KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİMETİL KARBONAT/METANOL AZEOTROPİK KARIŞIMININ PERVAPORASYONLA AYRILMASI

AYNUR HACIOĞLU

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİMETİL KARBONAT/METANOL AZEOTROPİK KARIŞIMININ PERVAPORASYONLA AYRILMASI

AYNUR HACIOĞLU

Prof. Dr. Nilüfer DURMAZ HİLMİOĞLU Danışman,	Kocaeli Üniv.	.....
Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniv.	.....
Dr. Öğr. Üyesi Aynur MANZAK Jüri Üyesi,	Sakarya Üniv.	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 05.07.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Pervaporasyon, ayrılması zor sıvı karışımların yüksek saflıkta ayrılmasında kullanılan uygulaması kolay, çevreci ve düşük maliyetli bir membran prosesidir. Organik bileşiklerin birbirinden ayrılmasında, distilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel süreçlerin yerine kullanılabilecek alternatif bir süreçtir. Lisans döneminde ayırma süreçlerini sevmemi sağlayan, çalışmalarda her zaman destekleyen ve yönlendiren Tez Danışmanı Hocam Sayın Prof. Dr. Nilüfer Hilmioğlu'na;

Lisans döneminde derslerine girmekten mutluluk duyduğum, birlikte çalışmaya başladığımızda daha da sevdiğim, çalışmalarda destekleyen ve motive eden Sayın Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Osman Bozdağ'a

Dimetil karbonat/Metanol Azeotropik Karışımının Pervaporasyonla Ayrılması (A-2-1- Yüksek Lisans Tezlerini Destekleme Projeleri) isimli tez çalışmamı destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemi boyunca her türlü soruma cevap veren, onunla çalışmanın büyük şans olduğunu hissettiren canım hocam Araştırma Görevlisi Dr. Derya Ünlü'ye.

Deneysel çalışmalarda fikirler veren ve çalışmalarımı destekleyen sevgili hocam Araştırma Görevlisi Dr. Filiz Uğur Nigiz'e, tatlılığıyla bizi kendine hayran bırakan güzel oğlu Kerem'e ve çalışmalarda kullanılan hücrenin yapımında yardımcı olan eşi Murat Nigiz'e çok teşekkür ederim.

Beni hiç yalnız bırakmayan, bana sonuna kadar güvenen canım arkadaşım Dilek Aydemir'e, çalışmalarımdan dolayı planlarına hep bir adım geride kaldığım güzel kız arkadaş grubum Ebru Çoruhlu, Merve Dikmen ve Yasemin Ayan'a,

Sakarya'daki ailem olan, sevildiğimi hissettiren, çalışmalarımda manevi desteklerini esirgemeyen hayatımın en tatlı ve en kalabalık yeri canım dayım ve eşi Behçet-Mehtap Adalı ve kocaman ailesine çok teşekkür ederim.

Dünden bugüne hep arkamda olan, sonsuz sevgi ve destek veren, bizi tek başına büyüten koca yürekli annem Şükran Hacıoğlu'na, canım ablam Aylin Hacıoğlu'na ve amcam Akın Hacıoğlu'na sonsuz teşekkür ederim.

HAZİRAN-2018 Aynur HACIOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİ 3
1.1. Dimetil Karbonat 3
1.2. Pervaporasyon 5
1.2.1. Pervaporasyona etki eden faktörler 7
1.2.1.1. Membran seçimi ve özellikleri 7
1.2.1.2. Besleme derişimi 8
1.2.1.3. Uygulama sıcaklığı 8
1.2.1.4. Basınç farkı 9
1.2.2. Pervaporasyon Avantajları 9
1.3. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Polimerler 10
2. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR 12
3. MALZEME VE YÖNTEM 17
3.1. Ekipmanlar ve Malzemeler 17
3.1.1. Deneylerde kullanılan ekipmanlar 17
3.1.2. Deneylerde kullanılan malzemeler 19
3.2. Yöntem 19
3.2.1. Membranların hazırlanması 19
3.2.2. Membranların şişme testleri 21
3.2.3. Pervaporasyon deneyleri 21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 23
4.1. Membranların FTIR Analizleri 23
4.1.1. PVP-Kitosan membranlarının FTIR analizi 23
4.1.2. PVP-HEC membranlarının FTIR analizi 24

4.1.3. HEC-Kitosan membranlarının FTIR analizi 24
4.2. Membranların TGA Analizleri 25
4.2.1. PVP-Kitosan membranlarının TGA analizi 25
4.2.2. PVP-HEC membranlarının TGA analizi 26
4.2.3. HEC-Kitosan membranlarının TGA analizi 27
4.3. Membranların Şişme Test Sonuçları 27
4.3.1. PVP-Kitosan membranlarının şişme test sonuçları 27
4.3.2. PVP-HEC membranlarının şişme test sonuçları 28
4.3.3. HEC-Kitosan membranlarının şişme test sonuçları 29
4.4. DMC-Metanol Karışımlarının Pervaporasyon Sonuçları 30
4.4.1. PVP-Kitosan membranlarının ayırma performansı 30
4.4.1.1. Membranın içindeki PVP miktarının ayırmaya etkisi 30
4.4.1.2. Beslemedeki metanol oranının ayırmaya etkisi 31
4.4.1.3. Uygulama sıcaklığının ayırmaya etkisi 32
4.4.2. PVP-HEC membranlarının ayırma performansı 33
4.4.2.1. Membranın içindeki PVP miktarının ayırmaya etkisi 33
4.4.2.2. Beslemedeki metanol oranının ayırmaya etkisi 34
4.4.2.3. Uygulama sıcaklığının ayırmaya etkisi 35
4.4.3. HEC-Kitosan membranlarının ayırma performansı 36
4.4.3.1. Membranın içindeki HEC miktarının ayırmaya etkisi 36
4.4.3.2. Beslemedeki metanol oranının ayırmaya etkisi 37
4.4.3.3. Uygulama sıcaklığının ayırmaya etkisi 38
4.5. Literatüre Çalışmaları ve Deneysel Çalışmaların Karşılaştırılması 39
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 42
KAYNAKLAR 45
EKLER 47
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 49
ÖZGEÇMİŞ 50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Membranda Gerçekleşen Çözünme-Difüzyon Modeli 6
Şekil 1.2. Polivinil Pirolidin Kimyasal Yapısı 10
Şekil 1.3. Hidroksietil Selüloz Kimyasal Yapısı 11
Şekil 1.4. Kitosanın Kimyasal Yapısı 11
Şekil 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Pervaporasyon Ünitesi..... 17
Şekil 3.2. Gaz Kromatografi Cihazı 18
Şekil 3.3. PVP-Kitosan Membran Örnekleri: (1); %10 PVP, (2); %30 PVP, (3); %50 VP, (4); %70 PVP, (5); %90 PVP İçermektedir. 20
Şekil 3.4. PVP-HEC Membran Örnekleri: (1); %10 PVP, (2); %30 PVP, (3); %50 PVP, (4); %70 PVP, (5); %90 PVP İçermektedir. 20
Şekil 3.5. HEC-Kitosan Membran Örnekleri: (1); %10 HEC, (2); %30 HEC, (3); %50 HEC, (4); %70 HEC, (5); %90 HEC İçermektedir. 21
Şekil 3.6. Pervaporasyon Ünitesinde Kullanılan Hücrenin İçyapısı 22
Şekil 4.1. PVP-Kitosan Harman Membranların Ftır Analiz Sonuçları 23
Şekil 4.2. PVP-HEC Harman Membranların Ftır Analiz Sonuçları..... 24
Şekil 4.3. HEC-Kitosan Harman Membranların Ftır Analiz Sonuçları..... 25
Şekil 4.4. Saf PVP, Saf Kitosan Ve %50 PVP İçeren Membranların TGA Analizi 26
Şekil 4.5. Saf PVP, Saf HEC Ve %50 PVP İçeren Membranların TGA Analizi 26
Şekil 4.6. Saf HEC, Saf Kitosan Ve %70 HEC İçeren Membranların TGA Analizi 27
Şekil 4.7. PVP-Kitosan Membran Örnekleri: (A); %10 PVP, (B); %30 PVP, (C); %50 PVP, (D); %70 PVP, (E); %90 PVP İçermektedir. 28
Şekil 4.8. PVP-HEC Membran Örnekleri: (A); %10 PVP, (B); %30 PVP, (C); %50 PVP, (D); %70 PVP, (E); %90 PVP İçermektedir. 29
Şekil 4.9. HEC-Kitosan Membran Örnekleri: (A); %10 HEC, (B); %30 HEC, (C); %50 HEC, (D); %70 HEC, (E); %90 HEC İçermektedir. 30
Şekil 4.10. Membran İçindeki PVP Oranının (A) Toplam Akı Ve (B) Seçicilik Değerine Etkisi (Çalışma Koşulları: %70 Metanol İçeren Besleme Ve 50^0C)..... 31
Şekil 4.11. Beslemedeki Metanol Miktarının (A) Toplam Akı Ve (B) Seçicilik Değerine Etkisi (Çalışma Koşulları: %50 PVP İçeren Membran Ve 50^0C)..... 32
Şekil 4.12. Pervaporasyon Uygulama Sıcaklığının (A) Toplam Akı Ve (B) Seçicilik Değerine Etkisi (Çalışma Koşulları: %50 PVP İçeren Membran Ve %30 Metanol İçeren Besleme)..... 32
Şekil 4.13. Membran İçindeki PVP Oranının (A) Toplam Akı Ve (B) Seçicilik Değerine Etkisi (Çalışma Koşulları: %70 Metanol İçeren Besleme Ve 50°C)..... 33

Şekil 4.14. Beslemedeki Metanol Miktarının (A) Toplam Akı Ve (B) Seçicilik Değerine Etkisi (Çalışma Koşulları: %50 PVP İçeren Membran Ve 30°C) 35
Şekil 4.15. Pervaporasyon Uygulama Sıcaklığının (A) Toplam Akı Ve (B) Seçicilik Değerine Etkisi (Çalışma Koşulları: %50 PVP İçeren Membran Ve %30 Metanol İçeren Besleme) 35
Şekil 4.16. Membran İçindeki Hec Oranının (A) Toplam Akı Ve (B) Seçicilik Değerine Etkisi (Çalışma Koşulları: %70 Metanol İçeren Besleme Ve 50°C) 36
Şekil 4.17. Beslemedeki Metanol Miktarının (A) Toplam Akı Ve (B) Seçicilik Değerine Etkisi (Çalışma Koşulları: %70 HEC İçeren Membran Ve 50°C) 37
Şekil 4.18. Pervaporasyon Uygulama Sıcaklığının (A) Toplam Akı Ve (B) Seçicilik Değerine Etkisi (Çalışma Koşulları: %70 HEC İçeren Membran Ve %30 Metanol İçeren Besleme) 38
Şekil A.1. DMC-Metanol karışımının Pervaporasyonda ayrılması sonucu alınan bir numunenin GC spekturumu 48

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1.Literatür Ve Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması 40
Tablo 4.2.Hazırlanan Membranların Toplam Akı Ve Seçicilik Değerlerinin Karşılaştırılması..... 41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Seçicilik
C	: Konsantrasyon, (mol/L)
J	: Bileşeninin akısı, ($kg/cm^2.h$)
m	: Kapanlarda biriken numune miktarı, (g)
M	: Başlangıç besleme hacim oranı, (DMC/metanol)
S	: Membran alanı, (cm^2)
t	: Zaman, (saat)

Kısaltmalar

DMC	: Dimetil Karbonat
FT-IR	: Fourier Transform Infrared (Fourier kızılötesi spektrası)
GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
HEC	: Hydroxyethyl cellulose (Hidroksietil selüloz)
MTBE	: Metil Tersiyer Bütil Eter
PAA	: Poliakrilik Asit
PAN	: Poliakrilo Nitril
PSFA	: Perfluorsülfonik Asit
PV	: Pervaporation (Pervaporasyon)
PVA	: Polivinil Alkol
PVP	: Polivinil Pirolidin
STA	: Silikongstik Asit
TAME	: Tersiyer Amil Metil Eter
THF	: Tetrahidrofuran
TGA	: Termogravimetrik Analiz

DİMETİL KARBONAT/METANOL AZEOTROPİK KARIŞIMININ PERVAPORASYONLA AYRILMASI

ÖZET

Pervaporasyon, sıvı karışımların ayrıldığı membran prosesidir. Geleneksel yöntemlerle ayrılması zor sıvı karışımların ayrılması için alternatif bir süreçtir. Bu çalışmada, dimetil karbonat(DMC)/metanol karışımının pervaporasyonda ayrılması çalışılmıştır. Membranlar, biyolojik olarak parçalanabilen ve zararlı olmayan polivinil pirolidin(PVP), hidroksietil selüloz(HEC) ve kitosandan hazırlanmıştır. Deneysel çalışmada %10, %30, %50, %70, %90 harman oranlarında hazırlanan PVP-kitosan, PVP-HEC ve HEC-kitosan membranları kullanılmıştır. Pervaporasyon ayırma performansına, membran harman oranının, beslemedeki metanol oranının ve çalışma sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Ayrıca membran karakterizasyonu ve membran şişme etkileri araştırılmıştır. Hazırlanan membranların, DMC-metanol karışımının ayrılmasında mekanik ve termal kararlılığının olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, membran içerisinde PVP ve HEC miktarının artması akıyı arttırmıştır. Sıcaklık ve beslemedeki metanol oranın artması akıyı arttırmış ancak metanol seçiciliğini azaltmıştır. %50 PVP- %50 kitosan, %50 PVP- %50HEC ve %70 HEC-%30 kitosan membranlarında en yüksek akı değerleri 50°C'de %70 metanol içeren beslemede sırasıyla 2,402 kg/m^2.h, 2,164 kg/m^2.h, 1,418 kg/m^2.h olarak bulunmuştur. %50 PVP-%50 kitosan harman membran için en yüksek metanol seçicilik değeri 30°C'de %30 metanol içeren beslemede 26,98 olarak bulunmuştur. %50 PVP-%50 HEC harman membranda en yüksek metanol seçicilik değeri 50°C'de %10 metanol içeren beslemede 38,56 olarak bulunmuştur. %50 HEC-%50 kitosan harman membran da ise en yüksek metanol seçicilik değeri 30°C'de %30 metanol içeren beslemede 28,25 olarak bulunmuştur.

Anahtar kelime: Dimetil karbonat, Hidroksietil Selüloz, Kitosan, Pervaporasyon, Polivinil Pirolidin.

SEPARATION OF DIMETHYL CARBONATE/ METHANOL AZEOTROPIC MIXTURE BY PERVAPORATION

ABSTRACT

Pervaporation is membrane process which separate liquid mixtures. Pervaporation is considered alternative process for separation of liquid mixture that difficult separate by conventional method. In this study, dimethyl carbonate (DMC)/methanol mixture is separated by pervaporation. Membranes were prepared polyvinyl pyrrolidone (PVP), hydroxyethyl cellulose (HEC) and chitosan which biodegradable and nontoxic properties. PVP-chitosan, PVP-HEC and HEC-chitosan membranes prepared at %10, %30, %50, %70, %90 blend ratios were used in the experimental study. The effect of membrane blend ration, feed methanol ratio and operation temperature on pervaporation performance were investigated. Also, the membrane characterization and membrane swelling effects were investigated. The prepared membranes were determined to have mechanical and thermal stability in the separation of the DMC-methanol mixture. The increase in temperature and feed methanol ratio increased the flux but decreased methanol selectivity. The high flux are found 2,402 kg/m^2.h, 2,164 kg/m^2.h, 1,418 kg/m^2.h respectively at %50 PVP-%50 chitosan, %50 PVP- %50HEC and %70 HEC-%30 chitosan membranes in %70 methanol in feed at 50°C. The highest methanol selectivity value for the %50 PVP-%50 chitosan blend membrane was found to be 26,98 in feed containing %30 methanol at 30°C. The highest methanol selectivity value for the %50 PVP-%50 HEC blend membrane was found to be 38,56 in feed containing %10 methanol at 50°C. And the highest methanol selectivity value for the %50 HEC-%50 chitosan blend membrane was found to be 28,25 in feed containing %30 methanol at 30°C.

Keywords: Dimethyl Carbonate, Hydroxyethyl Cellulose, Chitosan, Pervaporation, Polyvinyl Pyrrolidone.

GİRİŞ

Kimyasal maddelerin çevreye verdiği zararlar son yıllarda büyük endişe oluşturmaktadır. Kimya sanayi, yenilikçi ve çevreci kimyasal reaksiyonlar geliştirerek çevreye verilen zararı en aza indirgeyecek temiz kimyasal süreçler kullanmalıdır. Çok miktarda çözücünün kullanıldığı işlemlerde, çözücülerin saflaştırılması ve geri dönüştürülmesi için çok fazla enerji tüketen süreçler kullanılmaktadır. Saflaştırma işlemlerinde seçicilik özelliği yüksek ve çevreye uyumlu süreçlerin kullanılması önerilmektedir.

Dimetil karbonat(DMC), kimya sektöründe geniş uygulama alanına sahip çözücülerden biridir. Çevreye ve insan sağlığına zararlı pek çok metilasyon, karboksilasyon reaktiflerine önemli bir alternatif olmaktadır DMC, polikarbonat reçinelerin sentezinde kullanılan korozif ve kanserojen etkileri olan fosgenin, farmostatik imalatında kullanılan zararlı kimyasal dimetil sülfatın ve metil kloroformat gibi zararlı birçok ara kimyasal maddenin yerini alabilecek yeşil kimyasaldır [1]. Yapısında bulunan yüksek oksijen içeriğine sahiptir. İçten yanmalı motorların yakıtlarında oksijen içeriğini arttırmak için kullanılan Metil tersiyer butil eter(MTBE) ve tersiyer amil metil eter(TAME) kıyasla daha iyi bir yakıt katkı maddesidir [2].

DMC'nin metanolün oksikarbonilasyonu ile sentezlenmesi, önemli bir ticari üretim sürecidir. Üretim sürecinde metanol miktarının fazla olması, yüksek verim elde edilmesini sağlar. Ancak, metanol miktarının artması DMC saflaştırmasını zorlaştırmaktadır. DMC-metanol karışımı azeotrop özellik göstermektedir. DMC'nin saflaştırılması için yüksek enerji gerektiren; düşük sıcaklıkta kristalizasyon, yüksek basınçlı damıtma, azeotropik damıtma, ekstraktif damıtma ve adsorpsiyon gibi geleneksel yöntemler kullanılmaktadır [3]. Azeotrop karışımların ayrılmasında kullanılan pervaporasyon, DMC'nin ayrılmasında geleneksel yöntemlere kıyasla kullanılabilecek önemli bir süreçtir.

