h}$), l membran kalınlığını (m) göstermektedir.

3.7. PERVAPORASYONA ETKİ EDEN PROSES ŞARTLARI

Pervaporasyonda kütle iletimini etkileyen parametreler giriş ve çıkış basıncı, sıcaklık, besleme konsantrasyonu, membran malzemesi ve membran kalınlığı, konsantrasyon polarizasyonu olarak sayılabilir.

Giriş basıncının değeri 10 bar'ı geçmedikçe, pervaporasyondaki taşınımında besleme basıncının etkisi yoktur. Aksi halde membran zarar görebilir. Ancak pervaporasyonda maksimum itici güç dolayısıyla maksimum akı, teorik olarak sıfır çıkış basıncında elde edildiğinden alt akım basıncının önemi çok fazladır.

Çıkış basıncı pervaporatın doymunluk buhar basıncını geçmediği sürece, alt akım basıncı (vakum) artımı ile pervaporasyon seçiciliği değiştirilemez. Buhar basıncının altında, seçicilik bileşenlerin uçuculuğuna bağlıdır. Eğer daha hızlı difüze olan bileşen aynı zamanda yüksek uçuculuğa sahip ise, çıkış basıncının (vakumun) artması ile seçicilik de artar. Bu durumun tersi söz konusu olduğunda, başka bir deyişle hızlı difüze olan bileşen daha az uçucu ise, çıkış basıncındaki (vakumdaki) artış seçiciliği düşürür (HUANG, 1991a, s. 31-34).

Sıvı besleme akımından ayrılan bileşenin buharlaşma ısısı çekildiğinde, sisteme giren besleme ile membrandan geçemeyen ve prosten çıkan akım arasında bir sıcaklık farkı olur ve membran bir ısı değiştirici engeli olarak kabul edilir. Sistemi besleme sıcaklığında çalıştırmak için bir ısı değiştirici kullanılabilir ya da buharlaşma ile karışımın soğumasına neden olan ısı kaybını karşılayabilmek için atık sıvıdan (kalan akım) yararlanılabilir. Buharlaşma ile membranın çıkış yüzeyinin soğuması geçiş hızı ve seçiciliği etkilediğinden, membranın iki yüzeyi arasındaki sıcaklık farkı 6°C'ı geçmemelidir (BÖDDEKER, 1990).

Besleme karışımındaki bileşenlerin membrandaki çözünürlük ve difüziviteleri çalışma sıcaklığına bağlı olduğundan akı da sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklıkla akı arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği yardımı ile ifade edilebilmektedir (HUANG, 1991a, s. 120):

$$J = A \exp (- E_p / RT) \quad (3.9)$$

Burada J akı, A sabit, E_p aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti, T sıcaklık'tır.

Sıcaklık artışı ile, difüzyon hızı artacağından geçiş hızının arttığı, seçiciliğin ise çok az azaldığı görülmektedir (HUANG, 1991a, s. 165-166).

Çözünme - difüzyon modeline göre sorpsiyon ve difüzyon, dolayısıyla da akı ve seçicilik besleme karışımının bileşimine bağlıdır (HUANG, 1991a, s. 165).

Membrandan bileşenlerin geçişi, membran malzemesinin kimyasal ve fiziksel yapısına bağlıdır. Çözünme - difüzyon modeline göre; bir bileşenin akısı çözünürlük ve difüzivitenin bir fonksiyonu olduğundan membran malzemesi seçiminde, ya çözünürlük ya da difüzivite farkından yararlanılır (HUANG, 1991a, s. 168).

Sabit bileşimli bir sıvı karışım düşük çıkış basıncında pervapore edildiği zaman, yoğun homojen filminden geçen akı film kalınlığı ile ters orantılıdır (HUANG, 1991a, s. 37).

Membran prosesleri içinde konsantrasyon polarizasyonunun en az olduğu proses pervaporasyondur. Membranın kabul etmediği maddenin membran yüzeyinde toplanarak konsantrasyon artışına neden olması olarak tanımlanan konsantrasyon polarizasyonu, bileşenlerin difüzyonu hızlı ise ihmal edilebilir. Akı ve seçiciliğin azalmasına neden olan konsantrasyon polarizasyonu; kütle transfer katsayısını azaltmak, akıyı arttırmak, membran seçiciliğini arttırmak, pervapore olan bileşenin konsantrasyonunu azaltmakla engellenebilir (HUANG, 1991a, s. 167-168, MULDER ve SMOLDERS, 1986).

3.8. ETKİLEŞİM PARAMETRESİ

Flory - Huggins Teorisine göre, solvent ve polimerden oluşan ikili bir karışımda, karışımın serbest enerjisi aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\Delta G_m = RT [(n_s \ln \phi_s + n_p \ln \phi_p) + (\chi n_s \phi_p)] \quad (3.10)$$

(3.10) nolu eşitlikteki ilk iki terim karışımın entropisini, ikinci terim karışımın entalpisini göstermektedir. Entalpi ile ilgili terim ikili etkileşim parametresini (χ) (Flory-Huggins etkileşim parametresi) içermektedir. İkili etkileşim parametresi entropik etkileri de içeren serbest entalpi parametresi olarak düşünülmektedir. Polimerin çözücünde tamamen çözünmesi durumunda χ , 0.5'den daha küçük bir değere sahip olacaktır. χ değeri 0.5 ile 2 arasında ise polimer ile çözücü arasında güçlü etkileşimler olduğu söylenebilir.

(3.10) nolu eşitlikte n ünlü fazdaki mol fraksiyonu, ϕ hacim fraksiyonu, χ Flory - Huggins ikili etkileşim parametresi, s solvent, p polimer'dir.

(3.10)'un n_s 'e göre diferansiyeli, kısmi molar serbest entalpisini veya kimyasal potansiyeli verir:

$$\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_s} = \mu_s = RT [\ln \phi_s + (1 - v_s/v_p) + \chi \phi_p^2] \quad (3.11)$$

(3.11) nolu eşitlikte v ikili fazdaki hacim fraksiyonunu göstermektedir.

Polimer ile nüfuz eden madde arasındaki ilgi azaldıkça, χ ve ϕ_p artacaktır.

Serbest entalpideki toplam değişiklik, sadece karışımın serbest entalpisi ΔG_m ile belirlenmez, serbest elastik entalpisi ΔG_{el} de düşünülmelidir.

Membran, kristal bölgeler, zincir hareketleri, van der Waals etkileşimlerinin neden olduğu fiziksel çapraz bağlarla şişmiş bir jel veya ağ olarak düşünüldüğünde, çapraz bağlar ile zincir arasındaki şişme uzamaya neden olur ve bu; ağın bir kuvvet uygulayarak şişmenin azalmasına neden olur. Ağın genişlemesi serbest elastik enerji ΔG_{el} ile verilir:

$$\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_{el} \quad (3.12)$$

Denge durumunda (swelling equilibrium) $\Delta G = 0$ olur ve (3.13) nolu eşitlik elde edilir:

$$\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi \phi_p^2 + [(v_s \rho / M_c) (\phi_p^{1/3} - 0.5 \phi_p)] = 0 \quad (3.13)$$

(3.13) nolu eşitlikte son terim serbest elastik enerji dağılımını verir. M_c iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı, v ikili fazdaki hacim fraksiyonudur.

Elastik terimin dağılımı başlıca iki parametre ile belirlenir. Bunlar polimerdeki sıvı miktarı (ϕ_s) ve çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığıdır (M_c). Polimer içindeki sıvı hacim fraksiyonu arttığı ve M_c azaldığı durumda elastik terim önemli olmaktadır. Bununla beraber pervaporasyonda şişme çok yüksek değerlerde olmayabileceğinden, ϕ_s 'in sayısal değeri 0.25'den küçük olacaktır. Bu durumda elastik terim ihmal edilebilir (Yalnızca M_c 'nin çok küçük, ϕ_s 'in çok büyük olduğu durumlarda elastik terim (3.13) nolu eşitlikte az bir etkiye sahip olabilir).

Elastik terimin ihmal edilmesiyle etkileşim parametresi (3.13) nolu eşitlikten elde edilebilir:

$$\chi_{ip} = - \frac{\left[\ln(1 - \phi_p) + \phi_p \right]}{\phi_p^2} \quad (3.14)$$

(3.14) nolu eşitlikte χ_{ip} i bileşenin polimerdeki konsantrasyondan bağımsız etkileşim parametresini göstermektedir. ϕ_p polimer hacim fraksiyonu olup, denge sorpsiyon deneyleri ile bulunabilir.

Polimer ile nüfuz eden arasındaki ilgi azaldıkça etkileşim parametresinin değeri sayısal olarak artacaktır.

χ_{ip} , bir solvent molekülünün saf polimer içindeki etkileşim enerjisi ile saf çözücü içindeki etkileşim enerjisi arasındaki farkı karakterize eden boyutsuz bir sayı olarak da ifade edilebilir (HUANG, 1991a, s. 232-234).

3.9. PERVAPORASYONDA KULLANILAN MEMBRANLAR

Pervaporasyonda kullanılan ilk sentetik membran ultrafiltrasyon ve dializ için geliştirilmiş olan, selüloz nitrat olarak bilinmektedir. Daha sonra etanol/su ayrılması işleminde selüloz membran, hidrokarbonların ayrılması için de etil selüloz kullanılmıştır. Sudan organik kimyasalları ayırmak için polivinilalkol, ksilenlerin ayrılmasında da polietilen kullanıldığı belirtilmiştir. Pervaporasyonun başlama periyodu sayılan bu dönemden (1917 - 1962) sonra, membranların yeterli seçicilik, geçirgenlik ve stabiliteye sahip olmaması nedeniyle araştırmalar yavaşlamıştır. 1970’li yıllarda petrol ve enerji fiyatlarındaki artış, pervaporasyonu tekrar ilginç hale getirmiş ve membranlar konusunda yapılan araştırmalar hızlanmıştır.

Organik sıvıların dehidrasyonu için hidrofilik polimerler kullanılırken, sudan organik maddelerin ayrılmasında elastomerler kullanılmaktadır. Zor bir işlem olan iki organik sıvının ayrılması işleminde ise, polimer tipi henüz belirlenemezken, genelde hidrofobik polimerler kullanılmasına karşın, hidrofilik polimerlerle, elastomerler de denenmektedir.

Pervaporasyonda membran modülleri levha - çerçeve, spiral - sargı ve tüp şeklindeyken; membran morfolojileri de, en çok kullanılan homojen ve simetrik

membran ile asimetrik ve karma (composite) membran olarak bildirilmektedir (HUANG, 1991a, s. 253-278).



BÖLÜM 4

SİSTEM SEÇİMİ

Bu bölümde pervaporasyon ile ayrılacak olan azeotropik karışımların önemi ve bu karışımların her ikisi için de uygun olan bir membran yapımı için polimer seçimi anlatılmıştır.

4.1. ÇALIŞILAN AZEOTROPİK KARIŞIMLAR

4.1.1. Azeotropik Karışımların Ayırılmasında Kullanılan Yöntemler

Bugüne kadar azeotropik karışımlar üzerine yapılan çalışmalar araştırılıp, incelendiğinde ayırma yöntemleri üzerine çok geniş bir bilgi edinilmektedir. Bu yöntemlerden yola çıkılarak ayırmada en çok kullanılan, en iyi olan, en çok tasarruf sağlayanın hangisi olduğu hususunda bir fikir edinilebilir.

Azeotropik distilasyon genellikle, bilerek ilave edilmiş bir sürükleyici çözücü (ayırma ajanı) (entrainer) ile besleme bileşenleri arasındaki bir veya daha fazla azeotropun oluşumuyla mümkün olabilen bir ayırma olarak açıklanır (HOFFMAN, 1964, s. 201, CHIANESE ve ZINNAMOSCA, 1990).

Ekstraktif distilasyonda azeotropik distilasyona göre, sürükleyici çözücü uçuculuğu besleme bileşenlerinin uçuculuğuna daha yakındır (PERRY, 1984, s. 13-8).

Difüzyon distilasyonda ise relatif difüzyon hızlarındaki farklılıkların avantajı alınarak azeotropların ayrılması için bir inert gaz kullanılmaktadır (MCDOWELL ve DAVIS, 1988).

Belirli sistemlerde ekstraktif distilasyon için ayırma ajanı olarak sıvı ilavesinden çok, sıvı fazda çözünmüş tuz kullanmak amacıyla çözünmeye izin vermek uygundur.

Böyle bir yöntem tuz etkisiyle ekstraktif distilasyon olarak bilinmektedir (FURTER, 1992).

Birçok durumda daha az enerjili yoğun ayırmalarda distilasyon kademelerinin yer değişimi istenir. Temel işlemler ilaveli artırılmış distilasyon (enhancement by additional unit operations) denilen bu yöntemin üstünlüklerinin sunulabildiği temel işlemler örnekleri; dekantasyon, sıyırma, absorpsiyon ve çözücü ekstraksiyonudur (STICHLMAIR ve diğ., 1989).

Azeotropik karışımların ayrılabilirdiği diğler yöntemler ise adsorpsiyon, gaz ekstraksiyonu ve pervaporasyondur (HIROTSU, 1987, KASSIM ve KING, 1988, RAO ve SIRCAR, 1993).

Azeotropik karışımların ayrılmasında günümüze dek çalışılan yöntemlerin içinde en uygunu ve kullanışlısının pervaporasyon olduğı gözlenmiştir. Bu yöntem üzerindeki çalışmalar geliştirilerek yaygınlaştırılmaktadır (HIROTSU, 1987, SEOK ve diğ., 1987).

Organik çözücü karışımlarının pervaporasyon ile ayrılması, enerji tasarrufu ve maliyet açısından büyük bir önem arz etmektedir. Distilasyon operasyonlarında kullanılan enerji, kimya endüstrisinde tüketilen enerjinin % 40'ı olarak hesaplanmıştır. Yalnızca büyük miktarlarda enerji harcamakla kalmayan distilasyon, aynı zamanda pek çok durum için etkin bir ayırma metodu olmamaktadır.

4.1.2. Ayrılan Azeotropik Karışımlar

Tez çalışması kapsamında azeotropik karışımların ayrılması hedeflenmiştir. Bu hedefle, pervaporasyonun en büyük uygulama alanı olan dehidrasyon ile organik/su ayırımı ve henüz ticari olarak uygulamasına geçilmemiş olan organik/organik ayırımı düşünülmüş; İPA/Su ve MTBE/MA karışımları pervaporasyon ile ayrılmıştır.

4.1.2.1. İzopropil alkol/su karışımı

Bilindiğı gibi yağlı tohumlardan yemeklik yağ ekstraksiyonunda günümüzde kullanılan çözücü heksandır. Ticari heksan; dar bir kaynama noktası aralığına sahip olan heksan, metil siklo pentan ve benzenden oluşan çeşitli altı karbonlu

hidrokarbonlarının karışımı ile bazen az miktarlarda bulunan beş karbonlu ve yedi karbonlu hidrokarbonlarının karışımını içermektedir. Ticari hegzanda bulunan hidrokarbonlar Tablo 4.1’de görüldüğü gibidir (STANDEN, 1966, s. 1-5).

Ekstraksiyon endüstrisinde kullanılan ve farklı yöntemlerle üretilen üç tip ticari hekzanın bileşimi ise Tablo 4.2’de verilmiştir (STANDEN, 1966, s. 1-5).

Hekzanın önemli miktarlarda benzen içermesi, hekzan ile benzenin azeotrop oluşturması nedeniyle istenmemekte olup, düşük benzen içeriği toksikliği minimize etmek için kabul edilebilir.

Tablo 4.1 Ticari Hekzandaki Hidrokarbonlar (STANDEN, 1966, s. 1-5).

C ₆	C ₅	C ₇
	2- metil bütan	2,2- dimetil pentan
n- hekzan	n- pentan	2,4- dimetil pentan
metil siklo pentan	siklopentan	1,1- dimetil siklo pentan
benzen	2,2- dimetil bütan	
siklo hekzan	2,3- dimetil bütan	
	2- metil pentan	
	3- metil pentan	

Kükürt, aromatikler, olefinler, klor, peroksitler, asitler gibi hegzanda bulunabilen safsızlıklar; pahalı polimerizasyon katalizörü tüketimini arttıracak ve polimerizasyon reaksiyonunun sağlığa zararlı etkilerinin olabileceği gibi nedenlerle istenmemektedirler (STANDEN, 1966, s. 1-5).

Günümüzde yağ ekstraksiyonunda daha güvenli ve daha etkin çözücüler kullanımı dikkat çekmektedir. % 87.8 İPA / % 12.2 Su (ağ.%) bileşiminde azeotrop oluşumu nedeniyle ayırma için yüksek enerji maliyeti dışında, hekzanın yerine İPA kullanımı oldukça cazip gözükmektedir.

Geleneksel yağ endüstrisinde düşük kar oranlarına rağmen, elli yıldır önemli bir değişiklik olmamış; çoğu yerel yağlar % 48 - 98 n-hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Hekzanın kolay alev alabilen ve bu yüzden yangınlara, patlamalara neden olabilen, zehirli bir madde olması nedenleriyle; pek çok ülkede, gıda maddelerinde eser miktarlarda dahi hekzan bulunması yasaklanmıştır.

Bu nedenlerden dolayı son yirmi yılda hekzanın yerini alabilecek alternatif çözücüler araştırılmış, altmış beşin üstünde çözücü sistemi incelenmiştir. Yanıcı olmayan klorlu hidrokarbonların çok zehirli olması, sulu ekstraksiyonların yağlı tohumların çoğunda bulunan fosfolipidlerin emülsiyon oluşturması ile sınırlı olması, süper kritik karbon dioksit ekstraksiyonunun yüksek basınçlar (8000-12000 psig) gerektirmesi nedeniyle 1500-4000 ton/gün kapasiteye sahip tesisler için pratik değildir. Kısa ve dallanmış alkan karışımlarını ile düşük n-hekzanlı çözücülerin bu probleme çözüm olabilir. Ancak mevcut hekzan üretim metodlarının değiştirilmesi gerekeceğinden bu çözüm ekonomik değildir. Bu altmış beş çözücünden yalnızca birkaçının kabul edilebilir olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.2 Çeşitli Ticari Hekzanların Bileşimi (STANDEN, 1966, s. 1-5).

Hidrokarbon Analizi (hacim %)	Hekzan A	Hekzan B	Hekzan C
2,3-dimetil bütan	1.7	eser	0.3
2- metil bütan	17.2	0.3	9.3
3- metil pentan	18.6	4.5	22.7
n- hekzan	44.4	86.5	60.9
2,4- dimetil pentan	0.1	---	---
metil siklo pentan	16.2	8.7	6.7
siklo hekzan	1.8	---	0.1
benzen	0.06	< 0.01	---
Diğer Maddeler (ppm)			
olefinler	735	< 5	< 5
peroksitler	< 0.2	< 0.5	< 0.5
karbonil bileşikleri	< 10	8	< 1
klor	5	2	< 2
asidite	< 10	< 10	< 10
kükürt	< 2	11	< 2

İPA yüksek yağ çözme özelliği, düşük sıcaklıklarda faz ayırma yeteneğinden dolayı en iyi çözücü adaydır. İPA'daki yüksek su içeriği; yağ çözünürlüğünü azaltırken; fosfolipid, gosipol, aflatoksin, şeker gibi istenmeyen maddelerin de ekstraksiyonunu artırır.

İPA ile ekstraksiyonun en iyi sonuçları % 95 ve daha yüksek alkol içeriği ile elde edilmiştir. Tohumlardan (flake/collet) gelen suyun İPA tarafından absorblanması ile İPA içeriği % 82 - 88 seviyelerine düşer ve azeotrop oluşumundan dolayı İPA/Su pratik olarak ayrılamaz. Bu durumda İPA/Su karışımının pervaporasyon ile ayrılması düşünülebilir (KÖSEOĞLU ve HERNANDEZ, 1995, s. 263-269).

Günümüzde mevcut çözücü dehidrasyonu sistemlerinin büyük bir çoğunluğu etanol dehidrasyonu için kurulmuştur. İzopropanol, glikoller, aseton ve metilen klorür gibi diğer çözücülerin dehidrasyonu da düşünülmektedir (BAKER ve diğ., 1991, s. 164).

Distilasyon ile ayırma maliyetinin yüksek olması, üçüncü bir bileşen (absorban, ekstraktan) gerekmesi, kolonların optimal şartlarda sürekli olarak çalışmaması sonucunda, araştırmacılar şu sorulara cevap aramışlardır:

- Enerji etkinliği daha yüksek olan bir ünit operasyon var mıdır?
- İlave madde gerektirmeden ayırma yapılabilir mi?
- Acil olarak ticari ölçeğe geçilebilecek teknolojiye sahip bir yöntem var mıdır?

Bu soruların cevabı pervaporasyon olarak bulunmuştur. Ancak pervaporasyonun bir ham petrol kolonu ile yer değiştirmesi düşünülemeyecektir (SEOK, 1987, MERZ ve DANZIGER, 1995, s. 94-105).

Yenilebilir yağların yağlı tohumlardan daha güvenli ve daha etkin çözücülerle ekstraksiyonu, günümüzde önem kazanmıştır. Mevcut olarak kullanılan ekstraksiyon çözücüsü hekzan olmasına rağmen, İPA su ile oluşturduğu azeotropun ayrılmasında yüksek enerji maliyeti gerektirmesi dışında uygun bir çözücüdür.

İPA ile yağ ekstraksiyonunda tohumlardan absorblanan su nedeniyle İPA'nın bileşimi, en iyi ekstraksiyon sonuçlarının alındığı % 95 (ağ.%) değerinden, azeotrop bileşimi olan % 82-88 (ağ.%) değerine düşer.

Pervaporasyon teknolojisindeki son gelişmeler, yağ endüstrisinde ekstraksiyon çözücüsü olarak İPA kullanımı üzerinde önemli bir etki yaratmıştır.

Yağlı tohumların hazırlanması ve yağ üretimi ile ilgili akım şeması Şekil 4.1’de verildiği gibidir (KÖSEOĞLU ve ENGELGAU, 1990, KÖSEOĞLU ve diğ., 1990, KÖSEOĞLU ve HERNANDEZ, 1995, s. 263-269).

Şekil 4.2’de hekzan ile yağ ekstraksiyonuna ait akım şeması; Şekil 4.3’de de İPA ile yağ ekstraksiyonuna ait akım şeması görülmektedir (KÖSEOĞLU ve HERNANDEZ, 1995, s. 263-269).

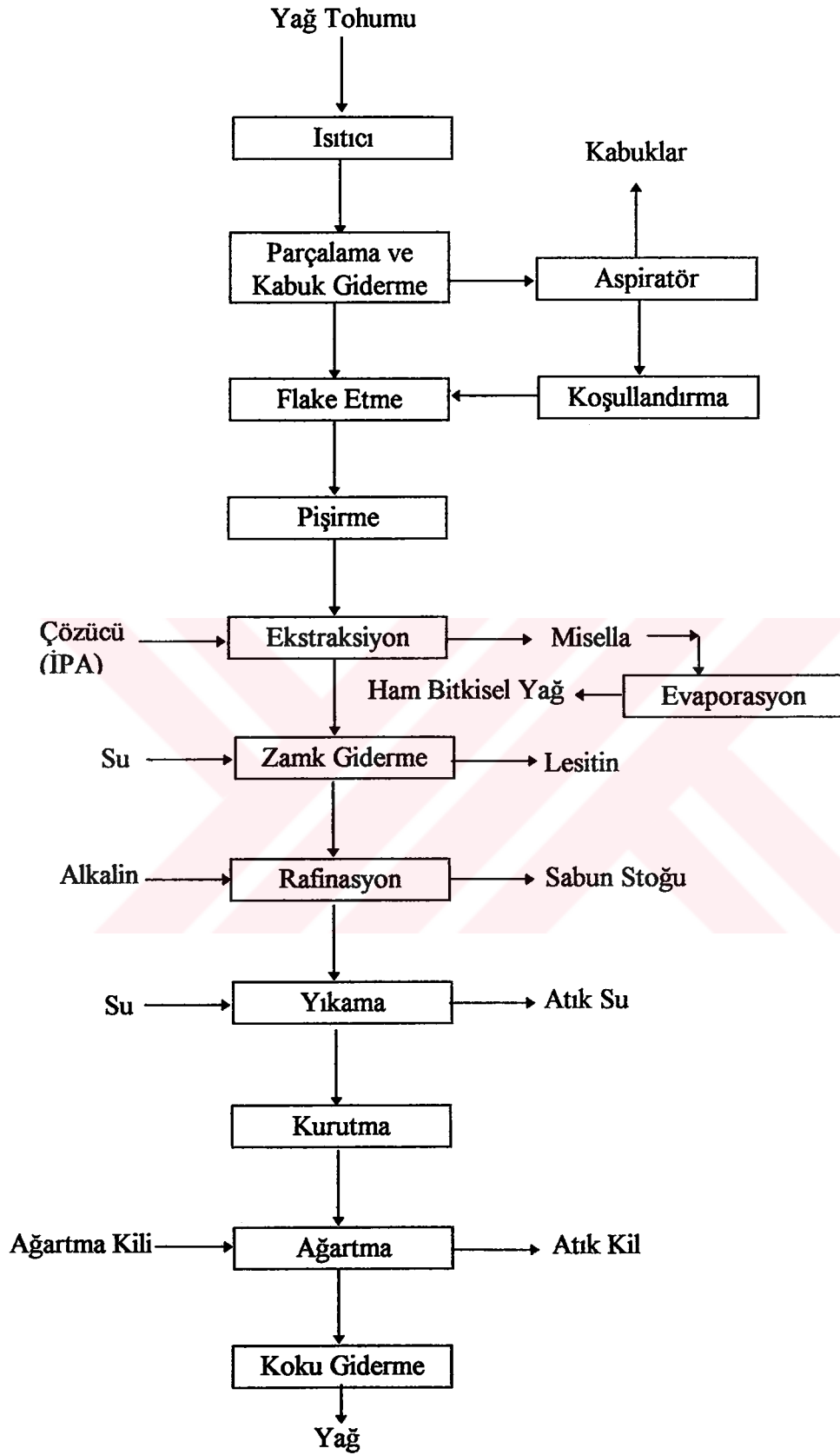
Şekil 4.2 klasik hekzan-misella kazanım prosesini göstermektedir. Ekstraktörden alınan besleme; çözücü içeriğinin % 67’den % 35’e indiği, ısıtma kaynağı olarak desolventizerin buharlarını kullanan birinci evaporatöre verilir. Bir sonraki evaporatörde çözücü içeriği % 8’in altına indirilir ve son kademedede de sıyrıcıda (stripper) buhar enjeksiyonu ile ham yağdaki hekzan içeriği 600 ppm’e indirilir. Kazanılan çözücünün tamamı ekstraktöre geri verilir.

Şekil 4.3’deki proste evaporatörün yerini soğutma tankı almış ve desolventizer ile misella distilasyon ünitesinden gelen çözücünün su içeriğini azaltmak için prose, pervaporasyon ünitesi ilave edilmiştir. Ekstraktörden alınan besleme evaporatöre verilerek misella distile edilir ve çözücü içeriği % 35’e indirilir. % 65 yağ içeren misella, 10°C’a soğutularak yağ-zengin alt faz (% 4-5 İPA) ve çözücü-zengin üst faza ayrılır. Alt faz sıyrıcıya gönderilerek kalan İPA alınır, üst faz ise ekstraktöre geri gönderilir.

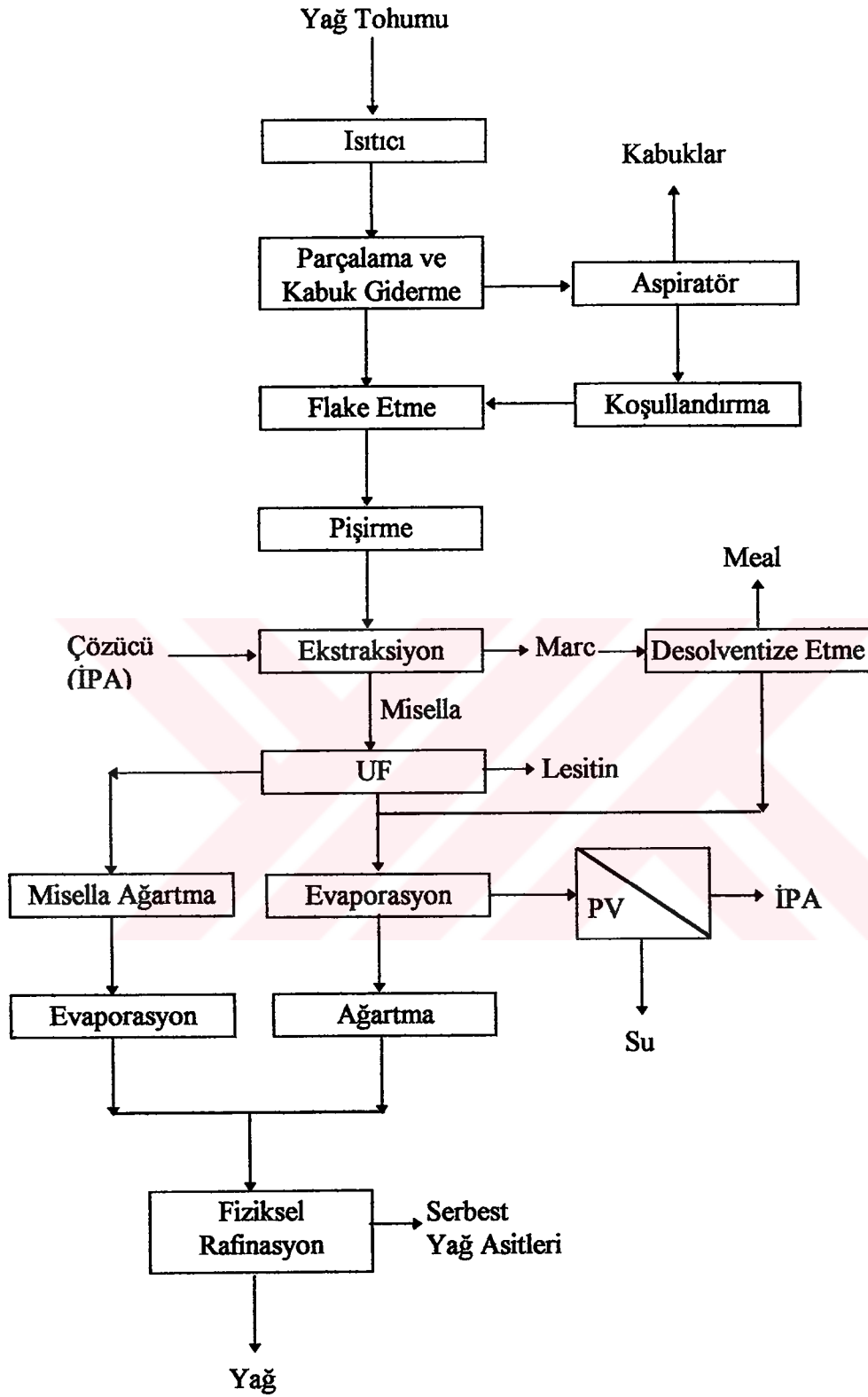
Büyük miktarlarda su içeren desolventizer ve distilasyon kolonundan gelen, distilasyon kondensatı pervaporasyon sistemine gönderilerek İPA/Su ayrımı gerçekleştirilir (KÖSEOĞLU ve HERNANDEZ, 1995).

Görüldüğü gibi yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonunda kullanılan çözücü (İPA) tohumlardan ve sistemden (desolventizer + distilasyon kolonu) gelen su ile karışmakta ve oluşan bu azeotrop, pervaporasyon ile ayrılmaktadır.

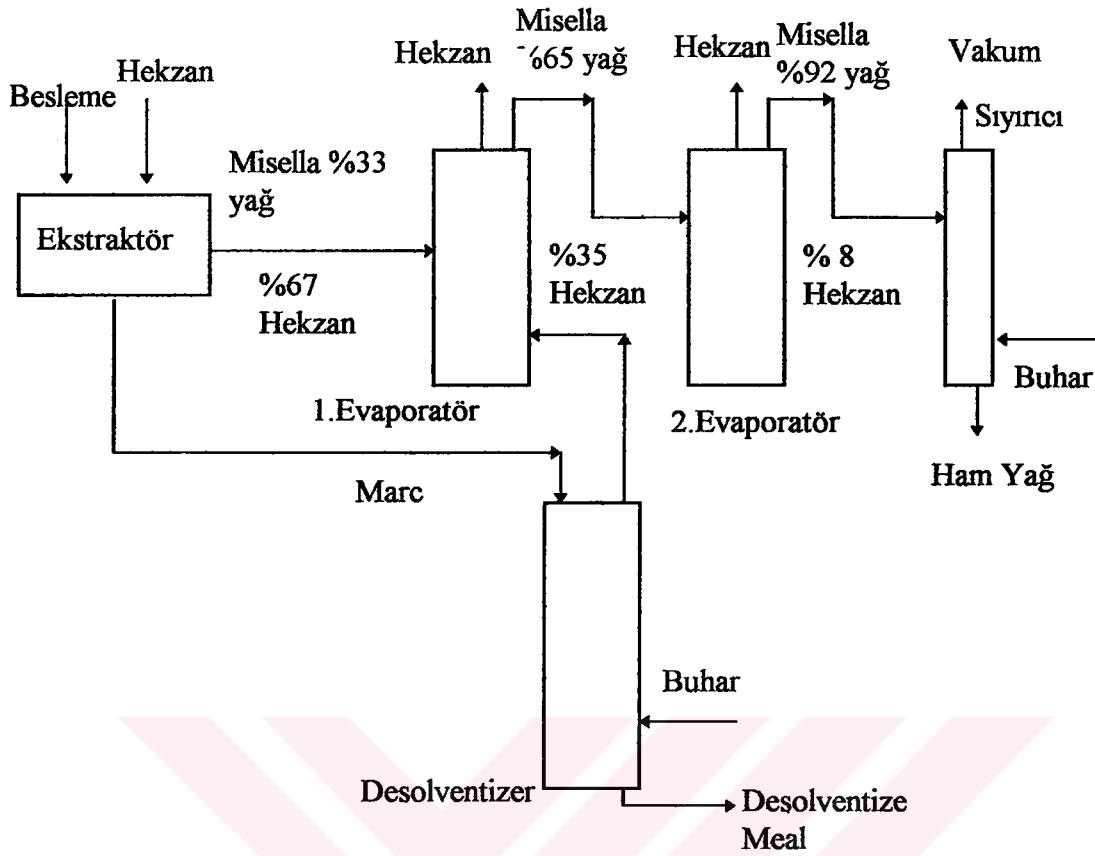
ABD’de “Clean Air Act Amendment” listesinde hekzan zehirli bir madde olarak ilan edilmiş ve kullanımı yasaklanmıştır. Ülkemizde de yemeklik yağ ekstraksiyonunda hekzan yerine alternatif çözücü adayı olarak izopropil alkol (İPA) kullanımı gündeme geldiği takdirde İPA/Su azeotropik karışımının ekonomik olarak ayrılması önem kazanacaktır.



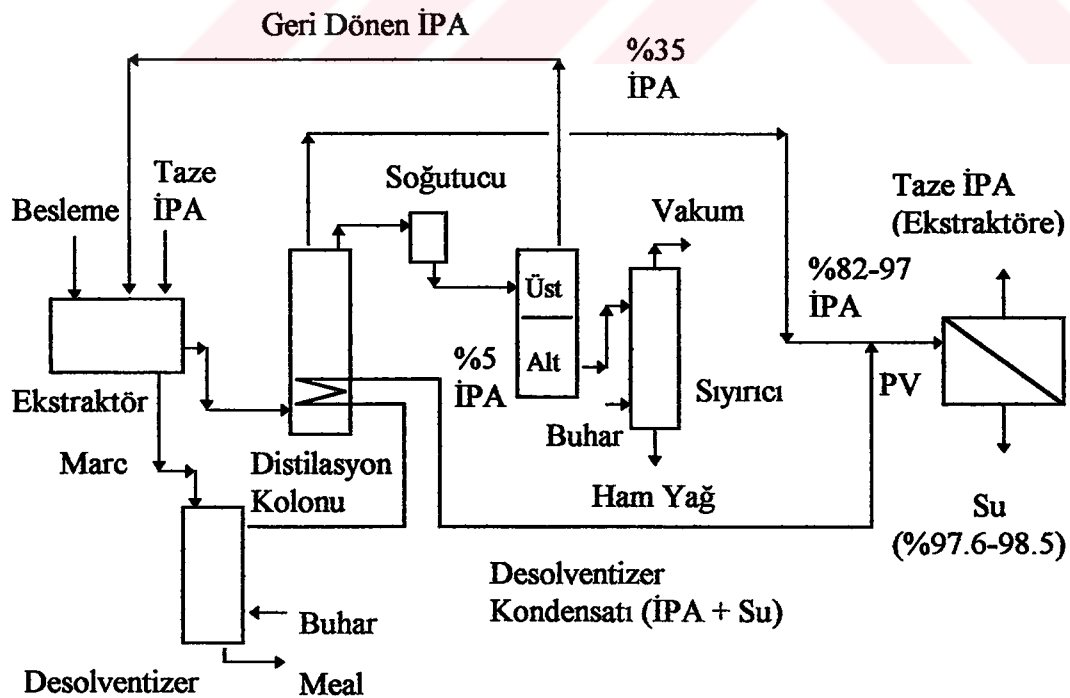
Şekil 4.1a Klasik Ham Bitkisel Yağ İşleme Akım Şeması (KÖSEOĞLU VE ENGELGAU, 1990).



Şekil 4.1b Membran Esaslı Ham Bitkisel Yağ İşleme Akım Şeması (KÖSEOĞLU ve ENGELGAU, 1990, KÖSEOĞLU ve diğ., 1990, KÖSEOĞLU ve HERNANDEZ, 1995, s. 263-269).



Şekil 4.2 Hekzan Esaslı Klasik Proses Akım Şeması (KÖSEOĞLU ve HERNANDEZ, 1995).



Şekil 4.3 İPA Esaslı Alternatif Proses Akım Şeması (KÖSEOĞLU ve HERNANDEZ, 1995).

4.1.2.2. Metil tersiyer bütül eter/metil alkol karışımı

MTBE izobütülen ve metil alkolün katalitik reaksiyonuyla üretilen, benzinin oktan sayısını yükseltmek için kullanılan kimyasal bir katkı maddesidir. Gelişmiş ülkelerde, benzinde oktan sayısını arttırmak için kullanılan kurşun ve diğer oktan yükseltici kimyasalların kullanımına kısıtlama getiren düzenlemeler getirilmesinden sonra MTBE'ye olan talep sürekli artmaktadır (T.C. BAŞBAKANLIK DPT MÜSTEŞARLIĞI, 1994, s. 342, SAVAŞÇI ve diğ., 1991, s. 134-35).

Benzine hacimce % 5 - 15 düzeyinde katılan MTBE, benzinin oktan sayısını 2-5 kat attırır. Yakıttaki oksijen yüzdesi belli bir değerin üzerine çıktığında, araç eksozlarından çevreye yayılan hidrokarbonların türü ve miktarı çevre kirliliğine yol açacak özellikler göstermeye başladığından; benzine katılan maksimum MTBE miktarı yakıtta istenen maksimum oksijen miktarına göre belirlenmektedir.

ABD'de çevre koruma ajansı EPA'nın belirlediği kurallar çerçevesinde, benzin içindeki oksijenin ağırlık yüzdesi % 2.7 ile sınırlandırılmıştır. Bu da benzinde hacimce % 15 oranında MTBE'ye karşılık gelmektedir.

Benzine uzun yıllardan beri oktan yükseltici olarak katılan kurşun tetra etil; eksoz gazları içerisinde yer alan kurşunlu bileşikler halinde çevreye yayılmakta, insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Eksoz gazları içerisinde bulunan kurşun bileşikler ayrıca hidrokarbon, CO ve NO_x emisyonlarının azaltılması amacıyla aracın eksoz sisteminde kullanılan katalitik reaktörlerin de tıkanmasına yol açmaktadır. Bu bakımdan katalitik reaktör sistemlerinin kullanıldığı otomobillerde kurşunsuz benzin kullanımı zorunlu olmaktadır.

Hava kirliliğini önlemeye yönelik yasal düzenlemelerin baskısıyla MTBE'ye olan talebin artması nedeniyle, bugün dünyada üretim kapasitesi en hızlı artan kimyasal MTBE'dir.

Toksik ve kirlletici olmaması nedeniyle kurşun oksitlerin yerini alan MTBE üretim kapasitesinin yılda % 20 arttığı bilinmektedir (CHEN ve diğ., 1989, MATOUQ ve diğ., 1994).

