

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN ALKOL/SU SORPSİYONU VE
PERVAPORASYONU**

LEYLA ÇAKAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. SENNUR DENİZ**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN ALKOL/SU SORPSİYONU VE
PERVAPORASYONU**

Leyla ÇAKAR tarafından hazırlanan tez çalışması 28.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet ÖZGÜMÜŞ PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Seyfullah KEYF
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince desteğini benden esirgemeyen, öğretmekten ve yönlendirmekten hiç yorulmayan, tüm laboratuvar imkanlarını öğrencileri için seferber eden ve her zaman yol göstericim olan değerli danışmanlarım Yrd. Doç. Dr. Sennur Deniz ve Doç. Dr. Ayça Hasanoğlu'na, çalışmalarım süresince gösterdikleri sabır ve eğitim sürem boyunca bana kattıkları tüm değerler için çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımın aksamaması için fedakarlıktan kaçınmayan arkadaşım Derya Erdoğan'a, manevi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Aslıhan Pala'ya çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar hiçbir desteği benden esirgemeyen arkadaşlarıma, bana inancını yitirmeyen ve tüm imkanlarını seferber eden aileme, bugünlere gelmemde gösterdikleri sabır için sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz, 2016

Leyla ÇAKAR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTIMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Hipotez.....	4
BÖLÜM 2	
BİYOYAKITLAR.....	5
2.1 Biyoyakıt.....	5
2.2 Sıvı Yakıtlar.....	6
2.2.1 Biyodizel.....	6
2.2.2 Biyoetanol.....	6
2.2.3 Bütanol.....	7
2.2.3.1 Bütanol'ün İzomerleri.....	8
2.2.3.2 Bütanol Üretimi.....	8
2.2.3.1 Bütanolün Yakıt Özellikleri.....	9

BÖLÜM 3

MEMBRAN VE MEMBRAN PROSESLERİ.....	10
3.1 Membran Tipleri.....	10
3.1.1 Mikrogözenekli Membranlar	11
3.1.2 Homojen Membranlar	11
3.1.3 İyon Değişirici Membranlar	12
3.1.4 Asimetrik Membranlar	12
3.1.5 İnce Film Kompozit Membranlar	13
3.1.6 Sıvı Membranlar	14
3.1.7 Karışık Matrisli Membranlar	14
3.2 Metal Organik Kafes Yapılar	15
3.2.1 Metal Organik Kafeslerin Yapısal Özellikleri	15
3.2.2 Metal Organik Kafeslerin Uygulama Alanları.....	16
3.2.3 MOF-199.....	16
3.3 Zeolitik İmidazol Kafes Yapılar.....	17
3.4 Membran Prosesleri	17
3.4.1 Mikrofiltrasyon (MF).....	17
3.4.2 Ultrafiltrasyon (UF)	18
3.4.3 Nanofiltrasyon (NF)	18
3.4.4 Ters Osmoz (RO).....	18
3.5 Membran Hazırlama Yöntemleri	18
3.5.1 Faz Dönüşümü.....	19
3.5.2 Ara Yüzey Polimerizasyonu.....	19
3.5.3 Çekme (Germe)	20
3.5.4 Aşındırma.....	20
3.5.5 Elektrospining	20
3.5.6 Ters Osmoz (RO).....	18

BÖLÜM 4

PERVAPORASYON.....	22
4.1 Pervaporasyon.....	22
4.2 Pervaporasyon Prosesinde Taşınım Mekanizması	22
4.2.1 Çözünme Difüzyon Modeli.....	23
4.3 Pervaporasyon Proses Parametreleri.....	24
4.3.1 Sıcaklık Etkisi	24
4.3.2 Besleme Bileşimi Etkisi	25
4.3.1 Besleme ve Permeat Basıncı	25
4.3.1 Membran Kalınlığının Etkisi	25
4.4 Pervaporasyon Uygulama Alanları	26
4.5 Pervaporasyon Prosesi	26
4.6 Polimerik Pervaporasyon Membranları	27

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
5.2 Membran Hazırlanması	32

5.2.1	PI Çözeltisinin ve Destek Tabaka Membranın Hazırlanması	32
5.2.1.1	Islak Faz Dönüşüm Tekniğiyle PI Destek Tabaka Membran Hazırlanması	32
5.2.1.2	Islak Faz Dönüşüm Tekniğiyle PI Destek Tabaka Membran Hazırlanması	34
5.2.2	Koagülasyon Banyosunun Hazırlanması	35
5.3	Nanopartikül Sentezi	35
5.3.1	MOF-199 Sentezi	35
5.3.2	Hibrit ZIF-8 Sentezi	37
5.4	Nanopartikül Dolgulu PDMS Seçici Tabakanın Hazırlanması	38
5.5	Destek Tabakanın Seçici Tabaka ile Kaplanması	39
5.6	Sorpsiyon Çalışmaları	39
5.7	Pervaporasyon Çalışmaları	40
5.8	PI Destek Tabakanın Çapraz Bağlanması	42
5.8	Membran Karakterizasyonu	43
5.9.1	SEM Analizi	43
5.9.2	FT-IR Analizi	43
5.9.3	BET Analizi	43

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR	44	
6.1	Karakterizasyon Analiz Sonuçları	44
6.1.1	SEM Analiz Sonuçları	44
6.1.1.1	Islak Faz Dönüşüm Yöntemiyle Hazırlanan PI Destek Tabaka Membranların SEM Karakterizasyonu	44
6.1.1.2	MOF-199 ve PDMS Seçici Tabaka SEM Karakterizasyonu	45
6.1.1.3	Hibrit ZIF-8 ve PDMS Seçici Tabaka SEM Analizi	46
6.1.2	FTIR Karakterizasyonu	47
6.1.3	BET Karakterizasyonu	48
6.2	Sorpsiyon Deneyi Sonuçları	48
6.2.1	Islak Faz Dönüşüm Tekniğiyle Hazırlanan PI Destek Tabaka Membranın Sorpsiyon Sonuçları	48
6.2.2	Kuru Faz Dönüşüm Tekniğiyle Hazırlanan PI Destek Tabaka Membranın Sorpsiyon Sonuçları	50
6.2.3	Islak Faz Dönüşüm Tekniğiyle Hazırlanan PI Destek Tabakanın Sıcaklığa Bağlı Sorpsiyon Sonuçları	51
6.2.4	Seçici Tabaka Sorpsiyon Sonuçları	53
6.2.4.1	MOF-199 Dolgulu PDMS Seçici Tabakanın Sorpsiyon Sonuçları	53
6.2.4.2	Hibrit ZIF-8 Dolgulu PDMS Seçici Tabakanın Sorpsiyon Sonuçları	54
6.3	Pervaporasyon Sonuçları	56
6.3.1	Nanopartikül Varlığının Pervaporasyon Performansına Etkisinin İncelenmesi	56
6.3.2	Besleme Akış Hızının Pervaporasyon Performansına Etkisi	59
6.3.3	Sıcaklık Değişiminin Pervaporasyon Performansına Etkisinin İncelenmesi	61

6.3.4 Besleme Konsantrasyonu Değişiminin Pervaporasyon Performansına Etkisinin İncelenmesi.....	63
---	----

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	66
------------------------	----

KAYNAKLAR	71
-----------------	----



SİMGE LİSTESİ

μm	Mikrometre
A	Alan
Å	Ångström
C_{BuOH}	Bütanol Konsantrasyonu
C_{su}	Su Konsantrasyonu
J	Akı
α	Seçicilik
Δc	Konsantrasyon farkı
ΔE	Elektriksel Yük Fark
ΔP	Basınç farkı
ΔT	Sıcaklık farkı
Δt	Zaman farkı

KISALTMA LİSTESİ

BET	Branauer-Emmett-Teller
BuOH	Bütanol
D	Diyaliz
d	En
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetil Formamid
ED	Elektrodiyaliz
EDA	Etilendiamin
EtOH	Etanol
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
GC	Gaz Kromatografi
GS	Gaz Ayırma
IPA	Propan 2-ol / İzopropil Alkol
KMM	Karışık Matrisli Membran
L	Boy
MF	Mikrofiltrasyon
MOF	Metal Organik Kafes Yapı
MR	Membran Reaktör
NF	Nanofiltrasyon
NMP	N-metil Prolidon
PDMS	Polidimetilsiloksan
PE	Polietilen
PEI	Polieterimid
PEM	Proton Değişirici Membran
PI	Poliimide
PV	Pervaporasyon
RO	Ters osmoz
rpm	Dakikadaki Dönüş Hızı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UF	Ultrafiltrasyon
ZIF	Zeolitik İmidazol Kafes Yapılar