Pervaporasyon, sıvı-sıvı karışımların ayrılmasında kullanılan membran ayırma süreçlerinden biridir. Pervaporasyonda ayırma, sıvı-sıvı karışım seçici-geçirgen bir membran ile temas halinde tutulur ve bileşen vakum altındaki membranın alt kısmından buhar faz ayrılması sağlanır. Pervaporasyonda, itici güç kimyasal potansiyeldir ve çözünme-difüzyon modeli ile membranın bileşeni ayırma yöntemi açıklanır. Pervaporasyonun ayırma performansında, membran seçimi önemli faktörlerden biridir. Membran, ayrılması istenen ürünün özelliklerine göre seçilmelidir. Bununla birlikte membranın, kimyasal ve mekanik dayanımı yüksek olmalıdır [4].

Bu çalışmada; polivinil pirolidin(PVP), hidroksietil selüloz(HEC) ve kitosan polimerlerinden hazırlanmış membranlar kullanılmaktadır. Kullanılan polimerler; toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen, suda çözünürlükleri yüksek ve birbirleri ile uyumlu kolay karışabilen polimerlerdendir. Polimerlerin ikili kombinasyonlarından membranlar hazırlanmıştır. Polimerlerin yapısında bulunan hidroksil grupları, membranın metanol ile etkileşimini arttırmaktadır.

Yapılan çalışmada; PVP-kitosan, PVP-HEC ve HEC-kitosan ikili karışımları hazırlanarak farklı harman oranlarında membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar kullanılarak, DMC-metanol karışımından pervaporasyonla yüksek akı ve seçicilikte metanolün ayrılması için gereken proses koşulları ve membran seçimi üzerine çalışılmıştır.

Yapılan çalışmanın amacı, artan çevre kirliliğine alternatif olarak kullanılabilecek organik çözücü DMC'nin saflaştırılmasını kolaylaştırmak ve enerji ihtiyacını en aza indirgeyecek proses koşullarını belirleyebilmektir.

1. GENEL BİLGİ

1.1. Dimetil Karbonat

Dimetil karbonat, kimya ve petrokimya sanayisinde geniş uygulama alanına sahiptir. Çevrede hızlıca bozunabilen, zararlı (toksik) olmayan, yüksek oksijen içeriğine sahip, içeriğinde bulunan uçucu organik bileşikleri atmosfere zarar vermeyen yeşil bir kimyasal maddedir [5]. DMC, yapısında bulunan karbonil ve metil fonksiyonel grupları ile karbonilasyon ve metilasyon reaksiyonlarında kullanılabilen önemli bir ara kimyasaldır. Metil kloroformat, fosgen, dimetil sülfat gibi metilasyon ve karbonilasyon reaksiyonlarında kullanılan kanserojen ve çevreye zararlı kimyasal maddelerin yerine kullanılmaktadır [5, 6]. DMC'nin, dimetil sülfat ve fosgen yerine kullanıldığı reaksiyonlar aşağıdaki Denklem (1.1), (1.2), (1.3) ve (1.4)'lerdeki gibi;

$$PhOH+(CH_3)_2SO_4+NaOH \rightarrow PhOCH_3 + NaCH_3SO_4 + H_2O \quad (1.1)$$

$$PhOH + CH_3OCOOCH_3 \rightarrow PhOCH_3 + CO_2 + CH_3OH \quad (1.2)$$

$$2ROH + COCl_2 + 2NaOH \rightarrow ROCOOR + 2NaCl + 2H_2O \quad (1.3)$$

$$ROH + CH_3OCCOCH_3 \rightarrow ROCOOCH_3 + CH_3OH \quad (1.4)$$

gösterilmektedir. Burada Denklem (1.1)'de dimetil sülfatın metilasyon reaksiyonu, Denklem (1.2)'de ise DMC'nin metilasyon reaksiyonu verilmektedir. DMC; metilasyon ara kimyasalı olarak, ilaç sanayinde kullanılan dimetil sülfatın yerini de alabilmektedir. Denklem (1.3)'de fosgenin karbonilasyon reaksiyonu, Denklem (1.4)'te DMC'nin karbonilasyon reaksiyonu verilmektedir [5]. Yüksek mekanik ve optik özelliklere sahip polikarbonat reçinelerin sentezi fosgen ortamında gerçekleşmektedir. Fosgen yerine DMC kullanılarak, çevreye zararı olan bu kimyasal sürecin iyileştirilmesi sağlanmaktadır. Dimetil sülfat ve fosgen reaksiyon sonrası bertaraf edilmesi zor, hidroklorik asit ve klorür içeren atıklar üretmektedir [1].

Dimetil karbonat, kolay karışabilme özelliğine ve yüksek oksijen içeriğine sahiptir. İçten yanmalı motorlarda kullanılan yakıtların, oktan sayısını arttırmak için kullanılan metil tert-bütil eter (MTBE) ve tert-amil metil eter (TAME) kıyasla daha iyi bir yakıt katkı maddesidir. Bunların yanı sıra; gıda maddeleri, kompozit malzemeler ve elektronik kimyasallar gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır [7].

Dimetil karbonatın birçok sentez yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan biri; etilen karbonat ile metanolün transesterifikasyonudur. Reaksiyon Denklem (1.5)'teki gibi;

$$C_3H_4O_3+2CH_3OH \rightarrow CH_3OCOOCH_3+HOCH_2CH_2OH \quad (1.5)$$

şeklinde gerçekleşmektedir.

Bir diğer sentez yöntemi ise, sodyum hidroksit çözeltisi varlığında metanol ve fosgenin reaksiyonu ile yapılmaktadır. 1983 yılında sıvı fazda metanol, karbon monoksit ve oksijenden DMC sentezlenmesi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu reaksiyon fosgen kullanımından kaynaklanan kirlenmeyi önlemiştir. Metanol, karbon monoksit ve oksijen kullanılarak gerçekleşen reaksiyon Denklem (1.6)'daki gibi;

$$2CH_3OH+CO+1/2O_2 \rightarrow CH_3OCOOCH_3+H_2O \quad (1.6)$$

şeklindedir. Bu reaksiyon buhar fazında bakır katalizörleri kullanılarak da gerçekleştirilebilmektedir [1, 5].

DMC genel olarak, metanolün oksidatif karbonilasyonu ile sentezlenmektedir. Bu süreç DMC sentezinde önemli ticari bir süreçtir. Sentez yapılırken metanol miktarının aşırı beslenmesi verimi arttırmakta ancak atmosferik basınç altında DMC ve metanol azeotrop özellik gösteren karışım oluşturmaktadır. Dimetil karbonatın ayrılması ve saflaştırılması için yüksek maliyet gerektiren, basınç düşürücü damıtma, ekstraktif damıtma, düşük sıcaklıkta kristalleştirme ve sıvı-sıvı özütleme gibi çeşitli ayırma teknikleri önerilmektedir [3]. Kaynama noktaları birbirine yakın azeotrop karışımları birbirinden ayırmak için kullanılan pervaporasyon, DMC'nin saflaştırılması için umut verici, etkili bir alternatiftir.

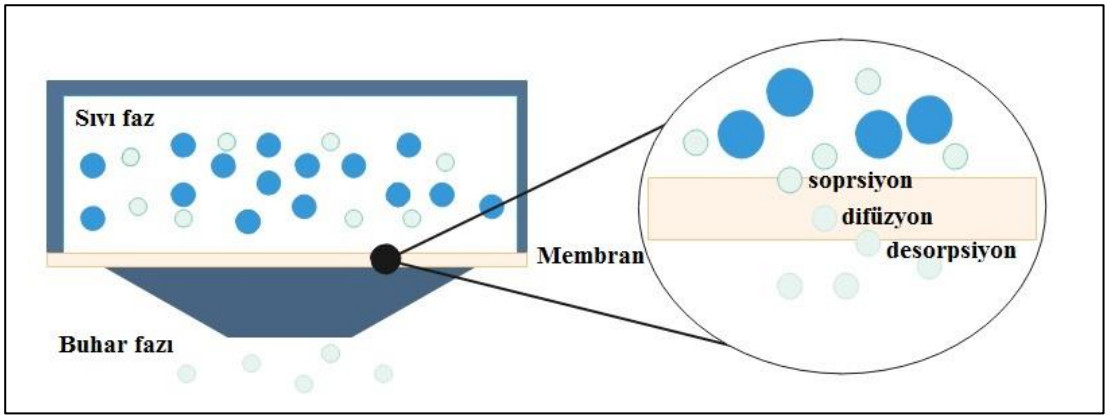
1.2. Pervaporasyon

Pervaporasyon, membran kullanılarak kaynama noktası ve molar kütlesi birbirine benzer sıvı-sıvı karışımların ayrılması için kullanılan bir süreçtir. 19.yy'da pervaporasyona benzer çalışmalar yapılmış ancak ilk isimlendirme 1917 yılında Kober tarafından koyulmuştur. Süreç ilk olarak Binning ve American Oil çalışanları tarafından 1950 yıllarında organik karışımların ayırmak için incelenmiştir. Sonraki süreçlerde membran modülleri üzerine çalışmalar yapılmış ancak pervaporasyon uygulamaları ticarileştirilememiştir. 1980'lerde membran teknolojisindeki ilerlemeler ekonomik olarak uygulanabilir süreçler haline getirilmiştir. İlk olarak konsantre alkol çözeltilerinden suyun uzaklaştırılması ve atık sulardan uçucu organik bileşenlerin uzaklaştırılması için tasarlanan pervaporasyon süreçleri geliştirilmiştir ve ticarileştirilmiştir. Organik-organik karışımların ayrılması uygulamaları Metil tert-butil eter (MTBE)/İzobüten karışımlarından metanolün ayırmak için denenmiştir. Yapılan çalışmaların başarısı ayırma işlemi zor olan karışımların, ayrılması için yapılan çalışmalara zemin oluşturmuştur [8].

Pervaporasyon, ters ozmos ve gaz ayırma sistemlerine benzeyen membran ayırma işlemlerindendir. Pervaporasyonda ayırma işlemi gerçekleşecek olan sıvı-sıvı karışım membranın kimyasal yapısını bozmamalı ve membran besleme içerisindeki bir bileşene seçicilik göstermelidir. Bununla birlikte pervaporasyonda sıvı-sıvı karışım gözeneksiz membranın bir yüzeyine temas ettirilir. Membran seçiciliği yüksek olan bileşeni sorbe ederek membran boyunca difüzlenen bileşeni membranın diğer tarafından düşük basınçlı buhar olarak desorbe etmektedir. Membran boyunca kütle taşınımı için gerekli itici güç kimyasal potansiyel gradyanı ile sağlanır. Membrandan geçen bileşenin kısmi basıncı, denge buhar basıncının altına düştüğünden bileşen membrandan geçer ve buhar olarak alınan bileşen yoğuşturulur [4]. Pervaporasyonda taşınım mekanizması çözünme-difüzyon modeli olarak adlandırılmaktadır. Çözünme-difüzyon modeline göre taşınım üç basamakta gerçekleşir.

- Sorpsiyon: Çözelti içerisindeki seçilen maddeler membran üzerine sorplanır.
- Difüzyon: Sorplanan bileşen membran boyunca difüze olur.
- Desorpsiyon: Membrana tutunan bileşen buhar fazda membrandan desorbe olur [10].

Şekil 1.1. ‘de çözünme-difüzyon modelinin şematik gösterimi verilmekte:



Şekil 1.1. Membranda gerçekleşen çözünme-difüzyon modeli

Membranın ayırma performansı seçicilik ve geçirgenlik hızı yani akı ile belirlenmektedir. Membran besleme karışımı içerisindeki bir bileşeni çözünme-difüzyon modeline göre seçimli olarak geçirmektedir. Membranın geçirgenlik hızı; difüzyon ile açıklanırken, seçiciliği ise sorpsiyon seçiciliği ve difüzyon seçiciliği ile açıklanmaktadır. Seçicilik değeri sorpsiyon ve difüzyon seçiciliği ile belirlenmektedir. Membranın seçiciliği, besleme karışımındaki seçili bir bileşenin membranda çözünmesi ile gerçekleşmektedir. Sorpsiyon membran ile seçimli geçen bileşen arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bileşen ile membran arasındaki yüksek çözünme özelliği membranın şişme derecesini arttırmaktadır. Bu durum membranın mekanik dayanımını ve seçiciliğini azaltmaktadır. Pervaporasyonda kullanılan membranların dayanımını ve seçicilik gibi ayırma özelliklerini geliştirmek için farklı polimer karışımları veya çapraz bağlama yöntemleri kullanılmaktadır.

Membranın ayırma performansını belirlemek için kullanılan seçicilik değeri, besleme ve geçen akımın konsantrasyonlarıyla hesaplanmaktadır. Seçicilik; Eşitlik (1.7)’deki gibi;

$$\alpha_{ab} = (C_{ap}/C_{bp})/(C_{af}/C_{ap}) \quad (1.7)$$

olarak tanımlanmıştır. Eşitlikte; C_a ve C_b ifadeleri a ve b ayırma işlemi gerçekleşecek olan iki karışımın konsantrasyonlarını, f ve p ise sırasıyla besleme ve geçen akımı belirtmektedir.

Geçirgenlik hızı yani akı değeri ise birim alandan birim zamanda geçen madde miktarı olarak tanımlanmaktadır. Geçirgenlik hızı membranın kalınlığına bağlıdır. Pervaporasyon çalışmalarında hazırlanan membranların eşit kalınlıkta olmasına özen gösterilmelidir. Deneysel çalışmalarda akı hesaplamaları Eşitlik (1.8)'deki;

$$J = m/(S.t) \quad (1.8)$$

kullanılarak yapılmıştır. Eşitlikte; J ifadesi akı değerini ($g/cm^2.h$), m ifadesi membrandan geçen buhar miktarının kapanlarda yoğunlaştırılması sonucu elde edilen madde miktarını (g), S değeri membranın karışım ile temas eden yüzey alanını (cm^2) ve t ise ayırma işleminin zamanını (saat) belirtmektedir.

1.2.1. Pervaporasyona etki eden faktörler

1.2.1.1. Membran seçimi ve özellikleri

Pervaporasyonda kullanılacak membran uygulama amacına göre değişiklik göstermektedir. Organik-organik sıvı karışımların ayrıştırılması için organofilik membranlar, sulu karışımlar içerisindeki uçucu organik bileşenlerin uzaklaştırılması için hidrofobik ve sulu karışımların dehidrasyonu için hidrofilik membranlar kullanılmaktadır. Organofilik membranlarla genel olarak laboratuvar ölçeklerinde çalışılmaktadır. Pervaporasyon sistemlerinin %80'inde hidrofilik membranlar kullanılmaktadır [11].

Membranlar organik ve inorganik membranlar olarak iki gruba ayrılmaktadır. İnorganik membranlar yüksek termal, kimyasal ve mekanik dayanıma sahip olup imalatı yüksek maliyet gerektirmektedir. Organik membranlarda ise farklı polimerlerden farklı özelliklerde çeşitli membranlar üretmek mümkündür. Polimerik membranlar, yüksek ayırma performansına sahip olup inorganik membranlara göre daha ucuz ve kolay üretilebilmektedir.

Membran seçiminde; membranın kimyasal, termal ve mekanik dayanımının yanı sıra, geçirgenlik ve seçicilik özellikleri de önemli parametrelerdir. Seçicilik ve geçirgenlik özelliklerini; membranın kalınlığı, membranın ayrılması istenen bileşen ile olan etkileşimi buna bağlı olarak membranın şişme derecesi etkilemektedir.

Pervaporasyonda membran kalınlığı, çözünme-difüzyon modeline göre geçirgenlik hızını etkilemektedir. Membranın kalınlığının artması, geçirgenlik hızını azaltmaktadır. Membranın seçiciliğini çözünme-difüzyon modeline göre etkilemese de yapılan çalışmalarda membranın kalınlığının azalmasıyla seçiciliğin azaldığı gözlemlenmiştir [10].

Membranın bileşen ile etkileşimi ise, çözünme-difüzyon modelinde çözünme parametresiyle ilişkilidir. Çözünme parametresini, membran ile bileşen arasındaki kimyasal benzerlik etkilemektedir. Ayrılması istenen bileşenin kimyasal yapısı dikkate alınarak; hidrofilik, hidrofobik ya da organofilik membranlar seçilebilir [4].

1.2.1.2. Besleme derişimi

Pervaporasyonun ayırma performansı, çözünme-difüzyon modelinde belirtilen membran ile ayrılması istenen bileşen arasındaki sorpsiyon işlemini gerçekleştirecek membran-bileşen arasındaki kimyasal benzerliğe ve bileşenin molekül boyutuna bağlıdır. Membranın kimyasal yapısı (hidrofilik, hidrofobik veya organofilik), bu etkileşimin başlıca parametrelerindendir. Membran yüzeyinde gerçekleşecek olan sorpsiyon hem membranın yüzey aktivasyon enerjisine hem de bileşenin aktivasyon enerjisine bağlıdır. Bununla birlikte, bileşenin moleküler büyüklüğü önemli parametrelerdendir.

Bileşenin beslemedeki derişiminin artması, membran ile bileşen arasındaki teması arttırmakta ve bu durum membranın şişmesine yol açmaktadır. Membranın şişme oranı, geçirgenlik hızını yani akı değerini arttırırken, seçicilik değerini azaltmaktadır. Membran-bileşen uyumunu ve besleme derişimini doğru belirlenerek pervaporasyonun ayırma performansı iyileştirilebilir [9,11].

1.2.1.3. Uygulama sıcaklığı

Pervaporasyonun çalışma sıcaklığı, ayırma performansını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık ile akı arasında doğrudan ilişki olduğu belirtilmektedir. Sıcaklığın artması, besleme karışımının aktivasyon enerjisini arttırmakta, bu durum bileşen ile membran arasında gerçekleşen çözünme-difüzyon

hızını arttırmaktadır. Buna bağlı olarak sıcaklık artışı ile akı artmakta, seçiciliğin ise artan akıya karşı olumsuz etkilendiği belirtilmektedir [4].

1.2.1.4. Basınç farkı

Pervaporasyonda ayırma işleminde, alt akım buhar fazın kısmi basıncı ile besleme tarafındaki sıvının doygun buhar basıncı arasındaki fark itici gücü oluşturmaktadır. Alt akım buhar fazının artması ya da besleme buhar basıncı ile aynı olması, itici gücün azalmasına buna bağlı olarak akının da azalmasına neden olmaktadır. Alt akım basıncı, inert gaz süpürmeyle veya vakum altında tutularak itici güç arttırılır ve ayırma işlemi gerçekleşir. Alt akımdan çıkan buhar faz yoğunlaştırılır. Yoğunlaştırılan madde miktarı, membran temas yüzeyi ve ayırma süresine bölünerek pervaporasyon ayırma performansını belirleyen akı değerini oluşturmaktadır [4,11].