ABD, Avrupa ve Japonya'da kurşunsuz benzin kullanımının zorunlu hale gelmesi MTBE ve diğer oktan yükselticilere (TAME, ETBE, DMC) olan talebi de

arttırmıştır (T.C. BAŞBAKANLIK DPT MÜSTEŞARLIĞI, 1994, s.360, WELLS, 1991,s.271-273).

Benzinde oktan yükseltici olarak kurşun kullanımının ileri ülkelerde tamamen terk edilmeye başladığı günümüzde Türkiye’de de kurşunsuz benzin kullanımına geçilmesi ve dolayısıyla bir MTBE tesisinin kurulması gerekli olabilecektir (T.C. BAŞBAKANLIK DPT MÜSTEŞARLIĞI, 1994, s. 364).

En yaygın olarak kullanılan oktan yükselticinin MTBE olmasının nedeni ise üretim maliyetinin daha düşük olmasıdır (FARNAND ve NOH, 1989, SHAH ve diğ., 1989, STREICHER ve diğ., 1995, s. 297-309).

Ayrıca alkol ve eter gibi yüksek oktan sayısına sahip oksijenli bileşikler eksoz gazlarındaki CO ve yanmamış hidrokarbon emisyonunu da azaltırlar. Bunların içinde alkoller suyla karıştığı ve buhar basıncı yüksek olduğu için tercih edilmezler. Eterler ise su ile karışmadığından, genelde benzin tanklarının altında bulunan su ile benzinin kirlenmesini engellerler ve bu yüzden tercih edilirler (STREICHER ve diğ., 1995, s. 297-309).

Sıvı fazda kuvvetli bir asidik iyon değiştirici reçine katalizör üzerinden yürüyen izobütülen ile metil alkolün eterleşme reaksiyonunda, yüksek MTBE dönüşümü elde etmek amacıyla stokiometrik olarak % 20 ‘lere varan metil alkol fazlası kullanılmaktadır. Bu durumda % 85.7 MTBE / % 14.3 MA (ağ.%) bileşiminde MTBE ile MA azeotrop oluşturmaktadır. Mevcut tesislerde MTBE/MA ayırma maliyeti kapital ve enerji açısından oldukça yüksektir.

Air Products & Chemicals tarafından geliştirilen ve bir distilasyon-pervaporasyon hibrid prosesi olan TRIM (Total Recovery Improvement) prosesi ile ilginç bir ayırma yapılabilmektedir. Burada pervaporasyon belirli bir alanda azeotropu kırmak için kullanılmaktadır (CHEN ve diğ., 1988, PARK ve diğ., 1995).

Uygun membranların ve modüllerin geliştirilmesiyle pervaporasyonun kimya endüstrisinde çok büyük uygulama alanları bulacağı açıktır. Ancak pervaporasyon ile tam bir ayırma performansı sağlama olanağı olmayabilir. Bu nedenle pervaporasyon sistemlerinin en iyi uygulama alanı distilasyon/pervaporasyon hibrid sistemleridir (BAKER ve diğ., 1991, s. 184).

Distilasyon/pervaporasyon hibrid uygulamasına MTBE üretiminde MTBE/MA azeotrop karışımının pervaporasyon ile ayrıldığı hibrid sistem örnek olarak verilebilir.

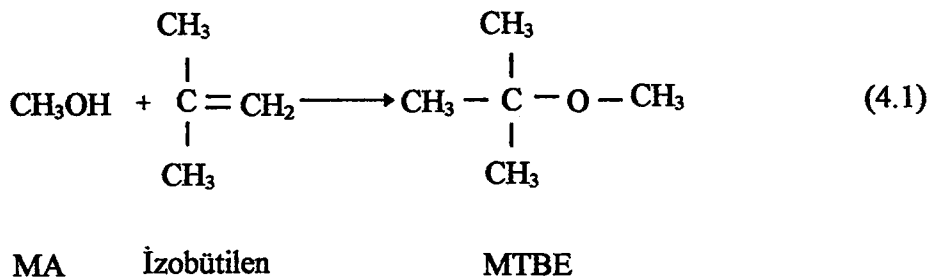
Membran ve modül stabilite problemleri çözüldüğünde MTBE üretiminde pervaporasyon/distilasyon hibrid sistemleri kullanılabilir.

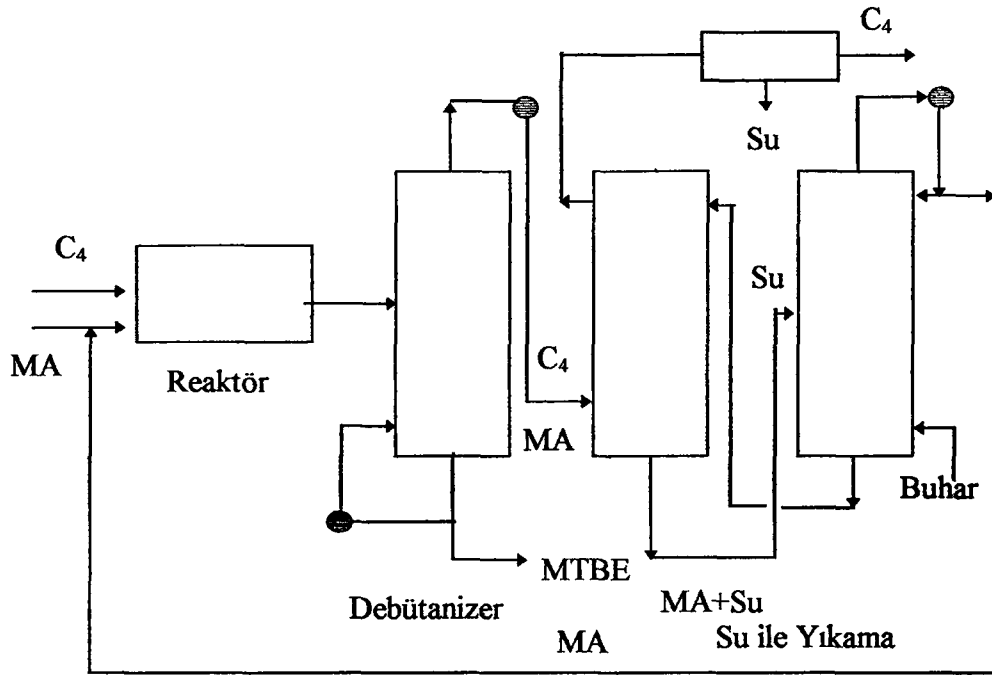
Çevre kirliliği problemi, benzindeki kurşun sayısının azaltılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Oktan artırıcı olarak benzen, toluen, ksilen gibi maddelerin kullanılmasının yanı sıra; MTBE test edilmiş ve ABD’de oksijenli yakıt katkı maddesi olarak 1980’li yıllarda kullanılmaya başlanmış; 1990’lı yıllarda bu kullanımın arttığı görülmüştür.

Metil alkol ve izobütülenin katalitik reaksiyonuyla MTBE üretiminde; yüksek dönüşüm sağlamak için kullanılan metil alkol fazlası, MTBE ile MA azeotrop oluşturduğu için daha sonra saflaştırma problemlerine neden olmaktadır (PARK ve diğ., 1995).

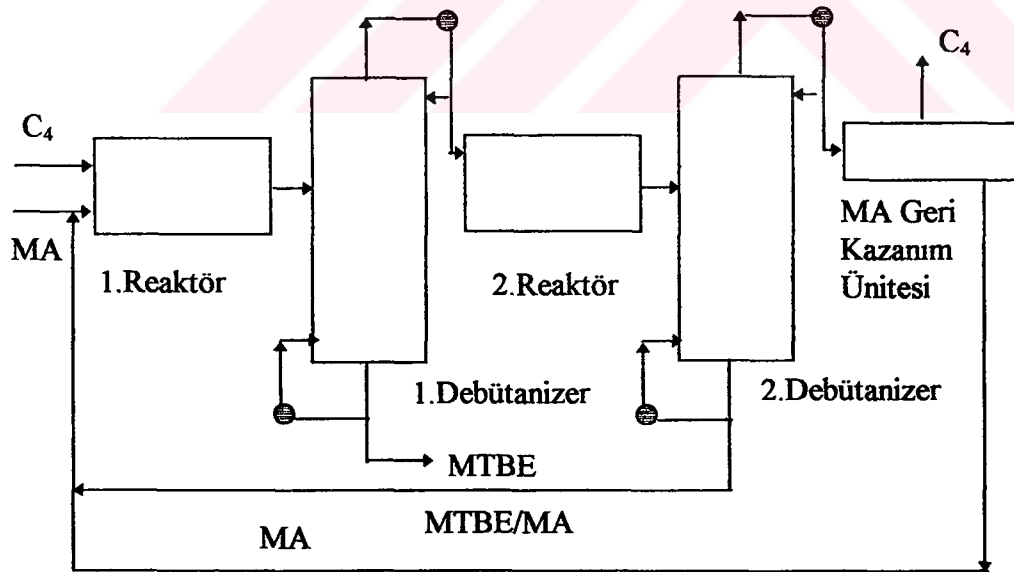
Kullanılan klasik proseste reaktör çıkışı Şekil 4.4a’da görüldüğü gibi, ilk olarak debutanizer tarafından ayrılmaktadır. Kolonun alt akımı MTBE ürününü verirken, baş ürün azeotrop bileşimine yakın C₄/MA karışımını vermektedir. Daha sonra metil alkol su ile yıkanmakta ve Su/MA karışımı distillenerek, metil alkol sisteme geri gönderilmektedir (CHEN ve diğ., 1989).

MTBE, C₄ akımındaki izobütülen ile MA’nın sıvı fazda asidik iyon değiştirici bir katalizör ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Katalizörün seçiciliği yardımı ile MA, sadece C₄ akımındaki izobütülen ile reaksiyona girmektedir. İlgili reaksiyon mekanizması (4.1) nolu eşitlikte verildiği gibidir (CHEN ve diğ., 1989). İzobütülen dönüşümünü arttırmak için reaktöre MA fazlası beslenebilmektedir. Bu durumda MTBE/MA azeotrop bileşiminde bulunmakta ve MTBE’yi ayırmak için Şekil 4.4b’de görüldüğü gibi bir sistem kullanılmaktadır (CHEN ve diğ., 1989).



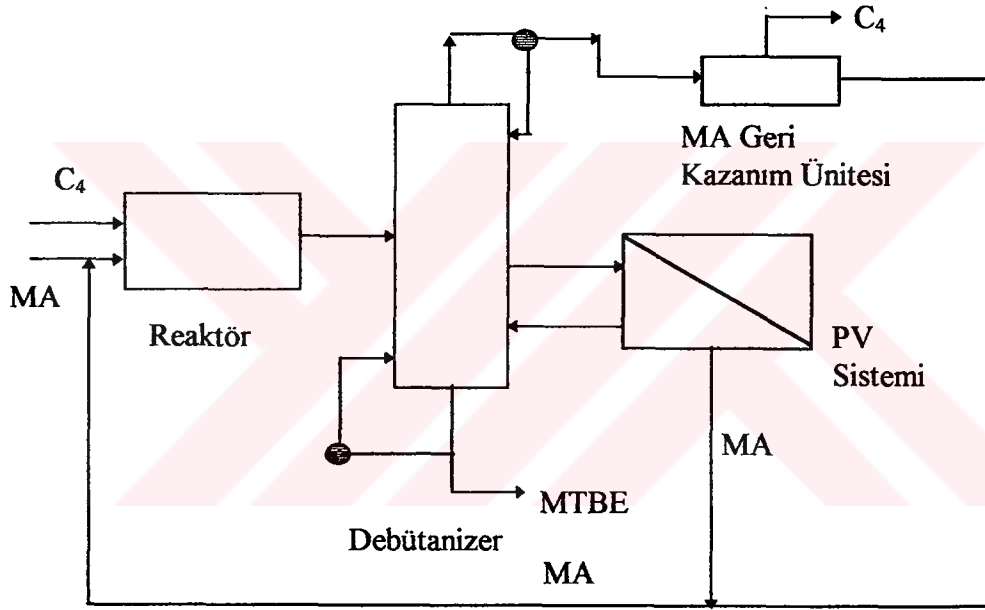


Şekil 4.4a Standart MTBE Üretim Prosesi (CHEN ve diğ., 1989).



Şekil 4.4b Yüksek Dönüşümlü MTBE Üretim Prosesi (CHEN ve diğ., 1989).

Kapital ve enerji açısından ekonomik olmayan bu prosese alternatif olarak distilasyon/pervaporasyon hibrid prosesi düşünülmüştür. (CHEN ve diğ., 1989, RAUTENBACH ve HOEMMERICH, 1997, s.356). Klasik proseste istenen kalitede MTBE üretimi için ilk kolonun alt akımına ikinci bir distilasyon uygulanır. Bu ikinci kolon ilk kolondan iki kat daha yüksek basınçta çalışmaktadır. Bu kolon yerine daha az enerji harcayan pervaporasyon ünitesi yerleştirilerek hemen hemen saf MA elde edilebilir. Distilasyon kolonuna paralel pervaporasyon ünitesinin yerleştirildiği büyük avantajlı bu tür prosesin akım şeması Şekil 4.5’de verilmiştir (RAUTENBACH ve HOEMMERICH, 1997, s.356).



Şekil 4.5 Alternatif MTBE Üretim Prosesi (CHEN ve diğ., 1989)

Çevre Koruma Ajansı “EPA”nın belirlediği kurallar çerçevesinde “Clean Air Act Amendment” baskısıyla benzinde oktan yükseltici olarak kurşun kullanımı ileri ülkelerde tamamen terk edilmeye başlanmıştır. Diğer oktan yükselticiler içinde eterler su ile karışmadığı ve buhar basıncı düşük olduğu için tercih edilmektedirler. Eterler içinde oktan yükseltici olarak MTBE’nin tercih edilmesinin nedeni de MTBE/MA azeotropunun ayrılması dışında MTBE üretim maliyetinin oldukça düşük olmasıdır. Günümüzde Türkiye’de kurşunsuz benzin kullanımına geçilmesi halinde bir MTBE

tesisinin kurulması gerekli olabilecektir. Bu durumda da MTBE/MA azeotropunun ekonomik bir şekilde ayrılması önem kazanacaktır.

4.2. POLİMER SEÇİMİ

İPA/Su ve MTBE/MA azeotropik karışımlarının pervaporasyon ile ayrılmasında uygun membran seçimi için öncelikle literatür araştırması yapılmıştır.

Tablo 4.3'de İPA/Su karışımı için, Tablo 4.4'de MTBE/MA karışımı için literatürde yapılan çalışmalar verilmiştir.

Tablo 4.3 İPA/Su Karışımı için Literatürde Verilen Membranlar

KULLANILAN MEMBRANLAR	KAYNAK
Sulfonated polyethylene	CABASSO ve diğ., 1985
Cellulose	NGUYEN, 1987
CA, Silicon Rubber (Hollow Fiber)	SEOK ve diğ., 1987
PVA croslinked (GFT)	HAUSER ve diğ., 1989a
PDMS	YOSHIKAWA ve diğ., 1991
PDMS, Silicone-Polycarbonate Copolymer	FENG ve HUANG, 1992
PVA-PAN Composite (GFT)	WILL ve LICHTENTHALER, 1992
Cellulose, Cellulose diacetate-triacetate blend, Polyethylene, Poly(γ - methyl-L- glutamate)	OKADA ve MATSUURA, 1992
Polyetherimide	HUANG ve FENG, 1993a
Composite PVA (GFT)	HEINTZ ve STEPHAN, 1994
Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly(Acrylic Acid)	AGEEV ve diğ., 1995
Asymmetric Polyetherimide	FENG ve HUANG, 1995

İPA/Su azeotropik ikili karışımının pervaporasyon ile ayrılabilmesi için hidrofilik membranlar kullanılabilir. Suyun yüksek polaritesi nedeniyle hidrofilik membran suyu seçici olarak geçirecektir. MTBE/MA ikili karışımının ayrılmasında da metil alkol boyut ve polarite açısından suya benzediğinden hidrofilik membran kullanılabilir (WESSLEIN ve diğ., 1990a). PVA bazlı membranların boyut olarak daha küçük ve daha polar çözücü moleküllerini absorbladığı literatürde bildirilmiştir (HAUSER ve diğ., 1987).

PVA karma membranları GFT tarafından ticari olarak üretilmesine rağmen XIE ve diğ., (1993), PVA kimyasal ve fiziksel yapısı, mükemmel seçici-geçirgen özelliklerinden dolayı pervaporasyon araştırmacılarının çalışmaya devam ettikleri bir konudur (RHIM ve diğ., 1993).

Tablo 4.4 MTBE/MA Karışımı için Literatürde Verilen Membranlar

KULLANILAN MEMBRANLAR	KAYNAK
CA	CHEN ve diğ., 1989
PPO (poly phenylene oxide)	DOGHIERI ve diğ., 1994
PVA (ticari)	MATOUQ ve diğ., 1994
PVA (blend)	PARK ve diğ., 1995)
Polielectrolyte sodium cellulose sulphate	SCHWARZ ve diğ., 1995
PSf, PES, CA, PVC, PAN, CNt, CTA, PPO, PMMA, PSt, EC, PVA, Chitosan, SR	RENXIAN ve diğ., 1996

Suda çözünabilir organik çözücülerin sudan çekilmesinde çok etkin bir ayırma metodu olduğunu ispatlayan ve son yıllarda teknik önem kazanan pervaporasyon için en uygun membranlardan biri, çok büyük su sorplama kapasitesine sahip olduğu bilinen çapraz bağlı PVA'dır (HAUSER ve diğ., 1989a, HAUSER ve diğ., 1989b, WESSLEIN ve diğ., 1990b).

PVA yüksek hidrofilikliğe sahip sentetik bir polimerdir. Polimer su içinde çözündüğünden, pratikte bu polimeri kullanmak için çapraz bağlamalar yapılır (TURBAK, 1981a, HIROTSU ve diğ., 1988, YEOM ve HUANG, 1991 DAVID ve diğ., 1992).

Çok fazla hidrofilisite mekanik olarak membranın zayıflamasına neden olduğundan PVA, membran çapraz bağlama ile güçlendirilmektedir (CHIANG ve HU, 1991). PVA'nın hidrofilisitesi kimyasal grafting işlemi ile de azaltılabilir (HSIUE ve YANG, 1987, CHIANG ve HUANG, 1993). Ancak graft işlemi ile kristalinite derecesi pek fazla değişmemektedir (NGUYEN ve diğ., 1993).

Yarı kristal bir polimer olan PVA'da kristallerin geçirgenliği engelledikleri düşünülmektedir. Kristalizasyonu engellemek için harmanlama ve çapraz bağlama yapılabilir (GREF ve diğ., 1993). Harmanlama veya çapraz bağlama ile polimerin suda çözünmesi de engellenebilmektedir (LEE ve WON, 1990). PVA başka bir polimerle

harmanlanarak (blending) ticari olarak da kullanılabilir (WU ve diğ., 1994a, WU ve diğ., 1994b, PING ve diğ., 1994).

Karboksilik grubun kovalent bağ ile PVA'ya bağlanması ile de kristalinite düşürülmektedir (NGUYEN ve diğ., 1993).

Literatürde ayrıca çeşitli PVA çapraz bağlama yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler Tablo 4.5'de verilmektedir.

Maleik asit gibi dikarboksilik asitin çapraz bağlama ajanı olarak PVA'a katılması ile karboksilik grubun yüksek polaritesi ve hidrojen bağı üzerinden su ile güçlü etkileşimi nedenleri ile membranın su seçiciliği artacaktır. Buna göre PVA'nın kimyasal yapısının, karboksil grubu içeren diğer kimyasallar ile modifikasyonu düşünülebilir. Ayrıca PAA gibi karboksil grubu içeren polimerlerin mükemmel ayırma özelliklerine sahip oldukları bilinmektedir.

Bu kimyasal modifikasyon ile zehirli organik kimyasallara da oldukça dirençli polimerik membranlar hazırlanabilecektir (RHIM ve diğ., 1993).

PAA karboksil grupları su için çok fazla seçici olacağından, literatürde ayrıca harmanlanmış ve hidrofobik bir polimerle çapraz bağlı PAA membranlar ile yapılan çalışmalar da görülmüştür (XU ve HUANG, 1988, HUANG ve diğ., 1988a, HUANG ve diğ., 1988b, ZHAO ve HUANG, 1990, CHOI ve diğ., 1992).

PVA yüksek seçici-geçirgenliğe, PAA da polar çözücüler için yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu polimerlerden harmanlama veya çapraz bağlama ile membran yapımı uygun olabilecektir. Ayrıca bu yöntemlerle hem aşırı şişmenin önlenildiği, hem de geçirgenliğin artırıldığı bilinmektedir.

Tablo 4.5 PVA Çapraz Bağlama Yöntemleri

Çapraz Bağ Ajanı	Çapraz Bağlama Şekli	Kaynak
Amik Asit	Isıl İşlem	HUANG ve YEOM, 1990; YEOM ve HUANG, 1991; HUANG ve YEOM 1991b; HUANG ve YEOM, 1991c; YEOM ve HUANG, 1992.
Maleik Asit	Isıl İşlem Trietanol amin/su	HUANG ve RHİM, 1993b.
Glutaraldehit	HCl H ₂ SO ₄ /CH ₃ COOH/CH ₃ OH Isıl İşlem Na ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ / Na ₂ SO ₄ CH ₃ COOH/NaOH ---	GEBBEN ve diğ., 1985. KANG ve diğ., 1990. PEPPAS ve HANSEN, 1982. YAMASAKI ve MIZOGUCHI, 1994. KIM ve diğ., 1993. URAGAMI ve diğ., 1983. PRAPTOWIDODO, 1996, s.72-73.
*Formaldehit	H ₂ SO ₄ / Na ₂ SO ₄ /H ₂ O	RHİM ve diğ., 1993.
*Dikarboksilik asitler /Cr (III) çözeltisi	---	TURBAK, 1981a, s. 281-291.
*Ketonlar	---	TURBAK, 1981a, s. 281-291.
*Radyasyon	---	TURBAK, 1981b, s. 383-398.
Sodyum Hidroksit	---	YUZHONG ve diğ., 1993.
---	Isıl işlem	KATZ ve WYDEVEN, 1982; KOJIMA ve diğ., 1985.

*: Ters Osmozda kullanılmıştır.

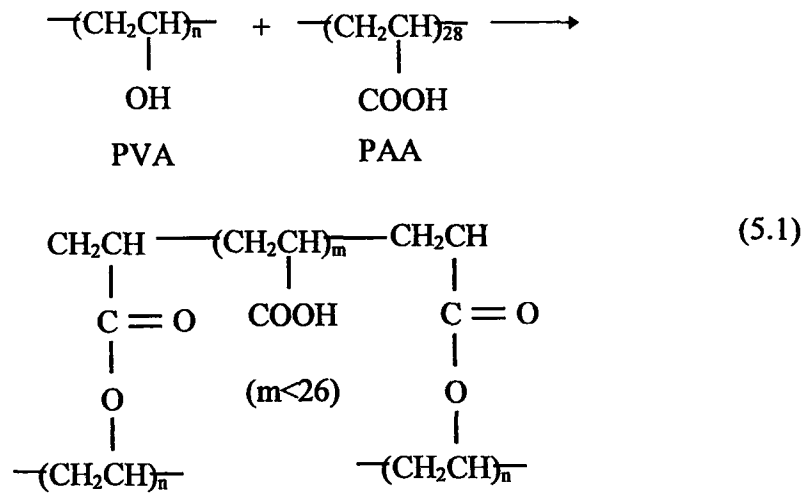
BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın kapsamında İPA/Su ve MTBE/MA ikili azeotropik karışımlarının PVA/PAA çapraz bağlı membran kullanılarak pervaporasyon ile ayrılması yer almaktadır.

5.1. MEMBRAN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada PVA, PAA kullanılarak ısıtıl işlem vasıtasıyla, kimyasal olarak çapraz bağlama işlemine tabi tutulmuştur. PVA'daki hidroksil grubu ile PAA'daki karboksil grubunun reaksiyonu ile çapraz bağlanma gerçekleştirilmiştir. İlgili reaksiyon mekanizması (5.1) nolu eşitlikte gösterildiği şekildedir (RHİM ve diğ., 1993).



Böylece İPA/Su karışımı için su seçici, polarite farkı nedeniyle de MTBE/MA karışımı için de metil alkol seçici bir membran hazırlanabilir. Harmanlama ve çapraz bağlama teknikleriyle PVA modifiye edilerek, bu membranın stabilitesi de artırılabilir.

Membran hazırlanmasında PVA (M_w : 89000-98000, %99 hidrolize) ve PAA (M_w : 2000) (Aldrich) polimerler kullanılmıştır.

%10 (ağ.) PVA sulu çözeltisi polimerin 100°C sıcaklıkta reflaks altında, düşük hızda 6 saat süre ile karıştırılması ile; %10 (ağ.) PAA sulu çözeltisi de polimerin oda sıcaklığında, düşük hızda 1 saat süre ile karıştırılmasıyla elde edilmiştir.

Ayrı ayrı çözülerek elde edilen polimer çözeltileri daha sonra çeşitli oranlarda harmanlanarak, 24 saat süreyle orta hızda, oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

Daha sonra yoğun bir membran hazırlamak amacıyla, flotal camdan oluşan bir plaka üzerine, döküm bıçağı vasıtası ile membran dökülmüş ve hava atmosferinde, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. 2-3 gün sonra kuruyan membranlar cam plakadan çıkarılmış ve 150°C'de 1 saat süre ile N₂ konveksiyonlu ortamda ısıtılma tabi tutularak, çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır.

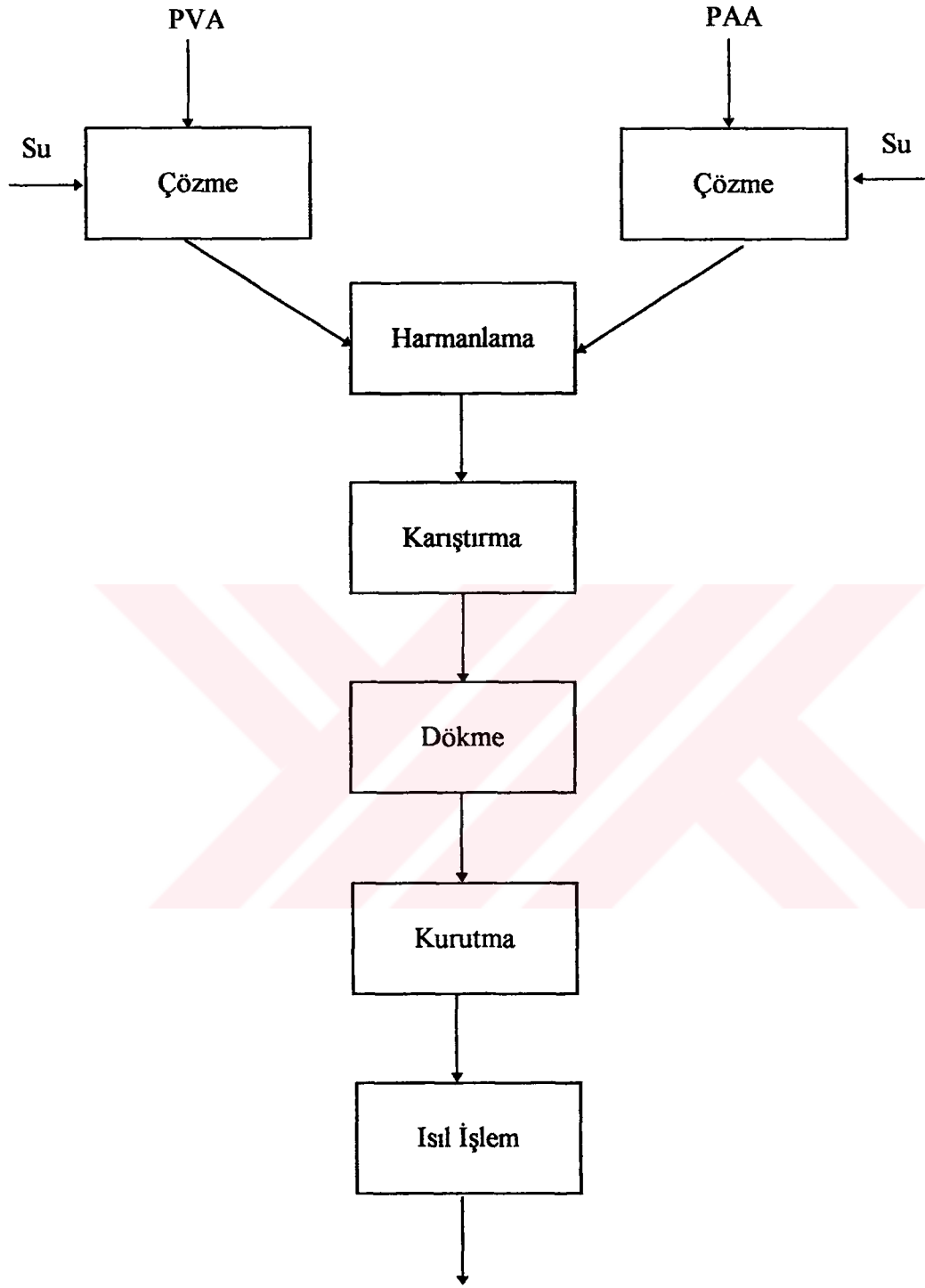
Çapraz bağlanma koşulları (150°C, 1 h) literatürden RHIM ve diğ., (1993) alınan optimum değerlerdir.

Şekil 5.1'de membran yapımı şematik olarak gösterilmiştir.

5.2. YOĞUNLUK TAYİNİ

Membranların yoğunlukları Archimedes prensibi ile belirlenmiştir (MEULEMAN, 1997, s. 32). Kurutulmuş membranlar öncelikle havada, daha sonra izo oktan ortamında 25°C sıcaklıkta tartılmıştır. Numunenin hacmi, her iki ölçümdeki ağırlık farkının izo oktanın yoğunluğuna ($\rho_{\text{izooktan}}: 0.69 \text{ g/cm}^3$) bölünmesiyle elde edilmiş ve hesaplanan bu hacim ile havadaki ağırlık yardımı ile de membranların yoğunluğu hesaplanmıştır (PARK, 1993, s. 50).

Polimer harmanlarının homojen olup olmadığını belirlemek için yoğunluklar bulunmuştur. Etkileşim parametresinin belirlenmesinde kullanılacak olan polimer hacim fraksiyonunun hesaplanması için de yoğunluklar gereklidir.



Şekil 5.1 Membran Yapımının Akım Şeması.

5.3. SORPSİYON DENEYLERİ

5.3.1. Deneyin Yapılışı

Membran parçaları, çözücüler (İPA, Su, MTBE, MA) ve bu çözücülerin karışımlarını (İPA/Su, MTBE/MA) içeren kapalı kaplara daldırılarak, sabit sıcaklıkta bekletilmiştir. Çeşitli zaman aralıklarında ağırlık artışları kaydedilmiştir. Sistem dengeye ulaştıktan sonra, membran parçaları kaplardan alınarak, hızla bir filtre kağıdı ile kurulanmış ve tartılmıştır. Daha sonra sorplanan sıvı Şekil 5.2'deki YUZHONG ve diğ., 1993, düzenek yardımı ile alınarak Gaz Kromatografisi (HP, TCD, Chromosorb, 101) ile analiz edilmiştir.

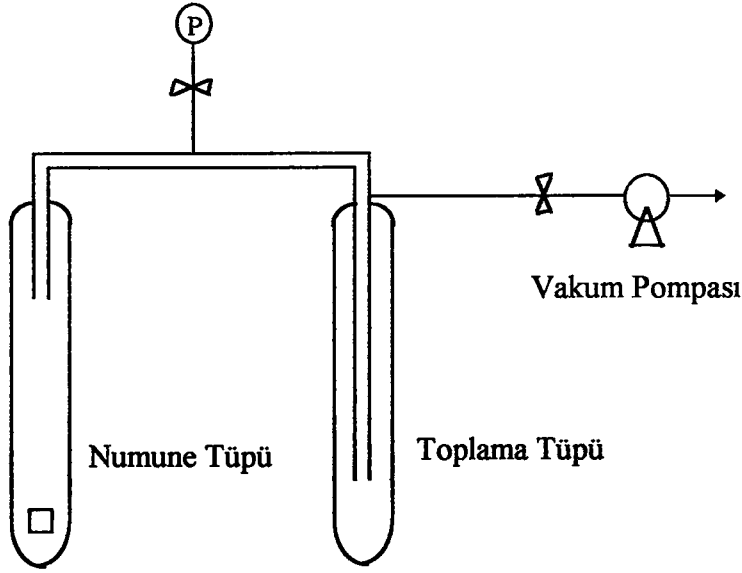
Bu düzenekte öncelikle şişmiş membran, numune tüpüne konmuş ve bu tüp sıvı azotla soğutmuş, bu sırada sisteme yüksek vakum uygulanmıştır. Daha sonra toplama tüpü sıvı azot ile soğutulmuş ve bir süre sonra, numune tüpü ısıtılmıştır. Numunedeki (membrandaki) sıvı, toplama tüpünde yoğunlaştırılmıştır (YUZHONG ve diğ., 1993).

Böylece sorpsiyon seçiciliği aşağıdaki şekilde belirlenebilir (OKUNO ve diğ., 1995):

$$\alpha_{\text{sorp}} = \frac{z_1/z_2}{x_1/x_2} \quad (5.2)$$

(5.2) nolu eşitlikte (1) seçici olarak sorplanan bileşeni, (2) diğer bileşeni, (z) membran içindeki bileşimi, (x) besleme karışımının bileşimini göstermektedir.

Toplam çözünürlük (solubility), Q (g/g) şişmiş ve kuru membran numunelerinin ağırlıkları yardımı ile; birim ağırlıktaki membranın sorpladığı çözücü miktarı olarak belirlenebilir.



Şekil 5.2 Şişmiş Membrandaki Sıvının Geri Alınması (YUZHONG ve diğ., 1993).

Şişme derecesi (swelling degree), DS ise aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (RUCKENSTEIN ve PARK ,1990):

$$DS = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (5.3)$$

Burada W_s şişmiş membran ağırlığını, W_d kuru membran ağırlığını göstermektedir.

İkili karışımlarda ise şişme derecesinin bileşen fraksiyonları (DS_1 ve DS_2) belirlenebilir (YUZHONG ve diğ., 1993):

$$DS_1 = \frac{W_1}{W_d} \quad (5.4)$$

$$DS_2 = \frac{W_2}{W_d} \quad (5.5)$$

(5.4) ve (5.5) nolu eşitliklerde (1) seçici olarak sorplanan bileşeni, (2) diğer bileşeni; W_1 ve W_2 şişmiş membran ağırlıklarını, W_d kuru membran ağırlığını göstermektedir. Bu durumda $DS = DS_1 + DS_2$ olacaktır.

5.3.2. Etkileşim Parametresinin Belirlenmesi

Bir polimer ile çözücü arasındaki ilgi (affinity), etkileşim parametresi (interaction parameter) ile ifade edilebilmektedir. Saf bir çözücü (i) ile denge sorpsiyonuna erişen bir polimerde (p) etkileşim parametresi χ_{ip} aşağıdaki şekilde verilmektedir (HUANG, 1991a, s. 234, PARK, 1993, s. 71):

$$\chi_{ip} = - \frac{\left[\ln(1 - \phi_p) + \phi_p \right]}{\phi_p^2} \quad (5.6)$$

Bu eşitlikte ϕ_p polimer hacim fraksiyonu olup, denge sorpsiyon deneyleri ile bulunabilir. Polimer hacim fraksiyonu ϕ_p , çözücü hacim fraksiyonu ϕ_s yardımı ile; çözücü hacim fraksiyonu ϕ_s de, çözünürlük Q yardımı ile aşağıdaki şekilde belirlenebilir:

$$\phi_s = \frac{\frac{Q}{\rho_s}}{\frac{Q}{\rho_s} + \frac{1}{\rho_p}} \quad (5.7)$$

$$\phi_p = 1 - \phi_s \quad (5.8)$$

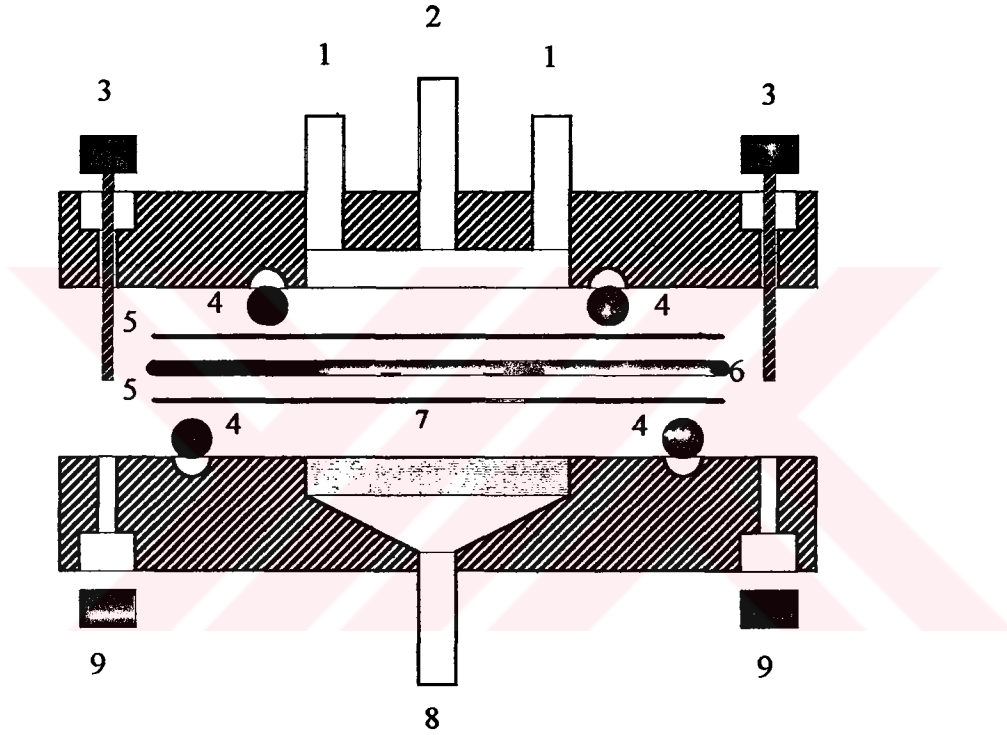
(5.7) ve (5.8) nolu eşitliklerde ρ_s çözücü yoğunluğunu, ρ_p polimer yoğunluğunu göstermektedir.

Polimer ile polimerden geçen arasındaki ilgi azaldıkça etkileşim parametresinin değeri sayısal olarak artacaktır (HUANG, 1991a, s. 233).

Etkileşim parametresinin çıkarılması ile ilgili bilgi Bölüm 3.8’de verilmiştir.

5.4. PERVAPORASYON DENEYLERİ

Bu çalışmada öncelikle bir pervaporasyon hücresi tasarlanmış ve kurulmuştur. Sürekli olarak çalışan bu hücre paslanmaz çelikten yapılmış olup, besleme akımı hücreye farklı noktalardan verilmesi sağlanmış ve türbülans yaratılarak konsantrasyon polarizasyonunun engellenmesi düşünülmüştür. Şekil 5.3'de tasarlanan pervaporasyon hücresi görülmektedir.