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3. 1	Membran tiplerinin şematik gösterimi	11
Şekil 3. 2	Membranda gözenek şeması	13
Şekil 3. 3	Aşındırma yönteminin şematik gösterimi	20
Şekil 3. 4	Elektrospining işleminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 4. 1	Pervaporasyon prosesinde taşınım şeması	23
Şekil 4. 2	Pervaporasyon deney düzeneği	27
Şekil 5. 1	Islak faz dönüşüm tekniğiyle PI destek tabaka membran hazırlanmasının şeması.....	33
Şekil 5. 2	Islak faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI destek tabakanın görüntüsü	33
Şekil 5. 3	Kuru faz dönüşüm tekniğiyle PI destek tabaka membran hazırlanmasının şeması.....	34
Şekil 5. 4	MOF-199 sentezinin şematik gösterimi	36
Şekil 5. 5	Hibrit ZIF-8 sentez aşamaları	38
Şekil 5. 6	MOF-199 dolgulu PDMS seçici tabaka.....	39
Şekil 5. 7	Sorpsiyon çalışmalarına ait görüntü	40
Şekil 5. 8	Pervaporasyon deney düzeneği	19
Şekil 6. 1	(a) Ağırılıkça %10, (b) %15 ve (c) %20 derişimlerdeki PI destek tabakanın SEM sonuçları.....	44
Şekil 6. 2	MOF-199 nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 6. 3	PDMS tabaka içerisindeki MOF-199 nanopartiküllerinin SEM görüntüsü	45
Şekil 6. 4	Hibrit ZIF-8 partiküllerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü	46
Şekil 6. 5	PDMS içerisindeki Hibrit ZIF-8 partiküllerinin SEM görüntüleri	46
Şekil 6. 6	MOF-199, polimid ve hibrit ZIF-8'e ait FTIR analiz sonuçları.....	47
Şekil 6. 7	MOF-199 nanopartikülüne ait sorpsiyon izotermi	48
Şekil 6. 8	PI derişimine bağlı su ve bütanol sorpsiyonu sonuçları	49
Şekil 6. 9	Ağırılıkça %5 derişimde kuru faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI tabaka sorpsiyon sonuçları.....	50
Şekil 6. 10	PI destek tabakanın sıcaklığa bağlı sorpsiyon sonuçları	52
Şekil 6. 11	Farklı derişimlerde MOF-199 ile hazırlanan seçici tabakanın bütanol ve su sorpsiyonları	53
Şekil 6. 12	Farklı derişimlerde Hibrit ZIF-8 ile hazırlanan seçici tabakanın bütanol ve su sorpsiyonları	55

Şekil 6. 13	Nanopartikül varlığının membran seçiciliğine olan etkisi (%5BuOH içeren besleme çözeltisi ve 1900 ml/dk akış hızında)	56
Şekil 6. 14	Nanopartikül varlığının membran akısına olan etkisi (%5BuOH içeren besleme çözeltisi ve 1900 ml/dk akış hızında).....	57
Şekil 6. 15	Nanopartikül derişiminin membran seçiciliğine olan etkisi (%5BuOH içeren besleme çözeltisi ve 1450 ml/dk akış hızında)	58
Şekil 6. 16	Nanopartikül varlığının membran akısına olan etkisi (%5BuOH içeren besleme çözeltisi ve 1450 ml/dk akış hızında).....	59
Şekil 6. 17	%10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında besleme akış hızının seçiciliğe etkisi (30 oC sıcaklık ve 1450 ml/dk akış hızında).....	60
Şekil 6. 18	%10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında besleme akış hızının akiya etkisi (30 °C sıcaklık ve 1450 ml/dk akış hızında)	61
Şekil 6. 19	%10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında sıcaklığın seçiciliğe etkisi (%5 BuOH besleme çözeltisiyle 1450 ml/dk akış hızında).....	62
Şekil 6. 20	%10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında sıcaklığın akiya etkisi (%5 BuOH besleme çözeltisiyle 1450 ml/dk akış hızında).....	63
Şekil 6. 21	%10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında besleme konsantrasyonunun seçiciliğe etkisi (30 °C sıcaklıkta 1450 ml/dk akış hızında).....	64
Şekil 6. 22	%10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında besleme konsantrasyonunun akiya etkisi (30 oC sıcaklıkta 1450 ml/dk akış hızında).....	65

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1	Bütanolün geri kazanımı için gerçekleştirilen bazı çalışma sonuçları.....	3
Çizelge 3. 1	Membran proseslerinin itici güç ve ayırma mekanizmaları	17
Çizelge 5. 1	Membran hazırlanmasında kullanılan kimyasallar	30
Çizelge 5. 2	MOF-199 sentezi için çözelti hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve miktarları.....	35
Çizelge 5. 3	Hibrit ZIF-8 sentezi için çözelti hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve miktarları.....	37
Çizelge 5. 4	Pervaporasyon prosesinde incelenen deney koşulları	42
Çizelge 6. 1	MOF-199 nanopartikülünün BET analiz sonuçları	48
Çizelge 6. 2	PI destek tabakaların bütanol ve su sorpsiyon sonuçları	49
Çizelge 6. 3	PI Destek tabakanın sıcaklığa bağlı sorpsiyon sonuçları	52
Çizelge 6. 4	MOF-199 dolgulu seçici tabakaların bütanol ve su sorpsiyonu	53
Çizelge 6. 5	Hibrit ZIF-8 dolgulu seçici tabakaların bütanol ve su sorpsiyonu	54

POLİMER NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN ALKOL/SU SORPSİYONU VE PERVAPORASYONU

Leyla ÇAKAR

Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Pervaporasyon, azeotrop karışımların ayrılması için geliştirilen, sıvı karışımlarının kısmi buharının gözenekli ya da gözeneksiz bir membrandan geçmesiyle ayırmanın sağlandığı, düşük enerji tüketimli ve ekonomik bir ayırma prosesidir. Polimerik membranlar, ayırma sürecindeki yüksek performansları ve ekonomik olmaları sebebiyle membranla ayırma endüstrisinde önemli yere sahiptirler.

Biyobütanol, fermantasyon reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan bir alkol ürünüdür. Biyobütanol, sahip olduğu yüksek enerji ile yenilenebilir enerji kaynakları çalışmalarında kullanılan ve gelecek vaat eden bir yenilenebilir yakıt örneğidir.

Bu çalışmada, destek tabakası poliimid (PI) ve seçici tabakası Metal Organik Kafes Yapılar (MOF) ve Zeolitik İmidazol Kafesler (ZIF) ile doldurulmuş polidimetilsiloksan (PDMS) ile hazırlanan pervaporasyon membranının bütanol-su sorpsiyon ve pervaporasyon performansları incelenmiştir.

Çalışma süresince, hazırlanan PI ve PDMS tabakaların saf su ve saf bütanol sorpsiyonları 30 °C, 35 °C ve 40 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. Elde edilen sorpsiyon sonuçları ve SEM görüntüleri neticesinde PI destek tabakası için en iyi konsantrasyon değeri kütlece %15 PI çözeltisinde, nanopartikül dolgulu PDMS seçici tabakası için en iyi konsantrasyon değerleri kütlece %5, %10 MOF-199 ve %5 Hibrit ZIF-8 içeren PDMS tabaka için tespit edilmiştir.

Hazırlanan membranlar, nanopartikül konsantrasyonunun, akış hızının, besleme konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisinin performansa etkisi incelenmek üzere pervaporasyon deneyleri gerçekleştirildi. Bu deneyler neticesinde 1450 ml/dk akış hızında 30 °C sıcaklıkta 2L %5 bütanol içeren besleme çözeltisiyle sürekli sistemde gerçekleştirilen deneyde en yüksek seçicilik ve akı performansını gösteren membran ağırlıkça %10 MOF-199 içeren membrandır ve saf PDMS seçici tabakaya sahip membrana göre seçicilik ve akı değerlerinin yükseldiği görülmüştür.

Akış hızının etkisinin incelendiği deneylerde ise membranın çok düşük ve çok yüksek besleme akış hızında düşük performans gösterirken, 1450 ml/dk akış hızındaki deneyde en yüksek performansını göstermiştir.

Sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerde ise sıcaklığın artmasıyla seçiciliğin azaldığı, akının ise sıcaklıkla birlikte arttığı görülmüştür.

Son parametre olan besleme konsantrasyonunda ise, besleme konsantrasyonunun artmasıyla seçiciliğin önce düşüp, sonrasında arttığı; toplanan permeat miktarında ise derişimin artmasıyla akının da yükseldiği görülmüştür.

Deneyler sonucunda %10 MOF-199 içerikli PDMS seçici tabakasına sahip membranın bütanol geri kazanımı için kullanılabilir membranlar arasında olduğu öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Pervaporasyon, bütanol, MOF, poliimid, pdms, membran

**ALCOHOL/WATER SORPTION AND PERVAPORATION OF POLYMERIC
NANOCOMPOSITE MEMBRANES**

Leyla ÇAKAR

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Asst. Prof. Dr. Sennur DENİZ

Pervaporation technique was developed to separate azeotropic liquids due to partial vapor of liquids. Separation is provided by transferring of liquid vapor across the porous or non-porous membrane. Pervaporation process which is an economical technique consumes lower amount of energy compare to other separation techniques. Polymeric membranes are used wide range area in membrane separation industry due to its high performance and economical advantages in separation process.

Biobutanol is produced by fermentation reaction. It is one of the promising renewable fuels with its high energy level.

In this study, pervaporation performance of a membrane which involves PI support layer with PDMS layer that is doped with MOF was investigated.

During the study, sorption performance of PI and PDMS layer for water and butanol, and 30 °C, 35 °C and 40 °C temperature was investigated.