1.2.2. Pervaporasyon Avantajları

Pervaporasyon, organik çözücülerden suyu, su içerisindeki organik bileşenleri ve organik karışımları birbirinden ayırmak için kullanılmaktadır. Pervaporasyonun en önemli avantajı, uzaklaştırılması zor düşük derişimdeki bileşenlerin ayrılmasının mümkün olmasıdır. Ayırma işlemi, düşük sıcaklıklarda ve hiçbir kimyasal maddeye ihtiyaç olmadan gerçekleşir. Distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, adsorpsiyon ve sıyırma gibi birçok ayırma sistemlerine oranla daha az enerji tüketmektedir. Pervaporasyonda, tüm işletme kapasitelerinde çalışmak mümkündür.

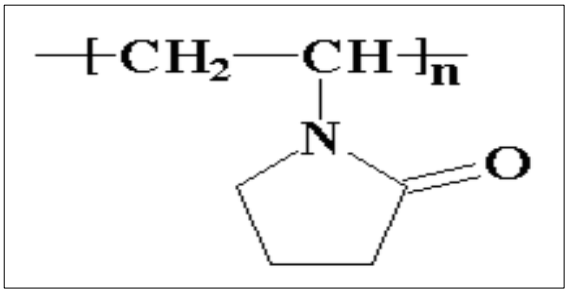
Pervaporasyon işleminde, membran seçici geçirgendir. Bu durum, klasik ayrıma işlemlerindeki gibi uçuculuğa bağlı olmadığından kaynama noktası birbirine yakın olan karışımların ve azeotrop olan karışımların pervaporasyonda ayrılmasını sağlar. Aynı zamanda yüksek seçicilikte ayırma gerçekleştirilebilir.

Pervaporasyon, geleneksel prosesler ile birleştirilerek hibrid sistem olarak kullanılabilir. Hibrid sistemler kullanılarak ayırma performansı, yüksek verimde ve daha ekonomik gerçekleştirilebilir.

1.3. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Polimerler

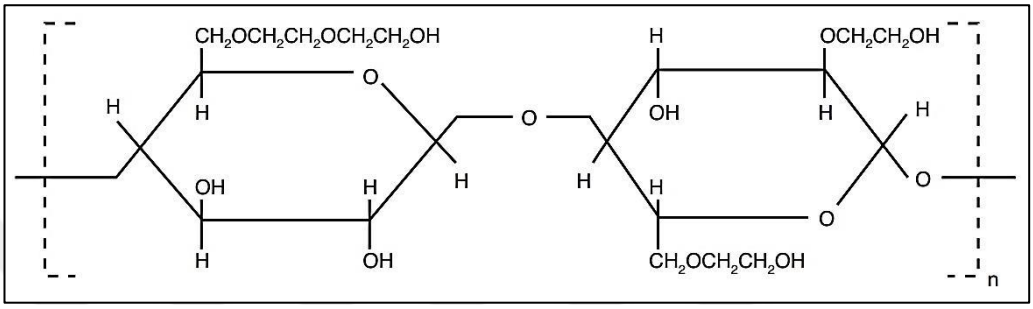
Polivinil pirolidin; su, alkol, diğer birçok çözücüde çözünebilen, zararlı olmayan, yapışkan özelliğe sahip ve iyi ölçüde film olabilen amorf bir polimerdir. Organik ve inorganik bileşiklerle kolaylıkla karışabilen ve doğada kolaylıkla çözünebilen biyopolimerlerdendir. İlaç sanayinde ilaçların kontrollü salınımı, gıda sanayisinde bira ve şarap arıtılması, tekstil malzemelerinin boyanabilme özelliğini arttırmada kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra yapıştırıcı, kâğıt ve kaplama sanayisinde de kullanılmaktadır [12].

Polivinil pirolidin (PVP) kırılgan yapısından dolayı uyumlu polimerler ile kompozit olarak kullanılır. Genellikle polimerlere hidrofilik özellik kazandırmak için kullanılır ve yapısında bulunan amid ve karbonil grupları membran ile su arasında hidrojen bağı oluşumunu teşvik eder. PVP eklenmesi, membran yapılacak polimer karışımın kristallik derecesini azaltmakta ve membranın serbest hacmini arttırmaktadır. Bu durum membranın şişme derecesini arttırmakta dolayısıyla ayırma performansını da etkilemektedir. Membranın şişme derecesini iyileştirmek için doğru miktarda PVP kullanımı yapılmalı ya da çeşitli çapraz bağlama yöntemleri kullanılmalıdır [14]. PVP, inorganik persülfatlar, peroksitler veya UV ışınları kullanılarak çapraz bağlanabilir [12]. PVP ile metanol arasındaki etkileşim DMC ile olan etkileşimden daha fazladır [15]. Deneysel çalışmada, farklı harman oranlarıyla ayırma performansını arttırmak amaçlanmıştır. PVP'nin kimyasal yapısı Şekil 1.2'de gösterilmektedir.



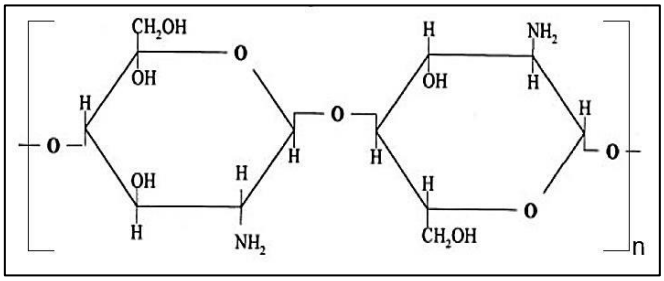
Şekil 1.2. Polivinil pirolidin kimyasal yapısı [15].

Hidroksietil selüloz, düşük sıcaklıklarda suda çözünebilen işlenmesi kolay polimer türevlerinden biridir. Deterjan sanayinde kalınlaştırıcı olarak, kumaşlarda ise yumuşaklık ve pürüzsüzlük sağlamak için kullanılır[13]. Suda çözünen diğer polimerler ile kolaylıkla karışabilir [16]. Membran hazırlanmasında kullanılacak olan polimer karışımının kalınlaşmasını ve mukavemetini arttırmak için kullanılmaktadır. Şekil1.3'de HEC'in kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Hidroksietil selüloz kimyasal yapısı [21].

Kitosan, zararlı olmayan, biyolojik olarak çözünebilen, doğal bir polimerdir. Yapısında hidroksil ve amino grupları, hidrofilik özellik göstermesini sağlar. Yüksek kimyasal ve termal dayanıma sahiptir. Biyomedikal mühendisliğinde, ilaç taşıyıcı sistemlerde ve doku tedavisinde kullanılmaktadır [14,17]. Bununla birlikte, ultrafiltrasyon, ters ozmos ve pervaporasyon gibi membranlı ayırma sistemlerinde de kullanılmaktadır. Kitosan yüksek hidrofilik özelliğinden dolayı alkol dehidrasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra organik maddelerin uzaklaştırılması içinde çalışmalar yapılmaktadır. Hidrofilitesinin yüksek olması membranın şişmesine neden olmaktadır. Gluteraldehit, sülfürik asit, epiklorohidrin gibi çapraz bağlama ajanları kullanılarak membran özellikleri iyileştirilebilir. Şekil 1.4'da kitosanın kimyasal yapısı gösterilmektedir [9].



Şekil 1.4. Kitosanın kimyasal yapısı [9].

2. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Pervaporasyon ayırma süreçleri uzun yıllardır, organik karışımlardan suyun ayrılması, su içerisindeki organik bileşenlerin ayrılması ve organik-organik bileşenlerin ayrılması için kullanılmıştır. Kaynama noktası birbirine yakın, belirli sıcaklık ve basınçta azeotrop oluşturan karışımların ayrılmasında yüksek performansa sahip bir süreçtir. Literatürde çok sayıda organik-organik karışımların ayrılması için kullanılan pervaporasyon çalışmaları bulunmaktadır.

Xiu Hua Zhang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (2009), kitosan ve polivinil pirolidin polimerlerinden yapılan kompozit membranlar kullanılmıştır. Farklı harman oranlarında hazırlanan membranlar gluteraldehit ile çapraz bağlanmış ve etil asetat/etanol/su üçlüsünden oluşan azeotrop karışımın pervaporasyon performansları incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda membran içerisindeki PVP miktarının artması, akı değerinin artmasına, seçiciliğin ise azalmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. PVP miktarının artması membranların hidrofilitesini arttırmış, buna bağlı olarak membranların şişme derecesi ve geçirgenlik hızını da artmıştır. Çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan gluteraldehitin miktarının artması ile seçicilik artmış ancak akı değeri azalmıştır. Sonuç olarak, hazırlanan membrana PVP eklenmesi ve gluteraldehit ile çapraz bağlanması ayırma faktörünü etkilemiştir. Çalışmada en iyi membran uygulaması kütlece %10 PVP içeren ve 0.33gr gluteraldehit ile çapraz bağlanan membranda rastlanmış ve 35°C ayırma akısı 0,953 kg/m^2.h, ayırma faktörü ise 746 olarak bulunmuştur [14].

A.Chanachi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (1999), kitosan ve HEC'ten hazırlanmış membranlar kullanılmıştır. Membranlar üre/formaldehit/sülfürik asit karışımı ile çapraz bağlanmıştır. Farklı harman oranlarında hazırlanan membranlar kullanılarak, etanol-su ve isopropanol-su karışımlarının ayırma performansı gözlemlenmiştir. Etanol-su karışımında HEC içeriği arttıkça akının arttığı, ayırma faktörünün ise öncelikle arttığı %25'lik HEC içeriğinden sonraki değerlerde ise azaldığı tespit edilmiştir. 60°C'de %90'lık etanol-su karışımında en iyi ayırma

değerleri kütlece %25 HEC içeren membranda yaklaşık 0,110 kg/m^2.h, ayırma faktörü 11000 olarak bulunmuştur. İsopropanol-su karışımında ise, etanol-su karışımına benzer özellik göstermiş ancak isopropanol-su karışımında su aktivitesinin yüksek olması membranın emiciliğini arttırmıştır. Bu nedenle ayırma faktörünün %10 HEC içeriğinden sonra düştüğü tespit edilmiştir. %90'lık isopropanol-su karışımı için yapılan çalışmada en iyi ayırma performansı 60°C'de, %10'luk HEC içeren membranda yaklaşık 0,175 kg/m^2.h, ayırma faktörü 26000 olarak bulunmuştur [16].

Jie Lu ve arkadaşları (2002), gluteraldehit ve 4,4'-diazostilbene-2,2'-sülfonik asit disodyum tuzu(DAS) ile çapraz bağlanmış polivinil alkol(PVA) ve PVP'den elde edilen membranlar hazırlanmıştır. İçerisinde PVP bulunan kurutulmuş membranlar, kimyasal yapısını güçlendirmek için UV altında bekletilmiştir. Farklı harman oranlarında hazırlanmış kompozit membranlar, tetrahidrofuran(THF)/su ve metanol/THF karışımlarının pervaporasyonda ayrılması için kullanılmıştır. Kullanılan membran içerisindeki PVP ve DAS miktarının ayrıma performansına etkisi incelemiştir. THF, kütlece %5'lik su içeriğinde azeotropik özellik göstermektedir. PVA, suya yüksek seçicilik gösteren bir polimerdir. Membran içerisindeki PVP miktarının artması, akı değerini önemli ölçüde arttırmış ancak seçicilik değerini etkilememiştir. PVP oranın %80 ve sonrasında akı değerinde değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. THF/su karışımı için en iyi ayırma performansı kütlece %80'lik PVP, %2'lik DAS ve %5'lik gluteraldehit içeren membranda gerçekleşmiş ve 40°C'de akı yaklaşık 0,340 kg/m^2.h, seçicilik olarak belirtilen alt akımda su miktarı ağırlıkça %105 olarak bulunmuştur. Ancak PVP miktarının yüksek olması membranın kırılganlığını arttırmaktadır. %95'lik metanol/THF karışımını ayırma çalışmasında, kullanılan membranların THF/su karışımına oranla seçiciliğinin düştüğü belirtilmiştir. Yüksek PVP içeriğinde seçicilik yüksek ancak akı düşüktür. PVP miktarının artması ile seçiciliğin azaldığı, akı değerinin ise arttığı belirtilmiştir. Aynı koşullarda THF/metanol karışımı için ayırma performansının uygun değeri %60'lık PVP içeriğinde belirlenmiş akı yaklaşık 0,155 kg/m^2.h, alt akımda metanol miktarı %65 olarak bulunmuştur [18].

DMC-metanol karışımlarını ayırmak için, Wooyoung Won ve arkadaşları (2002) sülfürik asit ile çapraz bağlı kitosan membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan

membranlar; DMC/su, DMC/metanol, metanol/su ve DMC/metanol/su karışımlarının pervaporasyon işleminde kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, operasyon sıcaklığı ve besleme derişiminin ayırmaya olan etkisi incelenmiştir. DMC/su karışımının ayrılması işleminde, kitosan membranın çapraz bağlanması hidrofilik özelliğini indirger bu nedenle membranın geçirgenliği azalmış ve sıcaklığa daha az duyarlı hale gelmiştir. Sıcaklığın artmasıyla suyun DMC içindeki çözünürlüğü arttığından ayrılması zorlaşır. Beslemede su miktarının artması ise akıyı arttırmış ancak membranın şişmesinden dolayı az miktarda seçiciliği düşürmüştür. DMC/su pervaporasyon çalışması için en uygun değer %2,6'lık su içeriğinde 25°C'de akı yaklaşık 0,038 kg/m^2.h, alt akımda su miktarı ağırlıkça %90 olarak bulunmuştur. DMC/metanol karışımının ayrılmasında ise, sıcaklık artışı ile akı artmış ancak ayırma faktörünü azalmıştır. Metanol miktarının besleme karışımında artması akıyı arttırmış ancak sıcaklıkta olduğu gibi ayırma faktörünü düşürmüştür. En yüksek akı değeri 55°C'de %70'lik metanol varlığında 0,50 kg/m^2.h olarak bulunmuş, en yüksek ayırma faktörü ise 25°C'de %6'lık metanol varlığında 90 olarak bulunmuştur. Metanol/su karışımı, azeotrop özellik göstermemektedir. Diğer çalışmalara göre seçicilik çok daha düşüktür. En yüksek akı değeri, %73,2'lik metanol beslemesinde 55°C'de 0,850 kg/m^2.h, ayırma faktörü ise en yüksek %83,9'luk metanol beslemesinde 55°C'de 5,5 olarak bulunmuştur. Ancak metanol miktarının artması akı miktarını düşürmüştür. Son olarak DMC/metanol/su karışımında, bileşenlerin farklı oranlarda beslenmesi ayırmayı etkilemiş ve bileşenlerin birbiriyle olan etkileşimi membranın seçimli geçirgenliğini azaltmıştır. En iyi akı değeri, %0,35'lik su, %69,42'lik metanol ve %30,23'lük DMC beslemesinde 0,121 kg/m^2.h'dir. Bu akıdaki ayırma değerleri alt akımda kütlece %1,7 su, %67 metanol ve %31,3 DMC olarak bulunmuştur [3].

Jian Hua Chen ve arkadaşlarının (2007) yaptıkları çalışmada, 3-aminopropil-trietoksisilan ile çapraz bağlı kitosan-silika kompozit membranları hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar DMC-metanol karışımlarının pervaporasyonda ayırmak için kullanılmıştır. Yapılan çalışmada; besleme konsantrasyonunun, uygulama sıcaklığının ve membranın çapraz bağlanmasının ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Membranın çapraz bağlanması akı ve ayırma faktörünü arttırmıştır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi beslemede metanol miktarının artması ve sıcaklığın

artması, akıyı arttırmış ancak ayırma faktörünü azaltmıştır. Kitosanın çapraz bağlanmadan yapılan ayırma işleminde en yüksek akı değeri, %70 metanol içeren beslemenin 50°C'deki işleminde 0,300 kg/m^2.h olarak bulunmuş, en yüksek ayırma faktörü ise 30°C'de %30'luk metanol beslemesinde 28 olarak bulunmuştur. Çapraz bağlanmış olan kitosan membran için en yüksek akı ve ayırma faktörü ise, aynı koşullarda gözlemlenmiş en yüksek akı 1,275 kg/m^2.h bu değer için seçicilik 29,8'dir. En yüksek seçicilik 49'dur bu değer için akı ise 0,890 kg/m^2.h olarak bulunmuştur [19].

Jian Hua Chen ve arkadaşları (2008) yaptıkları bir başka çalışmada ise, silikongstik asit(STA)-kitosan hibrid membranları hazırlamıştır. Hazırlanan membranlar, DMC-metanol karışımlarının pervaporasyonda ayrılmasında kullanılmıştır. Çalışmada, membran içerisindeki STA miktarının, besleme oranının ve sıcaklığın ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Kitosan içerisinde eklenen STA miktarının artması çözünürlüğü ve difüzyon seçiciliğini arttırmıştır. Ancak ağırlıkça %8 üzerindeki STA artışı akı ve ayırma faktörünü azaltmıştır. Besleme sıcaklığının artması, akıyı arttırmış ancak ayırma faktörünü azaltmıştır. Besleme içerisindeki metanol artışı ise, akının artmasına, ayırma faktörünün ise azalmasına neden olmuştur. Çalışmada en iyi ayırma performans ağırlıkça %8 STA içeren membranlarda rastlanmıştır. En iyi akı ve ayırma faktörü, besleme içerisinde ağırlıkça %10'luk metanol varlığında ve 50°C'de, sırasıyla 1,163 kg/m^2.h v 67,3 olarak bulunmuştur [20].

Luying Wang ve arkadaşları (2008), polivinil alkol, poliakrilik asit(PAA) ve gluteraldehitten hazırlanan membranları kullanarak DMC-metanol karışımlarının pervaporasyonla ayrılması incelemiştir. Çalışmada, ağırlıkça %10 PAA içeren PVA membranlar hazırlanmıştır. PVA miktarına bağlı olarak hesaplanan miktarlarda gluteraldehit eklenerek %3, %6 ve %9'luk üç farklı membran hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar kullanılarak, sıcaklık ve besleme molar derişiminin ayırma performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Membran içerisindeki %3 gluteraldehit içeriğinde dönüm noktası oluşmuş en düşük akı değeri bu noktada gözlemlenmiştir. Bu değerden sonraki çalışmalarda akı değeri artmış ancak ayırma faktörü azalmıştır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi sıcaklık ve besleme miktarındaki metanol derişiminin artmasıyla, akı değeri artmış ancak ayırma faktörü azalmıştır. Çalışmada en iyi

sonuç, %6'lık gluteraldehit içeren PVA membranda DMC/metanolün azeotrop olduğu (%30 DMC, %70 metanol) 70°C'de, akı 0,248 kg/m^2.h ve ayırma faktörü 37 olarak bulunmuştur [6].