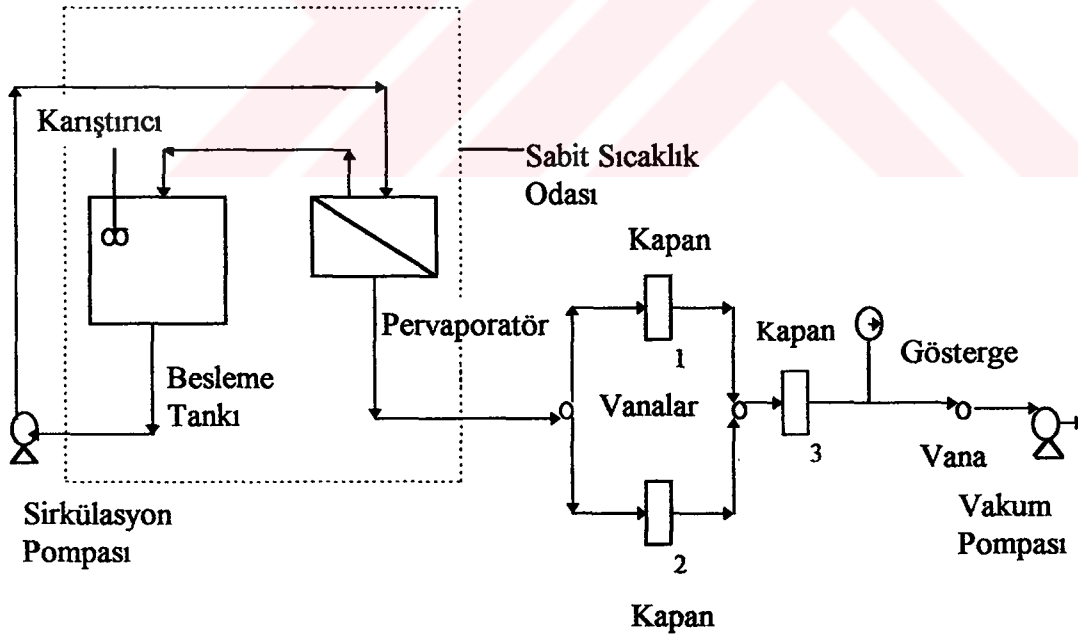
1: Besleme Borusu, 2: Kalan Akım (geri dönen) Borusu, 3: Cıvata, 4: O Halka, 5: Filtre Kağıdı, 6: Membran, 7: Destek Tabaka, 8: Geçen Akım (pervaporat) Borusu, 9: Somun.

Şekil 5.3 Pervaporasyon Hücresi.

Bir saat süre ile ayrılacak olan sıvı karışımında tutulan membran, hücreye yerleştirildikten sonra, hücrenin alt kısmına vakum uygulanmış ve üst kısma sabit sıcaklıkta tutulan besleme tankından bir pompa yardımı ile sıvı karışımı beslenmiştir. Filtre kağıtları arasında bulunan membran, gözenekli kuartz bir disk tarafından desteklenmektedir. Membrandan geçen ve buhar halinde olan madde sıvı azot kullanılarak soğuk kaparlarda yoğunlaştırılmıştır. Soğutma sistemi birbirlerine paralel

olarak çalışan iki soğutma kapağı ile kontrol amacıyla bunlara seri olarak bağlanmış diğer bir kapak içermektedir. Birer saat aralıklarla ölçüm yapılarak elde edilen maddenin miktar ve bileşimi zaman içinde sabit olana kadar deneye devam edilmiştir. Yapılan deneylerde sistemin iki-üç saat içinde kararlı hale geldiği görülmüş ve deney beş- altı saat sürdürülmüştür.

Şekil 5.4’de ise pervaporasyon sisteminin tamamı gösterilmektedir. Sistemdeki besleme tankı, pervaporasyon hücresi, kapaklar ve tüm boru aksamı paslanmaz çelikten yapılmıştır. Pervaporasyon sisteminde besleme akımının debisi (l/h) ayarlanabilmektedir. Besleme tankı ile pervaporasyon hücresi bir etüv içerisinde yerleştirilmiş olup, farklı sıcaklıklarda deney yapılabilir. Kalan akım sürekli olarak karıştırılan besleme tankına geri gönderilirken, geçen akım (pervaporat) bir vana yardımı ile 1 nolu soğutma kapağına gönderilir ve yoğunlaştırılır. Bir saat sonra aynı vana yardımı ile pervaporatın yönü 2 nolu soğutma kapağına doğru verilerek, 1 nolu kapandaki numune alınır. 1 ve 2 nolu kapaklar paralel çalışmakta, 3 nolu kapak ise kontrol amacı ile yedek olarak kullanılmaktadır.



Şekil 5.4 Pervaporasyon Sistemi.

Geçen akım miktarı saat başı alınan numunelerin tartılmasıyla, bileşimi ise gaz kromatografisi (TCD, Chromosorb 101) yardımı ile belirlenmiştir. Sıvı besleme

karışımının geçtiği etkin membran çapı 6 cm olup, etkin yüzey alanı 28.26 cm²'dir. Pervaporasyonda membran performansı akı ve seçicilik hesaplamalarıyla belirlenmektedir. Akı birim zamanda, birim membran alanından geçen madde miktarı (kg/m²h) olarak hesaplanmış ve membran kalınlığına bölünerek normalize edilmiştir. Seçicilik ise,

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} \quad (5.9)$$

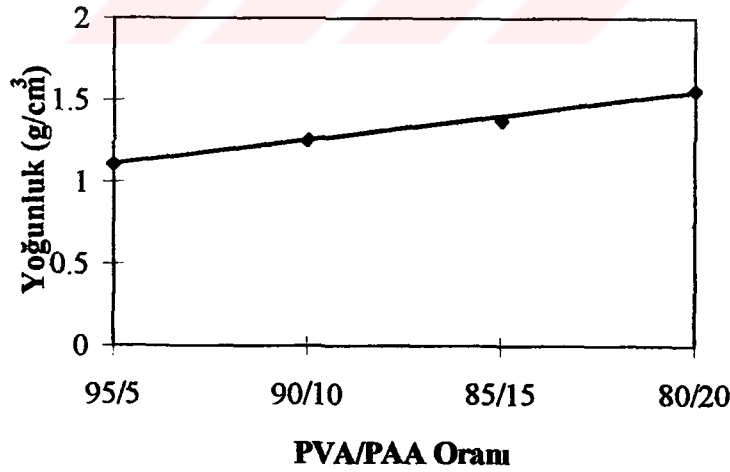
şeklinde belirlenmiştir. (5.9) nolu eşitlikte (1) tercihli olarak geçen bileşeni, (2) diğer bileşeni gösterirken; (y) ve (x) pervaporat ve beslemenin ağırlık fraksiyonu cinsinden bileşimini ifade etmektedir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1. PVA/PAA ÇAPRAZ BAĞLI MEMBRANLARIN YOĞUNLUKLARI

Membranların yoğunlukları Bölüm 5.2’de anlatıldığı gibi belirlenmiş ve Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Yoğunluklar etkileşim parametresinin belirlenmesinde kullanılan polimer hacim fraksiyonunun hesaplanmasında kullanılacaktır. Yoğunluk ölçümleri homojen polimer harmanları elde edilip edilmediğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Yoğunluk ölçümü ile membranlarda kristalin bölgelerin varlığı belirlenebilmektedir. PVA yarı kristal bir polimer olduğundan kristalin bölgelerde topaklanmalar olabilmektedir.



Şekil 6.1 Membran İçeriği - Yoğunluk İlişkisi.

Şekil 6.1’de verilen polimer harmanlama oranı ve yoğunluk ilişkisi incelendiğinde, membrandaki PAA miktarının artmasıyla yoğunluğun lineer olarak arttığı görülmektedir. Bu lineer ilişkiden membranlarda topaklanmalar olmadan

homojen bir harmanlama yapıldığı ve membranların homojen bir yapıya sahip oldukları söylenebilmektedir.

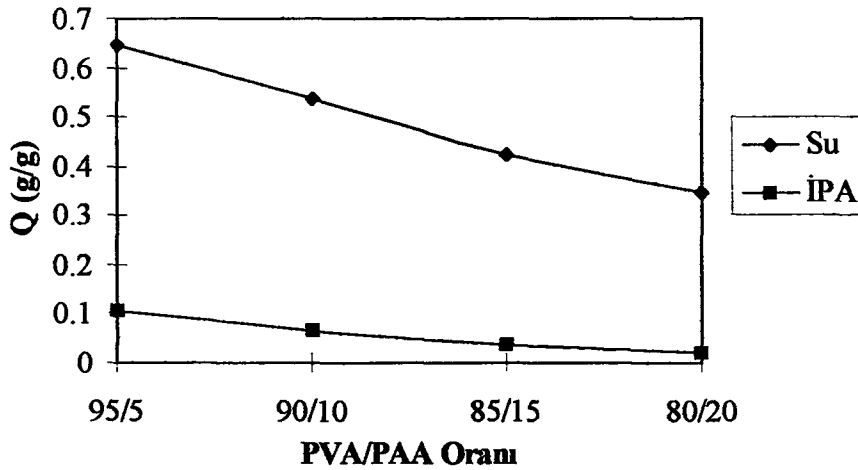
6.2. İPA/SU KARIŞIMLARI İLE ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

6.2.1. İPA/Su Karışımlarının PVA/PAA Çapraz Bağlı Membranlarda Sorpsiyonu

6.2.1.1. İPA/Su sistemi saf sıvı sorpsiyonu

Pervaporasyonda ayırma mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinmek için denge sorpsiyon deneyleri yapılmaktadır. Sıvı karışım ve membran bileşimlerinin sorpsiyon üzerindeki etkileri incelenebilmektedir. Sorpsiyon sonuçları ile pervaporasyon sonuçları karşılaştırılarak, sorpsiyon ve difüzyonun pervaporasyon prosesi üzerindeki etkisi değerlendirilebilmektedir.

Sorpsiyon deneyleri Bölüm 5.3’de anlatıldığı gibi yapılmış ve saf İPA ile saf suya ait olan 40°C’deki sorpsiyon (sorption) değerlerinden elde edilen çözünürlük (solubility) (Q) değerleri Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



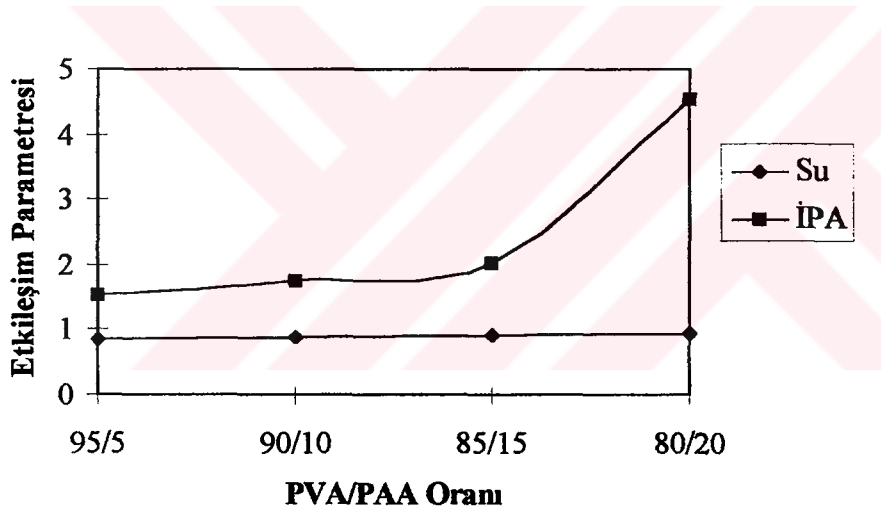
Şekil 6.2 Saf Çözücü (İPA ve Su) Çözünürlükleri.

Şekil 6.2’den de görüldüğü gibi membrandaki PAA içeriğinin artmasıyla hem İPA hem de su çözünürlükleri azalmaktadır. Bu durum PAA içeriğinin artmasıyla, membranla çözücü arasındaki etkileşimin (interaction) azalması ile açıklanabilir.

Su çözünürlüğünün İPA çözünürlüğünden oldukça az olduğu açıkça görülmektedir.

Bir polimer (p) ile bir çözücü (i) arasındaki ilgi (affinity), etkileşim parametresi (intereaction parameter: χ_{ip}) ile ifade edilebildiğinden, χ_{ip} (5.6) nolu eşitlikte (Bölüm 5.3) verildiği gibi; denge sorpsiyon değerleri, dolayısıyla da çözünürlük yardımı ile belirlenebilmektedir.

İPA ve su için 40°C’deki etkileşim parametreleri değerleri Şekil 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.3 Saf Çözücü (İPA ve Su) Etkileşim Parametreleri.

Şekil 6.3 , çözücü ile polimer arasındaki ikili etkileşim parametrelerinin membrandaki PAA içeriğinin artmasıyla; arttığını göstermektedir. Başka bir deyişle PAA içeriği artışıyla membranın sorpsiyon için gerekli olan çözücü ilgisinin azaldığı söylenebilir. İlginin azalması çözünürlüğün azalması ile sonuçlanmaktadır.

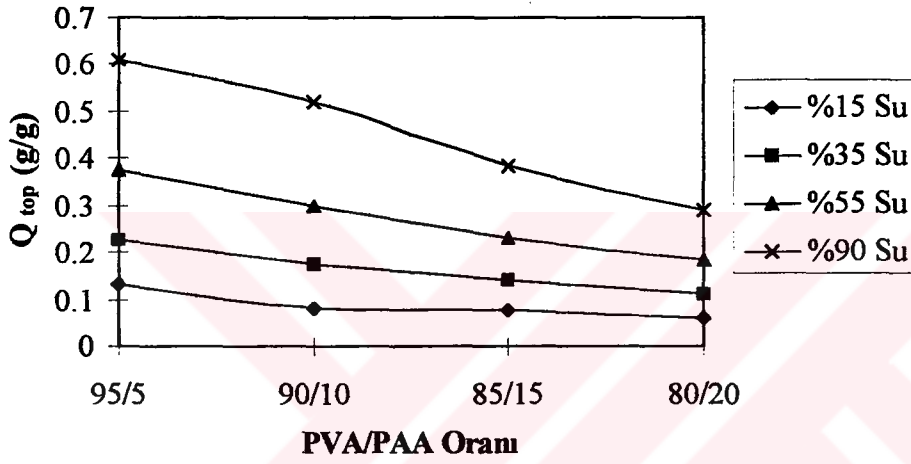
Polimer ile çözücü arasındaki ilgi ile etkileşim parametresi arasında ters bir orantı olduğundan, membrandaki PAA, çözücünün membrandaki çözünürlüğünü ve ilgisini düşürürken etkileşim parametresini arttırmaktadır.

Şekil 6.3’den de görüldüğü gibi İPA, sudan daha yüksek etkileşim parametresine sahiptir. Dolayısıyla membranların İPA ilgisi suya göre daha azdır.

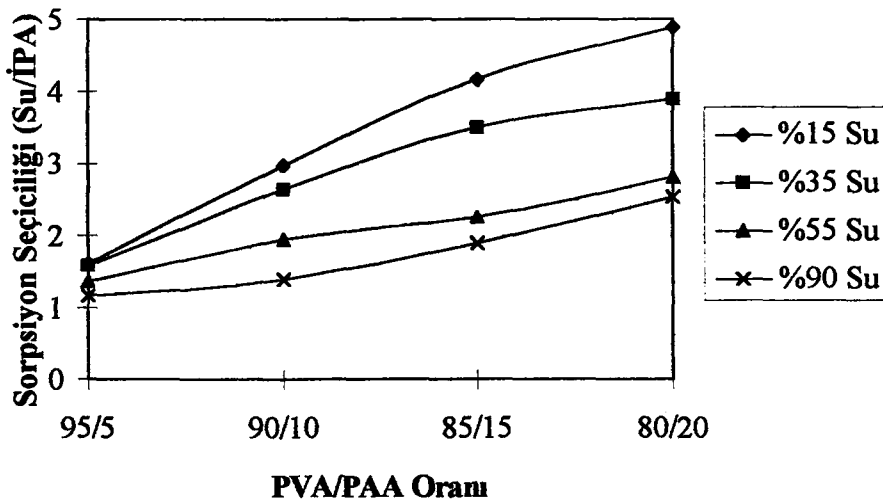
Saf sıvı çözünürlük ölçümlerinden, polimer-çözücü ilgisinin azalmasının çözünürlüğün düşmesi ile sonuçlandığı söylenebilir.

6.2.1.2. İPA/Su sisteminde membran içeriğinin sorpsiyona etkisi

Polimer harmanlama oranının toplam ve tercihli sorpsiyon üzerindeki etkisi, %5 - % 20 (ağ.%) arasındaki PAA içeriği için incelenmiş ve 40°C'deki sonuçlar Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'de gösterilmiştir.



Şekil 6.4 İPA/Su Karışımında Membran İçeriğinin Toplam Çözünürlüğe Etkisi.



Şekil 6.5 İPA/Su Karışımında Membran İçeriğinin Sorpsiyon Seçiciliğine Etkisi.

Sorpsiyon seçiciliği α_{sorp} (5.2) nolu eşitlikte (Bölüm 5.3) belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

Toplam çözünürlük (Q) ile membran içeriği arasındaki ilişkinin verildiği Şekil 6.4'den, İPA/Su karışımında toplam çözünürlüğün; membrandaki PAA içeriğinin artmasıyla azaldığı anlaşılmaktadır. PAA, polar çözücü sorplama kapasitesi yüksek olan PVA'nın şişmesini çapraz bağlardan dolayı engelleyerek çözünürlüğü azaltmaktadır.

Şekil 6.5'deki sorpsiyon seçiciliğinin ise, membranın PAA içeriğinin artışı ile arttığı görülmektedir. PAA'nın polar çözücü seçiciliği yüksek olduğundan, PVA'nın seçiciliğini daha da arttırmaktadır.

PVA/PAA çapraz bağlı membranda PAA içeriğinin artması ile sorpsiyon seçiciliğinin artması membrandaki İPA çözünürlüğünün az olması dolayısıyla tercihli su sorpsiyonunun olduğunu göstermektedir.

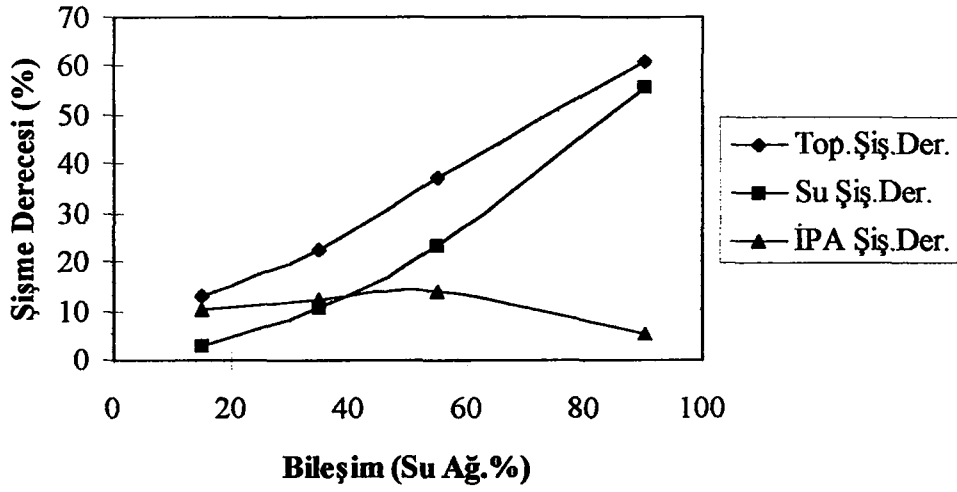
Membrandaki PAA'nın çözünürlüğü düşürürken sorpsiyon seçiciliğini yükseltmesi PAA artışı ile İPA çözünürlüğünün su çözünürlüğünden çok daha hızlı düşmesi ile de açıklanabilir.

6.2.1.3. İPA/Su sistemi şişme dereceleri

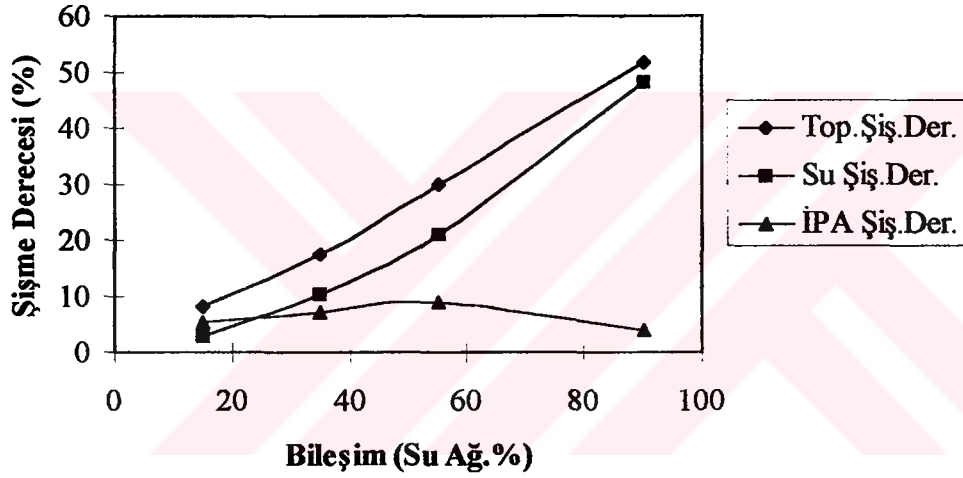
Sorpsiyon deneylerinden elde edilen çözünürlükler yardımı ile toplam şişme derecesi ve bileşen şişme dereceleri hesaplanmıştır. Şişme dereceleri, toplam şişme derecesi yanında sorplanan maddenin şişme derecesinin mertebesini göstermek için belirlenmiştir.

Farklı membran oranları için 40°C'deki şişme dereceleri (swelling degree) (5.3), (5.4) ve (5.5) nolu eşitliklerde (Bölüm 5.3) verildiği gibi hesaplanmıştır. Şekil 6.6'da da besleme su konsantrasyonu ile şişme derecelerinin değişimi verilmiştir.

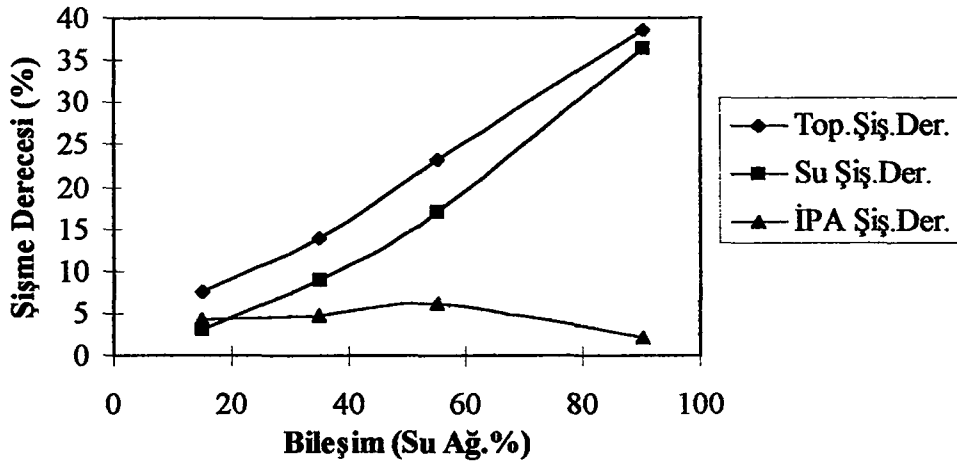
Şişme dereceleri ile ilgili şekillerden (Şekil 6.6) membrandaki PAA içeriği artışıyla şişme derecelerinde bir düşüş olduğu anlaşılmaktadır ki, bu akının da azalacağını göstermektedir. Sıvı besleme karışımındaki su konsantrasyonundaki artışla toplam şişme derecesi ve su şişme derecesinin arttığı, İPA şişme derecesinin azaldığı görülmektedir. Bu durum geçen madde konsantrasyonunun yükselmesiyle akının yükseleceğine işaret etmektedir.



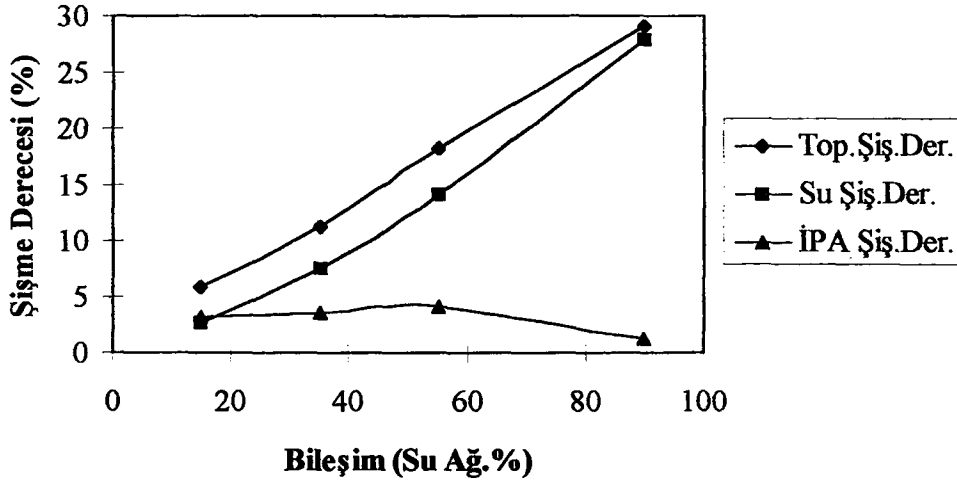
Şekil 6.6a. İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 95/5 İçin Şişme Dereceleri.



Şekil 6.6b. İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Şişme Dereceleri.



Şekil 6.6c. İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Şişme Dereceleri.



Şekil 6.6d. İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Şişme Dereceleri.

Bütün membran oranlarında toplam çözünürlük ile su çözünürlüğü birbirine yakın değerlerdeyken, İPA çözünürlüğünün bu değerlerden çok daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Sıvı karışımda düşük konsantrasyonlarda bile su olduğunda şişme artmakta ve İPA şişme derecesi yükselmektedir. Şişme işlemi membranın öncelikle su molekülleri ile şişmesi, şişmiş membranda İPA moleküllerinin sorpsiyonu ve su-membran köprüsünden membran boyunca difüzyonu ile açıklanabilir.

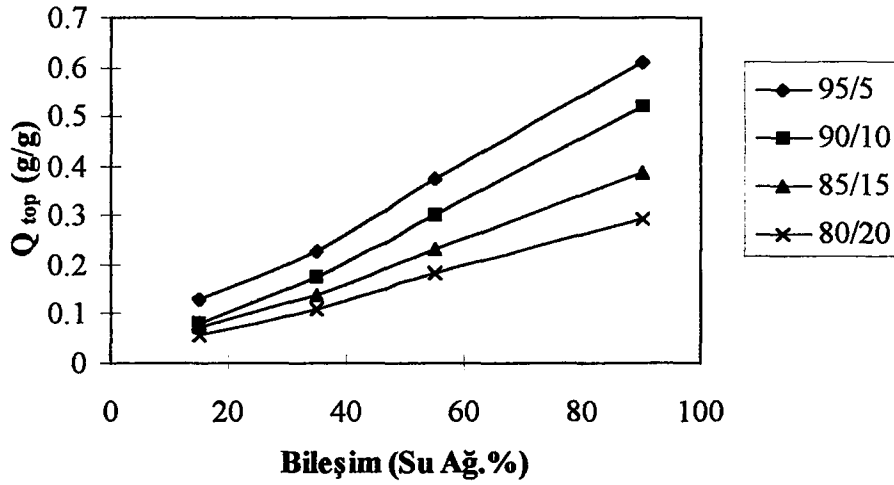
Şişme dereceleri ile ilgili grafiklerde su ve İPA bileşen çözünürlükleri incelendiğinde membranın PAA içeriğindeki artışla, İPA bileşen çözünürlüğünde sudan daha hızlı bir azalma olduğu söylenebilir.

Su şişme derecesi toplam şişme derecesine oldukça yakın değerlerdedir. Buradan da membranın tercihli su sorpsiyonu yaptığı anlaşılmaktadır.

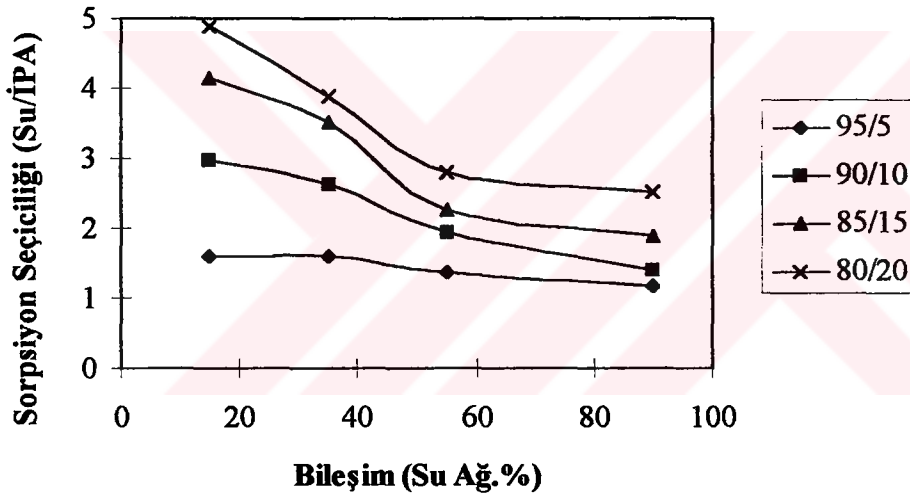
6.2.1.4. İPA/Su sisteminde sıvı karışım bileşiminin sorpsiyona etkisi

Sıvı besleme karışımının toplam ve tercihli sorpsiyona etkisi incelenmiş ve 40°C'deki sonuçlar Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de gösterilmiştir.

Sorpsiyon seçiciliği α_{sorp} (5.2) nolu eşitlikte (Bölüm 5.3) belirtildiği gibi hesaplanmıştır.



Şekil 6.7 İPA/Su Karışımında Besleme Bileşiminin Toplam Çözünürlüğe Etkisi.



Şekil 6.8 İPA/Su Karışımında Besleme Bileşiminin Sorpsiyon Seçiciliğine Etkisi.

Toplam çözünürlük (Q) ile besleme bileşimi arasındaki ilişkinin verildiği Şekil 6.7'den, İPA/Su karışımında toplam çözünürlüğün; bütün membran oranlarında, su konsantrasyonunun artmasıyla arttığı anlaşılmaktadır.

Şekil 6.8'deki Su/İPA sorpsiyon seçiciliğinin ise, İPA/Su karışımındaki su konsantrasyonunun artışıyla azaldığı görülmektedir. Su konsantrasyonunun artmasıyla şişme artmakta, istenmeyen İPA da membranda çözünmekte, bu da seçiciliği düşürmektedir.

İPA/Su karışımında su konsantrasyonunun yükselmesiyle toplam çözünürlüğün artması, membranın suya olan ilgisinin İPA'dan daha fazla olduğunu göstermektedir.

6.2.1.5. İPA/Su sistemi için sorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi

Sorpsiyon deneyleri, çözünürlüğün PVA/PAA çapraz bağlı membranda PVA/PAA oranı ile belirli bir aralıkta kontrol edilebileceğini göstermiştir. Polimer harmanındaki PAA içeriği arttıkça membranın su ilgisi azalmakta bu da, su çözünürlüğünün düşmesine neden olmaktadır. Çözünürlük azalmasıyla ise tercihli sorpsiyonun ya da sorpsiyon seçiciliğinin artması görülmektedir.

Ayrıca yine sorpsiyon çalışmalarından sıvı karışım bileşiminin toplam ve tercihli sorpsiyon üzerinde etkisi olduğu anlaşılmıştır. Sıvı karışımında artan su konsantrasyonu ile toplam çözünürlüğün artmasına karşılık, bütün PVA/PAA oranlarında sorpsiyon seçiciliğinin azaldığı görülmüştür. Bu yüzden konsantrasyon artışı ile şişmenin artacağı ve bunun difüzyonu hızlandıracağı, sonuç olarak da pervaporasyon akısının yüksek değerlere ulaşacağı; pervaporasyon seçiciliğinin ise düşeceği düşünülmektedir.

Membrandaki PAA içeriği arttıkça, sorpsiyon ilgisi azaldığı ve Su/İPA sorpsiyon seçiciliği arttığı için düşük su konsantrasyonlarında tercihli geçirgenliğin olması beklenmektedir.

Sonuç olarak membrandaki PAA içeriği artışıyla düşük konsantrasyonda su içeren karışımlar için, tercihli sorpsiyon ve tercihli geçirgenliğin olacağı söylenebilir. Başka bir deyişle etkileşim parametresi (χ) küçük ve pozitif değere sahip olan bileşen, besleme akımında düşük konsantrasyonda (su gibi) ise tercihen sorplanacak ve tercihen geçecektir.

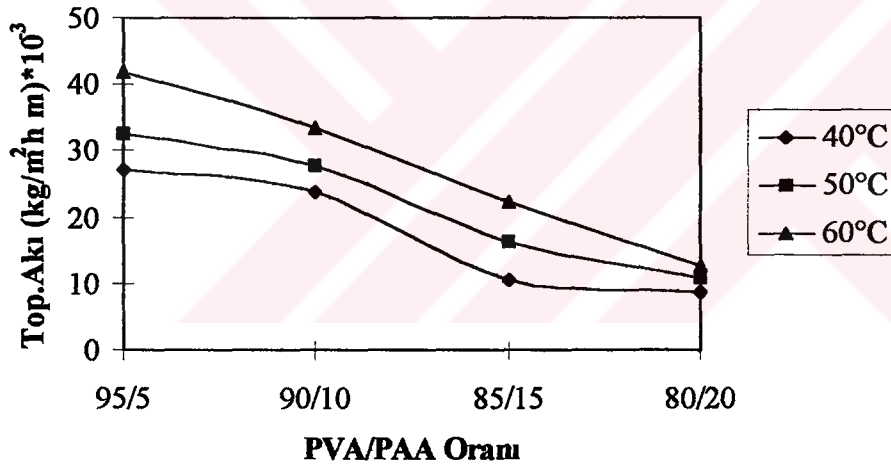
6.2.2. PVA/PAA Çapraz Bağlı Membranla İPA/Su Karışımlarının Pervaporasyonu

Dört farklı membran oranı için, üç sıcaklık ve çeşitli besleme konsantrasyonlarındaki İPA/Su karışımları ile, Bölüm 5.4'de anlatıldığı gibi pervaporasyon deneyleri yapılmıştır.

Çeşitli besleme konsantrasyonlarındaki İPA/Su karışımlarının, PVA/PAA çapraz bağlı membranlardan pervaporasyon ile ayrılması incelenmiştir. Birim zamanda, birim membran alanından geçen madde miktarı olarak ifade edilen akı membran kalınlıklarına göre normalize edilmiştir. Pervaporat Gaz Kromatografisi (GC) (TCD, Chromosorb Kolon) ile analiz edilerek pervaporasyon seçiciliği (5.9)nolu eşitlikte (Bölüm 5.4) gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

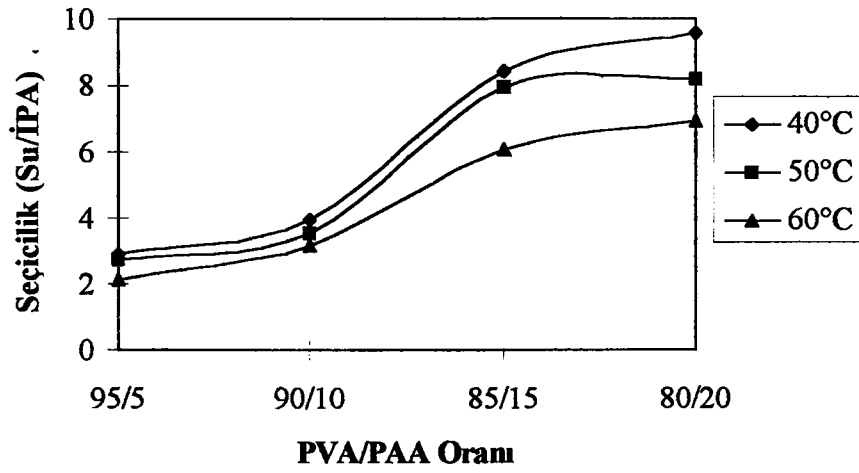
6.2.2.1. İPA/Su sisteminde membran içeriğinin pervaporasyona etkisi

Membrandaki % 5 - % 20 (ağ.%) arasındaki PAA içeriği için farklı sıcaklıklardaki akı ve sıcaklık değerleri incelenerek; aralarındaki ilişki Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11 ile Şekil 6.12’de gösterilmiştir.

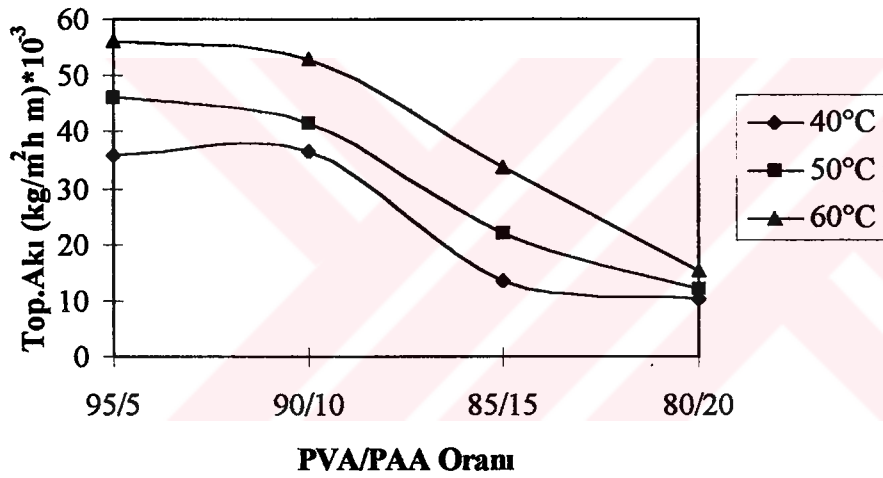


Şekil 6.9a % 5 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi.

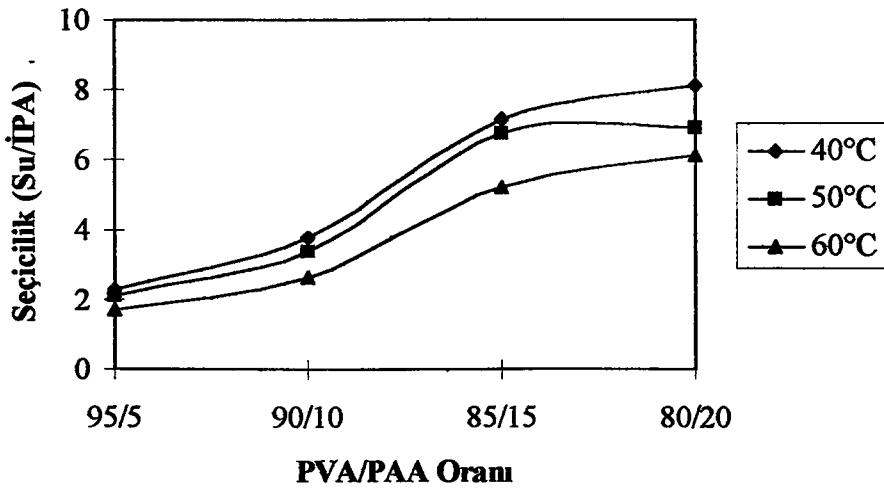
Farklı bileşimdeki bütün besleme karışımları için PAA içeriğinin artmasıyla; akının azaldığı, seçiciliğin arttığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni PVA’a PAA ilavesiyle; çapraz bağlanmadan dolayı membranın şişme derecesinin azalması dolayısıyla akının düşmesi ve ilave edilen PAA’nın seçiciliği arttırması olabilir.



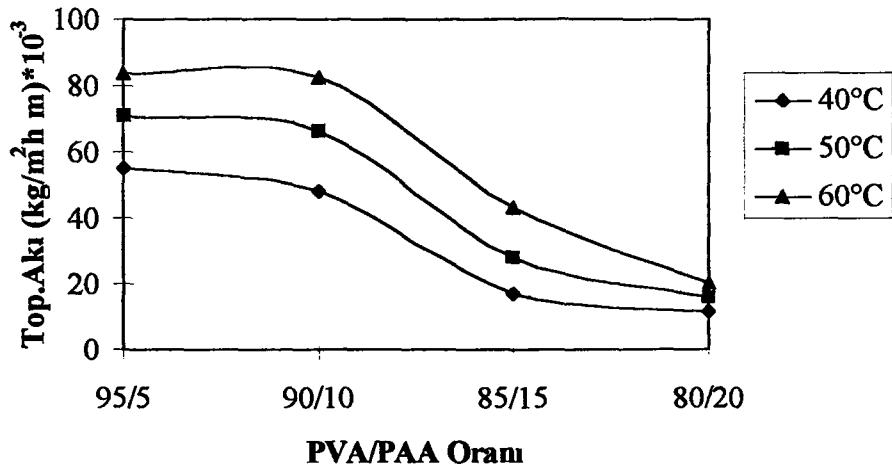
Şekil 6.9b % 5 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi.