Optimum PI concentration was determined as 15wt% and nanoparticle/PDMS concentrations were determined as 5wt%, 10wt% MOF-199 and 5wt% Hybrid ZIF-8 due to the results of sorption and SEM images.

Prepared membranes were performed in pervaporation process to investigate the effects of nanoparticle concentration, feed flow rate, feed concentration and temperature.

Firstly, nanoparticle effect on this membrane type was investigated at 1450 ml/min feed flowrate, 30 °C temperature and a feed solution of 2L 5wt% BuOH. At these conditions, membrane that consists 10wt% MOF-199/PDMS active layer shows the most effective selectivity and flux performance.

Secondly, feed flow rate was investigated at 30 °C and the membrane gives the highest selectivity and flux values at 1450 ml/min flow rate. If the flow rate is increased to 1900 ml/min or decreased to 1000 ml/min, membrane performance decreases sharply.

Then, temperature effect on membrane separation performance was investigating and results show that if temperature was increased, selectivity decreases and flux increases at the same time.

Finally, feed concentration effect was investigated. Membrane selectivity was decreased slightly with the increment in feed concentration first and then, selectivity also increased with feed concentration. Flux is also increased with feed concentration during experiments.

As a result, membrane with 10 wt% MOF-199/PDMS active layer can be used in pervaporation performance for biobutanol separation in future applications.

Keywords: Pervaporation, butanol, MOF, polyimide; pdms; membrane

1.1 Literatür Özeti

İki farklı faz arasında bir geçiş fazı gibi davranan ve maddelerin transferini düzenleyen seçici engeller membran olarak tanımlanır. Diğer ayırma işlemleriyle karşılaştırıldığında, membran teknolojisinin temel avantajı bu seçici taşınma prensibidir. Membranla ayırma prosesi katkı maddelerine ihtiyaç duymaz ve düşük sıcaklıklarda düşük enerji tüketimiyle izotermal olarak işlemleri gerçekleştirebilirler [1].

Pervaporasyon ayırma prosesi, organik çözücü karışımlarının ve farmasotik ürünlerin ayrılmasında ve saflaştırılmasında, düşük enerji tüketimi ve düşük kirlilik oluşturması sebebiyle alternatif bir prosestir [2].

Yenilenebilir enerji kaynakları olan biyoalkollerin sulu çözeltilerinden ayrılabilmesi için pervaporasyon prosesine başvurulması, bu çalışmaların ivmelenecek ilerlemesini ve yeni çalışmalar yapılmasının önünü açmıştır.

2004 yılında Matsuura ve arkadaşları, su ve tert-bütanolün pervaporasyon özellikleri ticari olarak temin edilebilen bir membran olan Pervap2510 kullanarak incelenmiştir [3]. Besleme konsantrasyonu ve geçirgenlik üzerinde çalışma sıcaklığı davranışı ve besleme zamanı aralığı araştırılmıştır. Su konsantrasyonları ağırlıkça % 0 - % 20 aralığında değiştirilmiş ve çalışma sıcaklıkları 60 -100 °C olarak seçilmiştir. Pervap2510 membran için, akı ve seçicilik faktörü ve su konsantrasyonu artışı ile artmıştır. Deney sonuçlarına göre sıcaklık ile çözünürlük değişimi, membran içindeki serbest hacim değiştiği ve tert-bütanolün sterik etki yarattığı gözlemlenmiştir.

Nasiri ve Aroujalian, (2010) tarafından PDMS membranları kullanarak etil alkolü susuz hale getirme çalışması yapılmıştır. Bu pervaporasyon çalışmalarının ilki için membran kalınlığı, moleküler kümeleşme ve basınç gibi parametrelerin, sistemi hangi şekillerde etkilediği farklı modellerle ele alınmıştır. Bu çalışmaya göre, beslemede etil alkol konsantrasyonu ve sıcaklık arttığında hem bileşenlerin akısında artış hem de toplam akıda artış gözlemlenmiştir. Fakat alt akımdaki basınç artışı seçiciliği negatif olarak etkilemiştir. Bu çalışma için en uygun değerler % 5 etil alkol konsantrasyonu ve 50 °C sıcaklık için elde edilmiştir [4].

Omidali vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada hidrofobik ve hidrofilik kompozit membranlar kullanılarak seyreltik sulu çözeltilerden izo-bütanolün ayrılması ve saflaştırılması işlemi pervaporasyon prosesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada pervaporasyon performansına akış hızının etkisi araştırılmıştır. Önerilen çalışmada ağırlıkça % 2 konsantrasyonuna sahip izo-bütanolün ağırlıkça % 99.7 konsantrasyonuna ulaşılması sağlanır. Deneysel sonuçlara göre daha az geçirgen bileşenin akısı neredeyse sabit iken PDMS kompozit membranlar yüksek geçirim performansına sahip olduğundan dolayı daha seçici olduğu görülmüştür. Yapılan analizler kütle transferi mekanizması ile gerçekleştirilmiştir. Zar tabakası direnci sabit kalırken akış hızındaki değişim ile bileşenlerin sıvı sınır tabakasında direnç olduğunu göstermiştir. Bu sınır tabakası direnci daha iyi bir şekilde ayrılma ile sulu çözeltilerden izo-bütanol geri kazanılmasının ve saflaştırılması işleminin PDMS için başarılı olduğunu göstermiştir. Deney sonunda biyoyakıt üretimi için bu pervaporasyon çalışmasının önemli bir teknoloji olduğu sonucuna varılmıştır [5].

Jin vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada PDMS ile desteklenen geliştirilmiş seramik delikli membranlar kullanılmıştır ve kompozit hale getirilmiştir. Viskozite özellikleri, gözenek büyüklükleri ve yapısı kalitesi yüksek olan bir kompozit membran için en önemli iki kriter olarak kabul edilmiştir. Optimum membran ağırlıkça % 1 n-bütanol konsantrasyonu ile beslenmiştir ve 42.9 oranında bir seçicilik performansı ve yüksek akı değeri gözlemlenmiştir. Bunun yanında, n-bütanol besleme sisteminin değiştirilmesi ile PV performansının artırılması maksimum performans seviyesine çıkarılmıştır. Bu deney sonucunda PDMS ile desteklenen delikli fiber yapının yüksek bütanol geri kazanımından dolayı biyoyakıt üretimi için pratik bir uygulama olduğu ön görülmüştür [6].

Joo Lee vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada ise PDMS aktif tabakasıyla kaplanan makrogözenekli polieterimid (PEI) içi boş silindir destek tabakalı kompozit membran bütanol

ayrılması için pervaporasyon prosesinde kullanılmıştır. Besleme konsantrasyonu %0,1'den-3'e kadar artırılarak derişimin etkisi incelenmiş ve deney 40 °C'de gerçekleştirilmiştir. Beslemede bütanol konsantrasyonu arttıkça akının arttığı, akı ve seçicilik arasında ise ters oran olduğu gözlenmiştir. Toplam akı 250-290 g/(m².sa) iken bütanol akısı 20-30 g/(m².sa) olarak tespit edilmiştir [7].

Feng ve Fouad (2009) tarafından yapılan çalışmada silika dolgulu PDMS, bütanolayırma membranı olarak kullanılmıştır. Ağırlıkça %0.01-0.5 oranında bütanol içeren seyreklik çözelti ile çalışılmıştır. Besleme bütanol konsantrasyonunun artmasıyla su akısı neredeyse lineer artış gösterirken, bütanol akısı silikalit dolgulu PDMS membranın bütanol ilgisinin fazla olmasına bağlı olarak konkav bir eğri oluşturarak artmıştır. Bu çalışmanın seyreklik bütanol çözeltilerinin ayrılması için yol gösterici olduğu belirtilmiştir [8].

Bütanol'ün geri kazanımı için yapılan diğer çalışmalar Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Bütanolün geri kazanımı için gerçekleştirilen bazı çalışma sonuçları

Membran	Çözelti	Ayırma Faktörü (α)	Akı (g/m ² .sa)	Kaynak
PEI/PDMS	Bütanol-Su	44-74	250-290	[9]
Seramik/PDMS	Aseton-Bütanol-Etanol	20	1211	[10]
PE+metal/PDMS	Bütanol-Su	32	132	[11]
Seramik/PDMS	Aseton-Bütanol-Btanol	16.2	670	[12]
Seramik/PDMS	Bütanol-Su	42.9	1282	[13]
PDMS membran biyoreaktör	Aseton-Bütanol-Etanol	10.28	783.91	[14]
Silikat-1/PDMS	Aseton-Bütanol-Etanol-Su	28	58	[15]
Seramik/PDMS	Aseton-Bütanol-Etanol-Su	22.2	1000	[16]
ZIF-71/PDMS	Bütanol-Su	66	1689	[17]
PEI/POMS	Bütanol-Su	40	0.26	[18]
POMS	Bütanol-Su	31	266	[19]
Oylel alkol sıvı membran	Bütanol-Su	50	160	[20]

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada fermentasyon atıklarında bulunan ve yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyobütanolün sulu çözeltisinden geri kazanımı için polimerik nanokompozit membranların hazırlanması ve bu membranların sorpsiyon ve pervaporasyon performansının incelenmesi amaçlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Enerji kaynaklarının büyük bölümünü oluşturan fosil enerji kaynakları, enerji ihtiyacının günden güne artması sebebiyle tükenmeye başlamış ve gelecek için yeni enerji kaynaklarının keşfedilmesini ve alternatif enerji kaynaklarının kullanılmasını gerekli kılmıştır. Yapılan çalışmalar, yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının günlük ihtiyaçlar için kullanılmasını mümkün kılmış ve enerji ihtiyacının bir kısmı yenilenebilir enerji kaynaklarıyla sağlanmaya başlamıştır.