Tianrong Zhu ve arkadaşları (2012), gluteraldehit ile çapraz bağlanmış PVA-PVP kompozit membranları hazırlanmıştır. Farklı bileşim oranlarında ve farklı çapraz bağlanma miktarlarında hazırlanan membranların, pervaporasyon ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Yüksek sonuç alınan membranlar seçilerek, farklı sıcaklık ve besleme derişimlerinde çalışmalar yapılmıştır. Membran içeresindeki PVP miktarının artması akı değerini arttırmış ancak ayırma faktörünü azaltmıştır. Çapraz bağlama amaçlı kullanılan gluteraldehit miktarının artması ile akı artmış, seçicilik azalmış ancak ağırlıkça %0,5'lik gluteraldehit miktarından sonra akı değerinde de azalma tespit edilmiştir. Çalışmada en iyi ayırma performansı, DMC-metanolün azeotrop noktasında 50°C' de toplam akı 0,95 kg/m^2.h ve ayırma faktörü 68 olarak bulunmuştur [15].

Hai-Yan Niu ve arkadaşları (2013), daldırarak kaplama yöntemi kullanarak hazırladıkları polivinil alkol, perfluorsülfonik asit(PFSA) ve poliakrilo nitrilden(PAN) oluşan kompozit membranları, DMC-metanol ikili karışımlarının pervaporasyon işleminde kullanmışlardır. Besleme sıcaklığının, besleme derişiminin ve PFSA içeriğinin ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Membran içerisine eklenen PFSA miktarının artması DMC moleküllerinin membrana tutunmasını arttırmış bu durum akıyı arttırmış ancak ayırma faktörünü azaltmıştır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da besleme derişiminin artmasıyla akı artmış, ayırma faktörü azalmıştır. Besleme sıcaklığının artmasıyla ise akı artmış, ayırma faktörü ise kademeli olarak artmıştır. Çalışmada en yüksek akı değeri %50 PSFA içeren membranda DMC-metanolün azeotrop noktasında ve 60°C'de 0,236 kg/m^2.h, bu değerdeki seçicilik ise 8,8 olarak bulunmuştur [7].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Ekipmanlar ve Malzemeler

3.1.1. Deneylerde kullanılan ekipmanlar

a) Pervaporasyon ünitesi

Pervaporasyon deneyleri okulumuzda bulunan pervaporasyon ünitesinde yapıldı. Kullanılan pervaporasyon ünitesi Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.

1. Ayırma işleminin gerçekleştiği içerisinde membran bulunan hücre
2. Ayırma işleminin sabit sıcaklık gerçekleşmesini sağlamak için kullanılan etüv
3. Hücre içerisindeki karışımın sıcaklığının eşit dağılması ve karışımın membran ile temasını arttırmak için kullanılan karıştırıcı
4. Ayırma işlemi sonrasında geçen akımın yoğunlaştırılması için kullanılan içerisinde sıvı azot bulunan kapanlar
5. Geçen akımın buhar basıncını, besleme sıvısının kısmi basıncından daha düşük tutmak için kullanılan vakum pompası
6. Hücre içerisine karışımı beslemek için kullanılan peristaltik pompa



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan pervaporasyon ünitesi

b) Fourier kızılötesi spektrası (FT-IR)

Membranların karakterizasyonlarını görüntülemek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Analizler için Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarı'ndaki Perkin Elmer marka cihaz kullanılmıştır.

c) Termogravimetrik analiz (TGA)

Membranların termal kararlılıklarını incelemek için Termogravimetrik (TGA) kullanılmıştır. Analiz, azot gazı altında 10°C/dk ısıtma hızında 25°C'den 600°C 'ye ısıtılarak yapılmıştır. Analiz için Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarı'ndaki Mettler Toledo Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır.

d) Gaz kromatografi cihazı

Ayırma sonrasında elde edilen geçen akımın analizini yapmak için Agilent marka GC-7820A model gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılmıştır. Analizde, taşıyıcı gaz olarak 10ml/dk besleme hızında Azot gazı kullanılmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı 325°C ve dedektör sıcaklığı 280°C'dir. J&W125-1034: 30 m x 0,535 mm x 3,00 μm kolon tipi kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı ilk adım olarak 15°C/dk artışlarla 100°C'den 150°C'ye ikinci adımda ise 8°C/dk sıcaklık artış hızıyla 150°C'den 250°C 'ye arttırılarak analiz yapılmıştır. Analizler için kullanılan gaz kromatografi cihazı Şekil 3.2. 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Gaz kromatografi cihazı

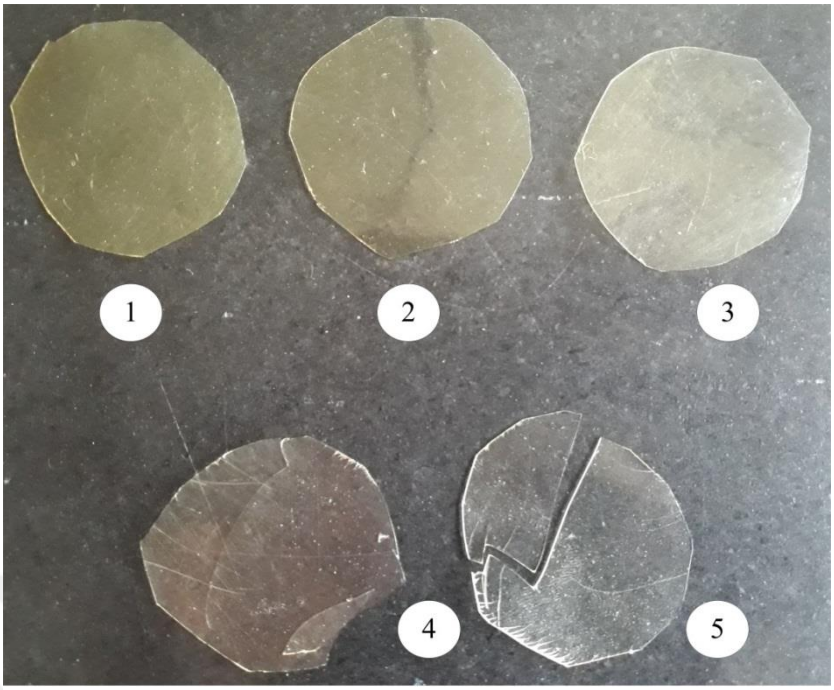
3.1.2. Deneylerde kullanılan malzemeler

- Dimetil karbonat: Deneysel çalışmalarda kullanılan Dimetil karbonat, %99 saflıkta olup Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Metanol: Deneysel çalışmalarda kullanılan Metanol, %99,7 saflıkta olup Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Polivinil pirolidin: Membranların hazırlanmasında kullanılan Polivinil pirolidin, 360,000 molekül ağırlığına sahip olup Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Hidroksietil selüloz: Membranların hazırlanmasında kullanılan Hidroksietil selüloz, 80-125 cP molekül ağırlığında olup Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Kitosan: Membranların hazırlanmasında kullanılan Kitosan, yüksek molekül ağırlığına sahip olup Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

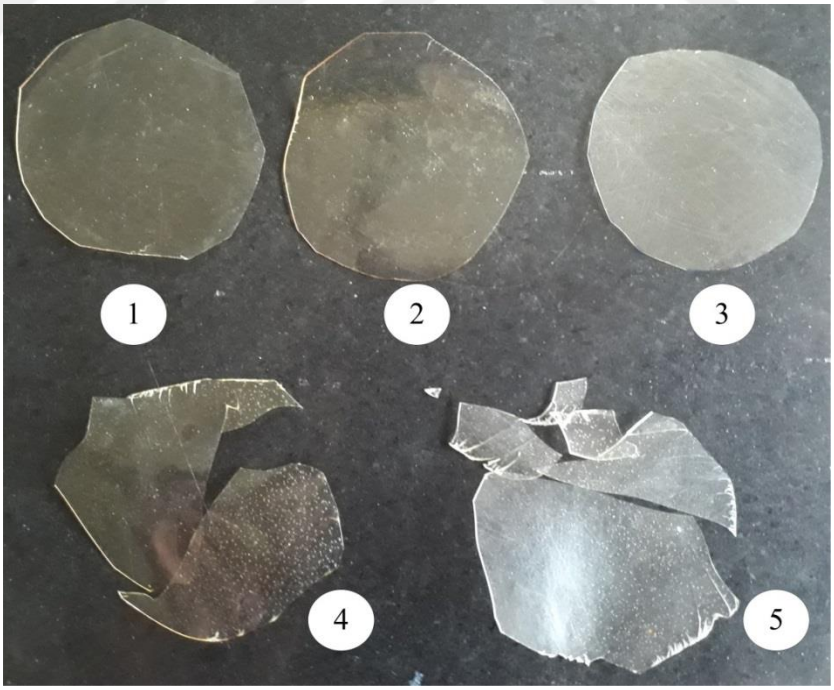
3.2. Yöntem

3.2.1. Membranların hazırlanması

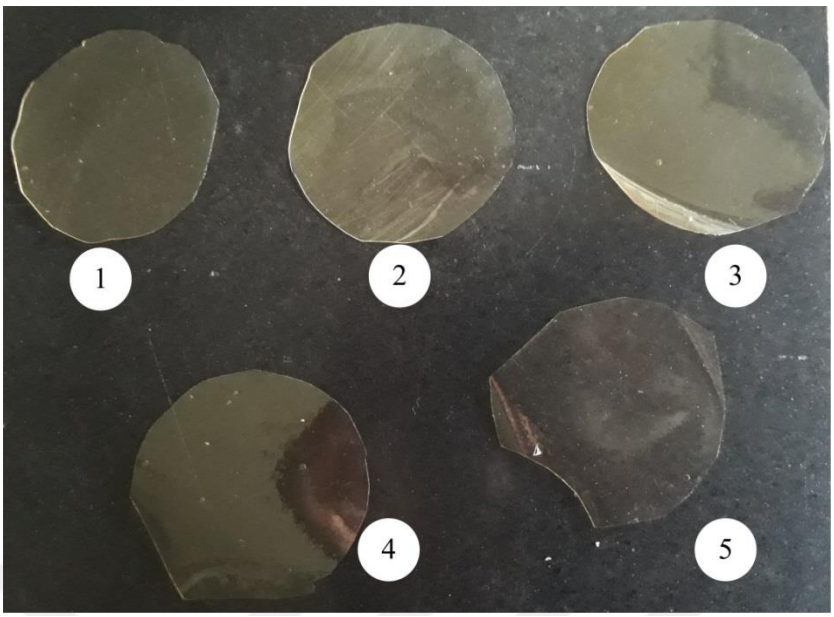
Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan membranlar; Polivinil pirolidin (PVP), Hidroksietil selüloz(HEC) ve Kitosan polimerlerinden hazırlandı. Öncelikle; PVP'den %6'lık, HEC'ten %5'lik ve Kitosandan %1,5'luk sulu çözeltiler hazırlandı ve oda koşullarında 24 saat sabit hızda karıştırıldı. Kitosan polimerinin çözünmesini sağlamak için su miktarının hacimce %2'si kadar Asetik asit eklendi. Daha sonra çalışmanın amacı olan; PVP-Kitosan, PVP-HEC ve HEC-Kitosan ikili karışımlarından farklı hacim oranlarında membranlar hazırlandı. Membranlar, çözelti halindeki polimerlerin hacimce %10'luk, %30'luk, %50'lik, %70'lik ve %90'lık oranlarda karıştırılmasıyla hazırlandı. Örneğin; 100 ml %10'luk PVP-Kitosan karışımı için 10ml PVP çözeltisi, 90ml Kitosan çözeltisi eklendi. Hazırlanan tüm karışımlar, çözeltiden döküm tekniği ile melamin yüzeye dökülerek oda koşullarında kurutuldu. Hazırlanan tüm membranların, pervaporasyon işleminde kullanılan boyutları Şekil 3.3., Şekil 3.4., ve Şekil 3.5.'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3. PVP-Kitosan membran örnekleri: (1); %10 PVP, (2); %30 PVP, (3); %50 PVP, (4); %70 PVP, (5); %90 PVP içermektedir.



Şekil 3.4. PVP-HEC membran örnekleri: (1); %10 PVP, (2); %30 PVP, (3); %50 PVP, (4); %70 PVP, (5); %90 PVP içermektedir.



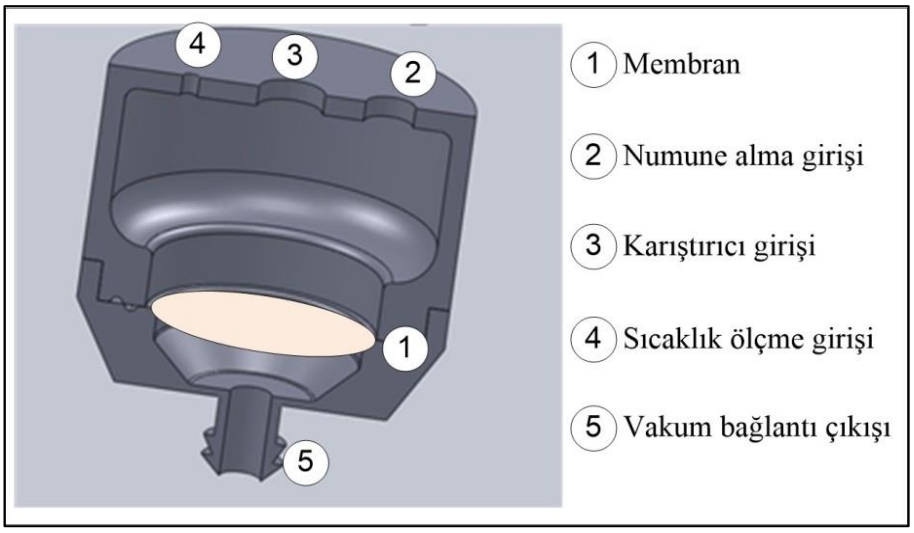
Şekil 3.5. HEC-Kitosan membran örnekleri: (1); %10 HEC, (2); %30 HEC, (3); %50 HEC, (4); %70 HEC, (5); %90 HEC içermektedir.

3.2.2. Membranların şişme testleri

Ayırma işlemi yapılacak olan Dimetil karbonat-metanol ikili karışımının membran ile etkileşimini gözlemlemek için oda koşullarında şişme testi yapıldı. Membranlar küçük parçalar halinde kesilerek, kuru ağırlıklarını belirlemek için hassas terazide tartıldı. Kesilen membranlar, içerisinde ayrı ayrı DMC ve metanol bulunan petri kaplarına konuldu. Belirli zaman aralıklarında membranlar filtre kâğıdı ile hafifçe kurulanarak hassas terazide tekrar tartıldı. Bu işlem, membranın ağırlığı sabitleninceye kadar devam edildi.

3.2.3. Pervaporasyon deneyleri

Pervaporasyon deneylerinde özel olarak tasarlanan ve paslanmaz çelikten imal edilen hücre kullanıldı. Hücre çapı 3.5cm ve iç hacmi 110ml olup, 100ml'lik besleme karışımı kullanılarak deneyler yapıldı. Besleme karışımı hücreye, numune alma girişinden peristaltik pompa ile beslendi. Hazırlanan membranlar hücrenin boyutuna göre kesildi ve iki parçadan oluşan hücre içerisine sıkıştırıldı. Kullanılan hücre, Şekil 3.6.'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Pervaporasyon ünitesinde kullanılan hücrenin içyapısı

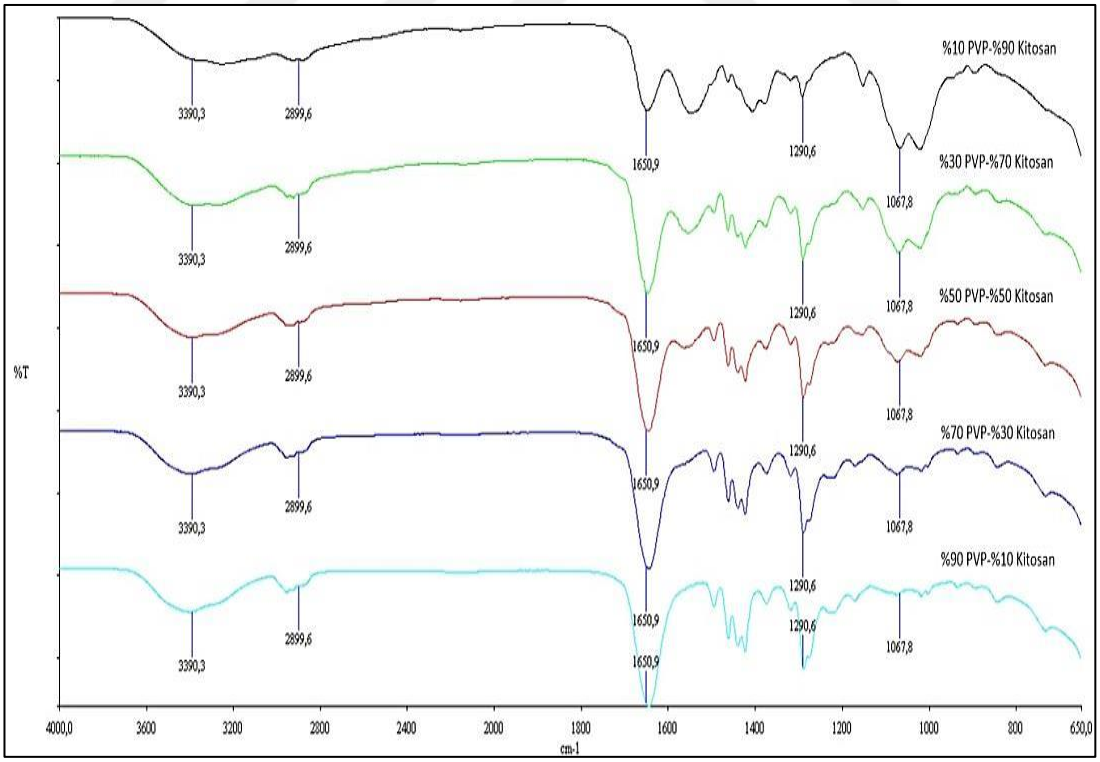
Ayırma işleminin sabit sıcaklıkta gerçekleşmesi için hücre etüv içerisine yerleştirildi. Sabit sıcaklık, vakum basıncı ve karıştırma hızıyla 5 saatlik deneyler gerçekleştirildi. Membrandan geçen akım, hücrenin alt kısmında bulunan vakum çıkışından soğutucu kapanlarda toplandı. Deney sonunda alınan numuneler gaz kromatografi cihazında analiz edildi. Pervaporasyon deneylerinde farklı polimerlerden ve harman oranlarından oluşan membranlar kullanılarak; ağırlıkça %10, %30 ve %70'lik DMC-metanol karışımlarının 30°C, 40°C ve 50°C'deki ayırma performansı incelendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Membranların FTIR Analizleri