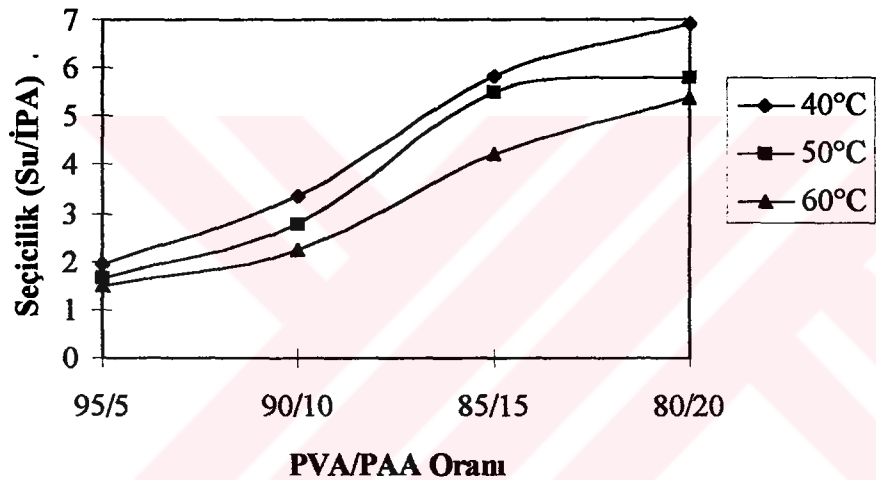
Şekil 6.10a % 10 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi.



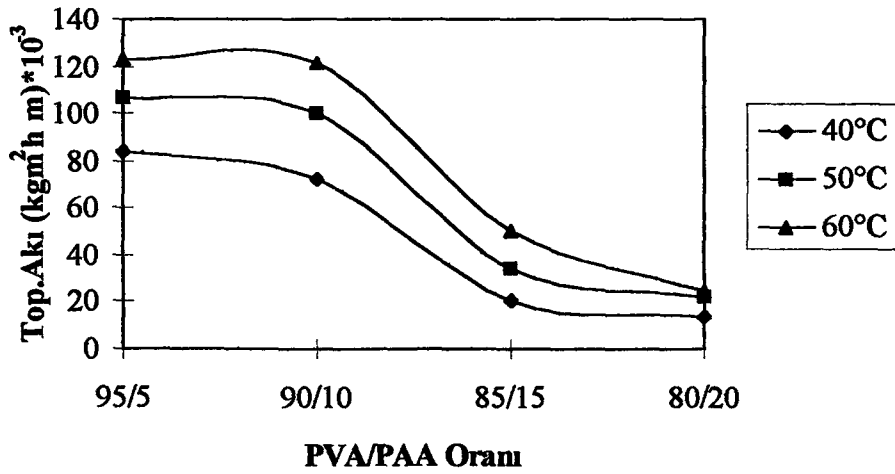
Şekil 6.10b % 10 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi.



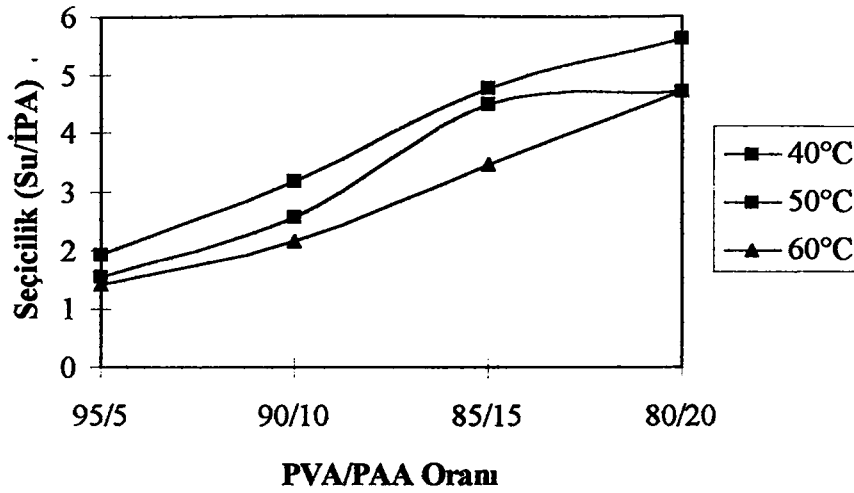
Şekil 6.11a % 15 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi.



Şekil 6.11b % 15 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi.



Şekil 6.12a % 20 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi.



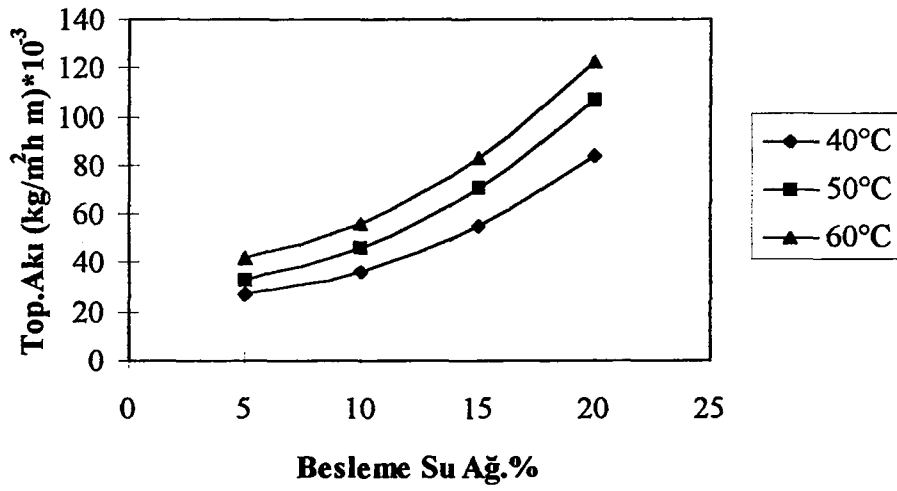
Şekil 6.12b % 20 Su İçeren İPA/Su Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi.

6.2.2.2. İPA/Su sisteminde besleme bileşiminin pervaporasyona etkisi

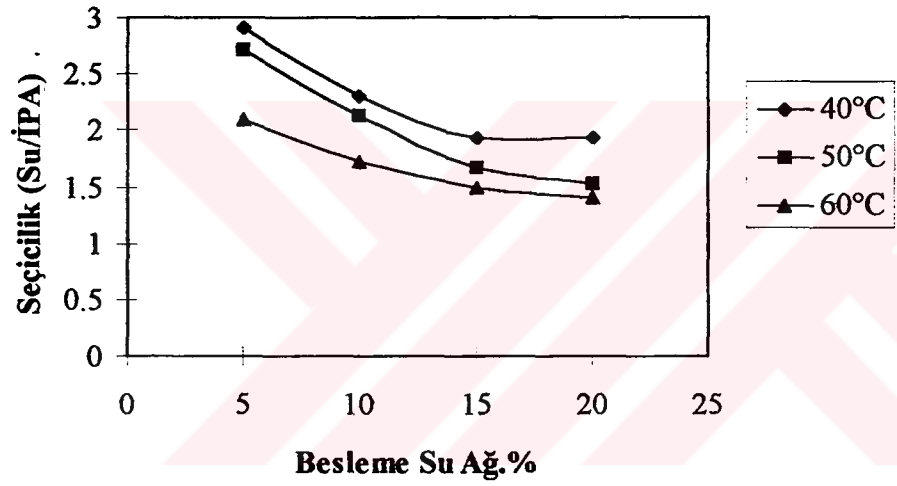
İPA/Su karışımı için beslemedeki su konsantrasyonu (ağ.%) ile akı ve seçiciliğin farklı sıcaklıklardaki değişimi Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da verilmiştir.

Besleme karışımındaki su konsantrasyonu artışıyla, bütün sıcaklıklarda ve tüm membran oranlarında akının yükseldiği, seçiciliğin de düştüğü belirlenmiştir. Sorpsiyon deneylerinden de görüldüğü gibi su konsantrasyonu artışı ile membranda sorplanan madde miktarının artması geçirgenliği arttırmakta, fakat tercihli sorpsiyonu azalttığı için seçiciliği düşürmektedir. Bir bileşen polimere nüfuz edince, plastikleşme etkisiyle şişme artmakta, polimer segmentlerinin rotasyonu kolaylaşmakta, makromoleküllerin hareket etmesi ile aralarında oluşan boşluktan (sebest hacim) difüzyon gerçekleşmektedir. Bu nedenle yüksek çözünürlük yüksek difüzyona neden olmaktadır.

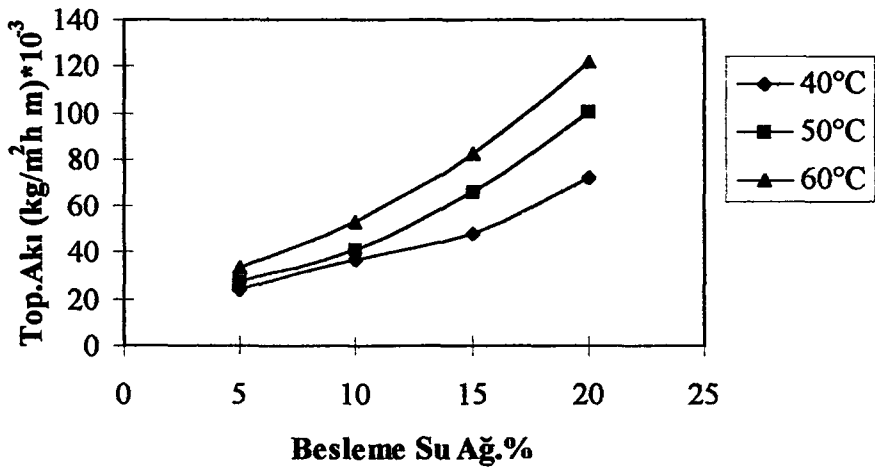
Daha geniş aralıklı besleme konsantrasyonları için 40°C'deki pervaporasyon sonuçları Şekil 6.17'de verilmiştir. Burada da yukarıda anlatıldığı gibi geçen madde (su) konsantrasyonu artması ile akı ve seçiciliğin birbirleriyle ters oranlarda değiştiği görülmüştür.



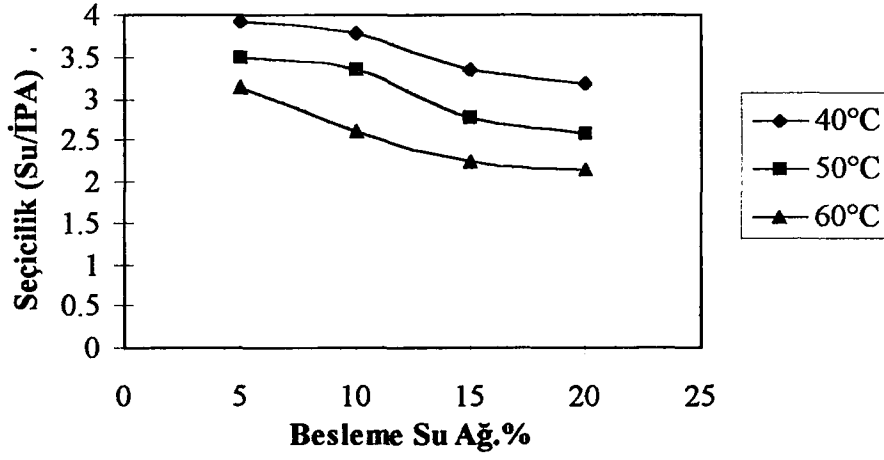
Şekil 6.13a PVA/PAA: 95/5 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Top .Akı İlişkisi.



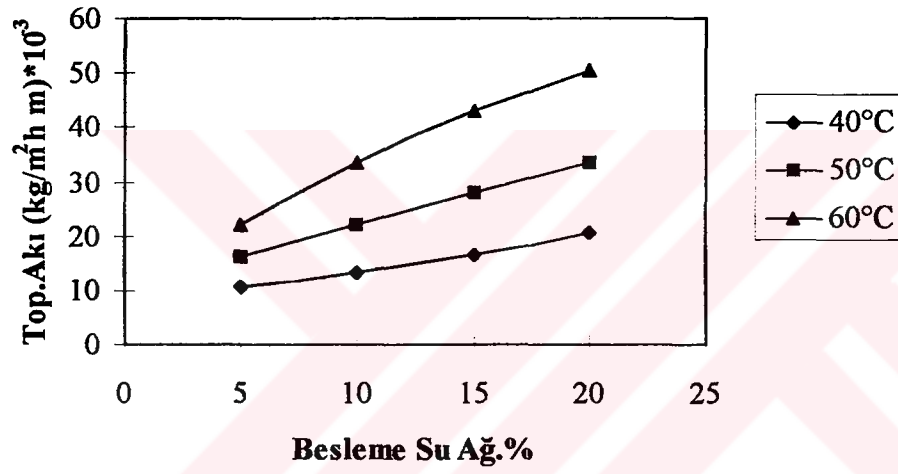
Şekil 6.13b PVA/PAA: 95/5 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Seçicilik İlişkisi.



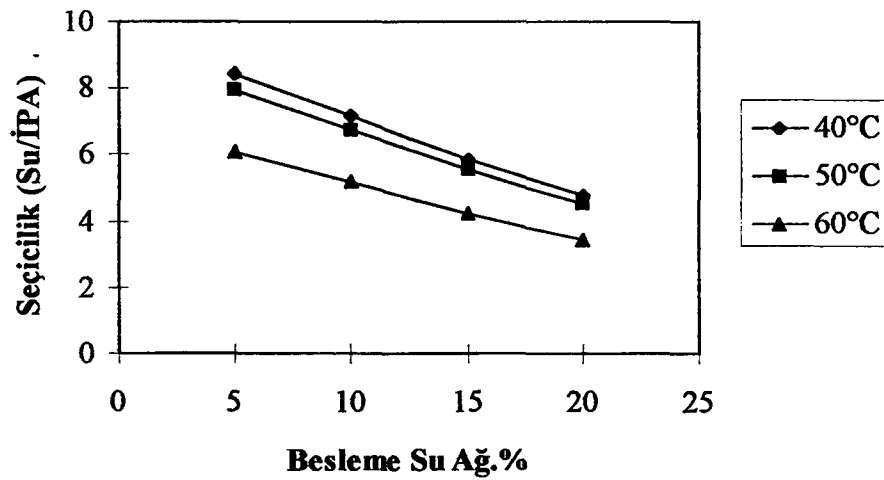
Şekil 6.14a PVA/PAA: 90/10 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Top. Akı İlişkisi.



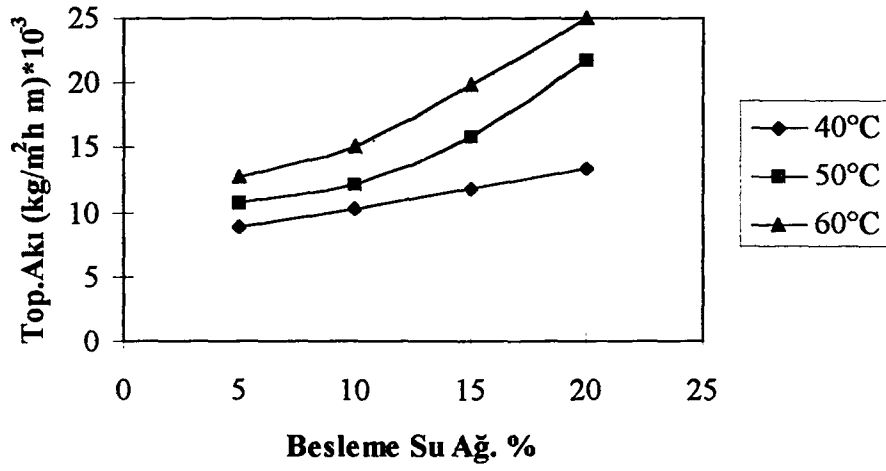
Şekil 6.14b PVA/PAA: 90/10 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Seçicilik İlişkisi.



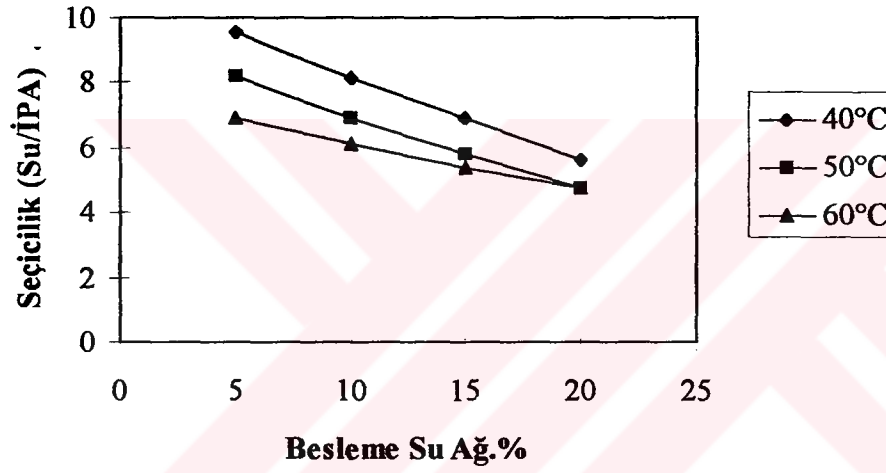
Şekil 6.15a PVA/PAA: 85/15 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Top. Akı İlişkisi.



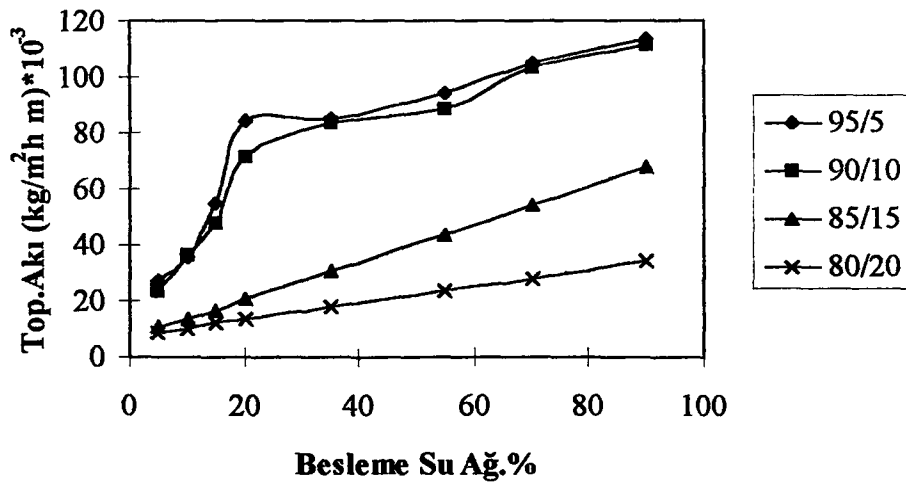
Şekil 6.15b PVA/PAA: 85/15 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Seçicilik İlişkisi.



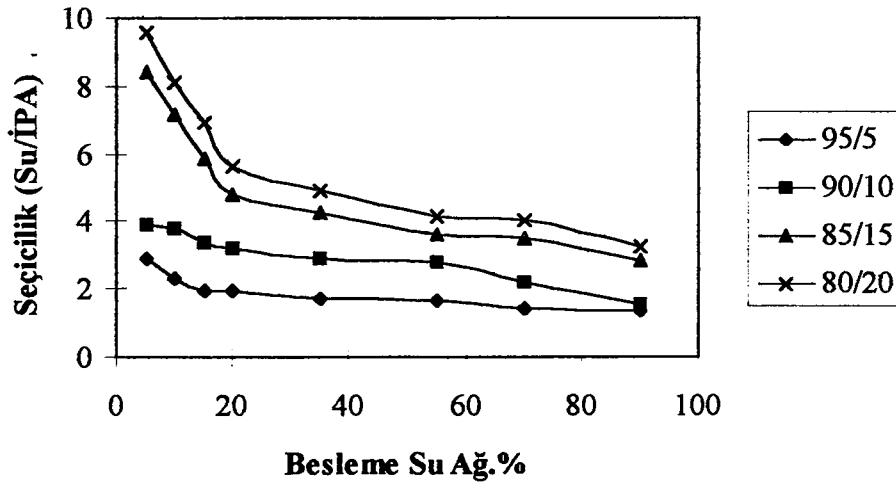
Şekil 6.16a PVA/PAA: 80/20 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Top. Akı İlişkisi.



Şekil 6.16b PVA/PAA: 80/20 İçin İPA/Su Karışımında Besleme Bil.-Seçicilik İlişkisi.



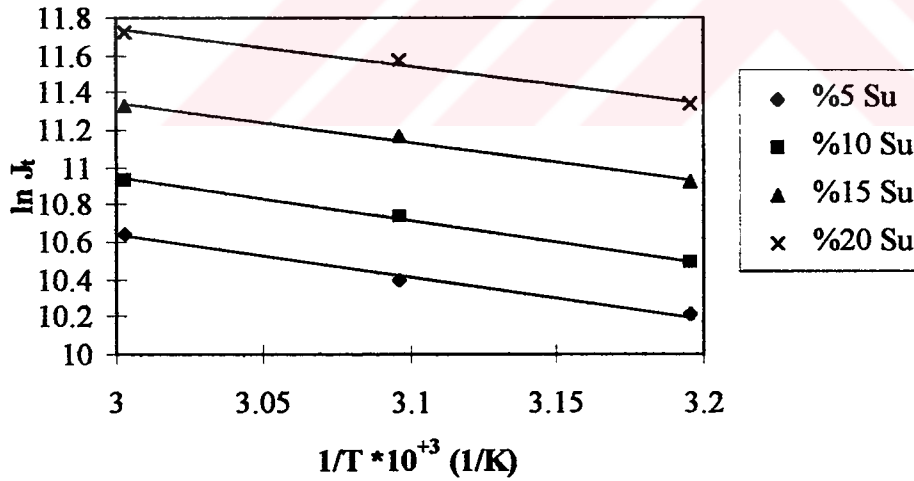
Şekil 6.17a İPA/Su Karışımının 40°C'deki Besleme Bil.-Top. Akı İlişkisi



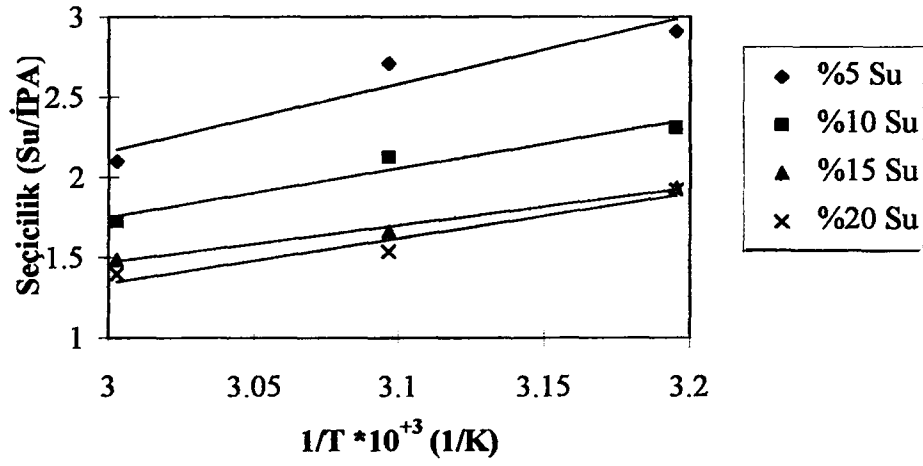
Şekil 6.17b İPA/Su Karışımının 40°C'deki Besleme Bil.-Seçicilik İlişkisi

6.2.2.3. İPA/Su sisteminde besleme sıcaklığının pervaporasyona etkisi

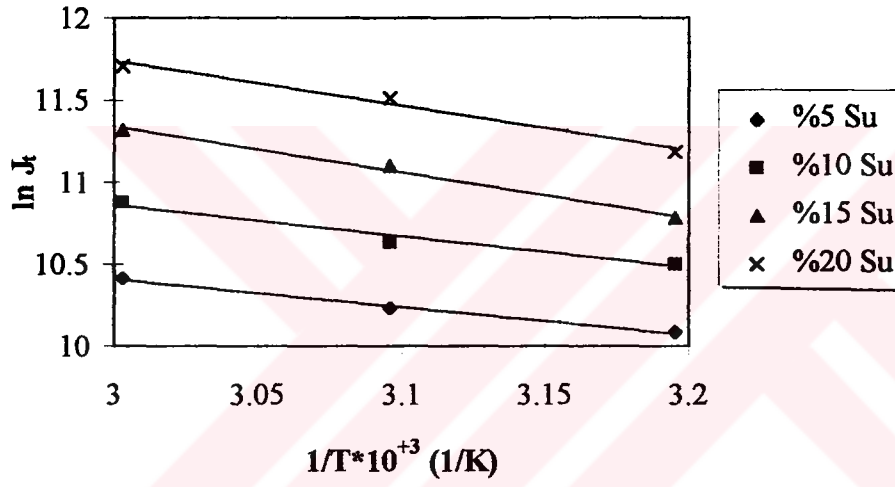
Pervaporasyonun sıcaklık bağımlılığı İPA/Su sistemi için üç ayrı sıcaklıkta incelenmiştir. Şekil 6.18, Şekil 6.19, Şekil 6.20 ve Şekil 6.21'de farklı besleme karışımları için akı ve seçicilik değerleri verilmiştir.



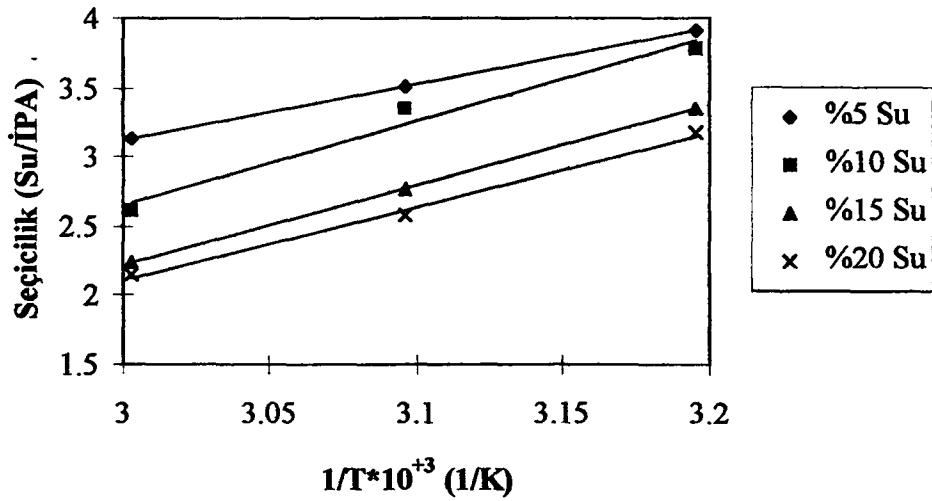
Şekil 6.18a İPA/Su Karışımında PVA/PAA:95/5 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi.



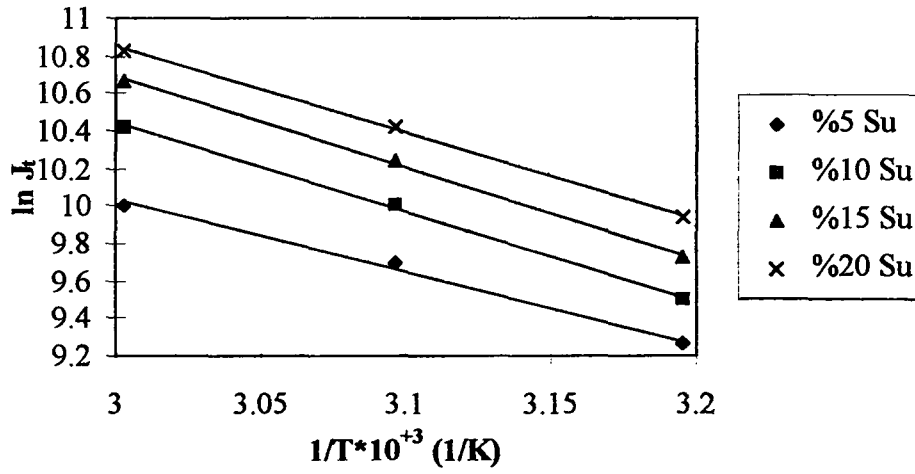
Şekil 6.18b İPA/Su Karışımında PVA/PAA:95/5 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi.



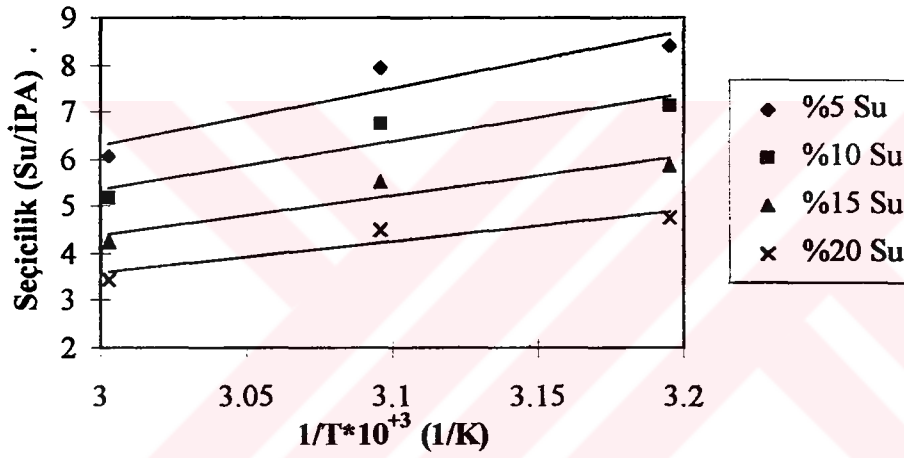
Şekil 6.19a İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi.



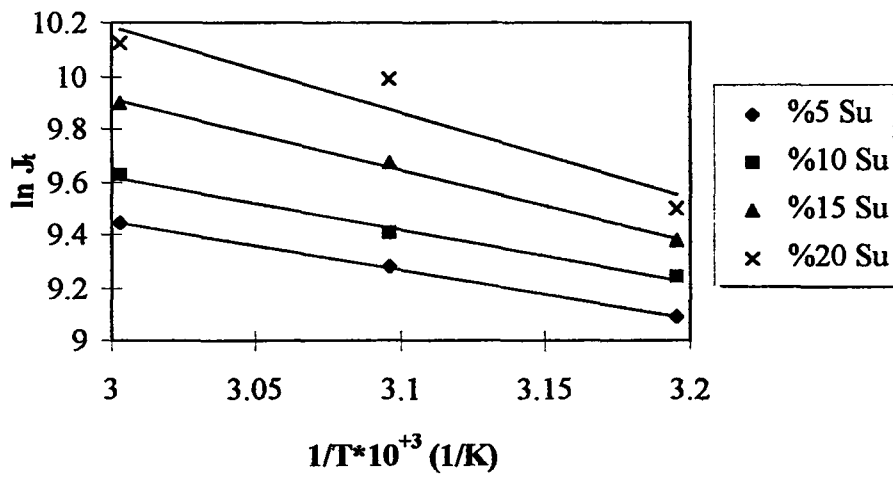
Şekil 6.19b İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi.



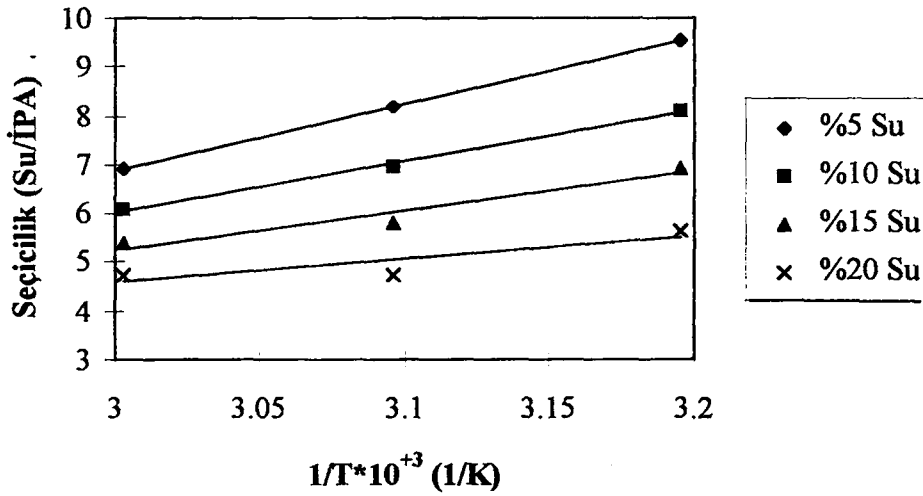
Şekil 6.20a İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi.



Şekil 6.20b İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi.



Şekil 6.21a İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi.



Şekil 6.21b İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi.

Bütün PVA/PAA oranlarında sıcaklık yükselmesi ile akının arttığı, seçiciliğin ise azaldığı gözlenmiştir.

Genellikle sıcaklıkla difüzivite dolayısıyla da kütle iletimi artmaktadır. Pervaporasyonda difüzivitenin sıcaklığa olan bağımlılığı Arrhenius tipi eksponansiyel bir ilişki ile tanımlanmaktadır.

Sıcaklık artışıyla besleme tarafındaki buhar basıncı artmakta, pervaporat tarafında bir değişiklik olmadığı için itici güç artmakta ve sonuçta sıcaklıkla akı yükselmektedir.

Sıcaklık artması ile polimer segmentlerinin ana zincir etrafındaki rotasyonu artar ve polimerin şişmesi sonucu yüksek çözünürlük elde edilir. Polimerdeki çözücü miktarının artması ile şişme daha da artar ve difüzyon için gereken aktivasyon enerjisi azalır, polimerdeki serbest hacim difüzyon için daha elverişli hale gelir, sıvılardaki difüzyon katı polimerdekinden daha hızlı olur. Bu nedenlerle sıcaklığın artması ile difüzyon hızlanmaktadır.

6.2.2.4. İPA/Su sistemi için pervaporasyon sonuçlarının değerlendirilmesi

PVA/PAA: 95/5 ve PVA/PAA: 90/10 oranlarının akı ve seçicilik değerleri ; PVA/PAA: 85/15 ve PVA/PAA: 80/20 oranlarının akı ve seçicilik değerleri sayısal olarak birbirlerine yakın değerlerdir. PVA/PAA: 95/5 oranı için en yüksek akı

değerleri elde edilirken, PVA/PAA: 80/20 oranı için en yüksek seçicilik değerleri elde edilmiştir. PVA/PAA: 95/5 ve PVA/PAA: 90/10 oranlarında akı değerlerinin yüksek olmasına karşılık, seçicilik değerlerinin oldukça düşük olması bu oranların membran yapımı için uygun olmadığını göstermektedir. PVA/PAA: 80/20 oranında yüksek seçicilik değerlerine karşın, diğer oranlara göre akı oldukça düşük kalmıştır. PVA/PAA: 85/15 oranında akı, PVA/PAA: 80/20 oranından daha yüksek; seçicilik ise PVA/PAA: 80/20 oranındakine oldukça yakındır.

PVA/PAA: 75/25 oranında yapılan membran oldukça kırılgan olduğu için test edilememiştir.

Bu nedenlerle PVA'A PAA katılarak çapraz bağlama ile membran yapıldığı bu çalışmada İPA/Su sistemi için en uygun polimer harmanlama oranının PVA/PAA: 85/15 olduğu söylenebilir.

6.2.2.5. İPA/Su sistemi ile elde edilen değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması

İPA/Su karışımının ayrılması bir dehidrasyon işlemi olduğundan literatürde bu konuda yapılmış pekçok çalışma mevcuttur. Bölüm 4.2'de literatürde İPA/Su karışımı için kullanılan membranlar verilmiştir. Burada sadece PVA kökenli membranların sonuçları Tablo 6.1'de verilmiştir.

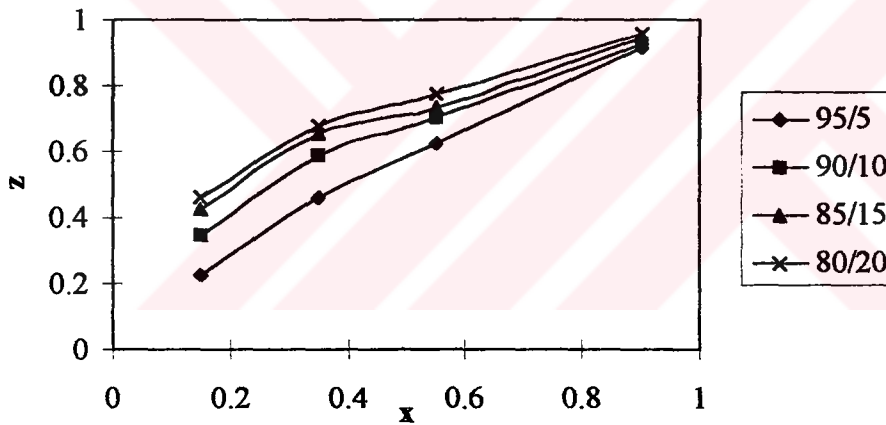
GFT firmasının ticari PVA-PAN karma membranı ile bu çalışmada hazırlanan membranlara ait sonuçlar karşılaştırıldığında; akı değerlerinin birbirine yakın olduğu seçiciliğin ise ticari membranda daha yüksek olduğu görülmektedir.

6.2.3. İPA/Su Sisteminde Sorpsiyon - Pervaporasyon İlişkisi

Farklı membran oranları için 40°C'deki İPA /Su sistemine ait besleme su bileşimi (x), membranda sorplanan su bileşimi (z) ve pervaporat su bileşimi (y) (ağırlık fraksiyonu olarak) ilişkileri incelenmiş ve sıvı karışım bileşiminin tercihli sorpsiyon üzerine etkisi Şekil 6.22'de verilmiştir. Şekil 6.23'de ise 40°C'deki besleme bileşimi ile pervaporat bileşimi arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 6.1 İPA/Su Karışımı için Literatür Değerleri ile Karşılaştırma

MEMBRAN	SONUÇ	
PVA croslinked (GFT), Hauser, J., (1989)	Buhar sorpsiyon deneyleri yapılmış, pervaporasyon yapılmamış.	
Composite PVA (GFT) Heintz, A., (1994)	Buhar sorpsiyon deneyleri yapılmış, pervaporasyon yapılmamış.	
	Akı ($\text{kg/m}^2\text{h}$)	Seçicilik (Su/İPA)
PVA-PAN Composite (GFT) Will, B., (1992) (60°C, % 80 İPA için)	0.5	76
BU ÇALIŞMA (60°C, % 80 İPA için; PVA/PAA: 80/20)	0.948	4.732
Bu çalışma ile elde edilen en yüksek seçicilik, en düşük akı değerleri (40°C, % 95 İPA için; PVA/PAA: 80/20)	0.336	9.567

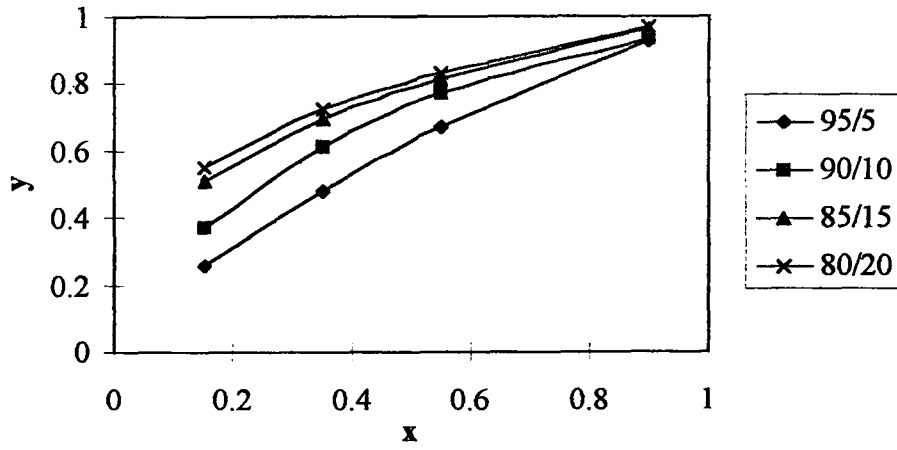


Şekil 6.22 İPA/Su Karışımında Membranda Sorplanan Sıvı Bileşimi.