Yenilenebilir enerji ihtiyacının arttığı günümüzde, verimli ve yeşil enerji kaynağı biyoalkollerin geri kazanımı önem kazanmıştır. Biyoalkollerin sulu çözeltilerinden ayrılması ise, oluşan azeotrop karışım sebebiyle klasik yöntemlerle mümkün olmamaktadır. Biyoalkollerin sulu çözeltilerinden ayrılması amacıyla başvurulan yöntemler arasında pervaporasyon prosesi yüksek verimliliği ve düşük enerji tüketimiyle ön plana çıkmaktadır.

PDMS, bütanol geri kazanımı için gerçekleştirilen çalışmalarda yoğun olarak kullanılan bir materyaldir ve bütanole karşı yüksek seçicilik gösterdiği bilinmektedir. PI ise yüksek kimyasal ve mekanik dayanıma sahip, kolay işlenebilen ve yüksek gözeneklilik sağlayabilen bir kimyasaldır.

Metal organik kafes yapılar (MOF) bir organik ligand ve bir metal iyonunundan oluşan nanokristallerdir. Bu yapılar, yüksek poroziteye ve yüzey alanına sahiptirler. Bu sebeple katıldıkları yapının yüzey alanını ve gözenekliliğini artırarak bu iki özelliğe bağlı performansı iyileştirebilirler.

Biyobütanolün sulu çözeltisinden geri kazanılması için pervaporasyon membranlarının hazırlandığı bu çalışmada, poliimid destek tabaka üzerine kaplanan PDMS aktif tabakasına metal organik kafes yapılar katılmıştır. Yapılan çalışmada membranın bütanol seçiciliğinin nanopartikül varlığında yükseldiği tespit edilmiştir.

BİYOYAKITLAR

2.1 Biyoyakıt

“Biyoyakıt” kelime anlamı olarak “yaşam” ı ifade etmektedir. Bu açıdan bakacak olursak da “biyoyakıtlar” aslında “yaşam yakıtları” anlamına gelmektedir.

Bir biyoyakıtı biyoyakıt olarak nitelendirebilmemiz için bazı durumlara dikkat etmek gerekmektedir. Örneğin, biyoyakıtın üretildiği ham madde büyük bir önem taşımaktadır. Yetiştirildiği bölgedeki tarımsal üretim profili, sosyo-ekonomik durum, yetiştirildiği alanın biyoçeşitliliği sorgulanmalıdır. Bu noktalara dikkat edilmesi durumunda biyoyakıtların sürdürülebilir olması kaçınılmazdır.

Biyoyakıtlar tarımsal ürünlerin, odunun, bitki, hayvan ve belediye atıkları gibi atıkların çeşitli biyokimyasal ve termokimyasal süreçlerden geçirildikten sonra elde edilebilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin genel adıdır. Katı biyoyakıtlar; biyokömür, odun kömürü, biyopelet ve biyobriket, gaz biyoyakıtlar; biyogaz, biyohidrojen, singaz denilen sentetik gazlar, sıvı biyoyakıtlar ise; biyodizel, biyoetanol, biyometanol, biyodimetileter, biyoetiltersiyerbütileter ve bitkisel yağlar olarak tanımlanmaktadır. Biyoyakıtlar ulaştırma sektöründe taşıt yakıtı, hizmet sektöründe ise elektrik ve ısı üretmek amacıyla kullanılmaktadır.

Biyoyakıtlar, insanın var oluşundan itibaren aktif bir şekilde varlığını sürdüren bir enerji kaynağıdır. Biyoyakıtların eski zamanlardaki kullanımına örnek olarak odun ve tezek gibi maddeler gösterilebilir. Bu maddeler de birer biyoyakıttır. Ancak, sıvı yakıtlar için aynı şeyi söyleyemeyiz. Çünkü bu biyoyakıt tipi belirli işlemlerden geçirilip işlenerek biyoyakıt olarak

kullanılabilirlik kazanmaktadır. Tarihte ilk kez Mısırlılar, Hint tohumu yağını lambaları için aydınlatma yakıtı olarak kullanmışlardır [21].

“Biyoyakıt” ifadesi, biyokütleden elde edilen ve ulaşım sektörü için enerji kaynağı olarak kullanılan sıvı yakıtları ifade etmek için kullanılmaktadır [22]. Biyokütle enerjisi, diğer yenilenebilir enerji kaynakları gibi çevreye duyarlı bir başka enerji kaynağıdır. Biyokütle enerjisinin diğer alternatif enerji türlerinden ayrılmasını sağlayan temel fark, enerji kaynağının sadece doğada bulunan öğelerden oluşmayıp, aynı zamanda yetiştirme tekniğiyle yeni kaynakların oluşturulabilmesi için mevcut potansiyelin geliştirilebilmesidir. Bu şekilde, biyokütle enerjisi ekosistem açısından yenilenebilir ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olmaktadır [23]. Biyokütle, yakıt ve elektrik üretimi için önemli bir potansiyele sahip olmasına rağmen Türkiye’de büyük ölçüde basit yakma işlemleri ile kullanılmakta ve gömülerek yok edilmektedir [24].

Günümüzde yaygın olarak kullanılan ve yüksek miktarda üretilen biyoyakıtlar, etanol ve biyodizeldir.

2.2 Sıvı Biyoyakıtlar

2.2.1 Biyodizel

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilen, kimyasal olarak ise uzun zincirli yağ asidi mono alkil esteri olarak tanımlanabilen alternatif bir yakıttır. Bu yakıt türü, bitkisel ve hayvansal yağların alkol ile katalizör eşliğinde reaksiyona girmesiyle üretilmektedir. Ayrıca atık bitkisel ve hayvansal yağlar da biyodizel hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Biyodizel fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından petrol kökenli dizel yakıtlarıyla benzer özellik göstermektedir. Biyodizel, dizel motorlarında saf bir şekilde kullanıldığı gibi diğer dizel yakıtlarıyla karıştırılarak da kullanılabilir [25].

2.2.2 Biyoetanol

Kimyasal olarak etanol ve biyoetanol aynı moleküldür. Etanol petrokimyasal, biyoetanol ise biyolojik kaynaklardan mayalanma yolu ile üretilen etanole verilen farklı bir isimdir. Etanol, yani C_2H_5OH , renksiz, yüksek derecede yanıcı, su ve benzinle çok iyi bir şekilde karışabilen bir sıvı yakıttır. Biyoetanolün kullanımı günümüzde pek çok kişi tarafından yeni bir kavram olarak

görülse de, aslında üretimi çok daha eskilere dayanmaktadır. Ulaştırma sektörü için 1800'lü yılların sonunda Henry Ford ve Nicholas Otto tarafından üretilen ilk arabalar ve içten yanmalı motorlar etanol ile çalıştırılmıştır.

Etanol, yüksek oktan sayısına sahip olması ve çevresel etkilerden dolayı benzinde oktan arttırıcı olarak kurşunun yerini almıştır [26].

2.2.3 Bütanol

Bütanol, alkol yakıtları içerisinde en karmaşık olandır. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ yapısında olan bütanol görüldüğü üzere 4 karbonlu bir alkoldür. Bütanol, metanol ya da etanole göre daha zehirli bir maddedir. Bütanolün kaynama noktası 118°C ve erime noktası -89°C 'dir. Bütanol, 0.81 g/mL yoğunlukla etanol ya da metanole göre daha çok, suya göre ise daha az yoğundur. Bütanol, bir çözücü olarak yaygın olarak kullanılmakta olup, aynı zamanda bir yakıt olarak kullanılmaya adaydır. Tarım ürünlerinin fermentasyonu ya da ham petrolden üretilebilir [27].

Başlangıçta n-bütanol, ABE (Aseton-Bütanol-Etanol) gibi fermentasyon aşamasıyla tarım ürünlerinden üretilmekteydi. Günümüzde ise çoğu bütanol ham petrolden üretilmektedir. Bütanol etanole göre daha uygun fiziksel özelliklere sahip olmasına rağmen etanolden daha maliyetlidir ve etanole göre daha yüksek enerji içermektedir.

Ayrıca bütanolün buhar basıncı etanol, metanol ve benzine göre daha düşüktür. Bu buhar basıncı düşüklüğü, diğer yakıtlardan daha çevreci olduğuna inanılan bütanolün buharlaşmasıyla ilgili sorunlarının daha az olduğu anlamına gelmektedir. Bütanolün, yakıtlarla karıştırılma durumu göz önüne alındığında etanole göre daha çok tercih edilebileceği düşünülmüştür. Ancak bakıldığında etanole göre daha maliyetli olduğu saptanmıştır. Ek olarak, direkt olarak yakıt hücresi şeklinde kullanımı da düşünülmüştür [15].