4.1.1. PVP-Kitosan membranlarının FTIR analizi

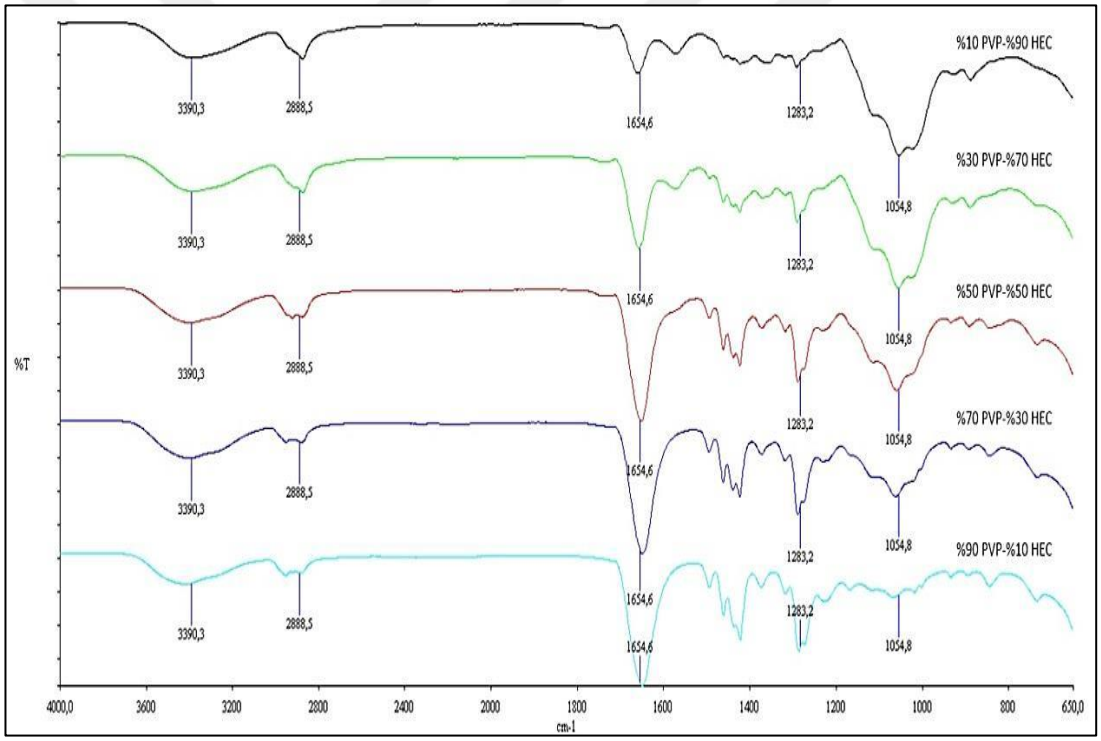
Polivinil pirolidin ve kitosandan hazırlanmış beş farklı harman oranlarındaki membranların FTIR analizleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Kitosan 1550 cm^{-1} dalga aralığında amin grupların varlığını göstermektedir. PVP içerisinde bulunan karboksil grupları 1650 cm^{-1} dalga aralığında pik vermektedir. PVP miktarının artması amin gruplarının oluşturduğu pik azaltmıştır. Sonuç olarak, PVP ve kitosan arasındaki etkileşim, kitosanın amin grupları ve PVP'nin karbonil grupları arasında olduğu söylenebilir. Hazırlanan tüm membranlarda serbest hidroksil grupların oluşturduğu 3300-3400 cm^{-1} dalga boyundaki pikler mevcuttur [14].



Şekil 4.1. PVP-Kitosan harman membranların FTIR analiz sonuçları

4.1.2. PVP-HEC membranlarının FTIR analizi

Polivinil pirolidin ve hidroksietil selülozdan hazırlanmış beş farklı harman oranlarındaki membranların FTIR analizleri Şekil 4.2'de gösterilmektedir. PVP yapısındaki karbonil grupları 1650 cm^{-1} dalga aralığında pik göstermektedir. Membran içerisindeki HEC miktarının artması karbonil pikini azaltmış, HEC yapısında bulunan eter grubunun oluşturduğu 1050 cm^{-1} dalga aralığındaki pik arttırmıştır. PVP ve HEC yapısındaki değişimler iki polimerin karıştırılmasıyla oluştuğu söylenebilir [16]. PVP-HEC'ten hazırlanan tüm membranlarda da serbest hidroksil gruplarının oluşturduğu 3300-3400 cm^{-1} dalga aralığındaki pikler bulunmaktadır [14].

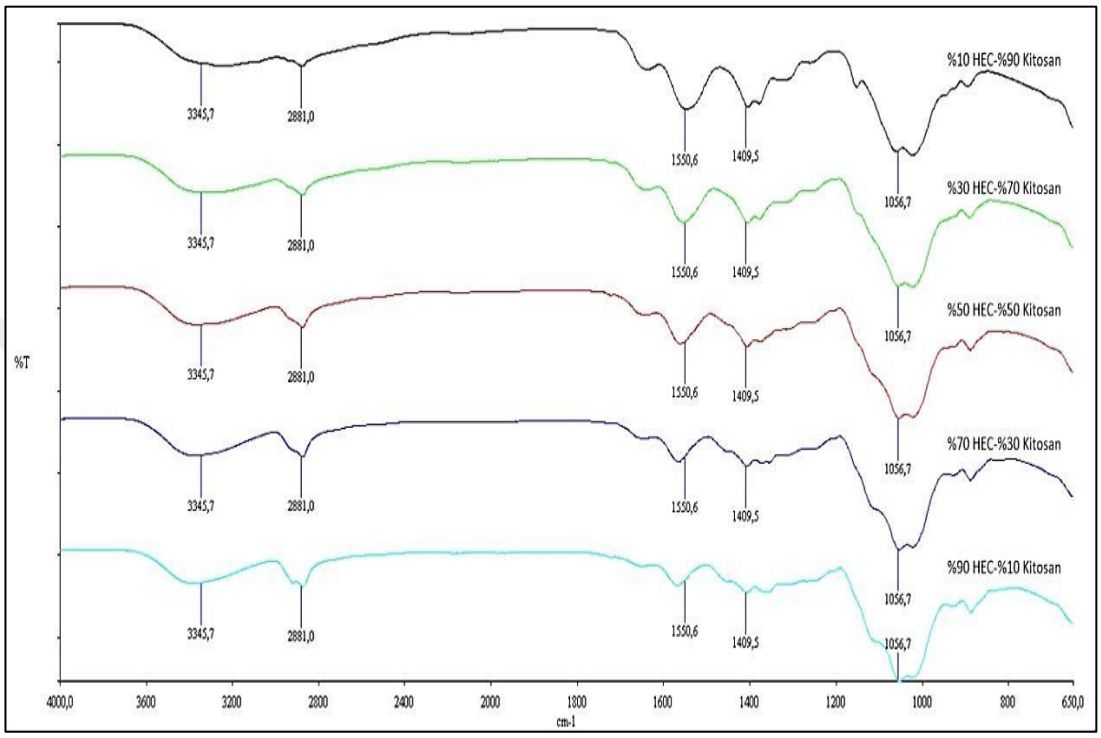


Şekil 4.2. PVP-HEC harman membranların FTIR analiz sonuçları

4.1.3. HEC-Kitosan membranlarının FTIR analizi

Hidroksietil selüloz ve kitosandan hazırlanmış beş farklı harman oranlarındaki membranların FTIR analizleri Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Yapılan analizde kitosanın yapısında bulunan amin gruplarına ait 1550 cm^{-1} dalga aralığında pikler bulunmaktadır. HEC miktarının artması ile eter grubunun oluşturduğu 1050 cm^{-1} dalga boyundaki pikler gözlenmektedir. Harman oranlarına göre, kitosan yapısında

bulunan amin grubunun oluşturduğu piklerin, HEC eklendikçe azalması polimerlerin karıştırılmasıyla oluştuğu söylenebilir [14,16]. HEC-kitosan polimerlerinden hazırlanan tüm membranlarda da serbest hidroksil gruplarının oluşturduğu 3300-3400 cm^{-1} dalga aralığındaki pikler bulunmaktadır.

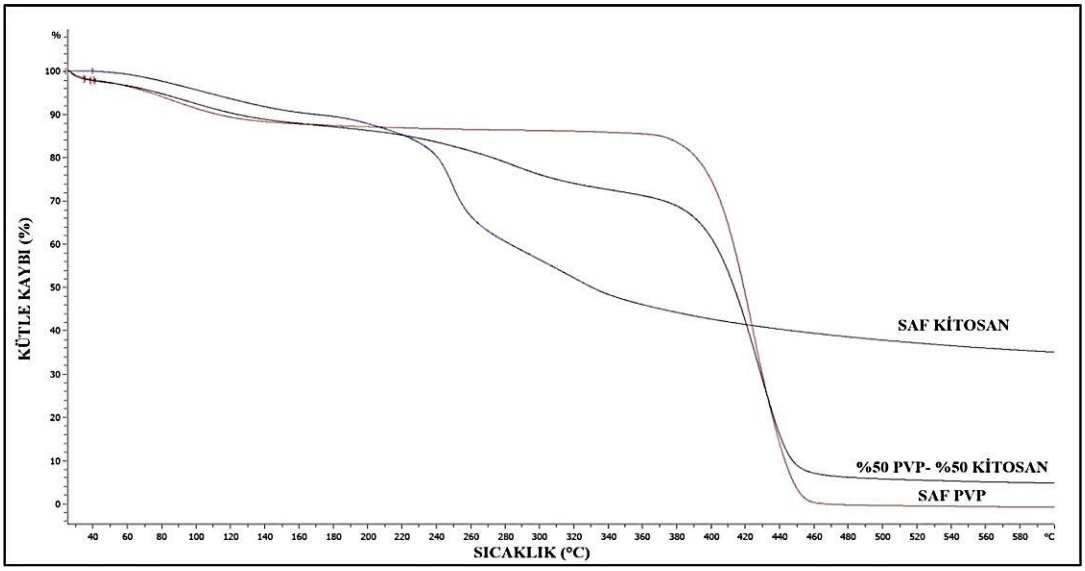


Şekil 4.3. HEC-Kitosan harman membranların FTIR analiz sonuçları

4.2. Membranların TGA Analizleri

4.2.1. PVP-Kitosan membranlarının TGA analizi

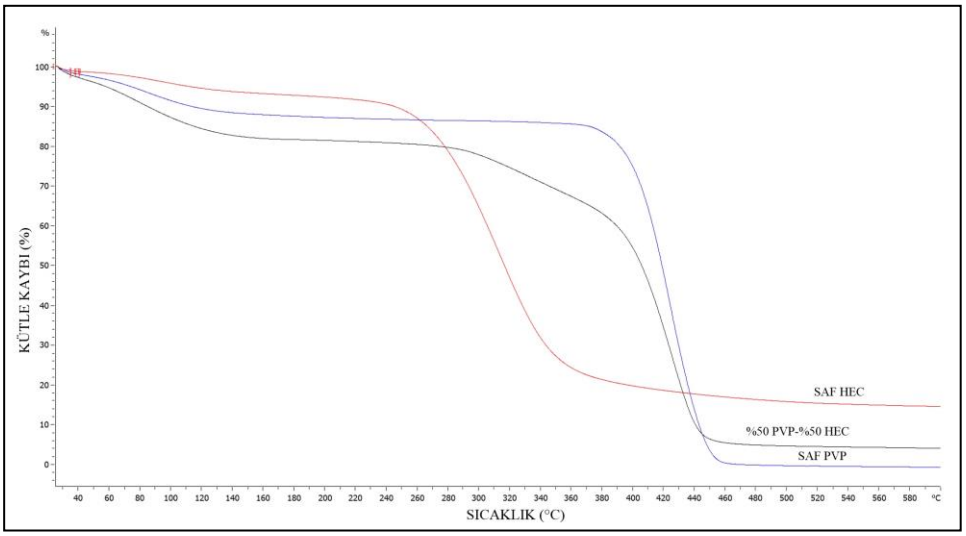
PVP-kitosan polimerlerinden hazırlanan %50'li PVP ve %50 kitosan içeren membranın termal kararlılığını gözlemlemek için yapılan TGA analizi Şekil 4.4'te verilmiştir. 100-200°C arasında görülen kütle kaybı su moleküllerine bağlı gerçekleşmektedir. 200°C'den sonra saf kitosanda gerçekleşen kütle kaybı asetik asit gibi küçük moleküllerin buharlaşmasıyla ilgilidir. Harman olarak hazırlanan %50 PVP içeren membrana kitosan eklenmesiyle termal dayanımının arttığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, hazırlanan membranın operasyon sıcaklığında termal kararlılığının olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. Saf PVP, Saf kitosan ve %50 PVP içeren membranların TGA analizi

4.2.2. PVP-HEC membranlarının TGA analizi

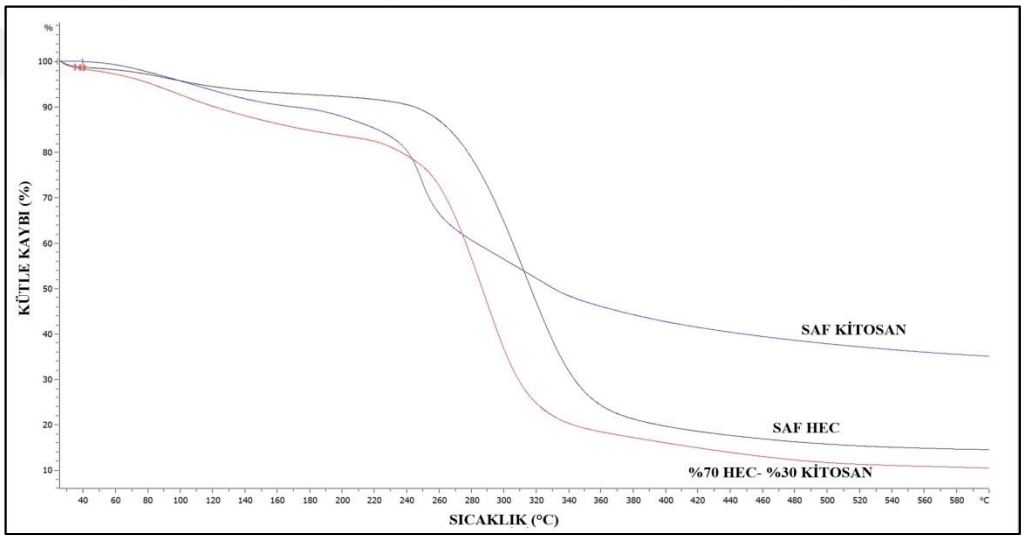
PVP-HEC polimerlerinden hazırlanmış %50'li PVP içeren membranın termal kararlılığını gözlemlemek için yapılan TGA analizi Şekil 4.5'te verilmiştir. Tüm membranlarda 100-200°C arasında görülen kütle kaybı su moleküllerine bağlı gerçekleşmektedir. Harman olarak hazırlanan %50 PVP içeren membran içerisindeki HEC miktarı termal dayanımının azalttığı gözlemlenmiştir. Ancak, kullanılan membranın pervaporasyon operasyon sıcaklığında termal kararlılığının olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. Saf PVP, Saf HEC ve %50 PVP içeren membranların TGA analizi

4.2.3. HEC-Kitosan membranlarının TGA analizi

HEC ve kitosan polimerlerinden hazırlanan %70'i HEC olan harman membranın termal kararlılığını gözlemlemek için yapılan TGA analizi Şekil 4.6'te verilmiştir. 100-200°C arasında görülen kütle kaybı su moleküllerine bağlı ilgili, 200°C'den sonra saf kitosanda gerçekleşen kütle kaybı ise asetik asit gibi küçük moleküllerin buharlaşmasıyla ilgilidir. Harman olarak hazırlanan %70 HEC içeren membrana kitosan eklenmesiyle termal dayanımının saf kitosana göre azaldığı gözlemlenmiştir. Ancak, hazırlanan harman membranın DMC-metanolün ayrılmasında uygulanacak operasyon sıcaklığında termal kararlılığının olduğu görülmektedir.



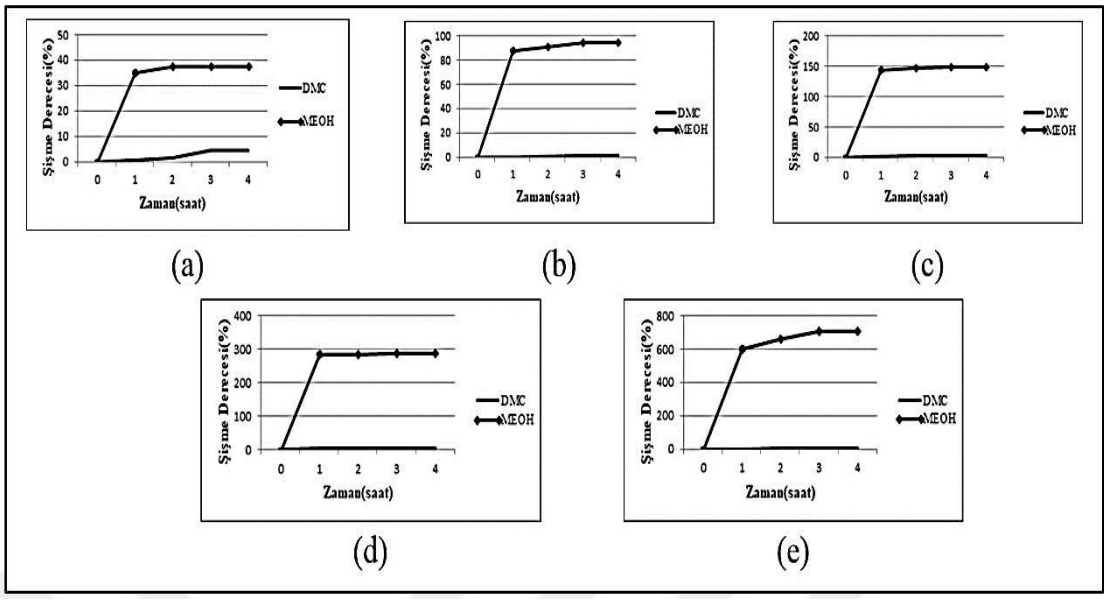
Şekil 4.6. Saf HEC, saf kitosan ve %70 HEC içeren membranların TGA analizi

4.3. Membranların Şişme Test Sonuçları

Membran ile bileşen arasındaki etkileşimi belirlemek için şişme deneyleri yapıldı. Membranların şişme testleri, pervaporasyondaki performanslarını öngörmemizi sağlamaktadır.