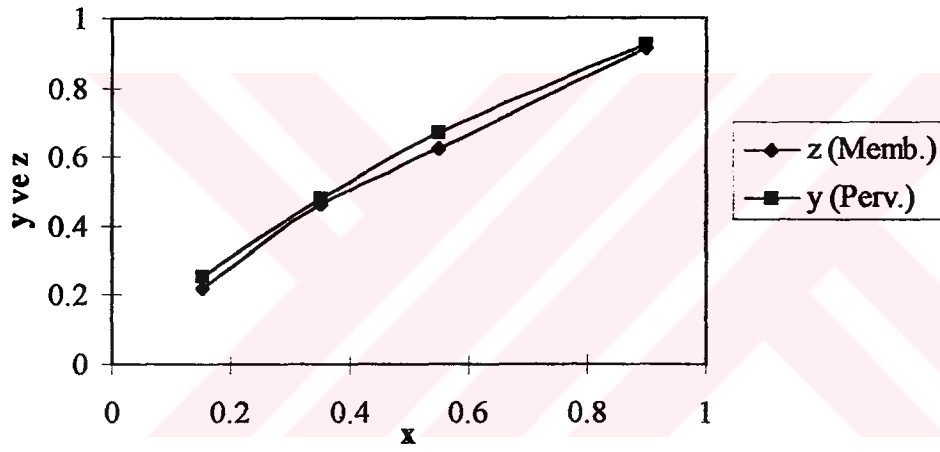
Şekil 6.22, tüm besleme bileşimi oranlarında suyun tercihli olarak sorulduğunu ve Şekil 6.23, suyun tercihli olarak pervapore olduğunu göstermektedir.

Besleme su konsantrasyonunun artması ile membranda sorplanan su konsantrasyonu ve pervapore olan su konsantrasyonu artmaktadır.

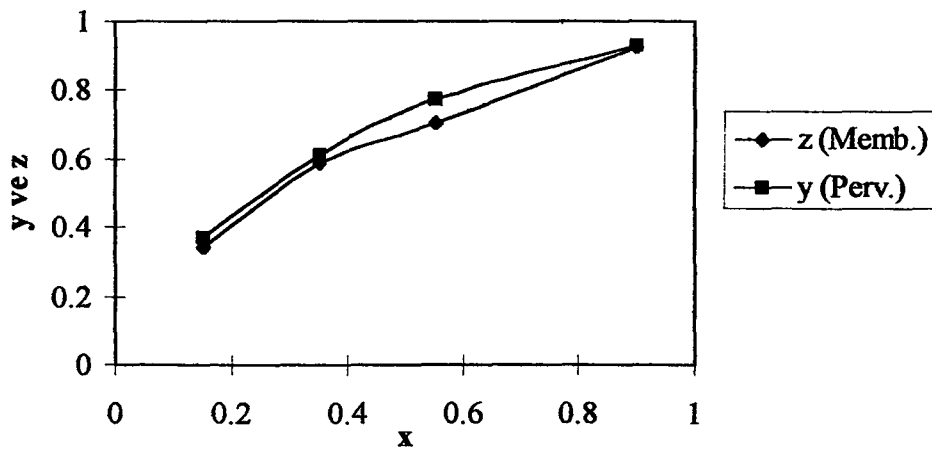
Şekil 6.24'de besleme su bileşimi-membranda sorplanan su bileşimi-pervaporat su bileşimi (su ağ. frak. olarak) verilmektedir.



Şekil 6.23 İPA/Su Karışımında Pervaporat Bileşimi.

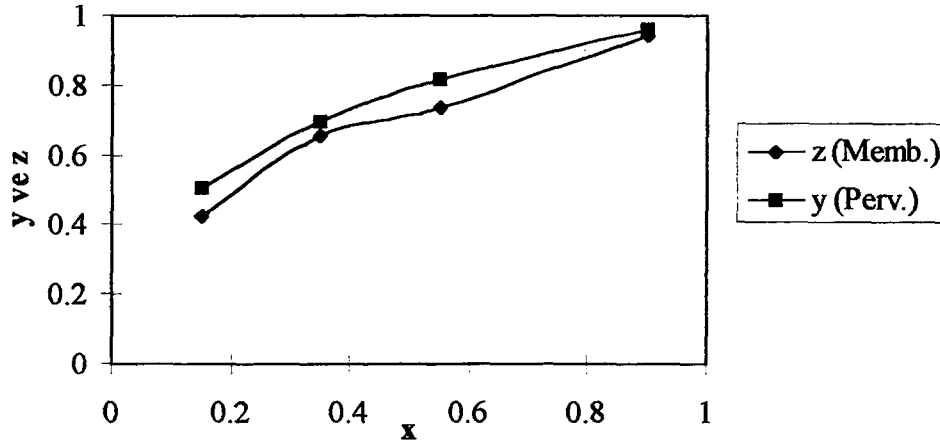


Şekil 6.24a İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 95/5 için x - y - z İlişkisi.

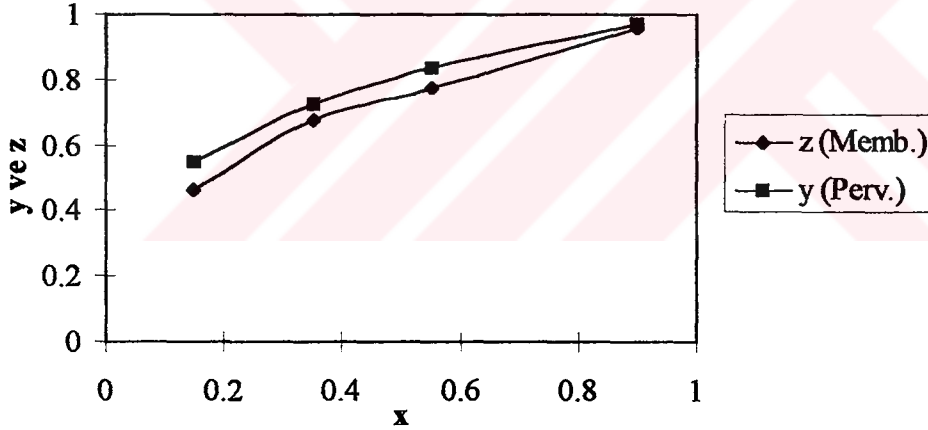


Şekil 6.24b İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 90/10 için x - y - z İlişkisi.

Pervaporat ve membrandaki bileşimlerin oldukça yakın olduğu Şekil 6.24'den, pervaporasyonda sorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.24c İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 85/15 için x - y - z ilişkisi.



Şekil 6.24d İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 80/20 için x - y - z ilişkisi.

Çözünme-difüzyon modeline göre, pervaporasyon seçiciliği, bileşenlerin membrandaki çözünürlük ve difüziviteleri arasındaki fark ile belirlenmektedir. Bu nedenle pervaporasyon seçiciliği (α_{PV}) ve sorpsiyon seçiciliğinin (α_{sorp}) karşılaştırılması ile difüzyonun etkisi; difüzyon seçiciliği (α_{dif}) ile ifade edilebilir. Difüzyon seçiciliği daha önce (3.5) nolu eşitlikte (Bölüm 3.6) verildiği gibi hesaplanabilmektedir.

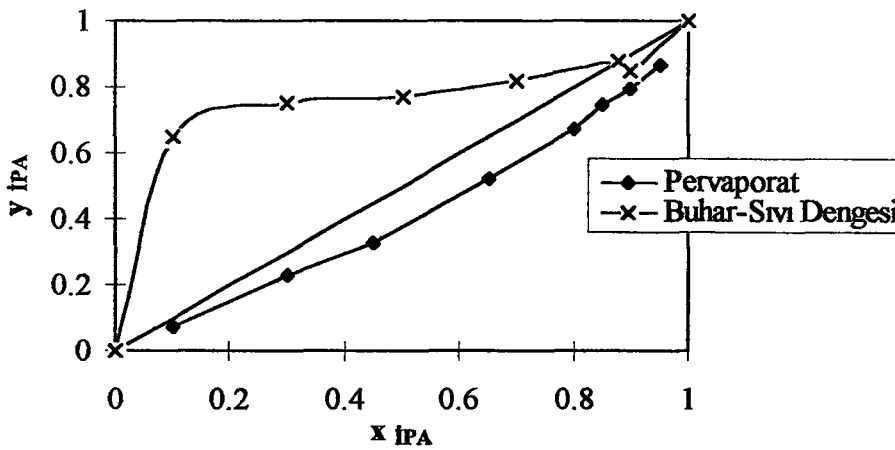
Tablo 6.2’de İPA/Su sistemi için 40°C’deki pervaporasyon ve sorpsiyon seçicilikleri ile hesaplanan difüzyon seçicilikleri verilmektedir. Bu tablodan difüzyon seçiciliğinin, pervaporasyon ve sorpsiyon seçiciliklerinden daha küçük olduğu görülmektedir. Buna dayanılarak, pervaporasyon ile PVA/PAA çapraz bağlı membran kullanılarak İPA/Su karışımlarının ayrılmasında tercihli sorpsiyonun daha etkin olduğu söylenebilir.

Besleme konsantrasyonu ile seçiciliklerin değişimine bakıldığında konsantrasyon artması ile bütün seçiciliklerin düştüğü görülmektedir. Konsantrasyon artışı ile sorpsiyon seçiciliği ve difüzyon seçiciliği birbirine yaklaşmaktadır, buradan tercihli olarak sorplanan bileşenin tercihli olarak difüze olduğu söylenebilmektedir.

Membrandaki PAA miktarının artması ile sorpsiyon seçiciliği ile pervaporasyon seçiciliği artmış, çok düşük değerlerde olan difüzyon seçiciliği ise etkilenmemiştir. Bu da işlemde sorpsiyonun etkin olduğunu açıklamaktadır.

6.2.4. İPA/Su Sistemi Ayırma Diyagramları

İPA/Su sisteminde buhar-sıvı dengesi değerleri SEOK ve diğ., 1987, WILL ve LICHTENTHALER, 1992, Ek B Tablo B.1’de verilmiş, ayırma diyagramları Şekil 6.25’de gösterilmiştir.

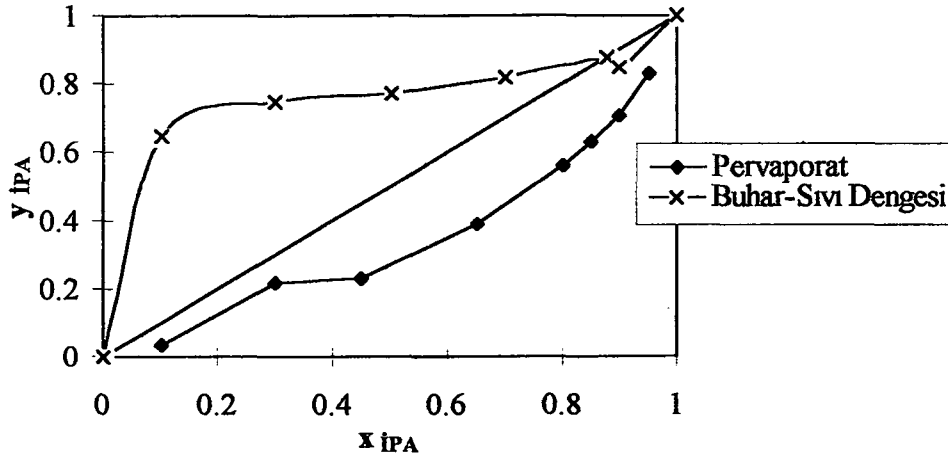


Şekil 6.25a. İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 95/5 İçin Ayırma Diyagramı.

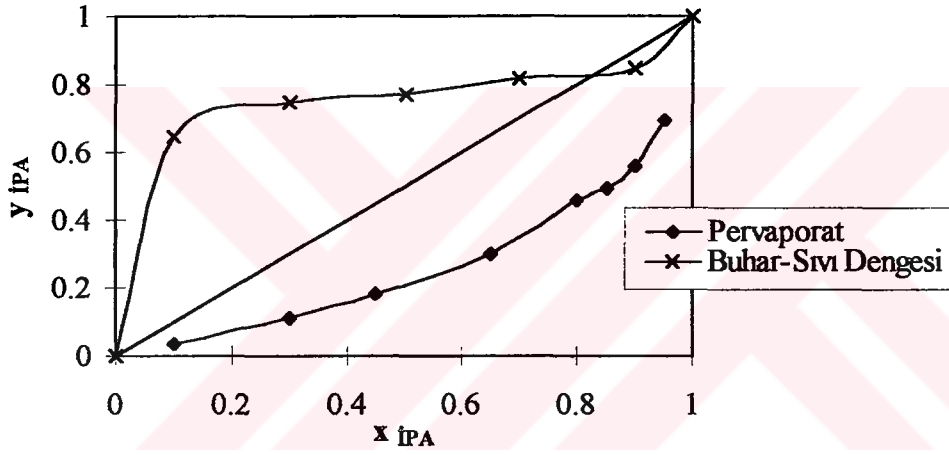
Ayırma diyagramlarından azeotropların kırıldığı görülmektedir.

Tablo 6.2 İPA/Su Sistemi İçin Pervaporasyon, Sorpsiyon, Difüzyon Seçicilikleri

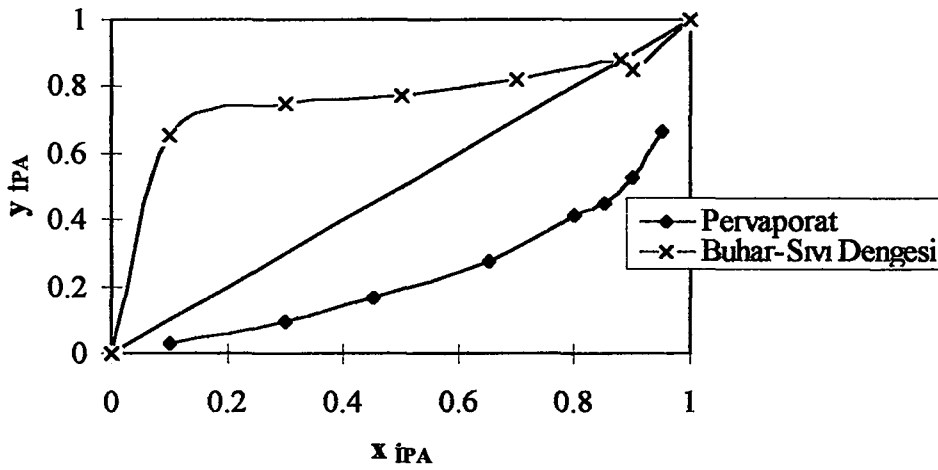
Karışım: İPA/SU				Sıcaklık: 40°C									
MEMBRAN													
Besleme Bileşimi		PVA/PAA: 95/5			PVA/PAA: 90/10			PVA/PAA: 85/15			PVA/PAA: 80/20		
		Seçicilik			Seçicilik			Seçicilik			Seçicilik		
Su (Ağ.%)	İPA (Ağ.%)	α_{pv}	α_{sorp}	α_{dif}	α_{pv}	α_{sorp}	α_{dif}	α_{pv}	α_{sorp}	α_{dif}	α_{pv}	α_{sorp}	α_{dif}
15	85	1.936	1.612	1.200	3.347	2.981	1.123	5.849	4.156	1.407	6.911	4.891	1.413
35	65	1.711	1.591	1.075	2.918	2.639	1.105	4.278	3.507	1.219	4.897	3.899	1.256
55	45	1.678	1.369	1.225	2.756	1.935	1.424	3.605	2.247	1.604	4.127	2.796	1.476
90	10	1.388	1.179	1.177	1.547	1.398	1.106	2.856	1.883	1.517	3.269	2.515	1.299



Şekil 6.25b. İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Ayırma Diyagramı.



Şekil 6.25c. İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Ayırma Diyagramı.



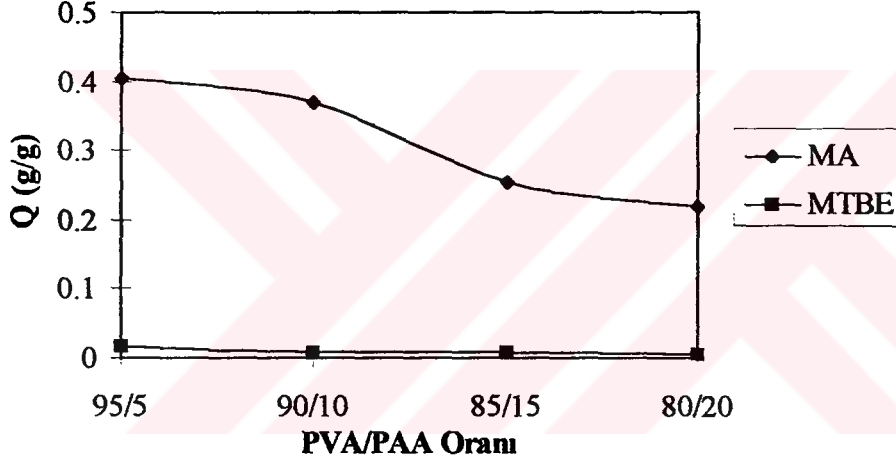
Şekil 6.25d. İPA/Su Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Ayırma Diyagramı.

6.3. MTBE/MA KARIŞIMLARI İLE ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

6.3.1. MTBE/MA Karışımlarının PVA/PAA Çapraz Bağlı Membranlarda Sorpsiyonu

6.3.1.1. MTBE/MA sistemi saf sıvı sorpsiyonu

Sorpsiyon deneyleri Bölüm 5.3'te anlatıldığı gibi yapılmış ve saf MTBE ile saf MA'ya ait olan 25°C'deki sorpsiyon (sorption) değerlerinden elde edilen çözünürlük (solubility) (Q) değerleri Şekil 6.26'da gösterilmiştir.



Şekil 6.26 Saf Çözücü (MTBE ve MA) Çözünürlükleri.

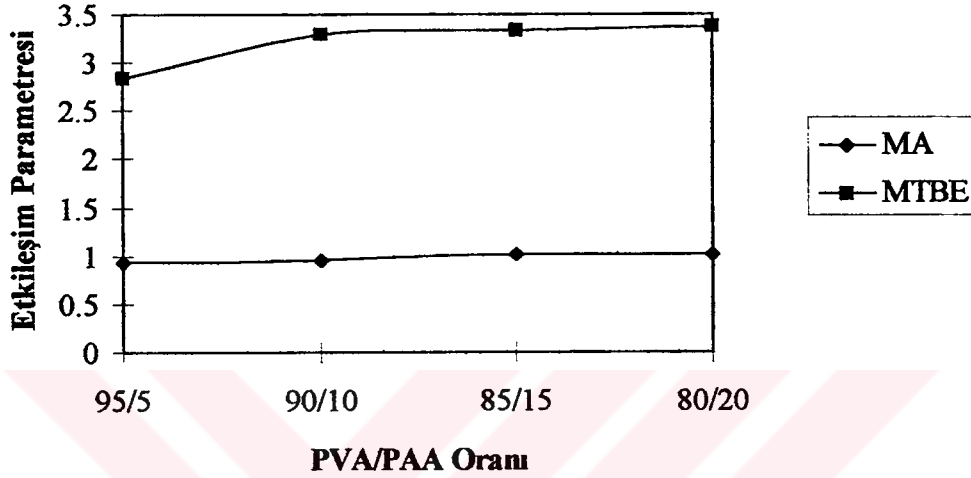
Şekil 6.26'dan da görüldüğü gibi membrandaki PAA içeriğinin artmasıyla hem MTBE hem de MA çözünürlükleri azalmaktadır. Bu durum PAA içeriğinin artmasıyla, membranla çözücü arasındaki etkileşimin (interaction) azalması ile açıklanabilir.

MA çözünürlüğünün MTBE çözünürlüğünden oldukça az olduğu açıkça görülmektedir.

Bir polimer (p) ile bir çözücü (i) arasındaki ilgi (affinity), etkileşim parametresi (interaction parameter: χ_{ip}) ile ifade edilebildiğinden, χ_{ip} (5.6) nolu eşitlikte (Bölüm

5.3) verildiği gibi; denge sorpsiyon değerleri dolayısıyla da çözünürlük yardımı ile belirlenebilmektedir.

MTBE ve MA için 25°C'deki etkileşim parametreleri değerleri Şekil 6.27'de verilmiştir.



Şekil 6.27 Saf Çözücü (MTBE ve MA) Etkileşim Parametreleri.

Şekil 6.27 , çözücü ile polimer arasındaki ikili etkileşim parametrelerinin membrandaki PAA içeriğinin artmasıyla; arttığını göstermektedir. Başka bir deyişle PAA içeriği artışıyla membranın sorpsiyon için gerekli olan çözücü ilgisinin azaldığı söylenebilir. İlginin azalması çözünürlüğün azalması ile sonuçlanmaktadır.

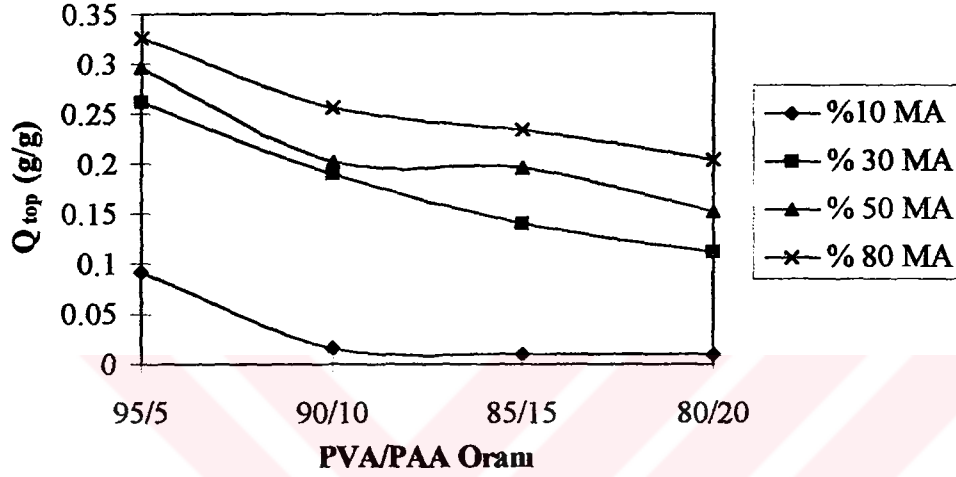
Polimer ile çözücü arasındaki ilgi ile etkileşim parametresi arasında ters bir orantı olduğundan, membrandaki PAA, çözücünün membrandaki çözünürlüğünü ve ilgisini düşürürken etkileşim parametresini arttırmaktadır.

Şekil 6.27'den de görüldüğü gibi MTBE, MA'dan daha yüksek etkileşim parametresine sahiptir. Dolayısıyla membranların MTBE ilgisi daha azdır.

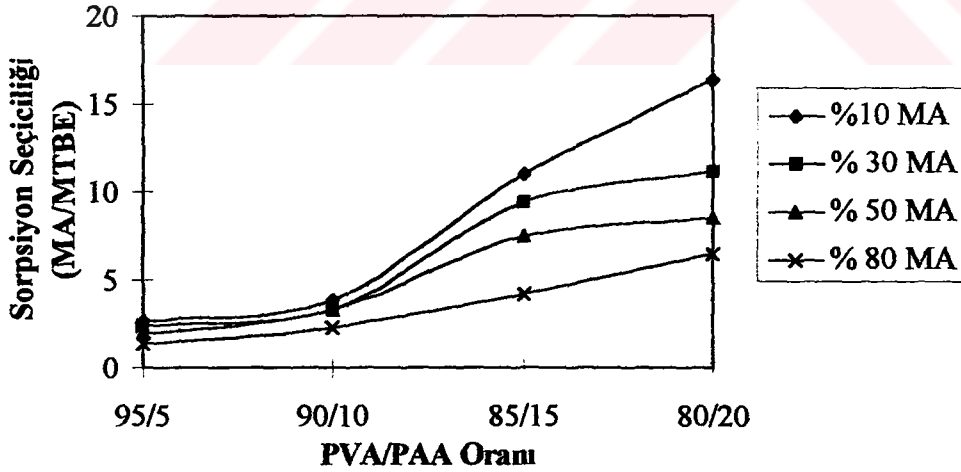
Saf sıvı çözünürlük ölçümlerinden, polimer-çözücü ilgisinin azalmasının çözünürlüğün düşmesi ile sonuçlandığı söylenebilir.

6.3.1.2. MTBE/MA sisteminde membran içeriğinin sorpsiyona etkisi

Polimer harmanlama oranının toplam ve tercihli sorpsiyon üzerindeki etkisi, %5 - % 20 (ağ.%) arasındaki PAA içeriği için incelenmiş ve 25°C'deki sonuçlar Şekil 6.28 ve Şekil 6.29'da gösterilmiştir.



Şekil 6.28 MTBE/MA Karışımında Membran İçeriğinin Toplam Çözünürlüğe Etkisi.



Şekil 6.29 MTBE/MA Karışımında Membran İçeriğinin Sorpsiyon Seçiciliğine Etkisi.

Sorpsiyon seçiciliği α_{sorp} (5.2) nolu eşitlikte (Bölüm 5.3) belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

Toplam çözünürlük (Q) ile membran içeriği arasındaki ilişkinin verildiği Şekil 6.28'den, MTBE/MA karışımında toplam çözünürlüğün; membrandaki PAA içeriğinin artmasıyla azaldığı anlaşılmaktadır. PAA, polar çözücü sorplama kapasitesi yüksek olan PVA'nın şişmesini çapraz bağlardan dolayı engelleyerek çözünürlüğü azaltmaktadır.

Şekil 6.29'daki sorpsiyon seçiciliğinin ise, membranın PAA içeriğinin artışı ile arttığı görülmektedir. PAA'nın polar çözücü seçiciliği yüksek olduğundan, PVA'nın seçiciliğini daha da arttırmaktadır.

PVA/PAA çapraz bağlı membranda PAA içeriğinin artması ile sorpsiyon seçiciliğinin artması membrandaki MTBE çözünürlüğünün az olması dolayısıyla tercihli MA sorpsiyonunun olduğunu göstermektedir.

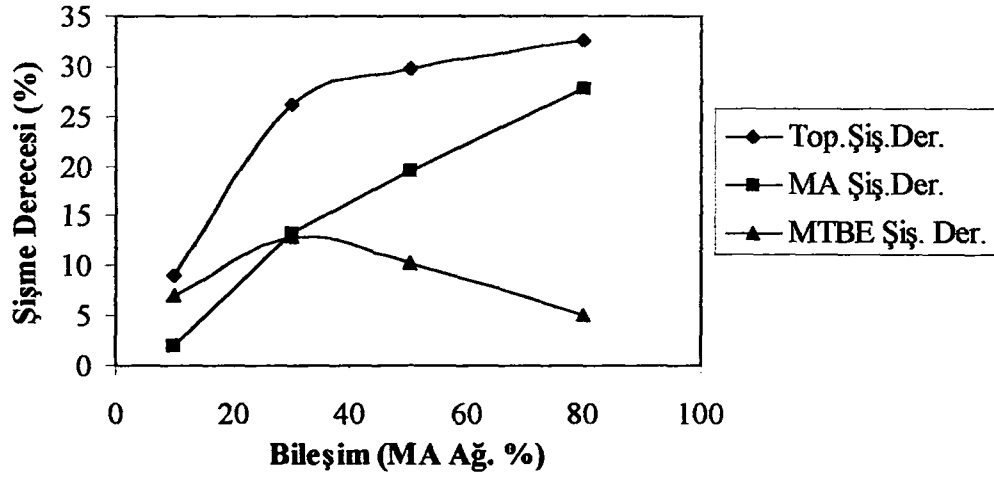
Membrandaki PAA'nın çözünürlüğü düşürürken sorpsiyon seçiciliğini yükseltmesi PAA artışı ile MTBE çözünürlüğünün MA çözünürlüğünden çok daha hızlı düşmesi ile de açıklanabilir.

6.3.1.3. MTBE/MA sistemi şişme dereceleri

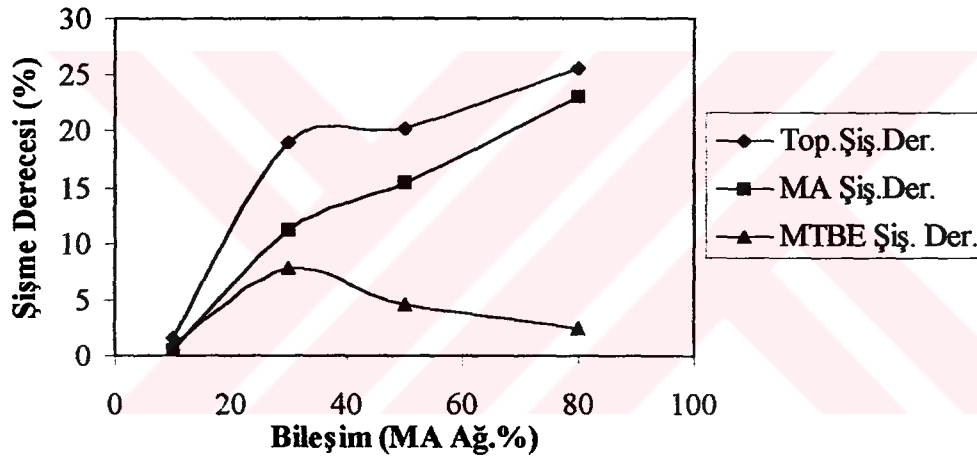
Sorpsiyon deneylerinden elde edilen çözünürlükler yardımı ile toplam şişme derecesi ve bileşen şişme dereceleri hesaplanmıştır. Şişme dereceleri, toplam şişme derecesi yanında sorplanan maddenin şişme derecesinin mertebesini göstermek için belirlenmiştir.

Farklı membran oranları için 25°C'deki şişme dereceleri (swelling degree) (5.3), (5.4) ve (5.5) nolu eşitliklerde (Bölüm 5.3) verildiği gibi hesaplanmıştır. Şekil 6.30'da da besleme MA konsantrasyonu ile şişme derecelerinin değişimi verilmiştir.

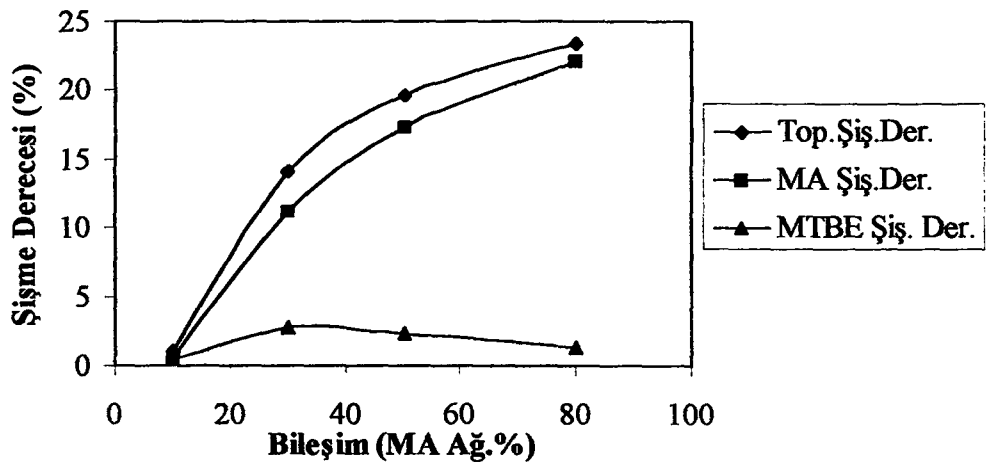
Şişme dereceleri ile ilgili şekillerden (Şekil 6.30) membrandaki PAA içeriği artışıyla şişme derecelerinde bir düşüş olduğu anlaşılmaktadır ki, bu akının da azalacağını göstermektedir. Sıvı besleme karışımındaki MA konsantrasyonundaki artışla toplam şişme derecesi ve MA şişme derecesinin arttığı, MTBE şişme derecesinin azaldığı görülmektedir. Bu durum geçen madde konsantrasyonunun yükselmesiyle akının yükseleceğine işaret etmektedir.



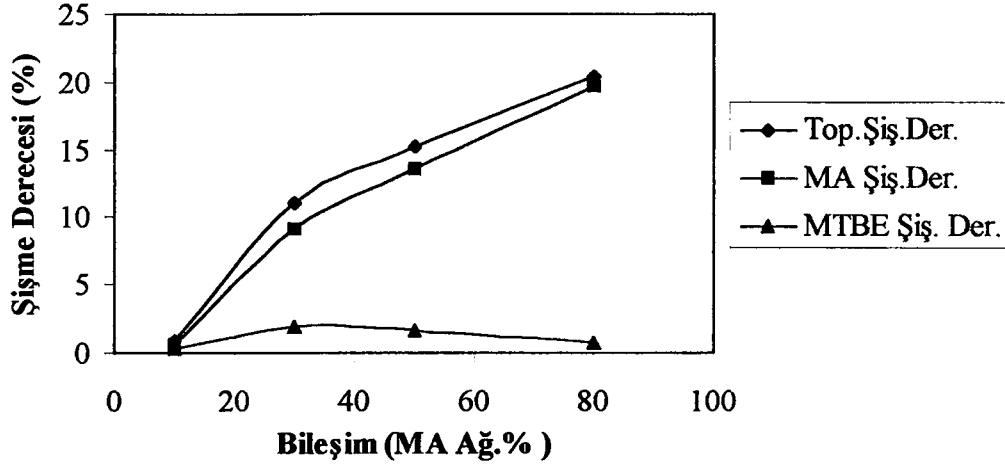
Şekil 6.30a. MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 95/5 İçin Şişme Dereceleri.



Şekil 6.30b. MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Şişme Dereceleri.



Şekil 6.30c. MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Şişme Dereceleri.



Şekil 6.30d. MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Şişme Dereceleri.

Bütün membran oranlarında toplam çözünürlük ile MA çözünürlüğü birbirine yakın değerlerdeyken, MTBE çözünürlüğünün bu değerlerden çok daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Sıvı karışımda düşük konsantrasyonlarda bile MA olduğunda şişme artmakta ve MTBE şişme derecesi yükselmektedir. Şişme işlemi membranın öncelikle MA molekülleri ile şişmesi, şişmiş membranda MTBE moleküllerinin sorpsiyonu ve MA-membran köprüsünden membran boyunca difüzyonu ile açıklanabilir.

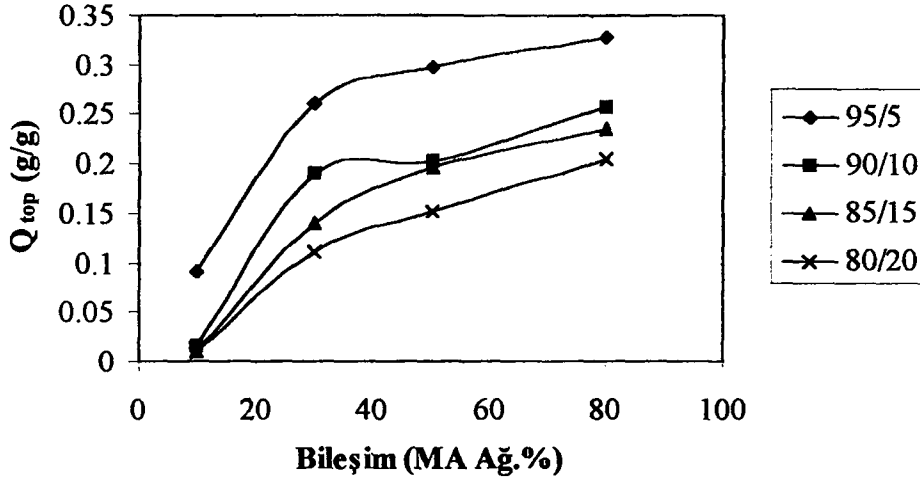
Su şişme derecesi toplam şişme derecesine oldukça yakın değerlerdedir. Buradan da membranın tercihli su sorpsiyonu yaptığı anlaşılmaktadır.

Şişme dereceleri ile ilgili grafiklerde MA ve MTBE bileşen çözünürlükleri incelendiğinde membranın PAA içeriğindeki artışla, MTBE bileşen çözünürlüğünde MA'dan daha hızlı bir azalma olduğu söylenebilir.

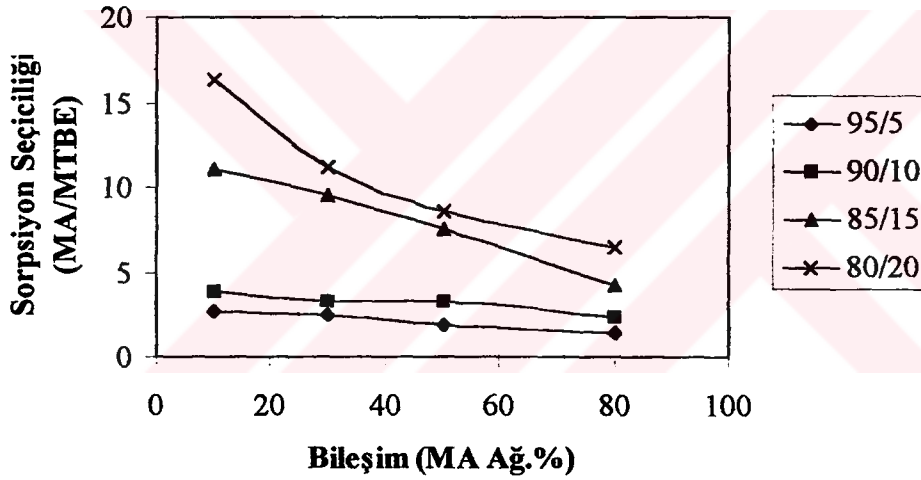
MA şişme derecesi toplam şişme derecesine oldukça yakın değerlerdedir. Buradan da membranın tercihli MA sorpsiyonu yaptığı anlaşılmaktadır.

6.3.1.4. MTBE/MA sisteminde sıvı karışım bileşiminin sorpsiyona etkisi

Sıvı besleme karışımının toplam ve tercihli sorpsiyona etkisi incelenmiş ve 25°C'deki sonuçlar Şekil 6.31 ve Şekil 6.32'de gösterilmiştir. Sorpsiyon seçiciliği α_{sorp} (5.2) nolu eşitlikte (Bölüm 5.3) belirtildiği gibi hesaplanmıştır.



Şekil 6.31 MTBE/MA Karışımında Besleme Bileşiminin Toplam Çözünürlüğe Etkisi.



Şekil 6.32 MTBE/MA Karışımında Besleme Bileşiminin Sorpsiyon Seçiciliğine Etkisi.

Toplam çözünürlük (Q) ile besleme bileşimi arasındaki ilişkinin verildiği Şekil 6.31'den, MTBE/MA karışımında toplam çözünürlüğün; bütün membran oranlarında, MA konsantrasyonunun artmasıyla arttığı anlaşılmaktadır.

Şekil 6.32'deki MA/MTBE sorpsiyon seçiciliğinin ise, MTBE/MA karışımındaki MA konsantrasyonunun artışıyla azaldığı görülmektedir. MA konsantrasyonunun artmasıyla şişme artmakta, istenmeyen MTBE de membranda çözünmekte, bu da seçiciliği düşürmektedir.

MTBE/MA karışımında MA konsantrasyonunun yükselmesiyle toplam çözünürlüğün artması membranın MA'ya olan ilgisinin MTBE'den daha fazla olduğunu, göstermektedir.

6.3.1.5. MTBE/MA sistemi için sorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi

Sorpsiyon deneyleri, çözünürlüğün PVA/PAA çapraz bağlı membranda PVA/PAA oranı ile belirli bir aralıkta kontrol edilebileceğini göstermiştir. Polimer harmanındaki PAA içeriği arttıkça membranın MA ilgisi azalmakta bu da, MA çözünürlüğünün düşmesine neden olmaktadır. Çözünürlük azalmasıyla ise tercihli sorpsiyonun ya da sorpsiyon seçiciliğinin artması görülmektedir.

Ayrıca yine sorpsiyon çalışmalarından sıvı karışım bileşiminin toplam ve tercihli sorpsiyon üzerinde etkisi olduğu anlaşılmıştır. Sıvı karışımında artan MA konsantrasyonu ile toplam çözünürlüğün artmasına karşılık, bütün PVA/PAA oranlarında sorpsiyon seçiciliğinin azaldığı görülmüştür. Bu yüzden konsantrasyon artışı ile şişmenin artacağı ve bunun difüzyonu hızlandıracağı, sonuç olarak da pervaporasyon akısının yüksek değerlere ulaşacağı; pervaporasyon seçiciliğinin ise düşeceği düşünülmektedir.

Membrandaki PAA içeriği arttıkça, sorpsiyon ilgisi azaldığı ve MA/MTBE sorpsiyon seçiciliği arttığı için düşük MA konsantrasyonlarında tercihli geçirgenliğin olması beklenmektedir.

Sonuç olarak membrandaki PAA içeriği artışıyla düşük konsantrasyonda MA içeren karışımlar için, tercihli sorpsiyon ve tercihli geçirgenliğin olacağı söylenebilir. Başka bir deyişle etkileşim parametresi (χ) küçük ve pozitif değere sahip olan bileşen, besleme akımında düşük konsantrasyonda (MA gibi) ise tercihen sorplanacak ve tercihen geçecektir.