Bütanol, mükemmel yakıt karakteristiklerine sahip bir kimyasaldır. Yaklaşık olarak %22 oranında oksijen içermektedir ve bu da yakıtta katıldığında tam yanmaya yakın verim sağlamaktadır. Bütanolün yakıt olarak kullanılmasıyla, is oluşturan bileşenler ve zararlı emisyonlar azalmaktadır [28].

2.2.3.1 Bütanol'ün İzomerleri

Bütanol yapısı gereği dört izomere sahiptir. Bunlar; 1-bütanol (n-bütanol), 2-bütanol, iso-bütanol ve tert bütanol'dür.

1-Bütanol; Çözücüleri - çeşitli boyalar, reçineler vb.

Plastifiyanları - bir plastik madde işlemleriyle gelişir.

Kimyasalları - bütül esterler ve bütül eterler vb.

Kozmetikleri - göz makyajı, dudak boyası vb.

Benzine ilave edilebilme özelliği mevcuttur.

2-Bütanol; Çözücü özelliği mevcuttur.

Kimyasalları – bütan vb.

Endüstriyel temizleyicileri – boya silici vb.

Parfümlerde ve yapay tatlarda kullanılır.

İso-Bütanol; Çözücü özelliği mevcuttur ve boyaya eklenebilir.

Benzine ilave edilebilir.

Endüstriyel temizleyicileri – boya silici vb.

Mürekkep yapımında kullanılır.

Tert-Bütanol; Çözücüdür.

Denatüren etanolünde kullanılır.

Endüstriyel temizleyicileri – boya silici vb.

Oksijen ve oktan güçlendirici olarak benzine katılır [29].

2.2.3.2 Bütanol Üretimi

Geçmişten günümüze kadar olan süreçte, biyokütleden yakıt ve kimyasal madde üretiminde çok büyük gelişmeler olmuştur. Bütanolün fermentasyon ile mısırdan elde edilmesi de bu gelişmelerden biridir. Bütanolün onlarca yıl önce sadece mısır nişastasından değil, aynı zamanda mısır yan ürünleri olan mısır lifi ve ek besin maddesi mısır likörlerinden de üretimi yapılmıştır. Sonraki işlem teknolojilerinde mayalanmış yoğun şeker çözeltileri kullanılmıştır.

Dolayısıyla üretimler daha da verimle sonuçlanmıştır. Bugün ise bütanolün üretimi, mısırın mayalanması ve petrokimyasal yollar ile sağlanmaktadır [27].

Bütanol, önemli bir endüstriyel çözücü ve etanole göre daha iyi bir yakıt incelticidir. Bütanol düşük maliyetli biyokütleden ekonomik bir şekilde üretilebilirse, pazar talebinde önemli bir artış gösterir [30].

2.2.3.3 Bütanolün Yakıt Özellikleri

Bütanol, etanole göre daha üstün yakıt özellikleri göstermektedir. Yakıt özellikleri bütanolün tipine göre değişiklik göstermektedir. N-Bütanol ve Aseton-Bütanol-Etanol (ABE) fermentasyonu ile üretilmektedir.

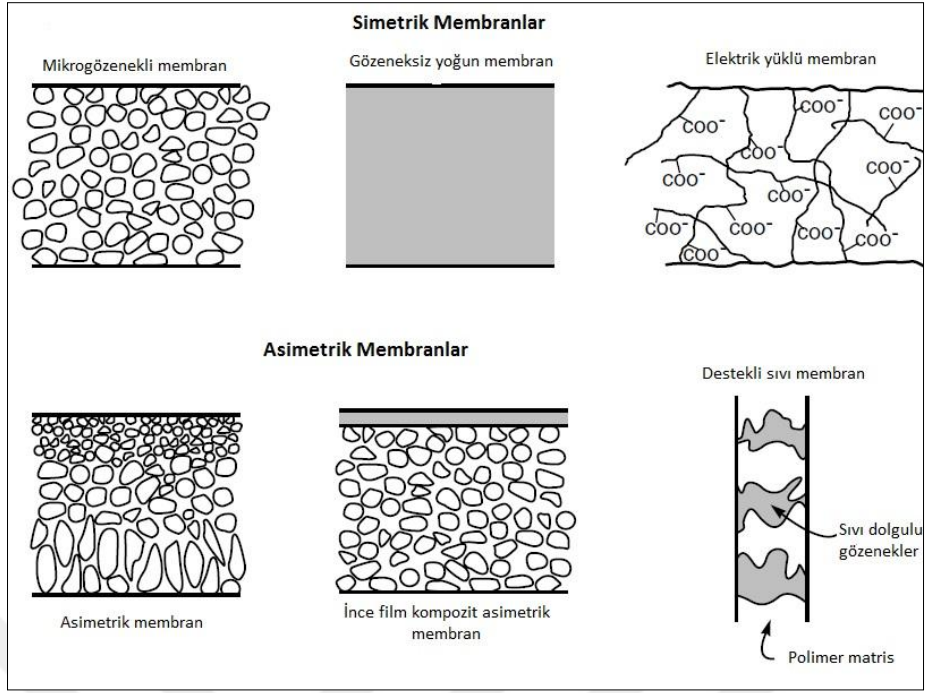
Bütanolün ilk yakıt özelliği, benzin ile biyoyakıt olarak karışımındaki sınırlamalardır. Bütanol uzun zincirli bir hidrokarbondur ve bu özelliğiyle benzine daha yakındır. Bütanolün ikinci yakıt özelliği ise oksijenli olmasıdır. Yakıtın oksijenli olması, tam yanmaya yakın verim sağlama ve düşük egzoz emisyonları gibi faydaları vardır. Üçüncü özellik ise oktan sayısıdır. Oktan oranı, hava/yakıt karışımının ateşleme sıcaklığını ve basıncının ne kadar olacağını göstermektedir [31].

MEMBRAN VE MEMBRAN PROSESLERİ

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilirler. Bu engeller kalıcı seçiciliğe sahip olmalıdır. Yani özel yollarla iki fazdaki moleküllerin hareketini sınırlamalıdır. Bu engeller katı sıvı veya gaz olabilmektedir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemi gözenekli membranlarda yapısal boyut ve şekle göre, gözeneksiz membranlarda ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre gerçekleşir. Membranın performansını belirleyen parametreler seçicilik ve akı parametreleridir. Membran kullanımının saflaştırma, derişikleştirme ve fraksiyonlara ayırma gibi üç temel amacı vardır. Besleme akımının membrandan geçen kısmına permeat, geçemeyen kısmına retentat denir [32].

3.1 Membran Tipleri

Membranlar genel olarak Şekil 3.1'de gösterildiği gibi mikrogözenekli, homojen, iyon deriştirici ve asimetric olmak üzere dört grupta sınıflandırılabilirler.



Şekil 3.1: Membran tiplerinin şematik gösterimi [33]

3.1.1 Mikrogözenekli Membranlar

Mikrogözenekli membranlar yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelere benzemelerine karşın, $0.01 - 0.10 \mu\text{m}$ çapındaki gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar. Ayırma işlemi sırasında en büyük gözenek boyutundan daha büyük olan partiküller membrandan geçemezler. Boyutu en küçük por çapından küçük olan partiküller membrandan geçerken, ara boyuttaki partiküller membran gözenek dağılımına göre kısmi olarak membrandan geçebilirler. Genel olarak, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi ayırma prosesleri, partikül boyutuna göre ayırmanın gerçekleştiği mikrogözenekli membranlarla gerçekleştirilirler [33].

3.1.2 Homojen Membranlar

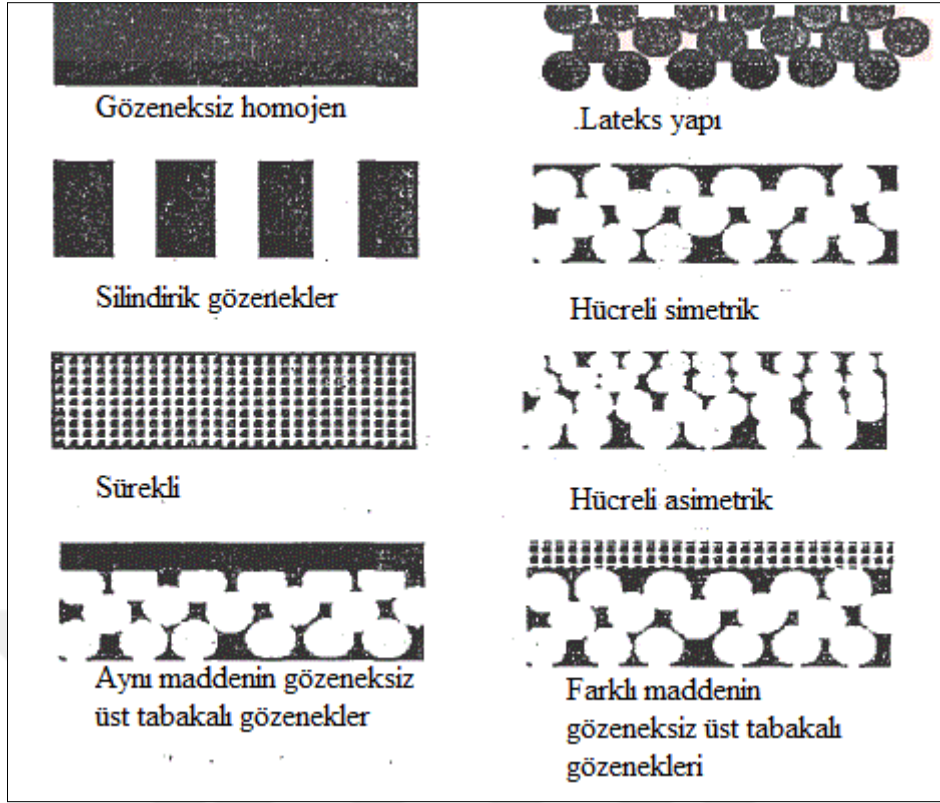
Homojen membranlar yoğun ve devamlı bir film tabakasından oluşan, yapılarında gözenek bulundurmeyen, katı veya sıvı yapıda olabilen membranlardır. Aktarım hızı türlerin difüzlenebilirliği ve membran fazındaki konsantrasyonu tarafından belirlenir. Bu tür membranlarda kütle aktarımı oldukça küçüktür ve olabildiğince ince hazırlanır. Gaz ayırımı, pervaporasyon, kanın oksijenlendirilmesi, kontrollü ilaç salınımı gibi birçok alanda kullanılırlar [34].