4.3.1. PVP-Kitosan membranlarının şişme test sonuçları

Beş farklı harman oranında PVP ve kitosandan hazırlanan membranlar için; oda koşullarında şişme testi yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.7'de verilmiştir.

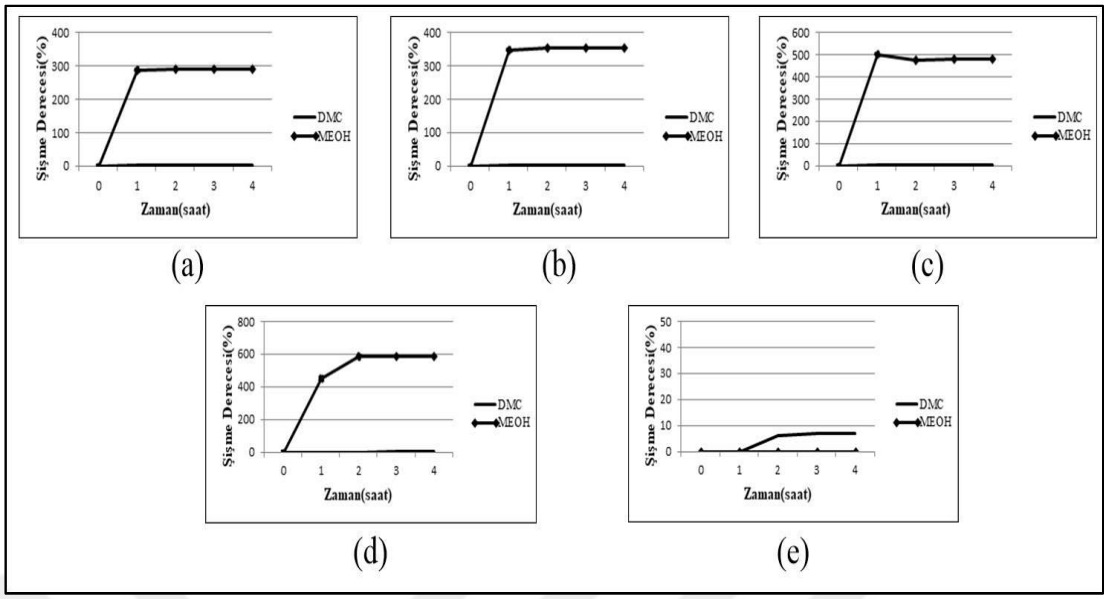


Şekil 4.7. PVP-Kitosan membran örnekleri: (a); %10 PVP, (b); %30 PVP, (c); %50 PVP, (d); %70 PVP, (e); %90 PVP içermektedir.

DMC'nin molekül büyüklüğü metanole oranla daha fazladır. Aynı zamanda, metanol yapısında bulunan hidroksil gruplarından dolayı DMC'den daha polar yapıdadır. Kullanılan membranın polaritesinin yüksek olması metanol seçiciliğini arttırmaktadır. Bu duruma bağlı olarak deneysel çalışmada da, metanolün membranlar tarafından DMC'ye oranla çok daha fazla sorpsiyona uğradığı görülmektedir. Membran içerisindeki PVP miktarının artması kitosanın kristallik derecesini azaltmış ve membranın serbest hacmini arttırmıştır. PVP'nin yüksek polarite özelliği ve yapısındaki hidrofilik gruplar membranın hidrofilik özelliğini arttırmıştır [14,19]. Ancak PVP miktarının artması, membranın mukavemetini azaltmıştır.

4.3.2. PVP-HEC membranlarının şişme test sonuçları

PVP ve HEC polimerlerinden beş farklı harman oranında hazırlanan membranların oda koşullarında şişme testi yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir.

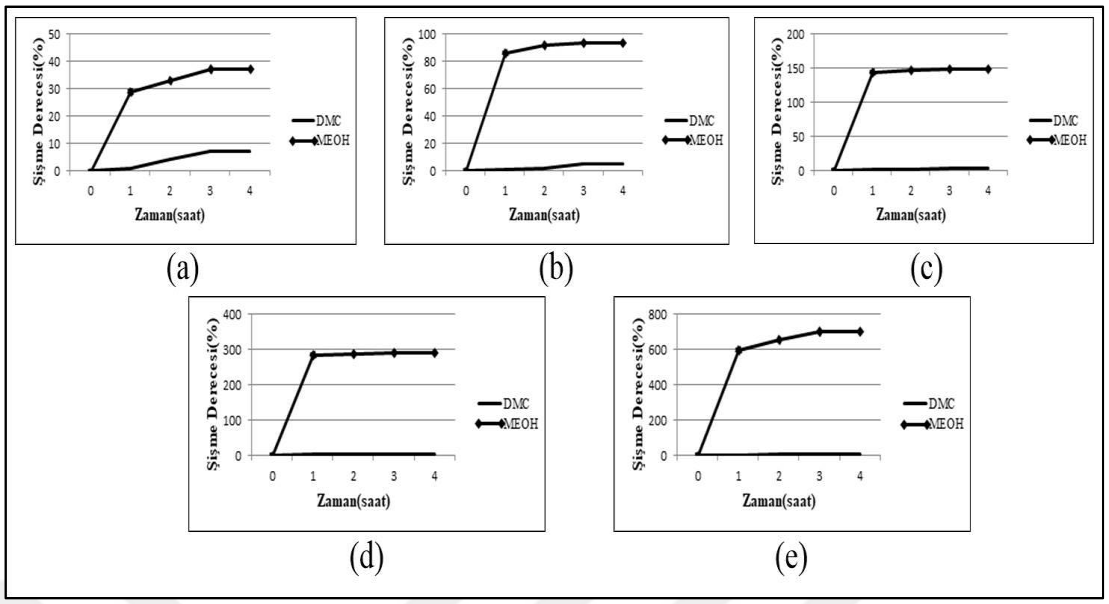


Şekil 4.8. PVP-HEC membran örnekleri: (a); %10 PVP, (b); %30 PVP, (c); %50 PVP, (d); %70 PVP, (e); %90 PVP içermektedir.

PVP-HEC'ten hazırlanan membranlarda da metanol ile olan etkileşim fazladır. HEC içerisindeki hidroksietil grupları membranın serbest hacim alanlarını oluşturmaktadır. Bununla birlikte HEC'in, hidrofilik özelliği yüksek PVP ile birleşmesi hazırlanan membranların hidrofilik özelliklerini arttırmıştır [14,16]. PVP-HEC'ten hazırlanan membranlar diğer membranlara oranla daha fazla metanol ile etkileşime girmiş ve çok daha fazla şişme göstermiştir. %90 PVP içeren membran DMC içerisinde %7 oranında şişmiş ancak metanol içerisinde membranın fazla şişmesinden dolayı parçalandığı gözlemlenmiştir.

4.3.3. HEC-Kitosan membranlarının şişme test sonuçları

HEC-kitosan polimerlerinden hazırlanan beş farklı harman oranındaki membranların oda koşullarında şişme testi yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.9'de verilmiştir.



Şekil 4.9. HEC-Kitosan membran örnekleri: (a); %10 HEC, (b); %30 HEC, (c); %50 HEC, (d); %70 HEC, (e); %90 HEC içermektedir.

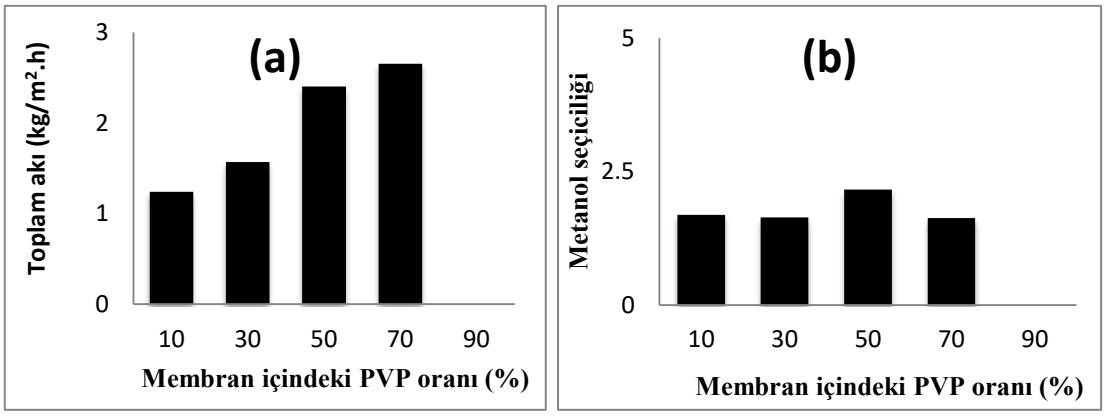
HEC ve kitosandan hazırlanan harman membranlarda da metanol ile etkileşim, DMC oranla çok daha fazladır. Kitosan içerisine HEC eklenmesi, kitosanın kristallik derecesini azaltmış ve HEC yapısında bulunan hidroksietil grupları membranın serbest hacim alanlarını arttırmıştır. HEC yapısında, suyla hidrojen bağı oluşturacak eter gruplarına sahiptir bu yüzden kitosana oranla daha hidrofiliktir [16]. Bu duruma bağlı olarak membran içerisindeki HEC miktarının artması membranın şişme derecesini arttırmıştır. %90 HEC içeren membranda %700 oranında şişme meydana gelmiştir, ancak membranın sıvı karışım içindeki mukavemetinin azaldığı gözlemlenmiştir.

4.4. DMC-Metanol Karışımlarının Pervaporasyon Sonuçları

4.4.1. PVP-Kitosan membranlarının ayırma performansı

4.4.1.1. Membranın içindeki PVP miktarının ayırmaya etkisi

DMC-metanol ikili karışımının pervaporasyonda ayrılması için polivinil pirolidin ve kitosandan hazırlanmış harman membranlar kullanıldı. 50°C'de, ağırlıkça %70 metanol içeren DMC-metanol karışımı kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. Membranlar için toplam akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir.

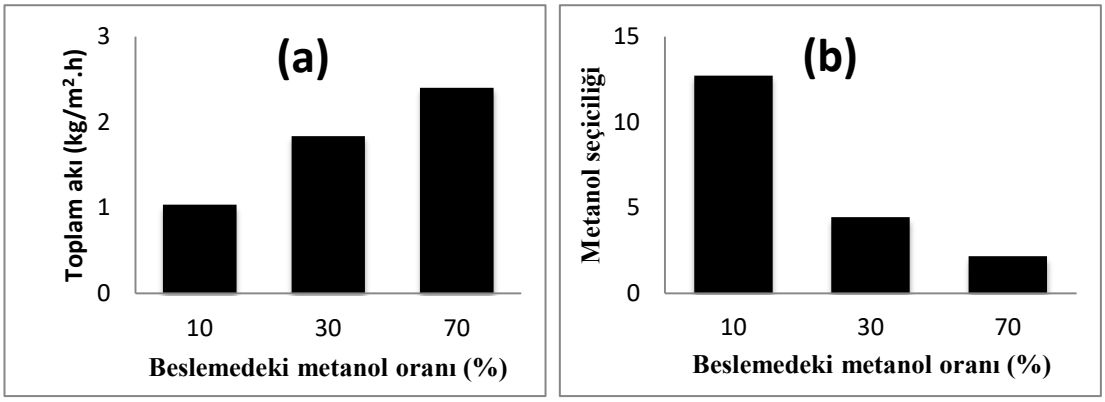


Şekil 4.10. Membran içindeki PVP oranının (a) toplam akı ve (b) seçicilik değerine etkisi (Çalışma koşulları: %70 metanol içeren besleme ve 50ºC)

PVP'nin kırılgan özelliği membranın fiziksel dayanımını azaltmış membran içerisindeki PVP miktarının %70'i geçmesi membranın kırılganlığına neden olmuştur. Bunun yanı sıra kitosan içerisine PVP eklenmesi kitosanın kristallik derecesini düşürmekte ve membranda serbest hacmi arttırmaktadır. Bununla birlikte PVP'nin yapısında bulunan amid ve karbonil grupları membranın hidrofilik özelliğini arttırmıştır. PVP miktarının artmasıyla toplam akı değeri artmıştır. PVP içeriği ile seçicilik de artmış ancak %70 PVP içeriğinde membranın şişmesinden dolayı seçicilik değerinde azalma gözlemlenmiştir [14]. Membran seçiminde en iyi sonuç %50 PVP içeren membranda toplam akı 2,402 kg/m^2.h, seçicilik ise 2,16 olarak bulunmuştur.

4.4.1.2. Beslemedeki metanol oranının ayırmaya etkisi

DMC-metanol karışımının ayrılmasında beslemedeki metanol miktarının pervaporasyon performansına etkisi incelendi. %50 PVP ve %50 kitosan içeren membran kullanılarak, 50°C'de üç farklı oranda metanol içeren besleme kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. Yapılan çalışmaların toplam akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.11'de verilmiştir.

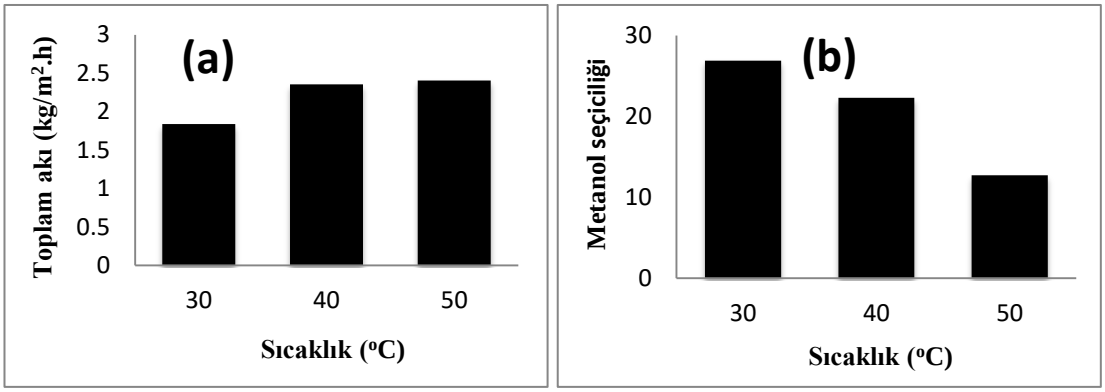


Şekil 4.11. Beslemedeki metanol miktarının (a) toplam akı ve (b) seçicilik değerine etkisi (Çalışma koşulları: %50 PVP içeren membran ve 50ºC)

Besleme içerisindeki metanol miktarının artması metanol ile membranın temasını arttırmaktadır. Membran ile metanolün etkileşimi membranın şişme derecesini arttırmaktadır. Bu durum membranın akı değerini arttırmakta ancak seçicilik değerinin azalmasına neden olmaktadır [7,15]. En yüksek toplam akı değeri ağırlıkça %70 metanol beslemesinde 2,402 kg/m^2.h, en yüksek metanol seçiciliği ise %10 metanol beslemesinde 12,72 olarak bulunmuştur.

4.4.1.3. Uygulama sıcaklığının ayırmaya etkisi

DMC-metanol karışımının ayrılmasında sıcaklığın toplam akı ve seçiciliğe etkisi incelendi. %50 PVP içeren membran ve %30 metanol içeren besleme kullanılarak 30, 40 ve 50°C'de deneyler gerçekleştirildi. Sıcaklığın toplam akı ve seçicilik değerleri üzerine etkisi Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Pervaporasyon uygulama sıcaklığının (a) toplam akı ve (b) seçicilik değerine etkisi (Çalışma koşulları: %50 PVP içeren membran ve %30 metanol içeren besleme)

Sıcaklık artışı membranın polimer zincirlerinin hareketliliğini arttırmakta ve serbest hacim artışına neden olmaktadır. Membran yapısında gerçekleşen bu durum bileşenlerin kolay taşınmasına neden olmaktadır [15].

Sıcaklığın artması metanolün aktivasyon enerjisini artırmaktadır. Aynı zamanda membran içerisindeki difüzyon hızı da sıcaklıkla birlikte artmaktadır [10].

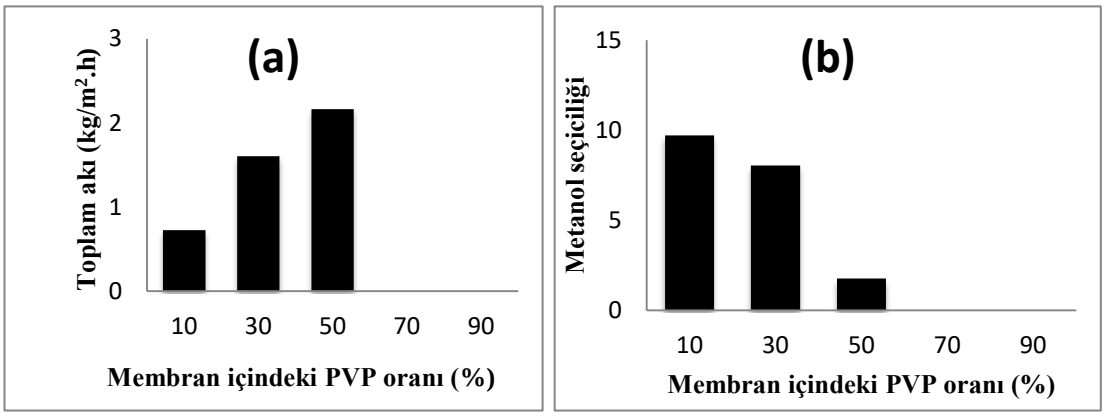
Pervaporasyon operasyon sıcaklığının ve besleme sıcaklığının artması, beslemedeki bileşenlerin buhar basıncını artırmaktadır. Beslemenin buhar basıncının artması, alt akım ile üst akım arasındaki basınç farkını arttırmakta bu durum itici gücü de arttırmaktadır. İtici gücün artması kütle transferini buna bağlı olarak toplam akıyı arttırmaktadır [9]. Sıcaklık ile membranın, serbest hacminin artması ve şişme derecesinin yükselmesi, metanol seçiciliğini azaltmaktadır.

Sıcaklık değişimiyle elde edilen sonuçlarda en yüksek toplam akı değeri 50°C'de 2,403 kg/m^2.h, en yüksek metanol seçiciliği 30°C'de 26,89 olarak bulunmuştur.