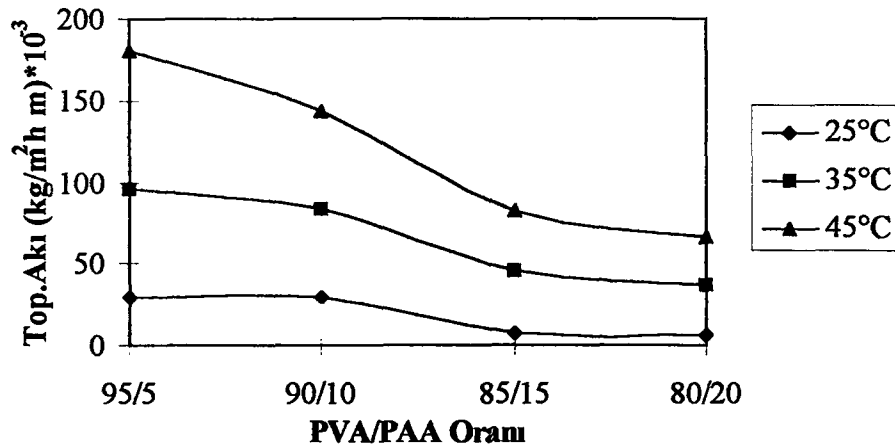
6.3.2. PVA/PAA Çapraz Bağlı Membranla MTBE/MA Karışımlarının Pervaporasyonu

Dört farklı membran oranı için, üç sıcaklık ve çeşitli besleme konsantrasyonlarındaki MTBE/MA karışımı, Bölüm 5.5’de anlatıldığı gibi pervaporasyon deneyleri yapılmıştır.

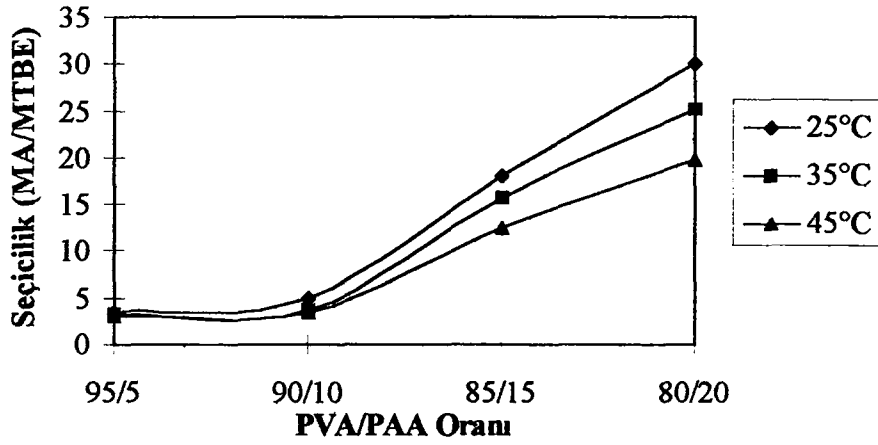
Çeşitli besleme konsantrasyonlarındaki MTBE/MA karışımlarının, PVA/PAA çapraz bağlı membranlardan pervaporasyon ile ayrılması incelenmiştir. Birim zamanda, birim membran alanından geçen madde miktarı olarak ifade edilen akı membran kalınlıklarına göre normalize edilmiştir. Pervaporat Gaz Kromatografisi (GC) (TCD, Chromosorb Kolon) ile analiz edilerek pervaporasyon seçiciliği (5.9) nolu eşitlikte (Bölüm 5.5) gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

6.3.2.1. MTBE/MA sisteminde membran içeriğinin pervaporasyona etkisi

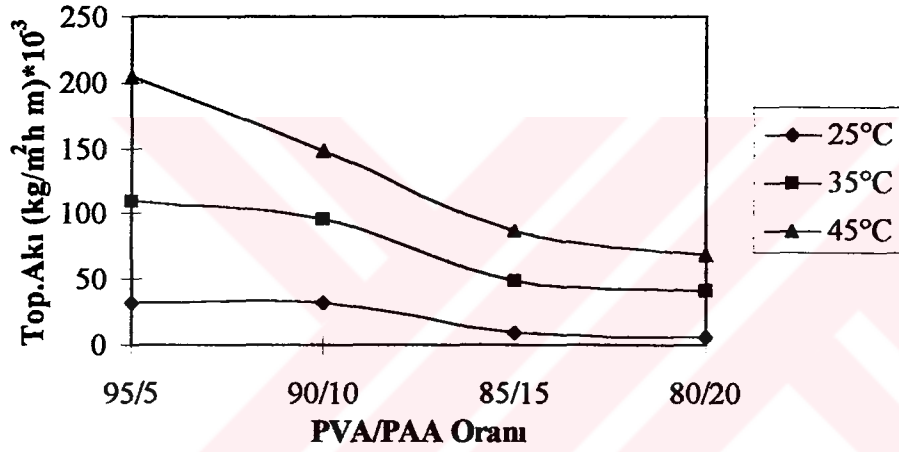
Membrandaki % 5 - % 20 (ağ.%) arasındaki PAA içeriği için farklı sıcaklıklardaki akı ve sıcaklık değerleri aralarındaki ilişki incelenerek; Şekil 6.33, Şekil 6.34, Şekil 6.35 ve Şekil 6.36’da gösterilmiştir.



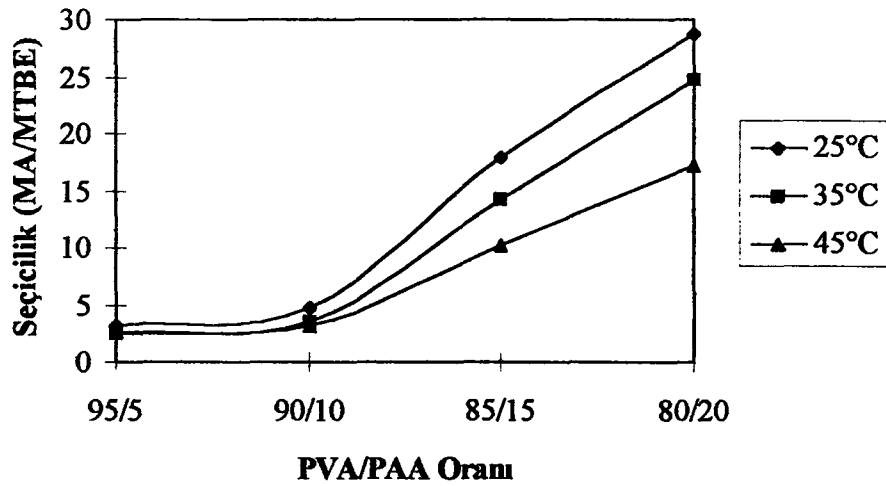
Şekil 6.33a % 5 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi.



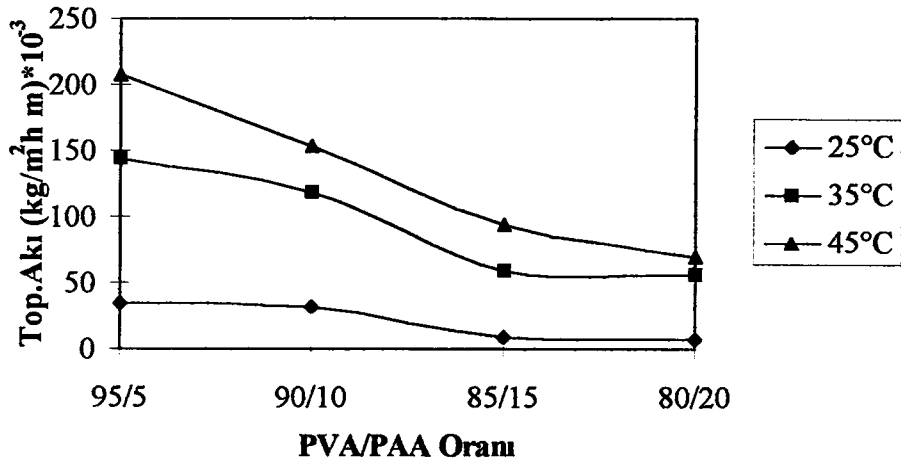
Şekil 6.33b % 5 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi.



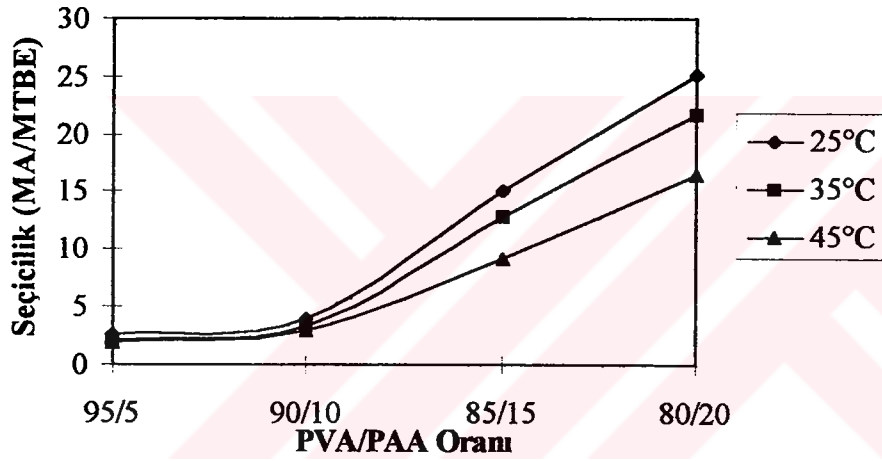
Şekil 6.34a % 10 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi.



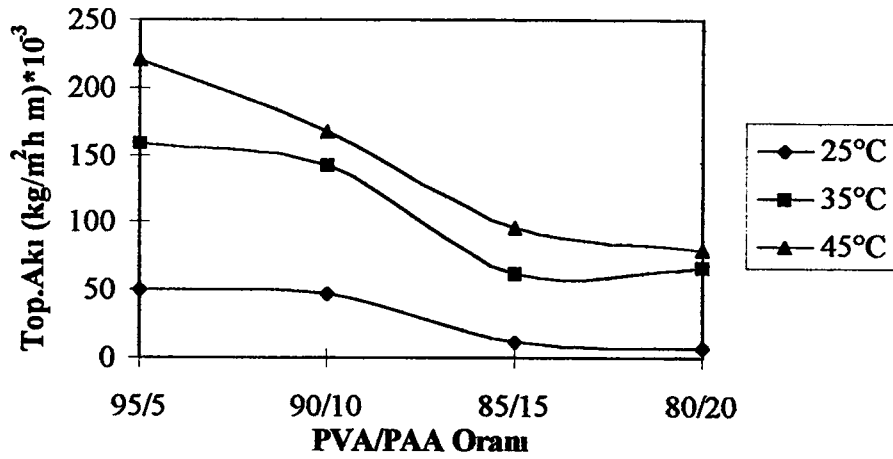
Şekil 6.34b % 10 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi.



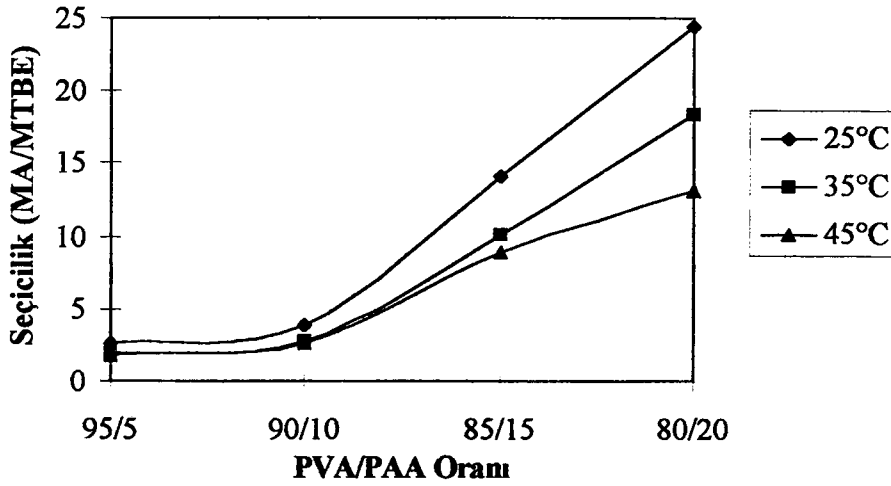
Şekil 6.35a % 15 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi.



Şekil 6.35b % 15 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi.



Şekil 6.36a % 20 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Top. Akı İlişkisi.



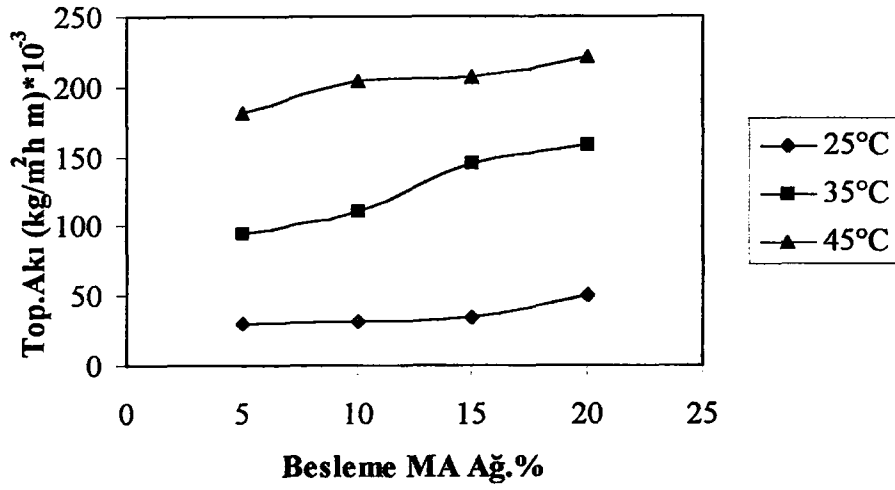
Şekil 6.36b % 20 MA İçeren MTBE/MA Karışımı İçin PVA/PAA Oranı-Seçicilik İlişkisi.

Farklı bileşimdeki bütün besleme karışımları için PAA içeriğinin artmasıyla; akının azaldığı, seçiciliğin arttığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni PVA'a PAA ilavesiyle; çapraz bağlardan dolayı membranın şişme derecesinin azalması dolayısıyla akının düşmesi ve ilave edilen PAA'nın seçiciliği artırması olabilir.

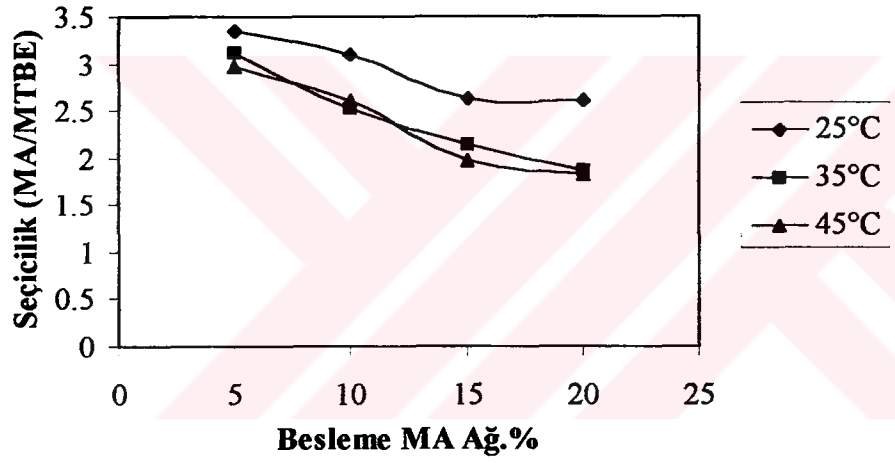
6.3.2.2. MTBE/MA sisteminde besleme bileşiminin pervaporasyona etkisi

MTBE/MA karışımı için beslemedeki MA bileşimi (ağ.%) ile akı ve seçiciliğin farklı sıcaklıklardaki değişimi Şekil 6.37, Şekil 6.38, Şekil 6.39 ve Şekil 6.40'da verilmiştir.

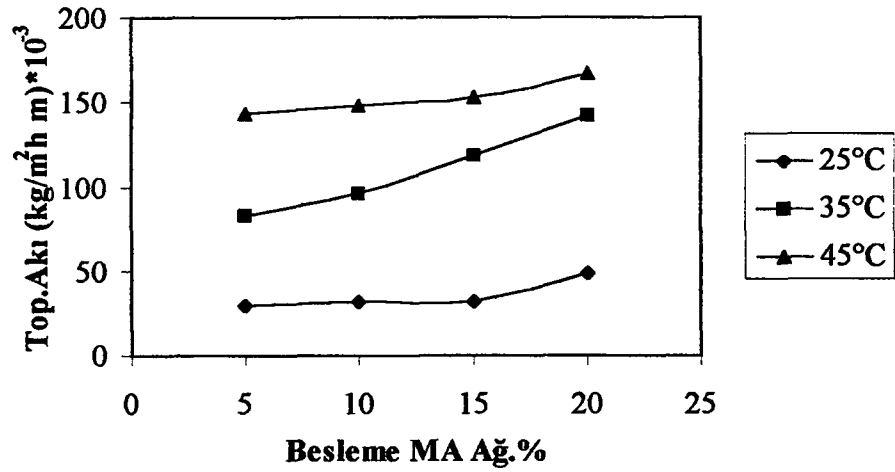
Besleme karışımındaki MA konsantrasyonunun artışıyla, bütün sıcaklıklarda ve tüm membran oranlarında akının yükseldiği, seçiciliğin de düştüğü belirlenmiştir. Sorpsiyon deneylerinden de görüldüğü gibi MA konsantrasyonu artışı ile membranda sorplanan madde miktarının artması geçirgenliği arttırmakta, fakat tercihli sorpsiyonu azalttığı için seçiciliği düşürmektedir. Bir bileşen polimere nüfuz edince, plastikleşme etkisiyle şişme artmakta, polimer segmentlerinin rotasyonu kolaylaşmakta, makromoleküllerin hareket etmesi ile aralarında oluşan boşluktan (sebest hacim) difüzyon gerçekleşmektedir. Bu nedenle yüksek çözünürlük yüksek difüzyona neden olmaktadır.



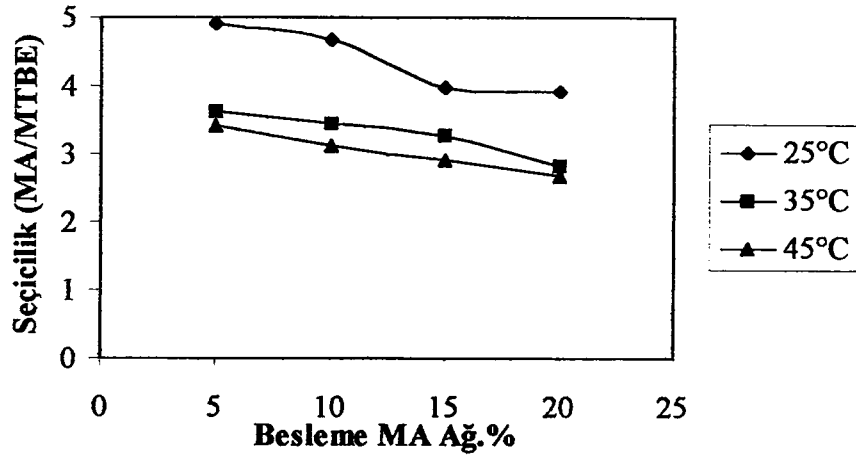
Şekil 6.37a PVA/PAA: 95/5 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Top. Akı İlişkisi.



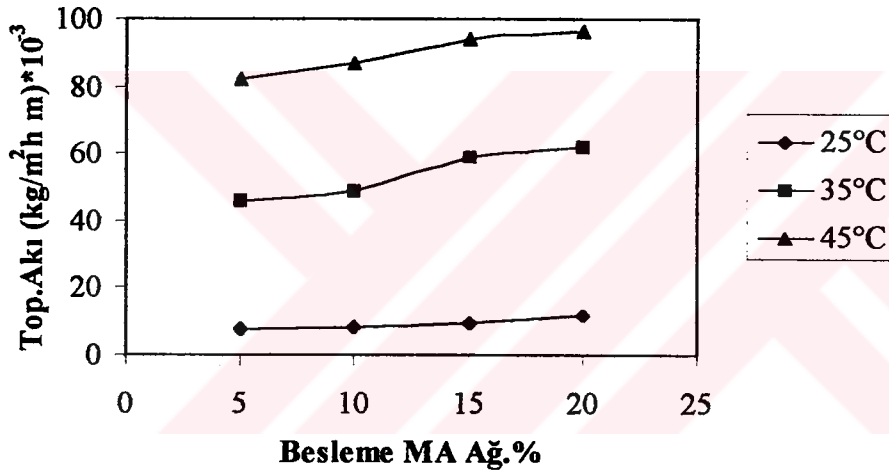
Şekil 6.37b PVA/PAA: 95/5 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Seçicilik İlişkisi.



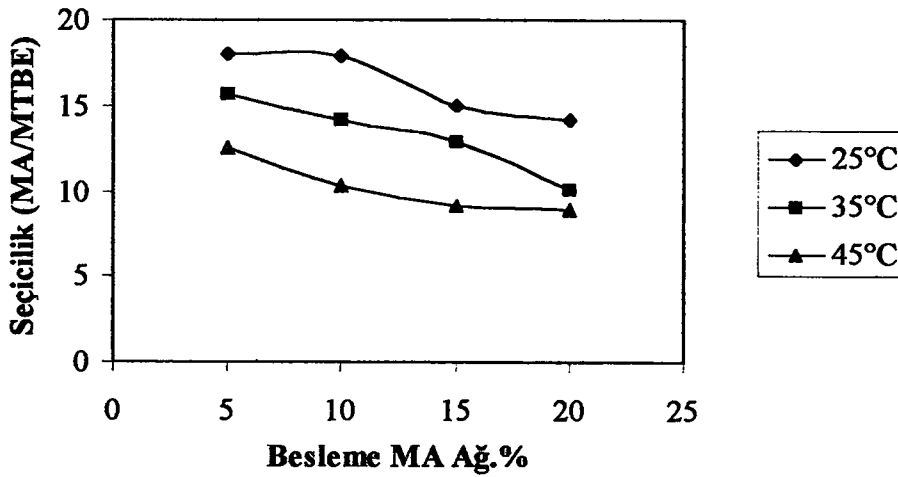
Şekil 6.38a PVA/PAA: 90/10 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Top. Akı İlişkisi.



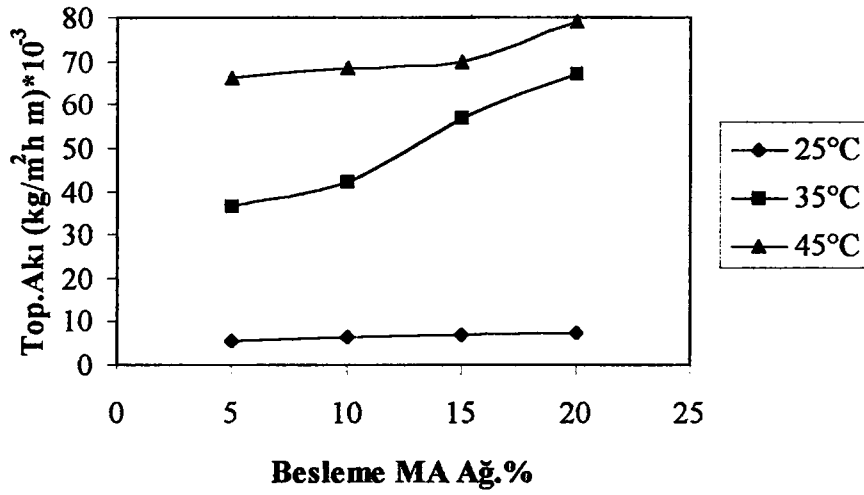
Şekil 6.38b PVA/PAA: 90/10 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Seçicilik İlişkisi.



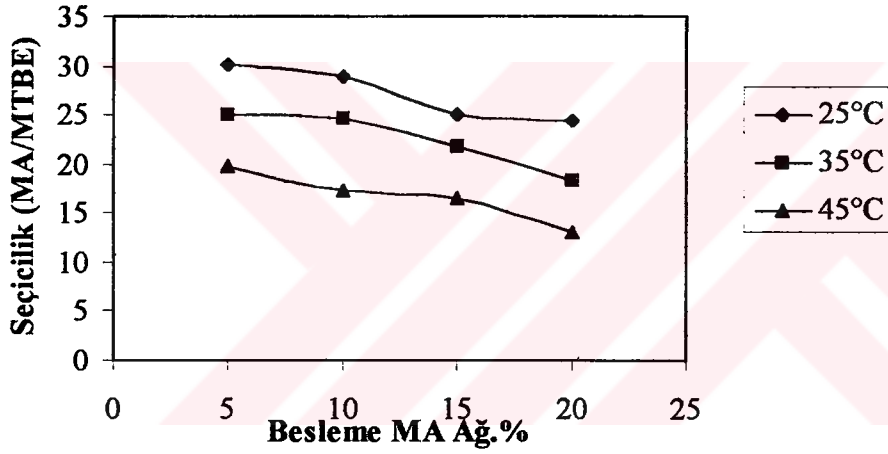
Şekil 6.39a PVA/PAA: 85/15 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Top. Akı İlişkisi.



Şekil 6.39b PVA/PAA: 85/15 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Seçicilik İlişkisi.

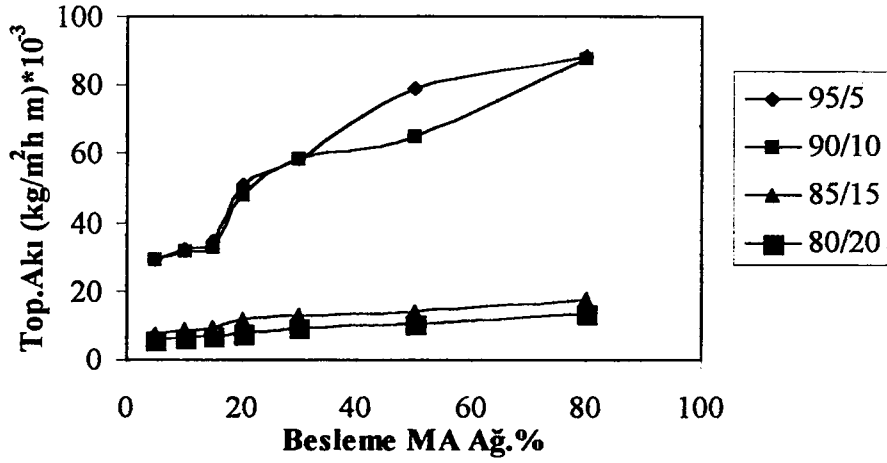


Şekil 6.40a PVA/PAA: 80/20 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Top. Akı İlişkisi.

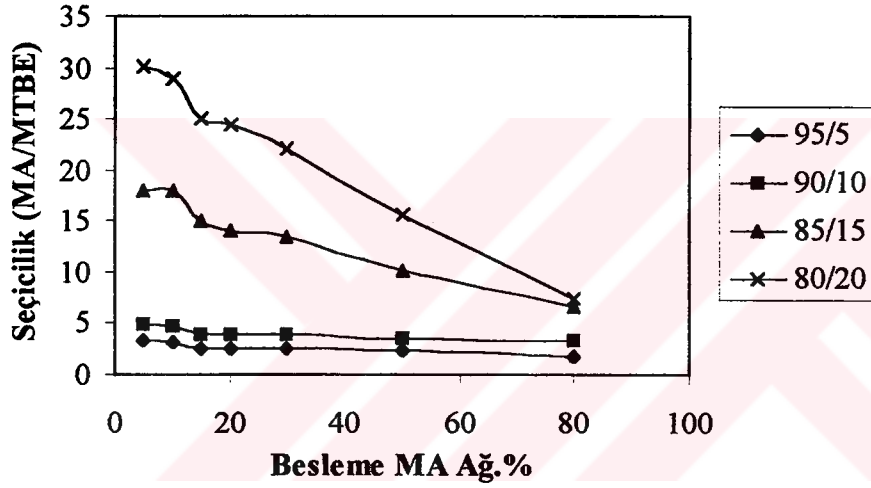


Şekil 6.40b PVA/PAA: 80/20 İçin MTBE/MA Karışımında Bes. Bil.-Seçicilik İlişkisi.

Daha geniş aralıklı besleme konsantrasyonları için 25°C'deki pervaporasyon sonuçları Şekil 6.41'de verilmiştir. Burada da yukarıda anlatıldığı gibi geçen madde (MA) konsantrasyonu artması ile akı ve seçiciliğin birbirleriyle ters oranlarda değiştiği görülmüştür.



Şekil 6.41a MTBE/MA Karışımının 25°C'deki Bes. Bil.-Top. Akı İlişkisi

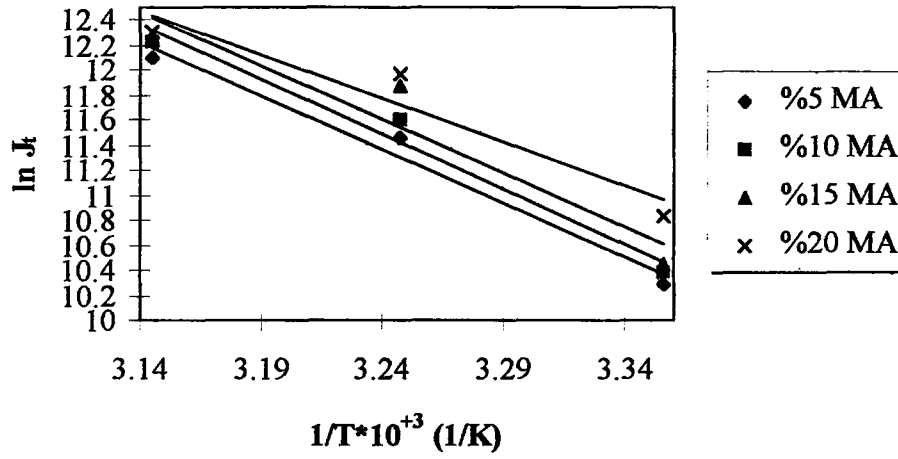


Şekil 6.41b MTBE/MA Karışımının 25°C'deki Bes. Bil.-Seçicilik İlişkisi

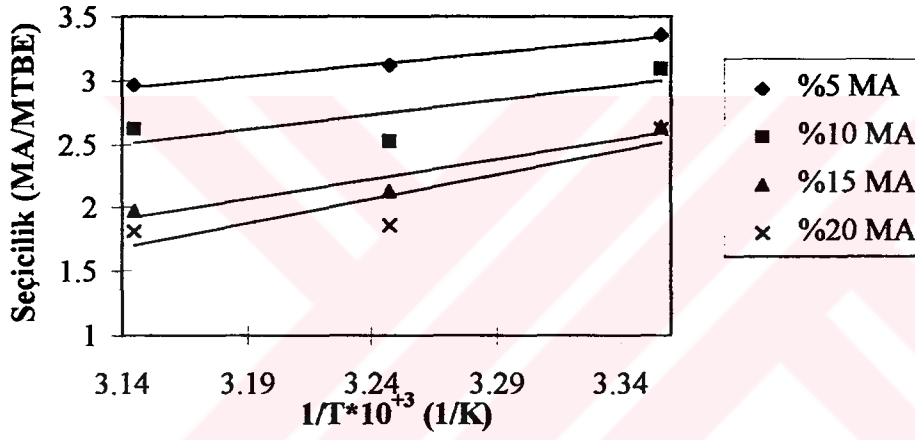
6.3.2.3. MTBE/MA sisteminde besleme sıcaklığının pervaporasyona etkisi

Pervaporasyonun sıcaklık bağımlılığı MTBE/MA sistemi için üç ayrı sıcaklıkta incelenmiştir. Şekil 6.42, Şekil 6.43, Şekil 6.44 ve Şekil 6.45'de farklı besleme karışımları için akı ve seçicilik değerleri verilmiştir.

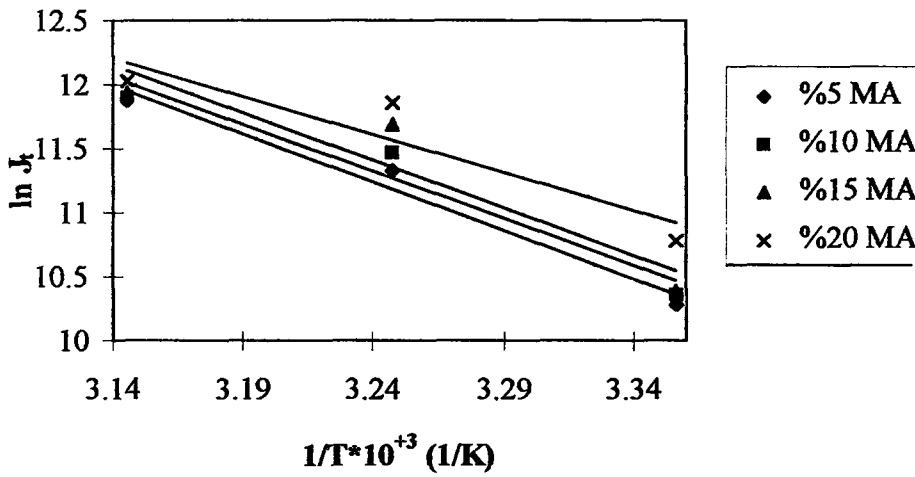
Bütün PVA/PAA oranlarında sıcaklık yükselmesi ile akının arttığı, seçiciliğin ise azaldığı gözlenmiştir.



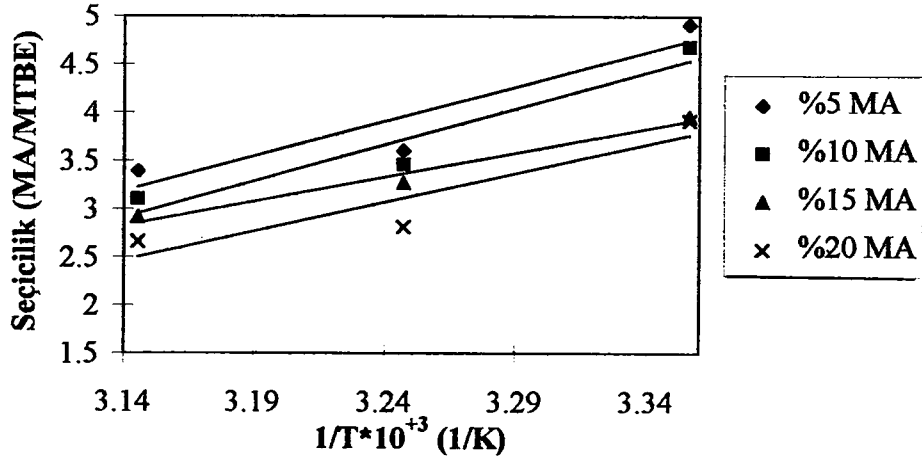
Şekil 6.42a MTBE/MA Karışımında PVA/PAA:95/5 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi.



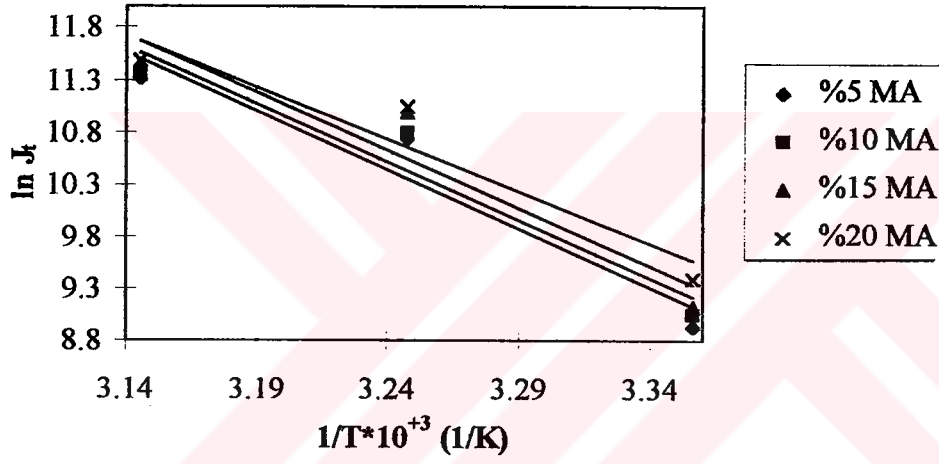
Şekil 6.42b MTBE/MA Karışımında PVA/PAA:95/5 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi.



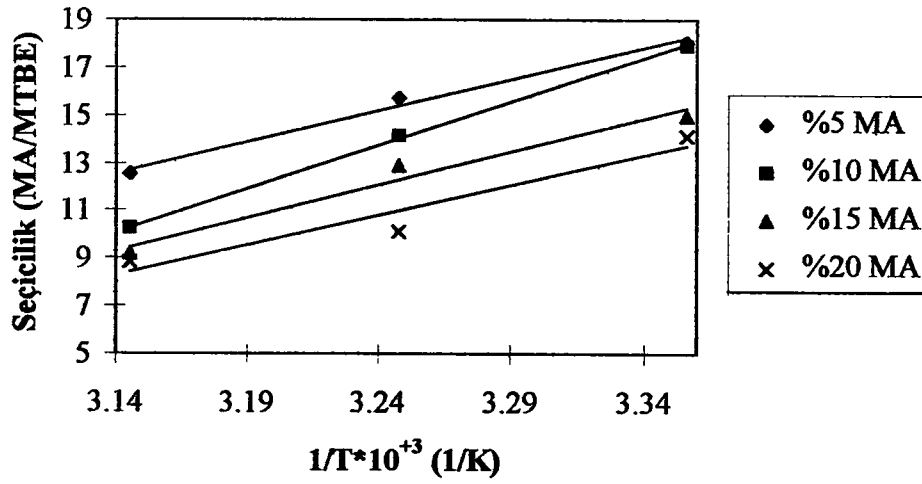
Şekil 6.43a MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi.



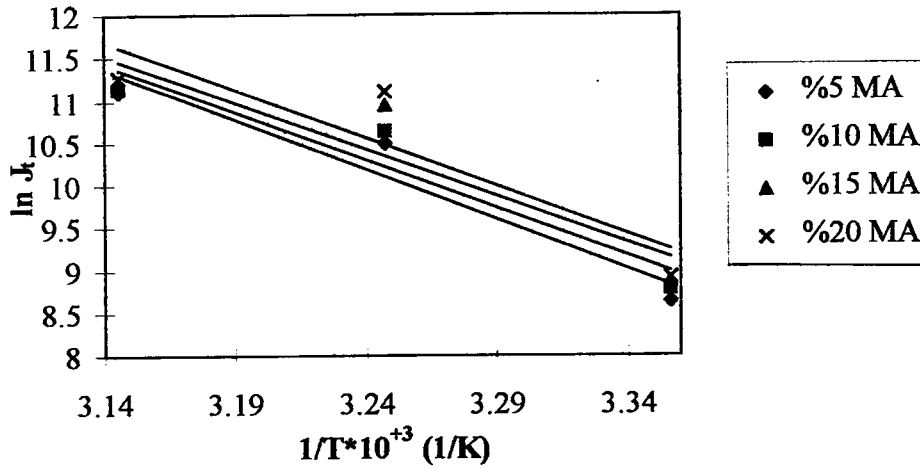
Şekil 6.43b MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi.



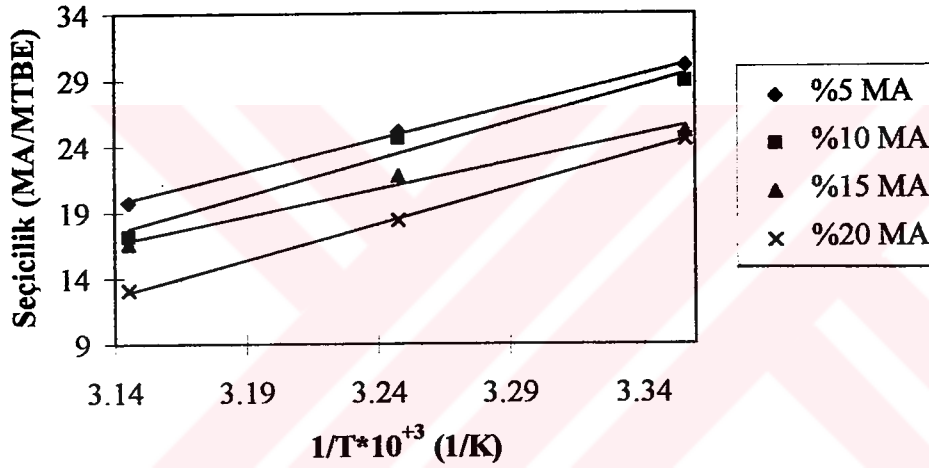
Şekil 6.44a MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi.