3.1.3 İyon Değiştirici Membranlar

Gözenekli veya gözeneksiz olabilen bu membranlar genellikle ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenekler pozitif ya da negatif yükler taşırlar. Yükün pozitif ya da negatif olmasına bağlı olarak membranlar anyonik ya da katyonik olarak adlandırılırlar. Ayırma işlemleri çözeltideki iyonların yüküne ve derişime göre gerçekleşir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır [35].

3.1.4 Asimetrik Membranlar

Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. İntegral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir. İntegral asimetrik membran faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır. Bir membranda taşınım hızı membran kalınlığıyla ters orantılıdır. Ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film imalat teknolojisi yaklaşık 20 µm kalınlığa kadar mekanik açıdan güçlü ve hatasız film üretimi gerçekleştirebilir. Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit asimetrik membranlar çok daha fazla kalın gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşur. Yüzey tabakası ve alt destek yapıları bir işlemler veya ayrı olarak gerçekleştirilebilir. Kompozit bir membranda tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Ayırma özellikleri ve permeasyon hızları yüzey tabakasında belirlenir. Alt tabaka mekanik destek işlevi görür. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır. Şekil 3.2’de membranlardaki farklı gözenek yapıları gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Membranda gözenek şeması [36]

3.1.5 İnce Film Kompozit Membranlar

İnce film kompozit membranlar, 1965'te Mogan tarafından arayüzey polimerizasyonunun tanıtılmasından bu yana büyük gelişim göstermiştir. Mikrogözenekli destek tabakanın üzerine oldukça ince film kavramının gelişmesi bilimsel bir atılım olarak kabul edilmektedir.

Ultrince seçici tabaka sayesinde, bu kaplama yöntemiyle hazırlanan ters osmoz (RO) ve nanofiltrasyon (NF) membranları, su ve atık su arıtımı başta olmak üzere pek çok ayırma uygulamasında muhteşem sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır.

İnce film membranlar endüstride iyi sonuçlar vermesine rağmen, membran bilimciler asimetric membranları tek adımda üretmek için hala çalışmalarını sürdürüyorlar. İnce film membranlar ticari pazarda diğer membranlara göre oldukça rekabetçi ve pozitif avantajlara sahiptirler. İnce film kompozit membranın her tabakası mükemmel mekanik dayanım ve basınç dayanımı verirken, bu tabakalar ayrı ayrı kontrol edilebilir; istenen seçicilik ve geçicilik değerleri için optimize edilebilir [37].

3.1.6 Sıvı Membranlar

Sıvı membran sistemleri besleme ve permeat çözeltileriyle karışmayan bir sıvının, bu iki akışkan faz arasında yarı geçirgen engel olarak görev yapmasını sağlayan sistemlerdir.

Sıvı membran sistemleri araştırmacılar tarafından analitik, inorganik ve organik kimya, kimya mühendisliği, biyoteknoloji, biyomedikal mühendisliği ve atık su arıtımı uygulamalarında kullanılmak üzere çalışılmaya devam etmektedir. Bu disiplinlerle ilgili olan araştırma ve geliştirme çalışmaları sıvı membran teknolojisiyle ilgili gaz ayırma, değerli ya da toksik metallerin geri kazanımı, organik bileşenlerin giderilmesi, fermentasyon ürünlerini algılayacak cihazların geliştirilmesi gibi farklı uygulamaları da kapsamaktadır.

Sıvı membran proseslerin yaygın teorik ve deneysel çalışmalar sonucunda ortaya çıkan genel karakteristik özelliklerine göre;

- Sıvı membran proseslerde ayırma, fazlar arasındaki dengeyle değil, kimyasal potansiyel farkıyla gerçekleşir.
- Sıvı membranlar isimlerini üretiminde kullanılan malzemeden değil, fonksiyonlarından alırlar.
- Sıvı membran taşınımı, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve membranla ayırmanın bir sürekli sistemde gerçekleşmesini içerir. Suyla karışmayan ve iki çözelti, gaz, besleme ve ürün fazı arasında durgun ya da akış halinde bulunan bir ekstraksiyon reaktantını kullanılır hale getirir [38].

3.1.7 Karışık Matrisli Membranlar

Bir membranın performansı, yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik göstermesiyle belirlenir. Ancak bu iki özelliğin aynı membran prosesinde elde edilmesinin zorluğu, yeni araştırma konularını ortaya çıkarmıştır [39].

Polimerik membranlar işlenebilirliği kolay, maliyeti düşük ve yüksek mekanik dirence sahiptir. İnorganik membranlar ise yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenliğe sahip; ancak üretim yöntemleri karmaşık, tekrarlanabilirliği düşük, yüksek maliyet ve düşük mekanik dirence sahip olan membranlardır. Bu durumlar sonucunda, polimerik membranların inorganik membranlara göre dezavantajı olan düşük seçicilik ve geçirgenliklerini iyileştirmek için karışık matrisli membranlar(KMM) üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar, polimerlerin

yüksek mekanik dayanım ve düşük maliyet avantajlarını inorganik membranların yüksek seçicilik ve geçirgenlik özellikleriyle birleştirerek en verimli membranı elde etmeyi amaçlamıştır [40], [41], [42].

Karışık matrisli membran çalışmalarıyla birlikte membranlarda kullanılabilir TiO₂, zeolitler, metal organik kafes yapılar (MOF) gibi nanodolgu malzemelerinin önemi de artmıştır [43].

3.2 Metal Organik Kafes Yapılar

Bilim dünyasında 90`lı yıllarda yepyeni bir kimyasal madde türü ortaya çıkmıştır. Hidrojen depolama, metan gazını iletme, karbon dioksiti tutma, gaz ve sıvıları birbirinden ayırma gibi enerji ve çevre sorunlarında kilit özelliklere sahip olan bu madde türüne metal-organik kafesler (MOF) adı verilmiştir [44].

3.2.1 Metal Organik Kafeslerin Yapısal Özellikleri

Metal organik kafes yapılar (MOF) son yıllarda araştırmacıların büyük ilgisini çeken ve birçok alanda kullanımlarını inceledikleri nanomalzemelerdir. MOF yapısında; bir organik ligand, iki veya daha fazla fonksiyonel grup ve metal iyonunu bulunmaktadır [45].

Metal organik kafes yapılar (MOF), bir diğer şekliyle, metal iyonları içeren yüksek poroziteye sahip organik koordinasyon yapılarıdır. Bu yapıların en önemli avantajı, istenilen özellikte moleküler boşluklar oluşturmaya elverişli olmaları ve mükemmel kristal yapıda olmalarıdır [38]. Bu metal komplekslerin gözenek büyüklükleri, şekilleri ve fonksiyonelliklerindeki ayarlanabilirlik, özellikle gaz adsorbe edebilen malzemelere yönelik çalışmalara olanak sağlamıştır [39]. Los Angeles`daki Kaliforniya Üniversitesi`ne (UCLA) bağlı Örgüsel Kimya Merkezi`nde geliştirilen, çok düşük yoğunluklu, gözenekli kristal yapıdaki bu bileşiklerin, fevkalade büyük yüzey alanları bulunmaktadır. Günümüzde 3000`den fazla bileşiği bulunan MOF`ların 1 gramı 6000 m² iç yüzeye sahiptir. MOF`lar üç boyutlu kristal yapılar olup, bileşik içinde metal oksitler uzun organik gruplarla birbirine bağlanmaktadır. Bu malzemeleri sentezlemek gayet kolaydır ve yapıları gereği muazzam miktarda gaz depolayabilirler. Örneğin çinko asetat ve benzenetribenzoik asitten oluşan MOF-177 adlı bileşik, bütün gözenekli malzemeler içinde bilinen en fazla hidrojen ve karbondioksit depolama kapasitesine sahiptir. Sentetik olarak üretilen MOF`lar, tabiatta doğal olarak bulunan alüminosilikat bileşiklerine yani zeolitlere benzer özelliklere sahiptirler. Büyük yüzey

alanlarıyla zeolitler gibi, gazların ve kimyasal maddelerin tutulmasında ve reaksiyon katalizörü şeklinde görev yaparlar [44].