4.4.2. PVP-HEC membranlarının ayırma performansı

4.4.2.1. Membranın içindeki PVP miktarının ayırmaya etkisi

PVP ve HEC'ten hazırlanmış harman membranlar kullanılarak DMC-metanol ikili karışımın pervaporasyonda ayrılması çalışıldı. %70 metanol içeren DMC-metanol karışımı kullanılarak, 50°C'de deneyler gerçekleştirildi. Membranlar için toplam akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Membran içindeki PVP oranının (a) toplam akı ve (b) seçicilik değerine etkisi (Çalışma koşulları: %70 metanol içeren besleme ve 50°C)

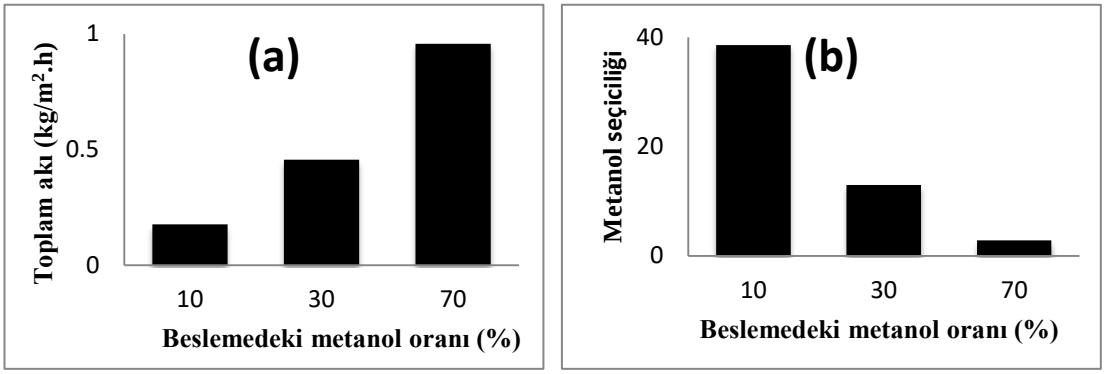
Polivinil pirolidin polimerinin kırılgan özelliği Hidroksietil selüloz içerisinde %50 oranından fazla eklendiğinde kırılganlığa neden olmuş ve membranın fiziksel dayanımını düşürmüştür. %70 ve %90 PVP içerikli membranlar fazla kırılgan olmalarından dolayı pervaporasyonda kullanılamadı.

PVP hidrofilik özelliğinden dolayı harman olarak kullanıldığı polimerin hidrofilitesini arttırmakta ve yapısında bulunan karbonil ve amid grupları diğer bileşenlerle hidrojen bağı oluşumunu teşvik etmektedir [14]. HEC polimeri içerisine PVP eklenmesi membranların hidrofilik özelliklerini geliştirmiş, membranların metanol ile olan etkileşimini arttırmıştır. HEC polimerinin yapısında bulunan hidroksietil grupları da hazırlanan membranlarda serbest hacim oluşturmaktadır. PVP-HEC hazırlanan harmana membranlarda diğer membranlara oranla daha yüksek şişme derecesi gözlemlenmiştir.

Yüksek akı değerlerinin elde edilmesi, membran yapısında bulunan serbest hacim bölgeleri ve PVP miktarının artmasıyla artan hidrofilite özelliğinin bir sonucudur. Yapılan çalışmada en yüksek toplam akı değeri %50 PVP içeren membranda 50°C'de ve %70 metanol içeren beslemede 2,164 kg/m^2.h, en yüksek metanol seçiciliği ise aynı koşullarda %10 PVP içeren membranda 9,7 olarak bulunmuştur.

4.4.2.2. Beslemedeki metanol oranının ayırmaya etkisi

DMC-metanol karışımının ayrılmasında beslemedeki metanol miktarının pervaporasyon performansına etkisi incelendi. %50 PVP içeren PVP-HEC harman membran hazırlandı, 30°C'de, ağırlıkça %10, 30 ve 70 metanol içeren DMC-metanol ikili karışımı kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. Yapılan çalışmaların toplam akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.14'de verilmiştir.

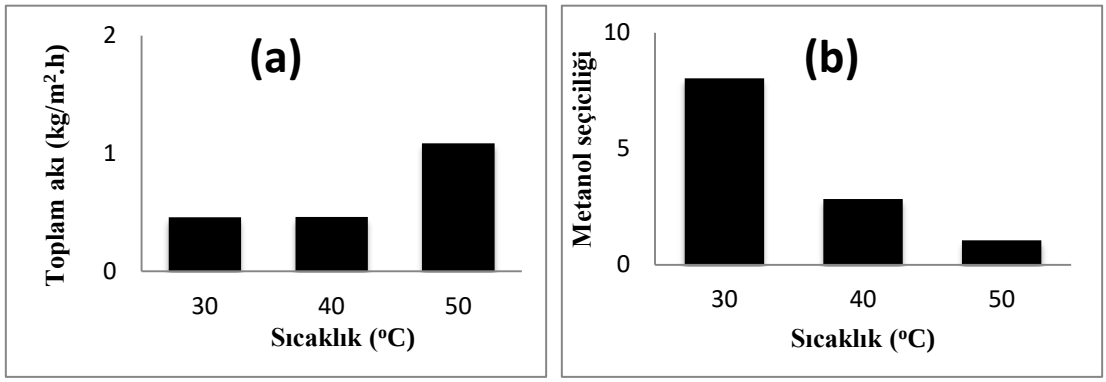


Şekil 4.14. Beslemedeki metanol miktarının (a) toplam akı ve (b) seçicilik değerine etkisi (Çalışma koşulları: %50 PVP içeren membran ve 30°C)

DMC-metanol ikili karışımında metanol miktarının artması, membran ile metanol arasındaki teması arttırmaktadır. Metanol moleküler yapısının DMC'den daha küçük olması ve polaritesinin yüksek olması metanolün membran ile olan etkileşimini yükseltmektedir. Bu etkileşimin yüksek olması membranın şişme derecesini arttırmakta bununla birlikte akıyı da artmaktadır. Ancak membranın şişmesi ve akının artması membranın metanol seçiciliğini azaltmaktadır. Deneysel çalışmada en yüksek toplam akı değeri %70 metanol beslemesinde 0,957 kg/m^2.h, en yüksek metanol seçiciliği ise %10 metanol beslemesinde 38,56 olarak bulunmuştur.

4.4.2.3. Uygulama sıcaklığının ayırmaya etkisi

%50 PVP içeren PVP-HEC harman membranın kullanıldığı pervaporasyon işleminde sıcaklığın ayırmaya etkisi incelendi. %70 metanol içeren besleme kullanılarak 30, 40 ve 50°C'de deneyler gerçekleştirildi. Sıcaklığın toplam akı ve seçicilik değerleri üzerine etkisi Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15. Pervaporasyon uygulama sıcaklığının (a) toplam akı ve (b) seçicilik değerine etkisi (Çalışma koşulları: %50 PVP içeren membran ve %30 metanol içeren besleme)

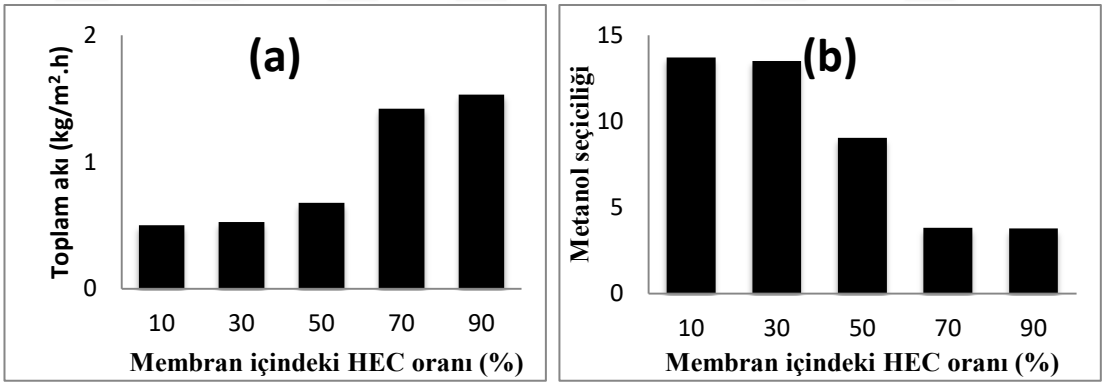
Diğer çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da, beslemenin buhar basıncının artması itici gücün artmasına neden olmaktadır. Sıcaklık artışıyla membran yapısında gerçekleşen serbest hacim bölgelerinin artması membranın şişme derecesini arttırmakta bu durum akının artmasına ancak membranın metanol seçiciliğinin azalmasına neden olmaktadır.

Bu membranda sıcaklık değişimiyle elde edilen en yüksek toplam akı değeri 50°C'de 1,083 kg/m^2.h, en yüksek metanol seçiciliği 30°C'de 8,03 'dür.

4.4.3. HEC-Kitosan membranlarının ayırma performansı

4.4.3.1. Membranın içindeki HEC miktarının ayırmaya etkisi

DMC-metanol ikili karışımın pervaporasyonda ayrılması için HEC ve kitosandan hazırlanmış harman membranlar kullanıldı. Membran içerisindeki HEC miktarının ayırmaya etkisini incelemek için 50°C'de, %70 metanol içeren DMC-metanol karışımı kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. Membranlar için toplam akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.16'de verilmiştir.



Şekil 4.16. Membran içindeki HEC oranının (a) toplam akı ve (b) seçicilik değerine etkisi (Çalışma koşulları: %70 metanol içeren besleme ve 50°C)

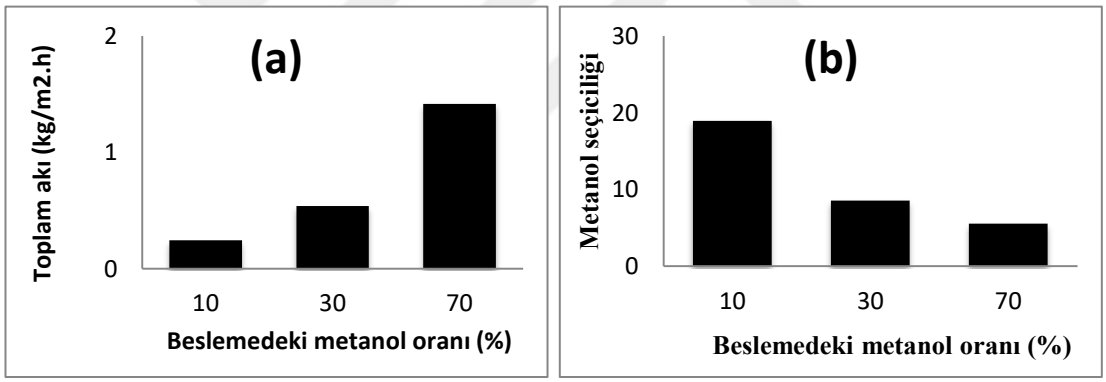
Kitosan içerisine hidroksietil selüloz polimerinin eklenmesi, yapısında bulunan hidroksietil gruplarının varlığı polimer zincir yapısının esnekliğine neden olmaktadır. Membran yapısında gerçekleşen esneklik, serbest hacim bölgelerini arttırmış bu durum geçirgenliğin artmasına neden olmuştur [16]. Yapılan çalışmada membran içerisindeki HEC miktarının artmasıyla toplam akı değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak membranın serbest hacminin artması metanol seçiciliğinin azalmasına neden olmaktadır.

Membran içerisindeki HEC miktarının artması membranın besleme içerisindeki dayanımını azalttığı gözlemlenmiştir. %90 HEC içeren membranda yüksek şişme derecesinden dolayı yüksek seçicilik değerleri elde edilememiştir.

Yapılan pervaporasyon deneylerinde HEC-Kitosan harman membranları arasında en yüksek toplam akı değeri %70 HEC içeren membranda 1.418 kg/m^2.h, en yüksek metanol seçiciliği ise %10 HEC içeren membranda 13,69 olarak bulunmuştur.

4.4.3.2. Beslemedeki metanol oranının ayırmaya etkisi

%70 HEC içeren HEC-kitosan membran kullanılarak DMC-metanol karışımının ayrılmasında beslemedeki metanol miktarının pervaporasyon performansına etkisi incelendi. 50°C'de, üç farklı DMC-metanol beslemesi kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. Yapılan çalışmaların toplam akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



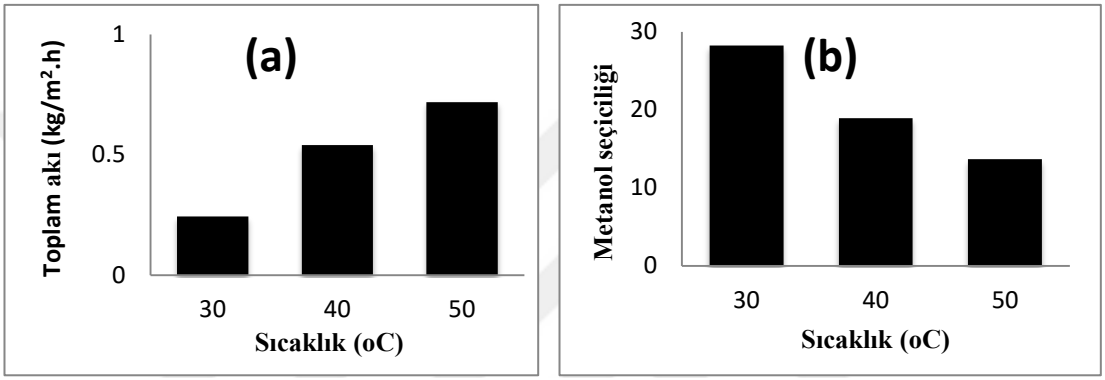
Şekil 4.17. Beslemedeki metanol miktarının (a) toplam akı ve (b) seçicilik değerine etkisi (Çalışma koşulları: %70 HEC içeren membran ve 50°C)

Beslemedeki metanol miktarının artması ile membran ile metanolün etkileşimi artmakta bu durumda membranın şişme derecesini arttırmaktadır. HEC polimerinin yapısında bulunan eter grupları yüksek polariteye sahip metanolün membrandaki difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Membranın şişme derecesinin artması toplam akıyı arttırmış ancak metanol seçiciliğini azaltmıştır.

Besleme metanol miktarının akı ve seçiciliğe etkisinin incelendiği bu çalışmada en yüksek toplam akı değeri %70 metanol içeren beslemede 1,418 kg/m^2.h, en yüksek metanol seçiciliği ise %10 metanol içeren beslemede 18,94 olarak bulunmuştur.

4.4.3.3. Uygulama sıcaklığının ayırmaya etkisi

Sıcaklık, pervaporasyonun ayırma performansını etkileyen önemli değişkenlerden biridir. %70 HEC içeren HEC-kitosan membran kullanılarak gerçekleştirilen DMC-metanol ikili karışımının pervaporasyon işleminde sıcaklığın etkisi inceldi. %30 metanol içeren DMC-metanol beslemesi kullanılarak 30, 40 ve 50°C'de deneyler gerçekleştirildi. Sıcaklığın etkisini gözlemlemek için yapılan çalışmaların toplam akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. Pervaporasyon uygulama sıcaklığının (a) toplam akı ve (b) seçicilik değerine etkisi (Çalışma koşulları: %70 HEC içeren membran ve %30 metanol içeren besleme)

Pervaporasyonun uygulama sıcaklığının artması besleme kısmındaki buhar basıncını arttırmaktadır. Besleme kısmındaki buhar basıncının artması, alt akım ile basınç farkını arttırmakta bu durum itici gücün artmasıyla sonuçlanmaktadır. Bununla birlikte sıcaklık artışıyla besleme içindeki bileşenlerin aktivasyon enerjilerini arttırmaktadır. Bileşenlerin aktivasyon enerjilerinin artması membran ile bileşen arasındaki çözünme-difüzyon hızını arttırmakta buna bağlı olarak akı değeri de artmaktadır [4]. Sıcaklık artışıyla gerçekleşen polimer zincirlerindeki hareketlilik membranın serbest hacim bölgelerini arttırmakta, bu da membranın metanol ve DMC'yi kolay taşımasına yol açmaktadır. Yapılan çalışmada da gözlemlendiği gibi, sıcaklığın artması toplam akı değerini arttırmış ancak metanol seçiciliğini azaltmıştır.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği bu çalışmada en yüksek toplam akı değeri 50°C'de 0,719 kg/m^2.h, en yüksek metanol seçiciliği ise 30°C'de 28,25 olarak bulunmuştur.

4.5. Literatüre Çalışmaları ve Deneysel Çalışmaların Karşılaştırılması

DMC-metanol ikili karışımının pervaporasyon ile ayrılmasında birçok çalışma bulunmaktadır. Literatürde yapılan çalışmaların ve deneysel çalışmaların sonunda elde edilen toplam akı ve seçicilik değerlerinin karşılaştırılması Tablo 4.1'de verilmiştir.

Hazırlanan membranların ayırma performansını değerlendirmek için literatürde yapılan çalışmaların sonuçları ile karşılaştırma yapıldı. Jian Hua Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, 3-aminopropiltrietoksisilan ile çapraz bağlanmış kitosan-silika membranı hazırlanarak deneyler yapılmış ve kitosan üzerine yapılan modifikasyonun akı değerini önemli ölçüde arttırdığı belirtilmiştir. Saf kitosan ile yapılan ayırma işleminde akı değeri 0,30 kg/m^2.h iken, silika içeren membranda akı değeri 1,275 kg/m^2.h yükselmiştir [19]. Jian Hua Chen ve arkadaşları bir başka çalışmada ise kitosan-silikongstik asit (STA) hibrid membranlar kullanılarak deneyler yapılmış akı değeri 1,163 kg/m^2.h olarak belirtilmiştir.