Şekil 6.44b MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi.



Şekil 6.45a MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Sıcaklık-Top. Akı İlişkisi.



Şekil 6.45b MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Sıcaklık-Seçicilik İlişkisi.

Genellikle sıcaklıkla difüzyon hızı dolayısıyla da kütle iletimi artmaktadır. Pervaporasyonda difüzyon hızının sıcaklığa olan bağımlılığı Arrhenius tipi eksponansiyel bir ilişki ile tanımlanmaktadır.

Sıcaklık artışıyla besleme tarafındaki buhar basıncı artmakta, pervaporat tarafında bir değişiklik olmadığı için itici güç artmakta ve sonuçta sıcaklıkla akı yükselmektedir.

Sıcaklık artması ile polimer segmentlerinin ana zincir etrafındaki rotasyonu artar ve polimerin şişmesi sonucu yüksek çözünürlük elde edilir. Polimerdeki çözücü miktarının artması ile şişme daha da artar ve difüzyon için gereken aktivasyon enerjisi azalır, polimerdeki serbest hacim difüzyon için daha elverişli hale gelir, sıvılardaki

difüzyon katı polimerdekinden daha hızlı olur. Bu nedenlerle sıcaklığın artması ile difüzyon hızlanmaktadır.

6.3.2.4. MTBE/MA sistemi için pervaporasyon sonuçlarının değerlendirilmesi

PVA/PAA: 95/5 ve PVA/PAA: 90/10 oranlarının akı ve seçicilik değerleri ; PVA/PAA: 85/15 ve PVA/PAA: 80/20 oranlarının akı ve seçicilik değerleri sayısal olarak birbirlerine yakın değerlerdir. PVA/PAA: 95/5 oranı için en yüksek akı değerleri elde edilirken, PVA/PAA: 80/20 oranı için en yüksek seçicilik değerleri elde edilmiştir. PVA/PAA: 95/5 ve PVA/PAA: 90/10 oranlarında akı değerlerinin yüksek olmasına karşılık, seçicilik değerlerinin oldukça düşük olması bu oranların membran yapımı için uygun olmadığını göstermektedir. PVA/PAA: 80/20 oranında yüksek seçicilik değerlerine karşın, diğer oranlara göre akı daha düşük kalmıştır. PVA/PAA: 85/15 oranında akı, PVA/PAA: 80/20 oranından daha yüksek; seçicilik ise PVA/PAA: 80/20 oranındakinden biraz daha düşüktür.

MTBE/MA sistemi için PVA/PAA: 80/20 oranında, İPA/Su sistemine göre, hem yüksek akı hem de yüksek seçicilik değerleri elde edilirken, İPA/Su sisteminde olduğu gibi bu oranda, PVA/PAA: 85/15 oranı için elde edilen değerlere yakın sonuçlar elde edilmemiştir. Ancak yine de PVA/PAA:85/15 ile elde edilen değerler; PVA/PAA: 95/5, PVA/PAA: 90/10 oranlarında elde edilen değerlerden daha iyi olduğundan bu oran membran yapımı için kabul edilebilir.

PVA/PAA: 75/25 oranında yapılan membran oldukça kırılgan olduğu için test edilememiştir.

Bu nedenlerle PVA'a PAA katılarak çapraz bağlama ile membran yapıldığı bu çalışmada MTBE/MA sistemi için en uygun polimer harman oranının PVA/PAA: 80/20 olduğu söylenebilir.

6.3.2.5. MTBE/MA sistemi ile elde edilen değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması

MTBE/MA karışımlarının ayrılması bir organik/organik ayırma işlemi olduğundan literatürde bu konuda yapılmış çok fazla çalışma mevcut değildir. Bölüm

4.2’de literatürde MTBE/MA karışımı için kullanılan membranlar verilmiştir. Burada sadece PVA kökenli membranların sonuçları Tablo 6.3’de verilmiştir. Ayrıca Tablo 6.4’de harmanlanmış ve çapraz bağlı PVA/PAA membranların karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 6.3 MTBE/MA Karışımı için Literatür Değerleri ile Karşılaştırma

MEMBRAN	SONUÇ	
	Akı ($\text{kg/m}^2\text{h}$)	Seçicilik (MA/MTBE)
PVA (Mitsui), Matouq, M., (1994) (% 70 MA)	0.18	verilmemiş
(PAA/PVA) _{HARMAN} Park, H.C, (1995) (25°C, % 20 MA için; PAA/PVA: 80/20)	0.45	40
BU ÇALIŞMA (25°C, % 20 MA için; PVA/PAA: 80/20)	0.287	24.510
Bu çalışma ile elde edilen en yüksek seçicilik, en düşük akı değerleri (25°C % 5 MA için; PVA/PAA: 80/20)	0.212	30.114

Tablo 6.4 Harmanlanmış ve Çapraz Bağlı PVA/PAA Membranların Karşılaştırılması

ÇALIŞMA	MEMBRAN	AYRILAN KARIŞIM	SONUÇ
Rhim vça., 1994	(PVA/PAA) _{ÇAPRAZ}	fenol/su	PAA Akıyı azaltmakta, seçiciliği arttırmaktadır.
Park vça, 1995	(PAA+PVA) _{HARMAN}	toluen/metanol toluen/etanol MTBE/metanol	PVA Akıyı azaltmakta, seçiciliği arttırmaktadır.

Tablo 6.3’den bu çalışma ile elde edilen değerlerin literatür değerlerine yakın mertebelerde olduğu söylenebilir.

Tablo 6.4 incelendiğinde bu çalışmanın sonuçlarının Rhim’in (RHIM ve diğ., 1994) çalışması ile aynı eğilime sahip olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada kullanılan polimerlerin molekül ağırlıkları Rhim’in çalışmasındaki ile aynıdır (PVA (M_w : 89000-98000), PAA (M_w : 2000)) (RHIM ve diğ., 1993).

Park'ın çalışmasında kullanılan polimerlerin molekül ağırlıkları daha yüksektir (PVA (M_w : 85000-146000), PAA (M_w : 250000)) (PARK ve diğ., 1995).

Park'ın çalışmasında PAA içine PVA katılmıştır. Rhim'in çalışmasında ise PVA içine PAA katılmıştır.

Park'ın çalışmasında PAA, PVA ile harmanlanarak organik karışımlardan alkol (toluen/metanol, toluen/etanol) ayrılmıştır. Sadece bir oranda (% 20 PVA + % 80 PAA) harmanlanmış membran 120°C sıcaklıkta 1-17 saat süre ile çapraz bağlanarak (MTBE/metanol) kullanılmıştır (PARK, 1993).

Rhim'in çalışmasında PVA, PAA ile çeşitli oranlarda (% 5-25 PVA + % 95-75 PAA), harmanlandıktan sonra; 150-180°C arasında 45 dak- 1 h süre çapraz bağlanmıştır (RHIM ve diğ., 1993).

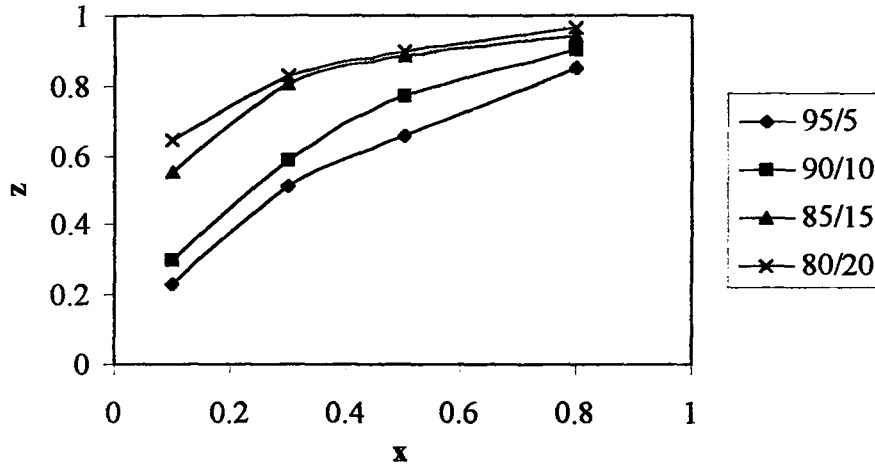
Rhim'in çalışmasına göre PVA ile PAA arasındaki çapraz bağlama sıcaklığının 150°C'in altında olması durumunda, çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleşmeyebilir. Çapraz bağlama, reaksiyonun başlangıcında gerçekleşmekte, daha sonra ilk çapraz bağlar oluştuğundan zincirin mobilitesi zorlaşmakta, reaksiyon yavaş ilerlemekte; bundan dolayı reaksiyon süresinin bir saati aşmasına gerek olmamaktadır (RHIM ve diğ., 1993).

Yüksek molekül ağırlıklı PAA kullanıldığında, PAA zincirinin PVA ağında esnek davranamaması (inflexibility) sonucunda, PAA'daki karboksil grubu ve PVA'daki hidroksil grubu arasındaki çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleşmeyebilir (RHIM ve diğ., 1993).

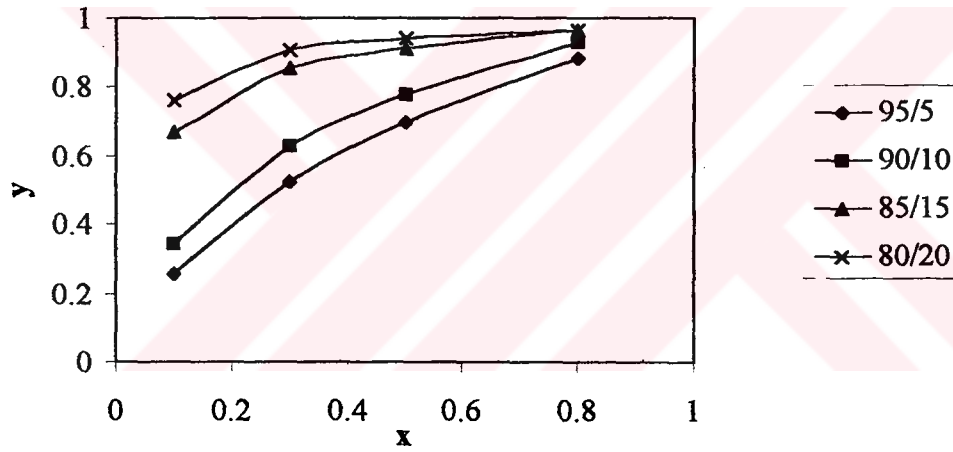
Rhim ve Park'ın çalışmaları bu açılardan farklılıklar göstermektedir.

6.3.3. MTBE/MA Sisteminde Sorpsiyon - Pervaporasyon İlişkisi

Farklı membran oranları için 25°C'deki MTBE/MA sistemine ait besleme MA bileşimi (x), membranda sorplanan MA bileşimi (z) ve pervaporat MA bileşimi (y) (ağırlık fraksiyonu olarak) ilişkileri incelenmiş ve sıvı karışım bileşiminin tercihli sorpsiyon üzerine etkisi Şekil 6.46'da verilmiştir. Şekil 6.47'de ise 40°C'deki besleme bileşimi ile pervaporat bileşimi arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 6.46 MTBE/MA Karışımında Membranda Sorplanan Sıvı Bileşimi.

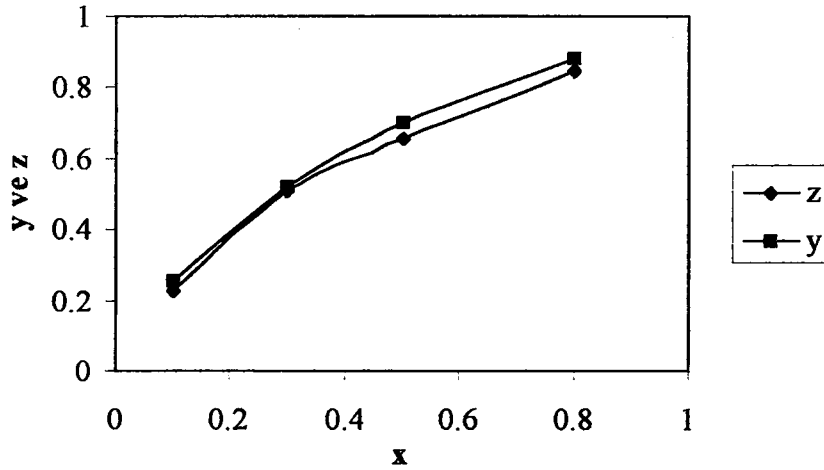


Şekil 6.47 MTBE/MA Karışımında Pervaporat Bileşimi.

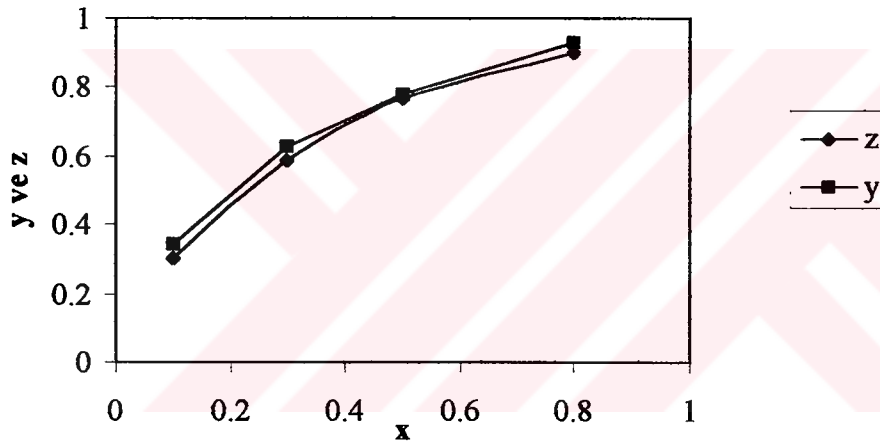
Şekil 6.46, tüm besleme bileşimi oranlarında MA'nın tercihli olarak sorplandığını ve Şekil 6.47, MA'nın tercihli olarak pervapore olduğunu göstermektedir.

Besleme MA konsantrasyonunun artması ile membranda sorplanan MA konsantrasyonu ve pervapore olan MA konsantrasyonu artmaktadır.

Şekil 6.48'de besleme metil alkol bileşimi - membranda sorplanan metil alkol bileşimi - pervaporat metil alkol bileşimi (metil alkol ağ. frak. olarak) verilmektedir.



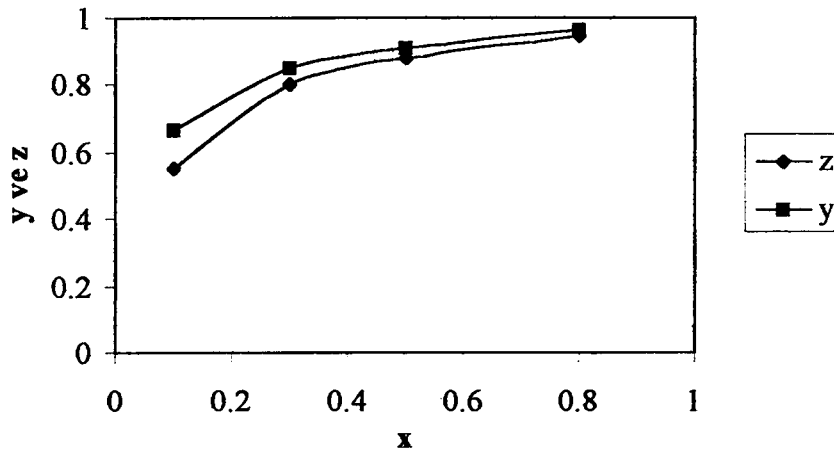
Şekil 6.48a MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 95/5 için x - y - z ilişkisi.



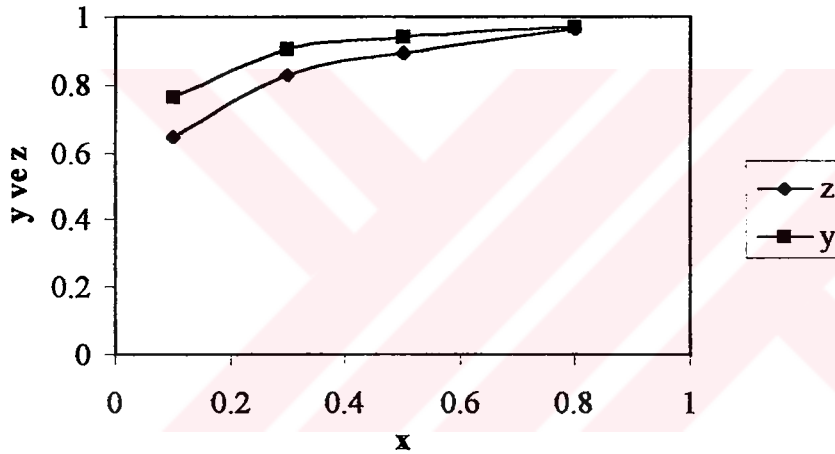
Şekil 6.48b MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 90/10 için x - y - z ilişkisi.

Pervaporat ve membrandaki bileşimlerin oldukça yakın olduğu Şekil 6.48'den, pervaporasyonda sorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.

Çözünme-difüzyon modeline göre, pervaporasyon seçiciliği, bileşenlerin membrandaki çözünürlük ve difüzyon hızları arasındaki fark ile belirlenmektedir. Bu nedenle pervaporasyon seçiciliği (α_{PV}) ve sorpsiyon seçiciliğinin (α_{sorp}) karşılaştırılması ile difüzyonun etkisi; difüzyon seçiciliği (α_{dif}) ile ifade edilebilir. Difüzyon seçiciliği daha önce (3.5) nolu eşitlikte (Bölüm 3.6) verildiği gibi hesaplanabilmektedir.



Şekil 6.48c MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 85/15 için x - y - z ilişkisi.



Şekil 6.48d MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 80/20 için x - y - z ilişkisi.

Tablo 6.5’de MTBE/MA sistemi için 25°C’deki pervaporasyon ve sorpsiyon seçicilikleri ile hesaplanan difüzyon seçicilikleri verilmektedir. Bu tablodan difüzyon seçiciliğinin, pervaporasyon ve sorpsiyon seçiciliklerinden daha küçük olduğu görülmektedir. Buna dayanılarak, pervaporasyon ile PVA/PAA çapraz bağlı membran kullanılarak MTBE/MA karışımlarının ayrılmasında tercihli sorpsiyonun daha etkin olduğu söylenebilir.

Tablo 6.5 MTBE/MA Sistemi İçin Pervaporasyon, Sorpsiyon, Difüzyon Seçicilikleri

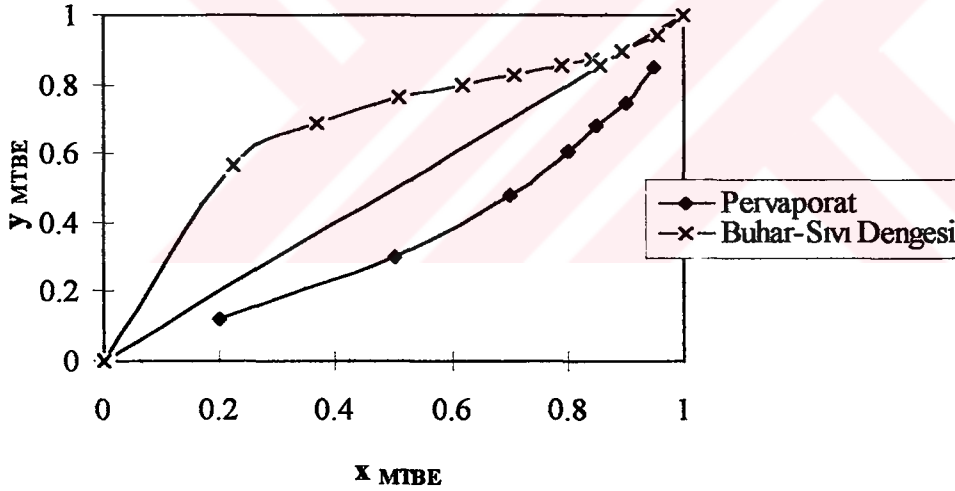
Karışım: MTBE/MA				Sıcaklık: 25°C									
MEMBRAN													
Besleme Bileşimi		PVA/PAA: 95/5			PVA/PAA: 90/10			PVA/PAA: 85/15			PVA/PAA: 80/20		
		Seçicilik			Seçicilik			Seçicilik			Seçicilik		
MA (Ağ.%)	MTBE (Ağ.%)	α_{pv}	α_{Sorp}	α_{Dif}	α_{pv}	α_{Sorp}	α_{Dif}	α_{pv}	α_{Sorp}	α_{Dif}	α_{pv}	α_{Sorp}	α_{Dif}
10	90	3.096	2.650	1.168	4.684	3.862	1.213	17.939	11.015	1.628	28.859	16.311	1.769
30	70	2.541	2.417	1.051	3.901	3.314	1.177	13.422	9.478	1.415	22.125	11.189	1.977
50	50	2.321	1.908	1.216	3.511	3.298	1.065	10.185	7.511	1.356	15.584	8.569	1.819
80	20	1.854	1.399	1.325	3.311	2.308	1.434	6.694	4.246	1.576	7.514	6.452	1.164

Besleme konsantrasyonu ile seçiciliklerin değişimine bakıldığında konsantrasyon artması ile bütün seçiciliklerin düştüğü görülmektedir. Konsantrasyon artışı ile sorpsiyon seçiciliği ve difüzyon seçiciliği birbirine yaklaşmaktadır, buradan tercihli olarak sorplanan bileşenin tercihli olarak difüze olduğu söylenebilmektedir.

Membrandaki PAA miktarının artması ile sorpsiyon seçiciliği ile pervaporasyon seçiciliği artmış, çok düşük değerlerde olan difüzyon seçiciliği ise etkilenmemiştir. Bu da işlemde sorpsiyonun etkin olduğunu açıklamaktadır.

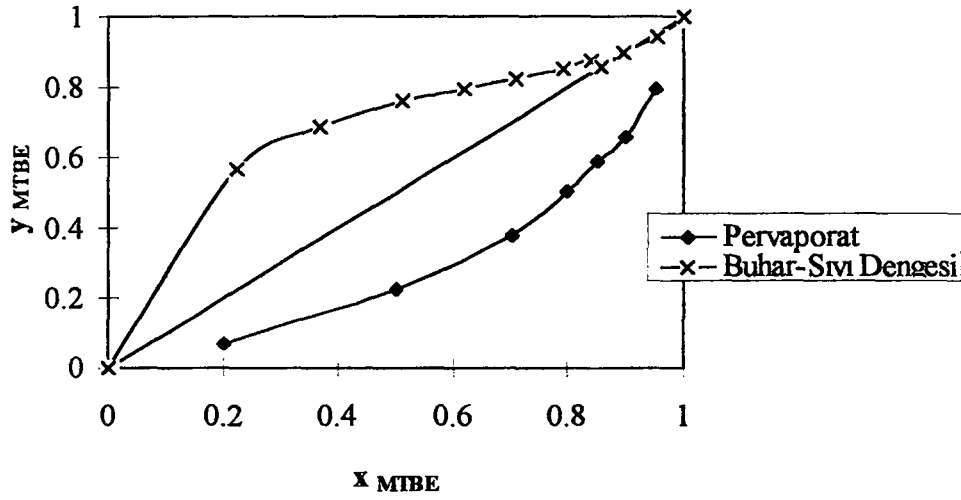
6.3.4. MTBE/MA Sistemi Ayırma Diyagramları

MTBE/MA sisteminde buhar-sıvı dengesi değerleri VELASCO ve diğ., 1990, Ek B Tablo B.2’de verilmiş, ayırma diyagramları Şekil 6.49’da gösterilmiştir.

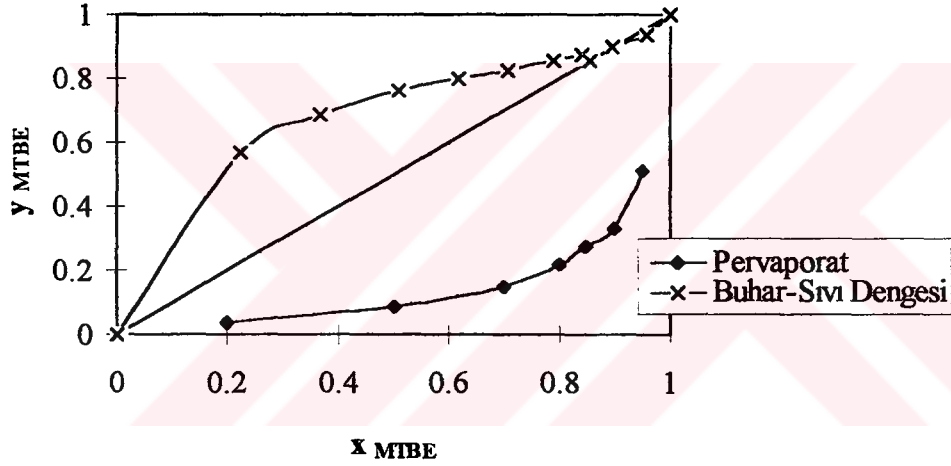


Şekil 6.49a. MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 95/5 İçin Ayırma Diyagramı.

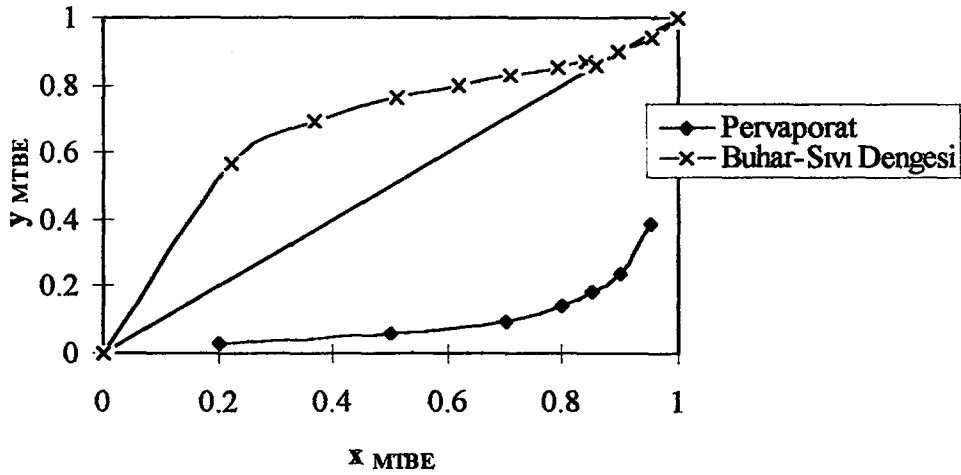
Ayrırma diyagramlarından azeotropların kırıldığı görülmektedir.



Şekil 6.49b. MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 90/10 İçin Ayırma Diyagramı.



Şekil 6.49c. MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 85/15 İçin Ayırma Diyagramı.



Şekil 6.49d. MTBE/MA Karışımında PVA/PAA: 80/20 İçin Ayırma Diyagramı.

BÖLÜM 7

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. GENEL SONUÇLAR

Sıvı sorpsiyon deneylerinden çözünürlüğün, polimer harmanlama oranının kontrol edilmesiyle ayarlanabildiği görülmüştür. Membrandaki PAA içeriğinin artması; çözünürlük ve ilginin azalmasına, dolayısıyla şişmenin azalmasına ve de sorpsiyon seçiciliğinin artmasına yol açmıştır.

Sıvı karışım bileşiminin toplam ve tercihli sorpsiyon üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bütün membranlarda her iki karışımda da, besleme konsantrasyonunun (su veya MA ağırlık %) artmasıyla çözünürlüklerin arttığı, sorpsiyon seçiciliğinin azaldığı gözlenmiştir.

Çalışılan çözücülerin membranlardaki sorpsiyon yetenekleri büyükten küçüğe doğru sıralandığında öncelikle su, sonra MA, daha sonra İPA'nın geldiği, MTBE'nin sorpsiyonunun ise çok düşük olduğu görülmüştür.

Membrandaki PVA/PAA oranını kontrol ederek pervaporasyon karakteristiklerinin kontrol edilebildiği anlaşılmıştır. Membrandaki PAA içeriğinin artmasıyla toplam akının azaldığı, pervaporasyon seçiciliğinin ise arttığı belirlenmiştir.

Membrana katılan PAA miktarının artmasıyla, çapraz bağlama derecesi artacağından; membrandaki sıvı beslemenin çözünürlüğü, dolayısıyla şişme azalmakta ve toplam çözünürlüğün azalmasıyla da sorpsiyon seçiciliği artmaktadır. Ayrıca çapraz bağlama polimer segmentlerinin mobilitesini azalttığı için, geçen bileşenlerin membrandaki difüzyonu azalmaktadır. Difüzyonun ve çözünürlüğün azalması, pervaporasyon akısının azalmasına fakat pervaporasyon seçiciliğinin artmasına neden olmuştur.

Ayrıca besleme konsantrasyonunun da ayırma karakteristikleri üzerinde güçlü bir etkisinin olduğu anlaşılmıştır. Besleme karışımında geçen madde konsantrasyonunun artması ile toplam akının yükseldiği, pervaporasyon seçiciliğinin de düştüğü yapılan deneylerle görülmüştür.

Besleme sıvı karışım sıcaklığının ayırma performansı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Çalışma sıcaklığındaki artış toplam akının artmasına, pervaporasyon seçiciliğinin ise düşmesine neden olmuştur.

Yapılan pervaporasyon deneylerinin sorpsiyon deneylerine paralel çıktığı, pervaporasyon seçiciliğinde tercihli sorpsiyonun etkin olduğu belirlenmiştir.

Membran malzemesinde en yüksek çözünürlük ve en büyük difüzyon katsayısına sahip olan madde tercihen geçen bileşen olmaktadır. Bu çalışmada pervaporasyon seçicilikleri sorpsiyon seçiciliklerine yakın değerler iken; difüzyon seçiciliklerinin çok daha düşük değerlere sahip olması, her iki karışımın pervaporasyonunda da sorpsiyonun daha etkili olduğunu göstermiştir. Böylece maddelerin geçiş hızının o maddenin, membrandaki sorpsiyon yeteneğine bağlı olduğu anlaşılmıştır.

Her iki karışım için de PVA/PAA: 95/5 oranında en yüksek toplam akı, PVA/PAA: 80/20 oranında en yüksek seçicilik değerleri elde edilmiştir.

İPA/Su sisteminde en uygun polimer harman oranı olarak PVA/PAA: 85/15 oranı kabul edilebilirken, MTBE/MA karışımı için en uygun polimer harman oranının PVA/PAA: 80/20 olduğu söylenebilir.

MTBE/MA karışımı, İPA/Su karışımından çok daha yüksek toplam akı ve seçicilik değerleri göstermiştir. Bunun nedeni MTBE/MA karışımında MA 'un polaritesinin çok yüksek olmasıdır.

PVA'da metil alkol hariç tüm alkol ve çözücüler oldukça güç çözünmektedir. Özellikle İPA'nın moleküler boyut ve moleküler şekli dolayısıyla, PVA'daki sorpsiyonu diğer alkollere benzememekte, çok güç olmaktadır. Bu da İPA/Su karışımının PVA bazlı membranlarla ayrılmasını sağlayabilmektedir. Polaritesi en yüksek madde olarak bilinen su, İPA/Su karışımından ayrılabilir. Ancak İPA apolar bir yapıya sahip olmadığından membran ile zor da olsa etkileşebileceğinden membrandan geçerek, seçiciliğin düşmesine neden olabilecektir.

PVA bazlı membranlar boyut olarak daha küçük olan ve daha polar olan çözücü moleküllerini sorplamaktadır. Bu nedenlerle çalışılan membranlarda, İPA/Su karışımında su; MTBE/MA karışımında polarite ve boyut açısından suya benzeyen MA tercihi olarak geçen madde olmuş ve ayırma sağlanmıştır. Böylece hazırlanan harmanlanmış ve çapraz bağlı PVA/PAA membranlar ile hem organik çözücünden su çekme, hem de organik/organik karışımların ayrılması mümkün olmuştur.

Test edilen membranlar PVA'nın PAA ile önce harmanlaması, daha sonra ısıtma işlemi ile çapraz bağlanması ile hazırlanmıştır. Çapraz bağlama reaksiyonunu gerçekleştirilmeden, sadece harmanlanarak elde edilen membranların, pervaporasyonla İPA/Su ve MTBE/MA karışımlarını ayırma amacı ile kullanılabilirliği sorpsiyon deneyleri yapılarak incelenmiştir.

Sadece harmanlanarak hazırlanmış membranlar suda tamamen çözünmüş, İPA/Su karışımlarının ayrılmasının mümkün olmayacağı anlaşılmıştır.

Sadece harmanlanarak hazırlanmış membranlarda MA sorpsiyonu çok yüksek çıkmış; ancak elde edilen sorpsiyon seçicilikleri çapraz bağlanmış membrana göre oldukça düşük olduğundan, bu tip membranların MTBE/MA karışımları için başarılı bir ayırma yapamayacakları anlaşılmıştır.

7.2. ÖNERİLER

Bu çalışmada denenen membranlar, farklı organik karışımların ayrılması veya farklı organik karışımlardan su çekme için denenebilir. Özellikle literatürde alifatik alkol/alifatik hidrokarbon, alifatik alkol/aromatik hidrokarbon karışımlarının; poli vinil alkol, nasyon, selüloz asetat gibi polar polimerlerle ayrılabilmesi belirtilmiştir.

Bu nedenlerle çalışmada hazırlanan membranların diğer polar/apolar organik çözücü karışımları için de uygunluğunun incelenmesi, elde edilen sonuçların; selüloz asetat esaslı membranlar gibi diğer polar polimerler ile hazırlanmış membranların da bu karışımlar için test edilmesi ile elde edilen sonuçlarla, karşılaştırılması önerilmektedir.

%87.8 İPA / %12.2 (ağ.%) Su bileşiminde azeotrop oluşturan İPA/Su karışımında pervapore olan madde su, %85.7 MTBE / %14.3 (ağ.%) MA bileşiminde azeotrop oluşturan MTBE/MA karışımında pervapore olan madde MA olduğu için; bu maddelerin düşük konsantrasyonlarında pervaporasyon ile çok daha iyi ayırma

yapılmaktadır. Eğer ayrılacak olan karışımlarda bu maddelerin konsantrasyonları yüksek ise, İPA (kaynama noktası: 82.3°C) sudan (kaynama noktası: 100°C) daha uçucu, MTBE (kaynama noktası: 55°C) de MA'dan (kaynama noktası: 64.7°C) daha uçucu olduğundan, distilasyon yöntemi ile karışımlardaki İPA ve MTBE konsantrasyonları arttırılarak; su ve MA konsantrasyonları düşürülmelidir. Azeotrop noktasına gelindiğinde ise distilasyon ekonomik olmayacağından, azeotrop pervaporasyon ile kırılmalı; saf madde üretiminin istenmesi durumunda da azeotrop noktasından sonra da pervaporasyona devam edilmelidir.

Böylece sadece pervaporasyon ya da sadece distilasyon ile yapılacak ayırmadan çok daha ekonomik bir ayırma yapılabilir. Sonuç olarak çalışılan azeotropik karışımlar için, karışımların distilasyon ile konsantre edildiği, azeotropun ise pervaporasyonla kırıldığı bir hibrid sistem önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- AGEEV, Y.P., KOTOVA, S.L., SKORIKOVA, E. E., (1995),** “ PV -Membranes Based on Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly(Acrylic Acid)”, Proceedings of Seventh International Conference on Pervaporation Processes in The Chemical Industry, Reno, Nevada, Bakish Materials Corporation, Englewood NJ, pp.52-68 .
- BAKER, R. W., CUSSLER, E. L., EYKAMP, W., KOROS, W. J., RILEY, R. L., STRATHMANN, H., (1991),** Membrane Separation Systems Recent Developments and Future Directions, Noyes Data Corporation, USA.
- BALINT, T., NAGY, E., KRAXNER, M., (1993),** Study of Interaction Between Butyl Alcohols and Cellulose Acetate Polymers with Reverse Osmosis, High Pressure Liquid Chromatography and Pervaporation Methods, Journal of Membrane Science, 78, pp.101-114.
- BANDINI, S., GOSTOLI, C., SARTI, G. C., (1992),** Separation Efficiency in Vacuum Membrane Distillation, Journal of Membrane Science, 73, pp.217-229.
- BÖDDEKER, K. W., (1990),** Terminology in Pervaporation, Journal of Membrane Science, 51, pp.259-272.
- BUNGAY, P. M., LONSDALE, H. K., PINHO, M. N., BUNGAY, J. K., (1986),** Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications, Reidel Publishing Company, Netherlands.
- CABASSO, I., KORNGOLD, E., LIU, Z.Z., (1985),**“On the Separation of Alcohol/Water Mixtures by Polyethylene Ion Exchange Membranes”, J. Polymer Science: Polymer Letters Edition, 23, pp.577-581.
- CHANGLUO, Z., MOE, L., WEI, X., (1987),** Separation of Ethanol - Water Mixtures by Pervaporation - Membrane Separation Process, Desalination, 62, pp.299-313.
- CHEN, M. S., ENG, R. M., GLAZER, J. L., (1988),** Pervaporation Process for Separating alcohols from Ethers, USA Patent No: 4 774 365, pp.1-12.
- CHEN, M. S. K., MARKIEWICZ, G. S., VENUGOPAL, K. G., (1989),** Development of Membrane Pervaporation TRIM Process for Methanol Recovery from CH₃OH / MTBE / C4 Mixtures, AIChE Symposium Series, Vol.85, no.272, pp.82-97.

- CHIANG, W. Y., HU, C. M., (1991),** Separation of Liquid Mixtures by Using Polymer Membranes. I. Water - Alcohol Separation by Pervaporation through PVA-g-MMA/MA Membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.43, pp.2005-2012.
- CHIANG, W. Y., HUANG, C. C., (1993),** Separation of Liquid Mixtures by Using Polymer Membranes. IV. Water - Alcohol Separation by Pervaporation through Modified Acrylonitrile Grafted Poly vinyl alcohol Copolymer (PVA-G-AN) Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.48, pp.199-203.
- CHIANESE, A., ZINNAMOSCA, F., (1990),** Ethanol Dehydration by Azeotropic Distillation with A Mixed-Solvent Entrainer, *The Chemical Engineering Journal*, 43, pp.59-65.
- CHOI, H. S., HINO, T., SHIBATA, M., NEGISHI, Y., OHYA, H., (1992),** The Characteristics of a PAA-PSf Composite Membrane for Separation of Water - Ethanol Mixtures through Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 72, pp.259-266.
- CHRISTEN, P., MINIER, M., RENON, H., ((1990),** Ethanol Extraction by Supported Liquid Membrane During Fermentation, *Biotechnology and Bioengineering*, vol.36, pp.116-123.
- DAVID, M. O., NGUYEN, Q. T., NEEL, J., (1992),** Pervaporation Membranes Endowed With Catalytic Properties, Based on Polymer Blends, , *Journal of Membrane Science*, 73, pp.129-141.
- DETTWILER, B., DUNN, I. J., HEINZLE, E., PRENOSIL, J. E., (1993),** A Simulation Model for The Continuous Production of Acetoin and Butanediol Using *Bacillus subtilis* with Integrated Pervaporation Separation, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.41, pp.791-800.
- DOGHIERI, F., NARDELLA, A., SARTI, G.C., VALENTINI, C., (1994),** "Pervaporation of methanol-MTBE mixtures through, modified poly (phenylene oxide) membranes", *Journal of Membrane Science*, 91, pp.283-291.
- DUTTA, B. K., SIKDAR, S. K., (1991),** Separation of Azeotropic Organic Liquids Mixtures by Pervaporation, *AIChE Journal*, Vol.37, No.4, pp.581-588.
- FARNAND, B. A., NOH, S. H., (1989),** Pervaporation as an Alternative Process for The Separation of Methanol from C₄ Hydrocarbons in The Production of MTBE and TAME, *AIChE Symposium Series*, Vol.85, no.272, pp.89-92.
- FENG, X., SOURIRAJAN, S., TEZEL, H., MATSUURA, T., (1991),** Separation of Organic Vapor from Air by Aromatic Polyimide Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.43, pp.1071-1079.