3.2.2 Metal Organik Kafeslerin Uygulama Alanları

Nanoteknoloji, malzeme biliminin en önemli dallarından biridir. Nanomalzemelerin eşsiz fiziksel-kimyasal özelliklerinden dolayı bu alana ilgi giderek artmaktadır. Üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi çeken metal organik kafes yapılar (MOF) ve bunların alt grubu olan zeolitik imidazolat kafes yapılar (ZIF), nanogözenekli olmaları sayesinde yüksek yüzey alanına sahip nanokristallerdir. Reaksiyonlarda katalizör ve manyetik madde olarak kullanılmalarının yanı sıra nanogözenekli yapılarından dolayı özellikle gaz depolama ve ayırma ile kontrollü ilaç salımı alanlarında kullanılabilirler [45].

MOF'lar kullanılarak yüksek seviyede seçici moleküler elekler, yüksek başarımlı katalizör malzemeleri ve sensörlerin geliştirilebileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte MOF'ların en umut vaat eden uygulaması ise gaz depolamadır. Özellikle artan çevresel kaygılarla gelecekte en temel yakıtlardan olması ümit edilen metan ve hidrojenin depolanmasında MOF'ların önemli bir rol oynayacağı öngörülmektedir [48].

3.2.3 MOF-199

MOF ailesinin bir üyesi olan MOF-199, bakır esaslı bir MOF'tur ve ilk olarak 1999 yılında sentezlenmiştir. $Cu_2(BTC)_3$ ve HKUST-1 olarak da bilinen MOF-199 ticari olarak var olan MOF'lardan biri olma avantajına sahiptir. MOF-199 ilk olarak solvotermal yöntem ile sentezlenirken uzun reaksiyon süresinden dolayı ultrasonik yöntem, mekanokimyasal yöntem ve elektrokimyasal yöntem gibi yeni yöntemler geliştirilmiştir. MOF-199; büyük yüzey alanı ile katalizör olarak, bakırın elektrokimyasal özelliğinden dolayı Li-iyon pillerinde anot olarak, propan ve propilen adsorpsiyonu, isobütan ve isobüten adsorpsiyonu, gaz adsorpsiyonu gibi adsorpsiyon türleri için absorban olarak ve farklı gazlara gösterdiği seçicilikten dolayı hibrit membranlar için dolgu maddesi olmak üzere çeşitli kullanım alanlarına sahiptir.

Polimer membranlar (polieterimid, polisülfon, polimid) düşük sermaye miktarı, kolaylıkla boyutlandırılabilmesi, yüksek basınçlarda kararlı yapıda olmaları gibi özelliklerden dolayı birçok gaz ayırma işleminde kullanılmıştır [45].

Bunun yanı sıra sıvı ayırma işlemleri için de tercih edilen bir madde olmuştur. Gözenekli yapısı nedeniyle polimer membranlarda seçici tabakanın seçiciliğini artırmak için MOF-199 aranan bir nanopartikül olmuştur.

3.3 Zeolitik İmidazol Kafes Yapılar

Zeolitik imidazol kafes yapılar, bir geçiş metali iyonu ve imidazol bağlayıcıdan oluşurlar. Bu yapıların geniş yüzey alanı ve gözenek yapısı, termal ve kimyasal kararlılığı önemli kullanım avantajları sağlamaktadır [61].

3.4 Membran Prosesleri

Membran filtrasyonu birbiri içinde suspans olmuş ya da çözünmüş bileşenlerin birbirinden ayrılması için oldukça etkili ve ekonomik çözümler sunar. Membran filtrasyon prosesleri, membranın gözenek boyutuna göre tanımlanır [49].

Çizelge 3.1 Membran proseslerinin itici güç ve ayırma mekanizmaları [50]

Membran Prosesi	İtici Güç	Ayırma Mekanizması
Mikrofiltrasyon (MF)	ΔP	Boyut
Ultrafiltrasyon (UF)	ΔP	Boyut
Nanofiltrasyon (NF)	ΔP	Boyut/afinite
Ters Osmoz (RO)	ΔP	Boyut/afinite
Gaz Ayırma (GS)	ΔP	Afinite/Boyut
Pervaporasyon (PV)	ΔP	Afinite
Diyaliz (D)	Δc	Boyut
Elektrodiyaliz (ED)	ΔE	Yük

3.4.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon, gözenekli membranlar kullanarak 0.1-10 μ m çapındaki suspans parçacıkların ayrılması için kullanılan bir filtrasyon prosesidir. İlk uygulamaları, içme suyundan mikroorganizmaların giderilmesiyle başlamış, sonrasında ilaç ve elektronik proseslerde düşük maliyetli ve tek kullanımlık kartuşlarla birlikte bugünkü mikrofiltrasyon endüstrisinin önemli bir bölümü ortaya çıkmıştır. Bu proses kolloidler, yağ molekülleri ve

heterojen dağılmış parçacıkları da ayırabilir. Besleme akımını saflaştırmanın yanında, süspansiyonların derişiklendirilmesinde de kullanılmaktadır [33].

3.4.2 Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon, gözenek büyüklüğü 10-1000 Å olan membran yardımıyla, su ve mikroparçacıkların makromoleküllerden ayrılması prosesidir. Başlarda endüstriyel atık sularının temizlenmesi için kullanılsa da, ultrafiltrasyonun bu işlem için yüksek maliyetli olması kullanım alanını değiştirerek ilaç ve gıda endüstrilerinde kullanım alanlarını artırmıştır [33].

3.4.3 Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon basınçla yürüyen, gözenek büyüklüğü ultrafiltrasyondan küçük, ters osmoz membranlarından büyük ve ayırma yeteneği bu iki uygulama arasından yer alan etkili bir membran prosesidir. Ters osmoza göre daha düşük basınç değerinde çalışarak yüksek akı verir ve yatırım maliyeti daha düşüktür. Deniz suyundan tuzun giderilmesi işleminde nanofiltrasyon prosesi sıkca kullanılır [51].

3.4.4 Ters Osmos (RO)

Ters osmoz prosesi içme suyu üretiminde yaygın kullanılan bir membran filtrasyon prosesidir. Bulunduğı bölgeye ve uygulanabilirliğe bağlı olarak yer altı, yüzey ve deniz suyunun saflaştırılması uygulamaları bulunur. Ters osmoz prosesi neredeyse tüm minerallerinden ayrılmış saf su permeatı verebilir.

Tüm su arıtma teknolojileri düşünöldüğünde, ters osmoz moleküler boyuttaki tüm safsızlıkları büyük ölçüde giderebilen bir prosestir ve bu proseste su, yüksek basınç altında membrandan geçerek minerallerden, mikro kirleticilerden ve diğer istenmeyen bileşenlerden arındırır [52].

3.5 Membran Hazırlama Yöntemleri

Polimerik membran üretim tekniği, polimer seçimine ve istenen membran yapısına bağlı olarak değişir. En çok kullanılan polimerik membran hazırlama teknikleri faz dönüşümü, yüzey polimerizasyonu, çekme (germe), aşındırma ve elektrospining teknikleridir.

3.5.1 Faz Dönüşümü

Faz dönüşümü, başlangıçtaki homojen polimer çözeltisinin kontrollü bir şekilde sıvı fazdan katı faza dönüştürülmesi işlemidir. Bu dönüşüm birkaç yolla gerçekleştirilebilir. Bunlar;

- a) Çöktürme: Polimer çözeltisi, çözücü olmayan koagülasyon banyosuna daldırılır. Ayrılma ve çökme çözücünün polimerden banyoya hareketiyle gerçekleşir. Çözücü ve banyo birbiriyle karışmayan maddeler olmalıdır.
- b) Isıl katkılı faz dönüşümü: Bu metod, sıcaklık azaldıkça çözücü kalitesi de azalır düşüncesine dayanır. Ayrılma gerçekleştiğinde geride kalan çözücü ekstraksiyon, buharlaştırma ya da dondurarak kurutmayla uzaklaştırılır.
- c) Buharlaştırma katkılı faz dönüşümü: Polimer çözeltisi çözücü ya da uçucu çözücü karışımı içinde hazırlanır ve çökmenin/ayrılmanın gerçekleşmesi için buharlaşmasına izinverilir. Bu teknik çözelti döküm metodu olarak da isimlendirilir.

Buna benzer yöntemler olmasına rağmen, farklı morfolojilerde polimerik membran elde etmek için kullanılan en yaygın yöntemler çöktürme ve ısıl katkılı faz dönüşümü yöntemleridir [53].

3.5.2 Ara Yüzey Polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonu ticari ince film kompozit RO ve NF membranların üretilmesi konusundaki en önemli yöntemdir.

Ara yüzey polimerizasyonu mikrogözenekli destek tabaka ve aktif tabaka özelliklerinin birbirinden ayrı olarak optimize edilmesine olanak tanınması sayesinde çok sayıda ince film kompozit membran geliştirilebilmiştir.