Yapılan çalışmada PVP ve HEC gibi hidrofilitesi yüksek polimerlerin kullanılması hazırlanan membranların akı değerini önemli ölçüde arttırmıştır. Kitosan içerisine eklenen PVP polimeri, membranın hidrofilik özelliğini geliştirmiştir. Literatür ile aynı çalışma koşullarında yapılan ayırma sonucunda 2,402 kg/m^2.h ile en yüksek akı değeri elde edilmiştir. PVP-HEC ve Kitosan-HEC membranları ile yapılan çalışmalarda da literatüre göre yüksek akı değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.1. Literatür ve deneysel sonuçların karşılaştırılması

Membran	Sıcaklık (°C)	Besleme oranı	Toplam akı ($kg/m^2.h$)	Seçicilik	Kaynak
Kitosan (sülfürik asit ile çapraz bağlı)	55°C	%70 Metanol %30DMC	0,50	90	[3]
Kitosan-silika	50°C	%70 Metanol %30DMC	1,275	29,8	[19]
Kitosan	50°C	%70 Metanol %30DMC	0,30	13.5	[19]
STA-kitosan	50°C	%70 Metanol %30DMC	1,163	67,3	[20]
PVA-PAA (Gluteraldehit ile çapraz bağlı)	70°C	%50 Metanol %50DMC	0,248	37	[6]
PVA-PVP/PAN	50°C	%70 Metanol %30DMC	0,950	68	[15]
PVA-PFSA/PAN	60°C	%70 Metanol %30DMC	0,236	8,8	[7]
PVP-Kitosan (%50 PVP)	50°C	%70 Metanol %30DMC	2,402	1,63	Bu çalışma
PVP-HEC (%50 PVP)	50°C	%70 Metanol %30DMC	2,164	1,76	Bu çalışma
HEC-Kitosan (%70 HEC)	50°C	%70 Metanol %30DMC	1,418	3,76	Bu çalışma
PVP-HEC (%50 PVP)	30°C	%10 Metanol %90DMC	0,177	38,56	Bu çalışma

Tablo 4.2. Hazırlanan membranların toplam akı ve seçicilik değerlerinin karşılaştırılması

Membran	Sıcaklık	Besleme oranı	Toplam akı ($kg/m^2.h$)	Seçicilik
PVP-Kitosan (%50 PVP)	30°C	%30 Metanol %70DMC	1,837	26,89
PVP-HEC (%50 PVP)	30°C	%30 Metanol %70DMC	0,456	12,96
HEC-Kitosan (%70 HEC)	30°C	%30 Metanol %70DMC	0,244	28,25

Hazırlanan membranların ayırma performansını değerlendirmek için seçicilik değerleri karşılaştırılmış ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Metanol miktarının azalması ile yüksek seçicilik değeri elde edilmiş buna bağlı olarak en iyi sonuç PVP-HEC membranında görülmüştür. Aynı besleme oranlarında ise en iyi seçicilik değeri HEC-kitosan membranında elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Pervaporasyonda, farklı çalışma şartları ve farklı harman membranlar kullanılarak DMC-metanol karışımından metanolün uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyonun ayırma performansına; sıcaklık, besleme derişimi ve kullanılan membranın etkisi incelenmiştir.

Çalışmada membran hazırlanmasında; hidrofilik özelliği yüksek, biyolojik olarak parçalanabilen, toksik (zararlı) olmayan ve birbirleriyle kolay karışabilen polivinil pirolidin, hidroksietil selüloz ve kitosan polimerleri kullanılmıştır. Polimerlerden; PVP-kitosan, PVP-HEC ve HEC-Kitosan ikili karışımları hazırlanarak harman membranlar elde edilmiştir. Yapılan tüm membranlar çözeltiden döküm tekniğiyle melamin yüzeye dökülmüş oda koşullarında kurutularak hazırlanmıştır.

PVP-kitosan ikili karışımında en iyi ayırma performansını belirlemek için hacimce %10, %30, %50, %70 ve %90 PVP içeren harman membranları hazırlanmıştır. PVP polimerinin kırılgan yapıda olması, hazırlanan membranların fiziksel dayanımını azaltmıştır. %90 PVP içeren harman membran, kırılgan yapısından dolayı pervaporasyon denemelerinde kullanılamamıştır. Hazırlanan membranların FTIR analizi sonucunda PVP ve kitosan polimerlerinin yapısında görülen değişim iki polimerin karıştırılmasıyla meydana geldiği düşünülmektedir. TGA analizi sonucunda da membranın pervaporasyon uygulama sıcaklığında termal kararlılığının olduğu görülmüştür. Membranların pervaporasyon öncesi bileşenlerle olan etkileşimini gözlemlemek için şişme testi yapılmıştır. Hazırlanan membranların şişme testi sonucunda, polar özelliği DMC'den daha yüksek olan metanol ile daha fazla etkileşime girdiği ve membran içerisindeki PVP artışının şişme derecesini arttırdığı görülmüştür.

PVP-HEC ikili karışımından elde edilen membranların kullanıldığı pervaporasyon çalışmalarında en iyi ayırma performansını belirlemek için hacimce %10, %30, %50, %70 ve %90 PVP içeren harman membranları hazırlanmıştır. Kitosanda olduğu gibi HEC ile hazırlanan membranlarda PVP eklenmesi membranların kırılganlığını

arttırmıştır. HEC polimerinin yapısında bulunan eter grupları ve PVP yapısında bulunan hidrofilik gruplar membranın serbest hacim bölgelerini arttırmıştır. Bu duruma bağlı olarak %70 ve %90 PVP içeren membranlar kırılgan yapılarından dolayı pervaporasyon deneylerinde kullanılamamıştır. Membranların FTIR analizleri sonucunda membran içerisine PVP eklendikçe karbonil piki artması, eter pikinin azalması ise iki polimerin karıştırılmasının sonucu olduğu söylenebilir. Membranların pervaporasyon uygulama sıcaklığına uygun olduğu ise yapılan TGA analizi ile belirlenmiştir. Hazırlanan membranların şişme testi sonucunda, polar metanol ile daha fazla etkileşime girdiği ve bununla birlikte membran içerisindeki PVP miktarının artmasıyla şişme derecesinin arttığı görülmüştür.

HEC-kitosan ikili karışımında ise hacimce %10, %30, %50, %70 ve %90 HEC içeren harman membranları hazırlanmış ve pervaporasyon deneylerinde kullanılmıştır. FTIR analizleri sonucunda membran içerisine HEC eklenmesiyle, kitosana ait olan amin gruplarının azalması iki polimerin karıştırılmasıyla oluştuğu söylenebilir. TGA analizi sonucunda membranın pervaporasyon uygulama sıcaklığında termal kararlılığının olduğu görülmektedir. Şişme testi sonucunda membranların metanol ile etkileşiminin yüksek olduğu ve membran içerisindeki HEC miktarının artmasıyla membranın şişme derecesinin arttığı görülmüştür.

Pervaporasyon çalışmalarında, ilk olarak hazırlanan tüm membranlarla, DMC ve metanolün azeotrop oluşturduğu (atmosferik basınç altında, %70 metanol varlığında, 50°C'de) koşullarda deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda en iyi ayırma performansına sahip membranlar kullanılarak sıcaklık ve besleme derişimi deneyleri yapılmıştır.

PVP-kitosan harman membranları kullanılarak yapılan pervaporasyon deneylerinde en yüksek akı ve seçicilik değeri %50 PVP içeren membranda bulunmuştur. Membran içerisindeki PVP miktarının artmasıyla akı değerinin arttığı ancak seçicilik değerinin düştüğü görülmüştür. %50 PVP içeren PVP-kitosan harman membranı ile yapılan çalışmada en yüksek akı değeri 50°C, %70'lik metanol içeren beslemede 2,402 kg/m^2.h, en yüksek metanol seçiciliği 30°C'de %30 metanol içeren beslemede 26,98 olarak bulunmuştur.

PVP-HEC harman membranlarında en yüksek akı değerinin %50 PVP içeren membranın kullanıldığı pervaporasyon denemesinde olduğu bulunmuştur. Diğer çalışmada olduğu gibi membran içerisindeki PVP artışı akı değerini arttırmış ancak seçicilik değerini düşürdüğü görülmüştür. %50 PVP içeren PVP-HEC harman membranında en yüksek akı değeri; %70 metanol varlığında, 50°C'de, 2,164 kg/m^2.h, en yüksek seçicilik değeri ise 50°C'de %10 metanol içeren beslemede 38,56 olarak bulunmuştur.

HEC-kitosan harman membranlarında en yüksek akı değeri %70 HEC içeren membranın kullanıldığı denemede gözlenmiş ve %90 HEC içeriğinde akının değişmediği ve seçiciliğin düştüğü görülmüştür. %70 HEC içeren harman membranda en yüksek akı değeri %70 metanol varlığında ve 50°C'de en yüksek akı değeri 1,418 kg/m^2.h, seçicilik değeri ise 30°C'de %30 metanol içeren beslemede 28,25 olarak bulunmuştur.

DMC üretiminde gerçekleşen ve azeotrop oluşturan DMC-metanol ikili karışımından metanolün uzaklaştırılması için geleneksel yöntemlere alternatif olarak pervaporasyon kullanılmaktadır. Pervaporasyonda membran seçimi ayırma performansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Yapılan çalışmada da membran seçiminin akı ve seçicilik üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar ve literatürdeki çalışmalar karşılaştırıldığında, hazırlanan membranlar ile aynı uygulama koşullarında daha yüksek akı değerlerinde ayırma işlemleri gerçekleştiği görülmüştür. Ancak seçicilik değerleri beklenildiği gibi yüksek değerlerde elde edilememiştir. Membranın seçicilik özelliğini etkileyen en önemli yöntem çapraz bağlama işlemidir. Çapraz bağlama işlemi membranın kimyasal ve fiziksel dayanımını arttırmakta ve membranın şişme derecesini engelleyip büyük moleküllerin geçişini önlemektedir.

Sonuç olarak, hazırlanan membranlar DMC-metanol karışımının pervaporasyon işleminde kullanılabilecek özelliklere sahiptir. Ayırma özellikleri geliştirilmiş membranların kullanılması, yüksek saflıkta ve akıda DMC'nin metanolden arındırılması için umut vericidir.

KAYNAKLAR

[1] Yoshio O., Dimethyl Carbonate for Environmentally Benign Reactions, *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68**(2), 367-375.

[2] Wang L., Han X., Li J., Zhan X., Chen J., Hydrophobic Nanosilica/Polydimethylsiloxane Membrane for Dimethylcarbonate–Methanol Separation via Pervaporation, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**, 1035– 1044.

[3] Wona W., Feng X., Lawless D., Separation of Dimethyl carbonate/Methanol/Water Mixtures by Pervaporation Using Crosslinked Chitosan Membranes, *Separation and Purification Technology*, 2003, **31**, 129-140.

[4] Salt Y., İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002, 128769.

[5] Tundo P., Selva M., The Chemistry of Dimethyl Carbonate, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 706-716.

[6] Wang L, Li J., Lin Y., Chen C., Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membranes for Separation of Dimethyl Carbonate/Methanol Mixtures by Pervaporation, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **146**, 71–78.

[7] Niu H. Y.,Lang W. Z., Liu Y. X., Guo Y. J., Pervaporation Separation of Dimethyl Carbonate/Methanol Binary Mixtures with Poly(vinyl alcohol)-Perfluorslulfonic Acid/Poly(acrylonitrile) Hollow Fiber Composite Membranes, *Fibers and Polymers*, 2013, **14**(10), 1587-1594.

[8] Baker R. W., *Membrane Technology and Application*, 2nd ed., John Wiley & Sons, California, 355-357, 2004.

[9] Ünlü D., Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktörde Etil Asetat Üretimine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 323174.

[10] HASANOĞLU A. M., Etil Asetat Üretimine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Değişik Katalizörler Varliğinda Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 238131.

[11] Sarıalp G., Dehydratıon of Aqueous Aprotıc Solvent Mıxtures by Pervaporatıon, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Ankara, 2012, 340978.

[12] Board N., *Polymer and Plastics Technology Handbook*, Asia Pacific Business Press,Indıa, 123-124, 2004.

[13] Tylkowski B., Wieszczycka K., Jastrzab R., *Polymer Engineering*, Walter de Gruyter , Berlin, 221-222, 2017.

[14] Zhang X. H., Liu Q. L., Xiong Y., Zhu A. M., Chen Y., Zhang Q. G., Pervaporation Dehydration of Ethyl Acetate/Ethanol/Water Azeotrope Using Chitosan/Poly (vinyl pyrrolidone) Blend Membranes, *Journal of Membrane Science*, 2009, **327**, 274–280.

[15] Zhu T., Li Z., Luo Y., Yu P., Pervaporation Separation of Dimethyl carbonate/Methanol Azeotrope Through Cross-linked PVA–poly(vinyl pyrrolidone)/PAN Composite Membranes, *Desalination and Water Treatment*, 2013, **51**, 5485–5493.

[16] Chanachai A., Jiraratananon R., Uttapap D., Moon G. Y., Anderson W. A., Huang R. Y. M., Pervaporation with Chitosan/Hydroxyethylcellulose (CS/HEC) Blended Membranes, *Journal of Membrane Science*, 2000, **166**, 271–280.

[17] Zhang Q. G., Hu W. W., Zhu A. M., Liu Q. L., UV-Crosslinked Chitosan/Polyvinylpyrrolidone Blended Membranes for Pervaporation, *RSC Advances*, 2013, **3**, 1855–1861.

[18] Lu J., Nguyen Q., Zhou J., Ping Z. H., Poly (vinyl alcohol)/Poly (vinyl pyrrolidone) Interpenetrating Polymer Network: Synthesis and Pervaporation Properties, *Journal of Applied Polymer Sc*ience, 2003, **89**, 2808–2814.

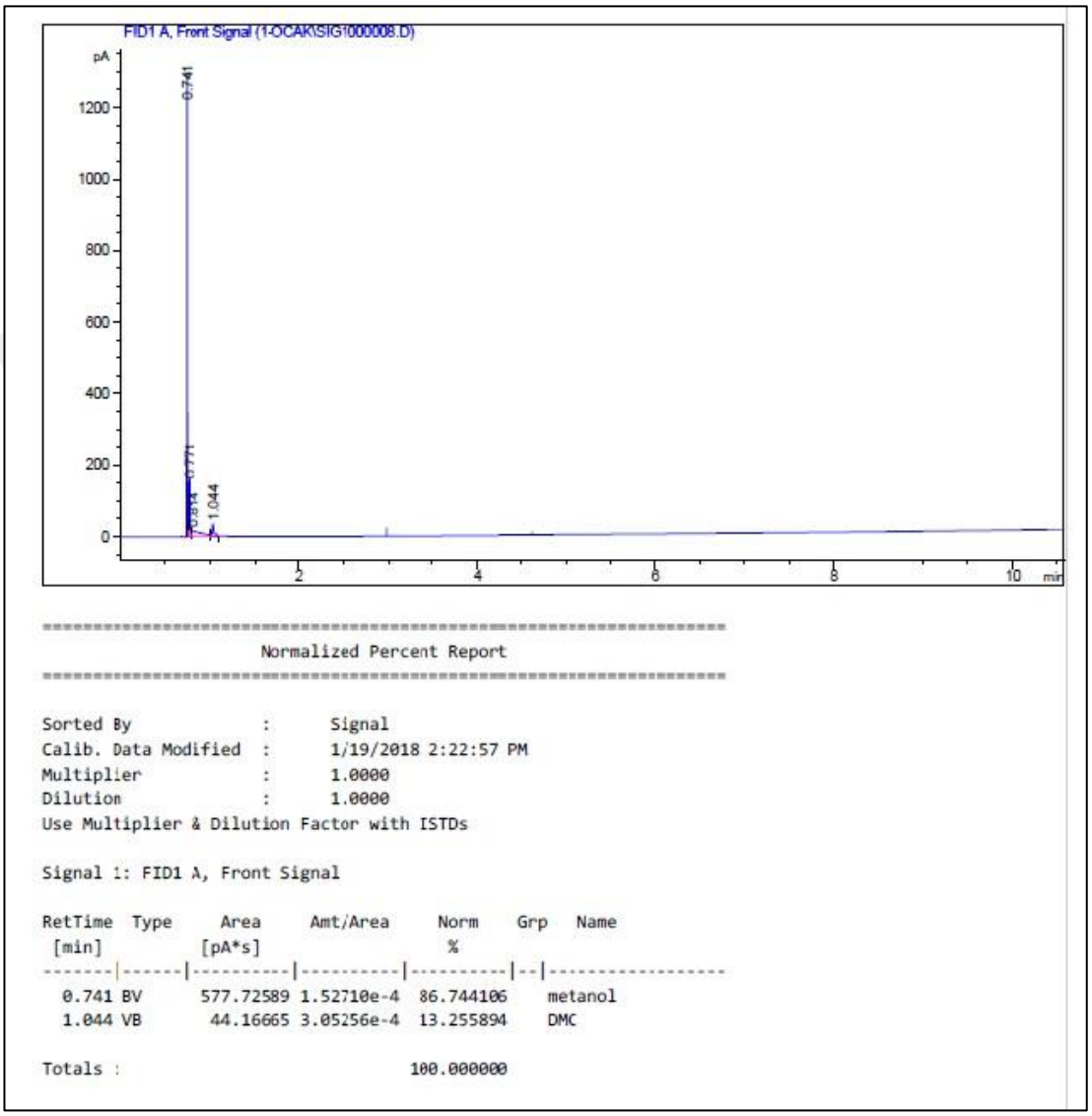
[19] Chen J. H., Liu Q. L.,, Fang J., Zhu A. M., Zhang Q. G., Composite Hybrid Membrane of Chitosan–Silica in Pervaporation Separation of MeOH/DMC Mixtures, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **316**, 580–588.

[20] Chen J. H., Liu Q. L.,, Zhu A. M., Zhang Q. G., Fang J., Pervaporation Seperation of MeOH/DMC Mixtures Using STA/CS Hybrid Membranes, *Journal of Membrsne Science*, 2008, **315**, 74–81.

[21] Dow Chemical Company, Hydroxyethyl cellulose, https://www.dow.com/assets/attachments/industry/building_construction/cellosize_brochure.pdf , (Ziyaret tarihi: 22 Mart 2018).

EKLER

Ek-A



Normalized Percent Report

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 1/19/2018 2:22:57 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
0.741	BV	577.72589	1.52710e-4	86.744106		metanol
1.044	VB	44.16665	3.05256e-4	13.255894		DMC

Totals : 100.000000

Şekil A.1. DMC-Metanol karışımının Pervaporasyonda ayrılması sonucu alınan bir numunenin GC spektrumu (%70 HEC- %30 Kitosan, 30ºC, %30 Metanol beslemesi)

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] Ünlü D., **Hacıoğlu A.**, Hilmioğlu N., HEC/Citosan Blend Membranes for the Separation of Dimethyl Carbonate/Methanol Mixture, *International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*, Ankara, Turkey, 26-27 April 2018.

[2] Ünlü D., **Hacıoğlu A.**, Hilmioğlu N., Biodiesel Synthesis by Using the Smart Catalytic Membrane, *8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-8),* Antalya, Turkey, 1-4 May 2016.

[3] Ünlü D., **Hacıoğlu A.**, Hilmioğlu N., Kitosan/Polivinil pirolidin Blend Membran ile Pervaporasyon Membran Reaktörde Etil Asetat Sentezi, *12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İzmir, Türkiye, 23-26 Ağustos 2016

[4] Ünlü D., **Hacıoğlu A.**, Hilmioğlu N., Preparation and Application of Alk(So4)2.12h2o Loaded Chitosan/ Polyvinyl pyrrolidone Catalytic Membran, *NCC6-The 6th Catalysis Conference*, Bursa, Turkey, 14-16 June 2016.

[5] **Hacıoğlu A.**, Ünlü D., Hilmioğlu N., Katalitik Membran Kullanılarak Kesikli Reaktörde ve Membran Reaktörde Esterleşme Reaksiyonunun İncelenmesi, *3. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 2-4 Mayıs 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Aynur Hacıoğlu 1993 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta öğrenimini İstanbul'da, lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 2011 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2015 yılında mezun oldu. 2015-2016 öğretim yılı güz döneminde, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.