- FENG, X., HUANG, R.Y.M., (1992),** " Separation of Isopropanol from Water by Pervaporation Using Silicone-Based Membranes", *J. Membrane Science*, 74, pp.171-181.
- FENG, X., HUANG, R.Y.M., (1995),** " A Factorial Design Experiment Approach to Asymmetric Polyetherimide Membranes for Separation of Isopropanol/Water Solutions", *Proceedings of Seventh International Conference on Pervaporation Processes in The Chemical Industry*, Reno, Nevada, Bakish Materials Corporation, Englewood NJ, pp.237-247.
- FLEMING, H. L., (1990),** Membrane Pervaporation: Separation of Organic/Aqueous Mixtures, *Separation Science and Technology*, 25, (13-15), pp.1239-1255.
- FLEMING, H. L., (1992),** Consider Membrane Pervaporation, *Chemical Engineering Progress*, July, pp.46-52.
- FRANKEN, A. C. M., MULDER, M. H. V., SMOLDERS, C. A., (1990),** Pervaporation Process Using a Thermal Gradient as The Driving Force, *Journal of Membrane Science*, 53, pp.127-141.
- FRIEDL, A., QURESHI, N., MADDOX, I. S., (1991),** Continuous Acetone - Butanol - Ethanol - (ABE) Fermentation Using Immobilized Cells of *Clostridium acetobutylicum* in a Packed Bed Reactor and Integration with Product Removal by Pervaporation, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.38, pp.518-527.
- FURTER, W. F., (1992),** Extractive Distillation by Salt Effect, *Chem. Eng. Comm.*, Vol.116, pp.35-40.
- GEBBEN, B., van der BERG, H. W. A., BARGEMAN, D., SMOLDERS, C. A., (1985),** Intramolecular Crosslinking of Poly (vinyl alcohol), *Polymer*, Vol.26, October, pp.1737-1740.
- GENG, Q., PARK, C. H., (1994),** Pervaporative Butanol Fermentation by *Clostridium acetobutylicum* B18, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.43, pp.978-986.
- GOLDMAN, M., FRAENKEL, D., LEVIN, G., (1989),** A Zeolite/Polymer Membrane for Separation of Ethanol-Water Azeotrope, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.37, pp.1791-1800.
- GONÇALVES, M. D. C., WINDMÖLLER, D., ERISMANN, N. D. M., GALEMBECK, F., (1990),** Pressure Driven Pervaporation, *Separation Science and Technology*, 25, (9-10), pp.1079-1085.
- GREF, R., NGUYEN, Q. T., SCHÄETZEL, P., NEEL, J., (1993),** Transport Properties of Poly (vinyl alcohol) Membranes of Different Degrees of

Crystallinity . I. Pervaporation Results, Journal of Applied Polymer Science, Vol.49, pp.209-218.

GUPTA, B. D., MUKHERJEE, A. K., (1990), Separation of Liquid Mixtures by Pervaporation, Polymer - Plastic Technology Engineering, 29, (4), pp.299-337.

HAUSER, J., HEINTZ, A., REINHARDT, G. A., SCHMITTECKER, B., (1987), Sorption, Diffusion and Pervaporation of Water/Alcohol Mixtures in PVA-Membranes. Experimental Results and Theoretical Treatment, Proceeding of the 2-nd International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, San Antonio, Texas, USA.

HAUSER, J., REINHARDT, G. A., STUMM, F., HEINTZ, A., (1989a), Non-Ideal Solubility of Liquid Mixtures in Poly(vinylalcohol) and Its Influence on Pervaporation, Journal of Membrane Science, 47, pp.261-276.

HAUSER, J., REINHARDT, G. A., STUMM, F., HEINTZ, A., (1989b), Experimental Study of Solubilities of Water Containing Organic Mixtures in Polyvinylalcohol using Gaschromatographic and Infrared Spectroscopic Analysis, Fluid Phase Equilibria, 49, pp.195-210.

HEINTZ, A., STEPHAN, W., (1994), "A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part 1. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model", J. Membrane Science, 89, pp.143-151.

HIROTSU, T., (1987), Water - Ethanol Separation by Pervaporation through Plasma Graft Polymerized Membranes, Journal of Applied Polymer Science, Vol.34, pp.1159-1172.

HIROTSU, T., ICHIMURA, K., MIZOGUCHI, K., NAKAMURA, E., (1988), Water - Ethanol Permsepation by Pervaporation through Photocrosslinked Poly(vinyl alcohol) Composite Membrane, Journal of Applied Polymer Science, Vol.36, pp.1717-1729.

HOFFMAN, E. J., (1964), Azeotropic and Extractive Distillation, Interscience Publishers, New York.

HOLLEIN, M. E., HAMMOND, M., SLATER, C. S., (1993), Concentration of Dilute Acetone - Water Solutions Using Pervaporation, Separation Science and Technology, 28, 4, pp.1043-1061.

HSIUE, G. H., YANG, Y. S., (1987), Permeation and Separation of Aqueous Alcohol Solutions through Grafted Poly (vinyl alcohol) Latex Membranes, Journal of Applied Polymer Science, Vol.34, pp.2187-2196.

- HUANG, R. Y. M., XU, Y. F., (1988a)**, Pervaporation Separation of Ethanol - Water Mixtures Using Grafted Poly (acrylic acid) - Nylon 6 Membranes, *European Polymer Journal* Vol.24, No.10, pp.927-931.
- HUANG, R. Y. M., MOREIRA, A., NOTARFONZO R., XU, Y. F., (1988b)**, Pervaporation Separation of Acetic Acid - Water Mixtures Using Modified Membranes. I. Blended Polyacrylic Acid (PAA) - Nylon 6 Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.35, pp.1191-1200.
- HUANG, R. Y. M., YEOM, C. K., (1990)**, Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Crosslinked Poly (vinyl alcohol) (PVA). II. Permeation of Ethanol - Water mixtures, *Journal of Membrane Science*, 51, pp.273-292.
- HUANG, R. Y. M., (1991a)**, Pervaporation Membrane Separation Processes, *Membrane Science and Technology Series 1*, Elsevier, Netherlands.
- HUANG, R. Y. M., YEOM, C. K., (1991b)**, Development of Crosslinked Poly (vinyl alcohol) (type II) and permeation of Acetic Acid - Water Mixtures, *Journal of Membrane Science*, 62, pp.59-73.
- HUANG, R. Y. M., YEOM, C. K., (1991c)**, Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Crosslinked Poly vinyl alcohol Membranes III. Permeation of Acetic Acid - Water Mixtures, *Journal of Membrane Science*, 58, pp.33-47.
- HUANG, R. Y. M., RHIM, J. W., (1992)**, Prediction of Pervaporation Separation Characteristics for The Methanol - Pentane - Nylon 6 - Poly (acrylic acid) Blended Membrane System, *Journal of Membrane Science*, 71, pp.211-220.
- HUANG, R. Y. M., FENG, X., (1993a)**, Resistance Model Approach to Asymmetric Polyetherimide Membranes for Pervaporation of Isopropanol/Water Mixtures, *Journal of Membrane Science*, 84, pp.15-27.
- HUANG, R. Y. M., RHIM, J. W., (1993b)**, Separation Characteristics of Pervaporation Membrane Separation Processes Using Modified Poly (vinyl alcohol) Membranes, *Polymer International*, 30, pp.123-128.
- HUMPHREY, J. L., SEIBERT, A. F., (1992)**, Separation Technologies: An Opportunity for Energy Savings, *Chemical Engineering Progress*, March, pp.32-41.
- IWATSUBO, T., MASUOKA, T., MIZOGUCHI, K., (1992)**, Relationship Between Permselectivity and Permeability in Pervaporation of Water/alcohol Mixture, *Journal of Membrane Science*, 65, pp.51-58.
- KANG, Y. S., LEE, S. W., KIM, U. Y., SHIM, J. S., (1990)**, Pervaporation of Water - Ethanol Mixtures through Crosslinked and Surface - Modified Poly (vinyl alcohol) Membrane, *Journal of Membrane Science*, 51, pp.215-226.

- KASSIM, K. M., KING, M. B., (1988)**, Separating Some Crude Oil Products (azeotropic mixture) by Gas Extraction with Carbon Dioxide at Elevated Pressure, *Separation Science and Technology*, 23, (6&7), pp.549-563.
- KATAOKA, T., TSURU, T., NAKAO, S. I., KIMURA, S., (1991a)**, Permeation Equations Developed for Prediction of Membrane Performance in Pervaporation, Vapor Permeation and Reverse Osmosis Based on The solution - Diffusion Model, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.24, No.3, pp.326-333.
- KATAOKA, T., TSURU, T., NAKAO, S. I., KIMURA, S., (1991b)**, Membrane Transport Properties of Pervaporation and Vapor Permeation in Ethanol - Water System Using Poly acrylonitrile and Cellulose Acetate Membranes, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.24, No.3, pp.334-338.
- KATZ, M. G., WYDEVEN, T., (1982)**, Selective Permeability of PVA Membranes. II. Heat Treated Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.27, pp.79-87.
- KAZUNORI, W., KYO, S., (1992)**, Pervaporation Performance of Hollow - Fiber Chitosan - Polyacrylonitrile Composite Membrane in Dehydration of Ethanol, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.25, No.1, pp.17-21.
- KESTING, R. E., (1985)**, *Synthetic Polymeric Membranes*, Second Edition, John Wiley, Canada.
- KESTING, R. E., FRITZSCHE, A. K., (1993)**, *Polymeric Gas Separation Membranes*, John Wiley, Canada.
- KIM, K. J., LEE, S. B., HAN, N. W., (1993)**, Effects of The Degree of Crosslinking on Properties of Poly (vinyl alcohol) Membranes, *Polymer Journal*, Vol.25, no.12, pp.1295-1302.
- KLEIN, E., (1991)**, *Affinity Membranes Their Chemistry and Performance in Adsorptive Separation Processes*, John Wiley, New York.
- KOJIMA, Y., FRUHATA, K. I., MIYASAKA, K., (1985)**, Sorption and Permeation of Iodine in Water - Swollen Poly (vinyl alcohol) Membranes and Iodine Complex Formation, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.30, pp.1617-1628.
- KÖSEOĞLU, S. S., ENGELGAU, D. E., (1990)**, Membrane Application and Research in The Edible Oil Industry, *JAOCS*, Vol.67, no.4, pp.239-249.
- KÖSEOĞLU, S.S., LAWHON, J.T., LUSAS, E.W., (1990)**, Membrane Processing of Crude Vegetable Oils: Pilot Plant Scale Removal of Solvent from Oil Miscellas, *JAOCS*, Vol.67, no.5, pp. 315-322.

- KÖSEOĞLU, S. S., HERNANDEZ, E., (1995),** Oppurtutinies for Pervaporation: Processing Edible Oils and Fats, Proceedings of Seventh International Conference on Pervaporation Processes in The Chemical Industry, Reno, Nevada, Bakish Materials Corporation, Englewood NJ.
- KWON, S. J., SONG, K. M., HONG, W. H., RHEE, J. S., (1995),** Removal of Water Produced from Lipase - Catalyzed Esterification in Organic Solvent by Pervaporation, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.46, pp.393-395.
- LARRAYOZ, M. A., PUIGJANER, L., (1987),** Sudy of Butanol Extraction through Pervaporation in Acetobutylic Fermentation, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.30, pp.692-696.
- LEE, Y. M., WON, K., (1990),** Pervaporation Separation of Water - Ethanol Through Modified Polyacrylonitrile Membranes, *Polymer Journal*, Vol.22, No.7, pp.578-586.
- LIU, Y. A., Mc GEE J R, H. A., EPPERLY, W. R., (1987),** Recent Developments in Chemical Process and Plant Design, John Wiley, New York.
- LLOYD, D. R., (1985),** Materials Science of Synthetic Membranes, ACS Symposium Series 269, American Chemical Society, Washington D. C.
- LONSDALE, H. K., (1982),** The Growth of Membrane Technology , *Journal of Membrane Science*, 10, pp.81-181.
- MARK, H. F., GAYLORD, N. G., (1968),** Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.8, John Wiley, USA.
- MARK, H. F., BIKALES, N. M., OVERBURGER, C. G., MENGES, G., KROSCHWITZ, J. L., (1987),** Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Vol.9, John Wiley, USA.
- MASUDA, T., THANG, B. Z., HIGASHIMURA, T., (1986),** Ethanol - Water Separation by Pervaporation through Substituted - Polyacetylene Membranes, *Polymer Journal*, Vol.18, no.7, pp.565-567.
- Mc CABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P., (1993),** Unit Operations of Chemical Engineering , Fifth Edition, Mc Graw Hill, USA.
- MATOUQ, M., TAGAWA, T., GOTO, S., (1994),** Combined Process for Production of Methyl tert - butyl ether from tert - butyl alcohol and methanol, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.27, no.3, pp.302-306.
- MATSUMURA, M., KATAOKA, H., (1987),** Separation of Dilute Aqueous Butanol and Acetone Solutions by Pervaporation through Liquid Membranes, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.30, pp.887-895.

- MATSUMURA, M., TAKEHARA, S., KATAOKA, H., (1992)**, Continuous Butanol/Isopropanol Fermentation in Down - Flow Column Reactor Coupled with Pervaporation Using Supported Liquid Membranes, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.39, pp.148-156.
- McDOWELL, J. K., DAVIS, J. F., (1988)**, A Characterization of Diffusion Distillation for Azeotropic Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.27, no.11, pp.2139-2148.
- MERZ, E., DANZIGER, R. S., (1995)**, A New Industrial Pervaporation Module Design Combining a High Permeate Flux and Good Serviceability, *Proceedings of Seventh International Conference on Pervaporation Processes in The Chemical Industry*, Reno, Nevada, Bakish Materials Corporation, Englewood NJ.
- MEULEMAN, E. E. B., (1997)**, Removal of Trace Organic Contaminants from Water by Pervaporation, Ph.D. Thesis, ISBN 90 365 09 343, Twente University, Netherlands.
- MULDER, M. H. V., SMOLDERS, C. A., (1986)**, Continuous Ethanol Production Controlled by Membrane Processes, *Process Biochemistry*, April, pp.35-39.
- MULDER, M. H. V., SMOLDERS, C. A., (1991)**, Mass Transport Phenomena in Pervaporation Processes , *Separation Science and Technology*, 26, (1), pp.85-95.
- MULDER, M., (1991)**, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- NGUYEN, T. Q., (1987)**, " Modelling of the Influence of Downstream Pressure for Highly Selective Pervaporation", *J. Membrane Science*, 34, pp.165-183.
- NGUYEN, Q. T., ESSAMRI, A., SCHAEZEL, P., NEEL, J., (1993)**, Synthesis of Membranes for The Dehydration of Water/Acetic Acid Mixtures by Pervaporation, *Makromol. Chem.*, 194, pp.1157-1168.
- OKADA, T., YOSHIKAWA, M., MATSUURA, T., (1991a)**, A Study on The Pervaporation of Ethanol/Water Mixtures on The Basis of Pore - Flow Model, *Journal of Membrane Science*, 59, pp.151-168.
- OKADA, T., MATSUURA, T., (1991b)**, A New Transport Model for Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 59, pp.133-150.
- OKADA, T., MATSUURA, T., (1992)**, Predictability of Transport Equations for Pervaporation on The Basis of Pore - Flow Mechanism, *Journal of Membrane Science*, 70, pp.163-175.

- OKAMOTO, K., TANIHARA, N., WATANABE, H., TANAKA, K., KITA, H., NAKAMURA, A., KUSUKI, Y., NAKAGAWA, K., (1992),** Vapor Permeation and Pervaporation Separation of Water - Ethanol Mixtures through Poly imide Membranes, *Journal of Membrane Science*, 68, pp.53-63.
- OKUNO, H., NISHIDA, T., URAGAMI, T., (1995),** Prefential Sorption and Permeation of Binary Liquid Mixtures in Poly(vinyl chloride) Membrane by Pervaporation, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol.33, pp.299-307.
- OSADA, Y., NAKAGAWA, T., (1992),** *Membrane Science and Technology*, Marcell Dekker Inc., New York.
- PARK, H. C., (1993),** Separation of Alcohols from Organic Liquid Mixtures by Pervaporation, Ph.D. Thesis, ISBN 90-9005749-8, Twente University, Netherlands.
- PARK, H. C., RAMAKER, N. E., MULDER, M. H. V., SMOLDERS, C. A., (1995),** Separation of MTBE - Methanol Mixtures by Pervaporation, *Separation Science and Technology*, 30, (3), pp.419-433.
- PEPPAS, N. A., HANSEN, P. J., (1982),** Cystallization Kinetics of Poly (vinyl alcohol), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.27, pp. 4787-4797.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W., MALONEY, J. O., (1984),** *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, Sixth Edition, Mc Graw Hill, USA.
- PING, Z., NGUYEN, Q. T., NEEL, J., (1994),** Investigation of Poly (vinyl alcohol)/Poly (N- vinyl-2-pyrrolidone) Blends, *Macromol. Chem. Phys.*, 195, pp.2107-2116.
- PRAPTOWIDODO, V. S., (1996),** Dehydration of Ethanol by Pervaporation Using Crosslinked PVA and Copolymer PVA Membranes, *The 1996 International Congress on Membranes and Membrane Processes*, Japan.
- RADOVANOVIC, P., THIEL, S. W., HWANG, S. T., (1990),** Transport of Ethanol - Water Dimers in Pervaporation through a Silicone Rubber Membrane, *Journal of Membrane Science*, 48, pp.55-65.
- RAO, M. B., SIRCAR, S., (1993),** Concentration-Thermal Swing Adsorption Process for Separation of Bulk Liquid Mixtures, *Separation Science and Technology* 28, (10), pp.1837-1847.
- RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R., (1985a),** The Separation Potential of Pervaporation Part 2. Process Design and Economics, *Journal of Membrane Science*, 25, pp.25-54.

- RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R., (1985b),** The Separation Potential of Pervaporation Part 1. Discussion of Transport Equations and Comparison with Reverse Osmosis, *Journal of Membrane Science*, 25, pp.1-23.
- RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R., (1987),** Pervaporation and Gas Permeation Fundamentals of Process Design , *International Chemical Engineering*, Vol.27, No.1, pp.10-24.
- RAUTENBACH, R., HERION, C., FRANKE, M., (1988),** Dehydration of Multicomponent Organic Systems by a Reverse Osmosis Pervaporation - Hybrid Process - Module - Process Design and Economics, *Desalination*, 70, pp.445-453.
- RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R., (1989),** *Membrane Processes*, John Wiley, New York.
- RAUTENBACH, R., HOEMMERICH, U., (1997),** Design and Optimization of Combined Pervaporation/Distillation Processes for The Production of MTBE, *Euromembrane '97 Progress in Membrane Science and Technology*, Third International Symposium, University of Twente, Netherlands.
- RENXIAN, X., GUIANG, L., XIANGYANG, H., (1996),** "The study on the selection of membrane materials for the separation of MeOH/MTBE mixtures by pervaporation", *International Congress on Membranes and Membrane Processes*, Japan, pp.1088-1089.
- RHIM, J. W., SOHN, M. Y., JOO, H. J., LEE, K. H., (1993),** Pervaporation Separation of Binary Organic - Aqueous Liquid Mixtures Using Crosslinked PVA Membranes. I. Characterization of The Reaction Between PVA and PAA, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.50, pp.679-684.
- ROUSSEAU, R. W., (1987),** *Handbook of Separation Process Technology*, John Wiley, USA.
- RUCKENSTEIN, E., PARK, J. S., (1990),** The Separation of Water - Ethanol Mixtures by Pervaporation through Hydrophilic - Hydrophobic Composite Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.40, pp.213-220.
- SANDER, U., JANSSEN, H., (1991),** Industrial application of Vapor Permeation, *Journal of Membrane Science*, 61, pp.113-129.
- SAVAŞCI, Ö. T., ÖZTÜRK, H., UYGUN, E., BAŞAR, Y., (1991),** Petrokimyasal Maddeler Üretim Zinciri, *Petkim Araştırma Merkezi*, Ocak, İzmit.
- SCHWARZ, H.H., APOSTEL, R., RICHAU, K., PAUL, D., (1995),** "Membranes from surfactants for separation of polar organic liquids", *Proceedings of Seventh International Conference on Pervaporation Processes in The Chemical*

- Industry, Reno, Nevada, Bakish Materials Corporation, Englewood NJ, pp.374-382 .
- SEOK, D. R., KANG, S. G., HWANG, S. T., (1987),** Use of Pervaporation for Separating Azeotropic Mixtures Using Two Different Hollow Fiber Membranes, *Journal of Membrane Science*, 33, pp.71-81.
- SHABTAI, Y., CHAIMOVITZ, A., FREEMAN, A., KATCHALSKI-KATZIR, E., (1991),** Continuous Ethanol Production by Immobilized Yeast Reactor Coupled with Membrane Pervaporation Unit, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.38, pp.869-876,
- SHAH, W. M., BARTELS, C. R., PASTERNAK, M., REALE, J., (1989),** Opportunities for Membranes in The Production of Octane Enhancers, *AIChE Symposium Series*, Vol.85, no.272, pp.93-97.
- SMOLDERS, K., FRANKEN, A. C. M., (1989),** Terminology for Membrane Distillation, *Desalination*, 72, pp.249-262.
- STANDEN, A., (1966),** Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Vol.11, John Wiley, USA.
- STANDEN, A., (1981),** Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.5, John Wiley, USA.
- STICHLMAIR, J., FAIR, J. R., BRAVO, J. L., (1989),** Separation of Azeotropic Mixtures via Enhanced Distillation, *Chemical Engineering Progress*, 85, 1, pp.63-70.
- STREICHER, C., KREMER, P., TOMAS, V., HUBNER, A., ELLINGHORST, G., (1995),** Development of New Pervaporation Membranes, Systems and Processes to Separate Alcohol / Ethers / Hydrocarbons Mixtures, *Proceedings of Seventh International Conference on Pervaporation Processes in The Chemical Industry*, Reno, Nevada, Bakish Materials Corporation Englewood NJ.
- TANIMURA, S., NAKAO, S. I., KIMURA, S., (1990),** Ethanol - Selective Membrane for Reverse Osmosis of Ethanol/Water Mixtures, *AIChE Journal*, Vol.36, No.7, pp.1118-1120.
- TANIMURA, S., NAKAO, S. I., KIMURA, S., (1992),** Separation of Alcohol Aqueous solutions by Reverse Osmosis and Pervaporation Using aPoly (1-trimethylsilyl-1-propyne), *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.25, No.5, pp.580-585.
- T.C. BAŞBAKANLIK DEVLET PLANLAMA TEŞKİLATI MÜSTEŞARLIĞI, (1994),** Petrokimya Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yayın No: DPT: 2367-ÖİK: 433, Aralık, Ankara.

- TIMASHEV, S. F., (1991),** Physical Chemistry of Membrane Processes, Ellis Horwood, England.
- TURBAK, A. F., (1981a),** Synthetic Membranes Vol. II. Hyper - and - Ultrafiltration Uses, ACS Symposium Series 154, American Chemical Society, Washington D.C.
- TURBAK, A. F., (1981b),** Synthetic Membranes Vol. I. Desalination, ACS Symposium Series 153, American Chemical Society, Washington D.C.
- URAGAMI, T., YOSHIDA, F., SUGIHARA, M., (1983),** Studies of Synthesis and Permeabilities of Special Polymer Membranes. II. Active Transport Halogen Ions through Chitosan Membranes, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 28, pp.1361-1370.
- URAGAMI, T., TAKIGAWA, K., (1990),** Permeation and Separation Characteristics of Ethanol - Water Mixtures through Chitosan Derivative Membranes by Pervaporation and Evapomeation, Polymer, Vol.31, pp.668-672.
- URAGAMI, T., MORIKAWA, T., (1992),** Permeation and Separation Characteristics of Alcohol - Water Mixtures through Poly (dimethyl siloxane) Membrane by Pervaporation and Evapomeation, Journal of Applied Polymer Science, Vol.44, pp.2009-2018.
- VELASCO, E., COCERO, M. J., MATO, F., (1990),** Salt Effect on Vapor-Liquid Equilibrium of Methyl tert-Butyl Ether + Methanol At 298.15 K, J. Chem. Eng. Data, 35, pp.21-23.
- VISVANATHAN, C., BASU, B., MORA, J. C., (1995),** Separation of Volatile Organic Compounds by Pervaporation for a Binary Compound Combination: Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.34, No.11, pp.3956-3962.
- WEBER, W. F., BOWMAN, W., (1986),** Membranes Replacing Other Separation Technologies, Chemical Engineering Progress, November, pp.23-28.
- WELLS, G. M., (1991),** Handbook of Petrochemicals and Processes, Gower - Billing and Sons Limited, England.
- WESSLEIN, M., HEINTZ, A., LICHTENTHALER, R. N., (1990a),** Pervaporation of Liquid Mixtures Through Poly(vinyl alcohol) (PVA) Membranes. II. The Binary Systems Methanol/1-Propanol and Methanol/Dioxane and The Ternary System Water/Methanol/1-Propanol, Journal of Membrane Science, 51, pp.181-188.
- WESSLEIN, M., HEINTZ, A., LICHTENTHALER, R. N., (1990b),** Pervaporation of Liquid Mixtures Through Poly(vinyl alcohol) (PVA)

Membranes. I. Study of Water Containing Binary Systems with Complete and Partial Miscibility, *Journal of Membrane Science*, 51, pp.169-179.

WESSELEINGH, J. A., KRISHNA, R., (1990), Mass Transfer, Ellis Horwood, England.

WILL, B., LICHTENTHALER, R. N., (1992), Comparison of The Separation of Mixtures by Vapor Permeation and Pervaporation Using PVA Composite Membranes. I. Binary Alcohol - Water Systems, *Journal of Membrane Science*, 68, pp.119-125.

WU, L. G., ZHU, C. L., LIU, M., (1994a), Study of a New Pervaporation Membrane. Part I. Preparation and Characteristics of The New Membrane, *Journal of Membrane Science*, 90, pp.199-205.

WU, L. G., ZHU, C. L., LIU, M., (1994b), Study of a New Pervaporation Membrane. Part 2. Performance Test and Analysis of of The New Membrane, *Journal of Membrane Science*, 90, pp.207-212..

XIE, H. A., NGUYEN, Q. T., SCHAEZEL, P., NEEL, J., (1993), Dehydration of Amines and Diamines by Pervaporation with Ionomer and PVA-Based Membranes, *Journal of Membrane Science*, 81, pp.97-108.

XU, Y. F., HUANG, R. Y. M., (1988), Pervaporation Separation of Ethanol - Water Mixtures Using Ionically Crosslinked Blended Poly acrylic Acid (PAA) - Nylon 6 Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.36, pp.1121-1128.

YAMASAKI, A., MIZOGUCHI, K., (1994), Preparation of PVA Membranes Containing β - Cyclodextrin Oligomer (PVA/CD membrane) and Their Pervaporation Characteristics for Ethanol/Water Mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.51, pp.2057-2062.

YEOM, C. K., HUANG, R. Y. M., (1991), Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Crosslinked Poly (vinyl alcohol). I. Characterization of The Reaction Between PVA and Amic Acid, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 184, pp.27-40.

YEOM, C. K., HUANG, R. Y. M., (1992), Modelling of The Pervaporation Separation of Ethanol - Water Mixtures through Crosslinked Poly (vinyl alcohol) Membranes, *Journal of Membrane Science*, 67, pp.39-55.

YOSHIKAWA, M., OHSAWA, T., TANIGAKI, M., EGUCHI, W., (1988a), Application and Development of Synthetic Polymer Membranes I. Separation of Aqueous Ethanol Mixture by Pervaporation through Common Polymer Membranes Containing Methacrylic Esters, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, Vol.26, pp.89-94.

YOSHIKAWA, M., OCHIAI, S. TANIGAKI, M., EGUCHI, W., (1988b), Application and Development of Synthetic Polymer Membranes III. Separation of Water - Ethanol Mixture through Synthetic Polymer Membranes Containing Ammonium Moieties, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, Vol.26, pp.263-268.

YOSHIKAWA, M., MATSUURA, T., CONNEY, D., (1991), Studies on the State of Permeate in the Membrane and Its Effect on Pervaporation Phenomena, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.42, pp.1417-1421.

YUZHONG, Z., KEDA, Z., JIPING, X., (1993), Preferential Sorption of Modified PVA Membrane in Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 80, pp.297-308.

ZHAO, X. P., HUANG, R. Y. M., (1990), Pervaporation Separation of Ethanol - Water Mixtures Using Crosslinked Blended Polyacrylic Acid (PAA) - Nylon 66 Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.41, pp.2133-2145.



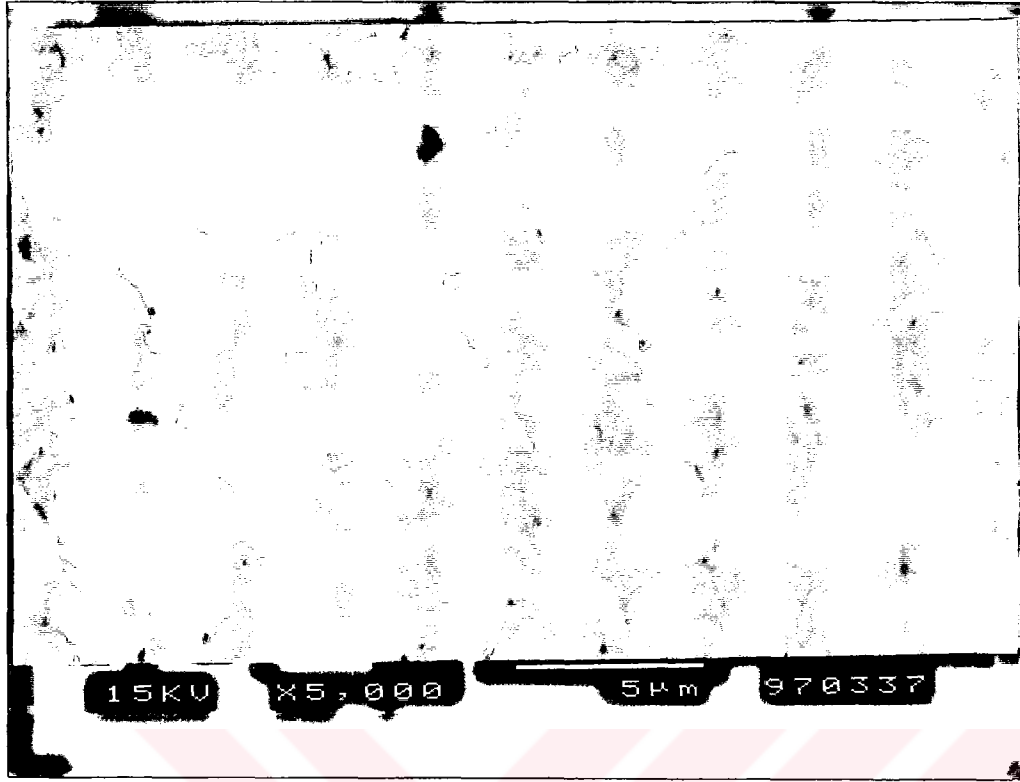
EKLER

EK A

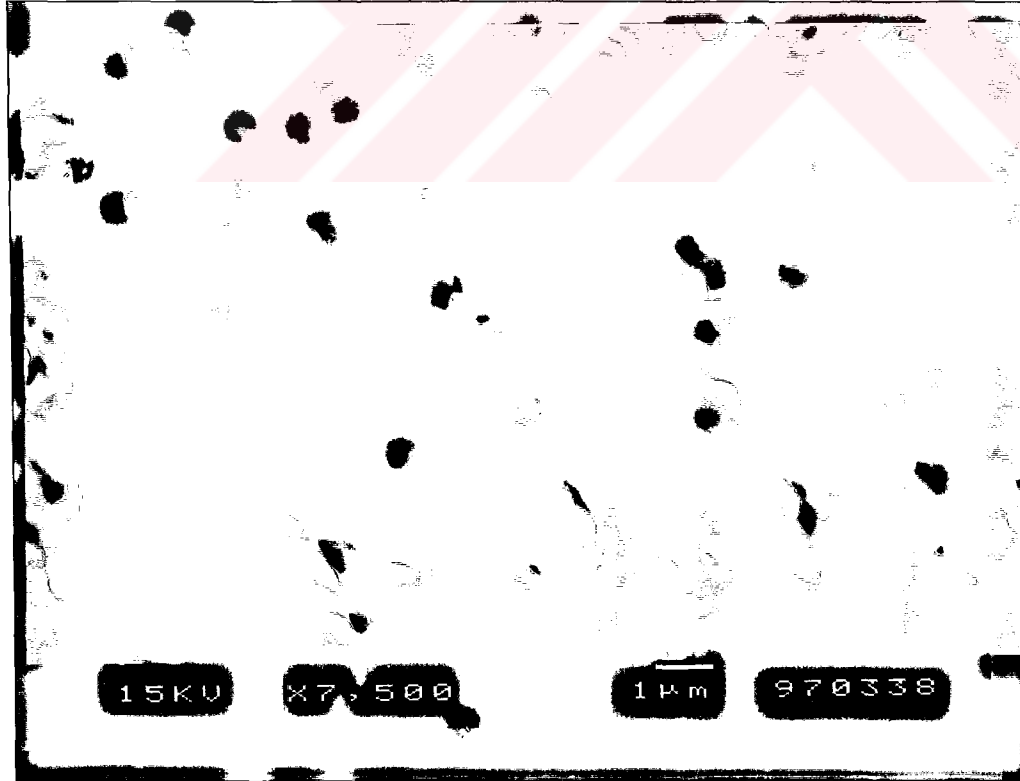
SEM Fotoğrafları

PVA/PAA: 95/5, PVA/PAA: 90/10, PVA/PAA: 85/15, PVA/PAA: 80/20 oranlarındaki membranların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile çekilen fotoğrafları Şekil A.1, Şekil A.2, Şekil A.3, Şekil A.4’de verilmiştir.

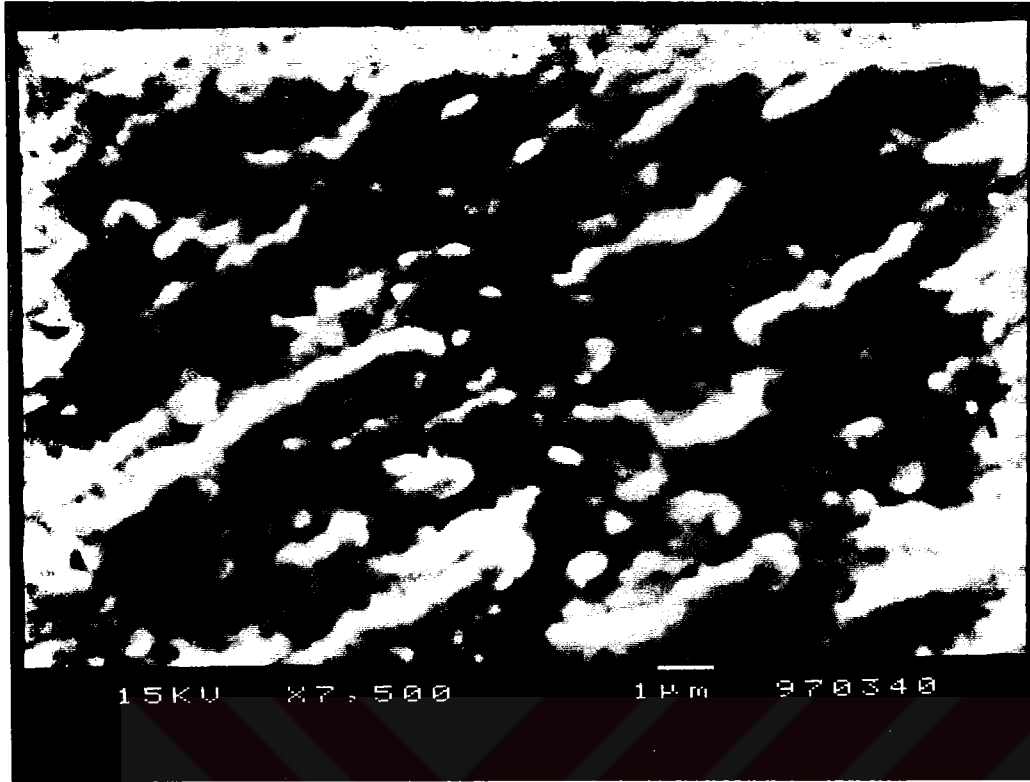




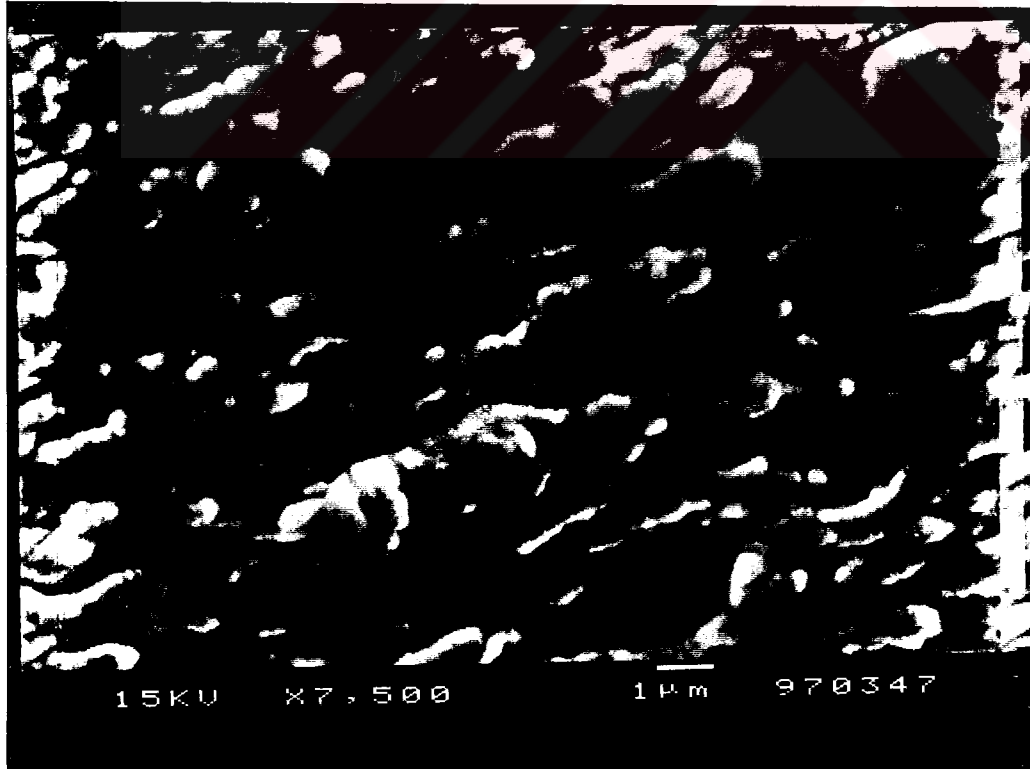
Şekil A.1 PVA/PAA: 95/5 Oranındaki Membrana Ait Olan SEM Fotoğrafi



Şekil A.2 PVA/PAA: 90/10 Oranındaki Membrana Ait Olan SEM Fotoğrafi



Şekil A.3 PVA/PAA: 85/15 Oranındaki Membrana Ait Olan SEM Fotoğrafi



Şekil A.4 PVA/PAA: 80/20 Oranındaki Membrana Ait Olan SEM Fotoğrafi

EK B

Tablo B.1 İPA/Su Karışımı Buhar-Sıvı Dengesi Değerleri (SEOK ve diğ., 1987, WILL ve LICHTENTHALER)

Buhar-Sıvı Dengesi Değerleri	
Sıvı İPA Ağ. Fraksiyonu (x)	Buhar İPA Ağ.Fraksiyonu (y)
0	0
0.1	0.65
0.3	0.75
0.5	0.77
0.7	0.82
0.9	0.85
1	1

Tablo B.2 MTBE/MA Karışımı Buhar-Sıvı Dengesi Değerleri (VELASCO ve diğ., 1990)

Buhar-Sıvı Dengesi Değerleri	
Sıvı MTBE Ağ. Fraksiyonu (x)	Buhar MTBE Ağ. Fraksiyonu (y)
0	0
0.2227	0.5674
0.3682	0.6882
0.5093	0.7615
0.6181	0.7970
0.7070	0.8254
0.7908	0.8533
0.8411	0.8720
0.8948	0.8975
0.9565	0.9405
1	1

ÖZGEÇMİŞ

Nilüfer DURMAZ-HİLMİOĞLU 1966 yılında İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini Esentepe İlkokulu'nda, orta öğrenimini Çamlıca Kız Lisesi'nde tamamladı. 1983 yılında ikincilikle girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Haziran 1987 tarihinde yine ikincilikle mezun oldu. Aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programındaki Yüksek Lisans öğrenimini Haziran 1990 tarihinde birincilikle bitirdi. 1991 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programında Doktora öğrenimine başladı. Temmuz 1991 tarihinden bu yana İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler Ana Bilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Nilüfer DURMAZ-HİLMİOĞLU evli olup, İngilizce bilmektedir.