Monomer konsantrasyonu, çözücü tipi, reaksiyon süresi ve membran oluştuktan sonra gerçekleştirilen işlemler membranın yapısal morfolojisini ve kompozisyonunu doğrudan etkiler.

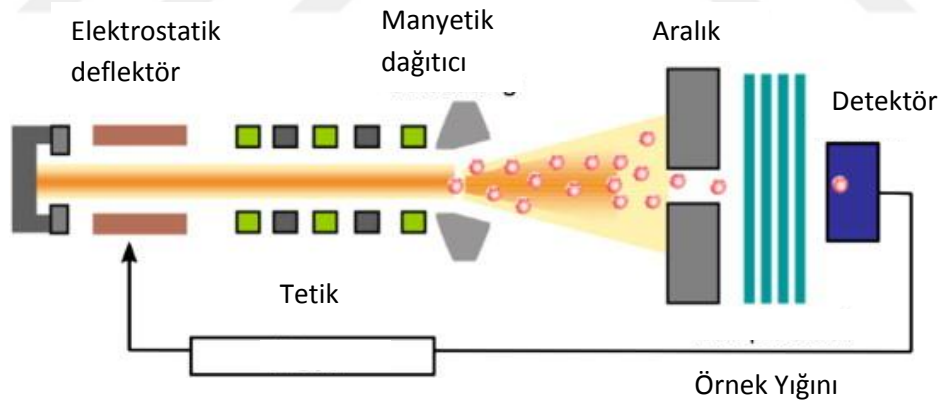
Son dönemlerde ara yüzey polimerizasyon tekniğiyle ince film kompozit membranların hazırlanması yönünde özgün monomerler önerilmiştir. Bu monomerler daha fazla fonksiyonel ve polar gruplar içermeleri sebebiyle hazırlanan membranlar daha yumuşak yüzeyler ve daha hidrofilik performans ortaya koyabilirler. Hidrofilik özelliğin artması, membranların kirlenme karşıtı özelliklerini geliştirir [53].

3.5.3 Çekme (Germe)

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonda kullanılan gözenekli membranlar ekstrüzyonla üretilip sonrasında çekme germe tekniğiyle elde edilirler. Çekme germe tekniğiyle polimerik membran üretimi 1970 yılında geliştirilmiştir. Bu teknik çözeltilsiz bir tekniktir ve polimer erime sıcaklığının üstündeki değerlere ısıtılarak ince bir film haline gelecek şekilde ekstrüde edilir ve sonrasında gerdirilerek gözenekler oluşturulur. Yüksek kristaliniteye sahip polimerler için uygun bir yöntemdir. Kristalin bölgeler dayanımı sağlarken, amorf bölgeler yapıdaki gözenekliliği oluşturur [53].

3.5.4 Aşındırma

Bu teknikte, gözeneksiz bir polimerik film yüksek enerjili iyonlarla radyasyona maruz bırakılır ve polimer film boyunca lineer izler bırakılır (Şekil 3.3). Bu teknik membranın gözenek boyutu ve gözenek dağılımı üzerinde kesin kontrol sağlanmasıyla ve gözenek boyutu ve gözenek yoğunluğunun birbirinden bağımsız olarak birkaç nanometreden mikrometre boyutuna kadar kontrol edilebilmesiyle ünlüdür [53].

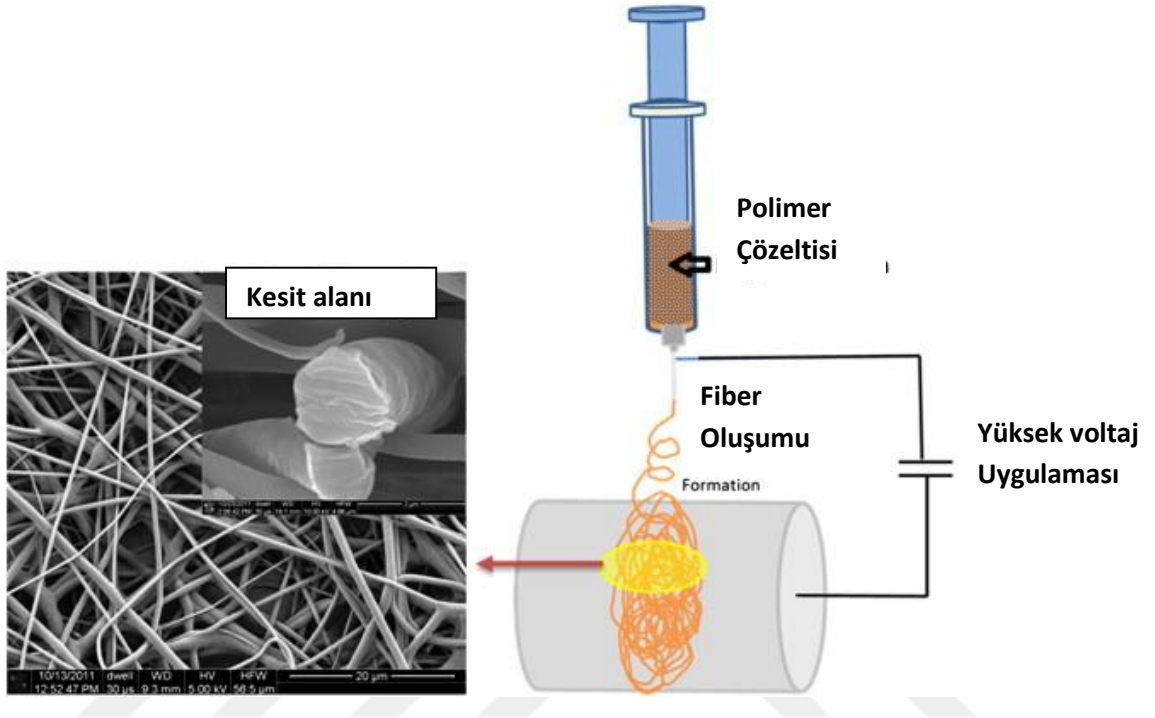


Şekil 3.3 Aşındırma yönteminin şematik gösterimi [53]

3.5.5 Elektropsining

Elektropsining filtrasyon ve desalinasyon gibi uygulamalarda kullanılan membranları üretmek için geliştirilmiş nispeten yeni bir tekniktir. Polimer çözeltisiyle sabitlenmiş toplayıcı arasına yüksek potansiyel uygulanarak gerçekleştirilir. Elektrostatik potansiyel çözelti damlacığının yüzey gerilimini aşacak kadar yükseldiğinde, yüklü sıvı jet Şekil 3.4'de gösterildiği gibi oluşur. Bu yöntemle üretilen lifli membranların benzersiz özelliklerinden biri boy/en (L/d) oranlarının

ve morfolojilerinin çözelti viskozitesi, çevresel koşullar, elektriksel potansiyel ve akış hızı değiştirilerek kontrol edilebilmesidir. Gözenek dağılımı, gözenek boyutu, hidrofilik özellikler ve yüzey morfolojisi de fiberin çapı ve morfolojisiyle kontrol edilebilir [53].



Şekil 3.4 Elektrospining işleminin şematik gösterimi [53]

PERVAPORASYON

4.1 Pervaporasyon

Pervaporasyon yöntemi kaynama noktası birbirine yakın olan ya da azeotrop karışım oluşturan sıvı karışımların ayrılmasında, çok düşük miktardaki bileşenlerin uzaklaştırılmasında oldukça verimli sonuçlar veren, düşük enerji tüketimli ve düşük maliyetli bir membran prosesidir. Bu proseste, membranın aktif yüzeyi ile temasta olan besleme çözeltisi itici kuvvetler sayesinde buhar fazda membranın diğer yüzeyine geçer ve burada ani soğutma ile yoğuşturularak toplanır.

Pervaporasyonda membran boyunca kütle aktarımı genelde çözünme-difüzyon modeli ile gerçekleşir. Çözünme-difüzyon modelinde mekanizma; membran yüzeyinde çözeltinin seçici sorpsiyonu, membran boyunca seçici difüzyon ve membranın diğer yüzeyinde buhar faza desorpsiyon şeklinde gerçekleşir [54].

4.2 Pervaporasyon Prosesinde Taşınım Mekanizması

Pervaporasyon prosesinde taşınım çözünme-difüzyon ve gözenek-akış modeli olmak üzere iki şekilde gerçekleşir.

En sık gözlenen yöntem olan çözünme-difüzyon modelinde taşınım üç basamakta gerçekleşmektedir. Bunlar; besleme çözeltisinden membran yüzeyine kadar çözünme, membran boyunca difüzyon ve permeat akımında buharlaşmadır. Çözünme-difüzyon modeline göre membran seçiciliği ve geçirgenliği membrandan geçen madde ile membran malzemesi arasındaki uyumla belirlenir.

Gözenek-akış modeli ise polimer molekülleri arasındaki boşluğun, membrandan geçecek bileşenin molekül boyutuna yakın olduğu modeldir. Ayırma, moleküler boyuta göre gerçekleşir [54].

4.2.1 Çözünme Difüzyon Modeli

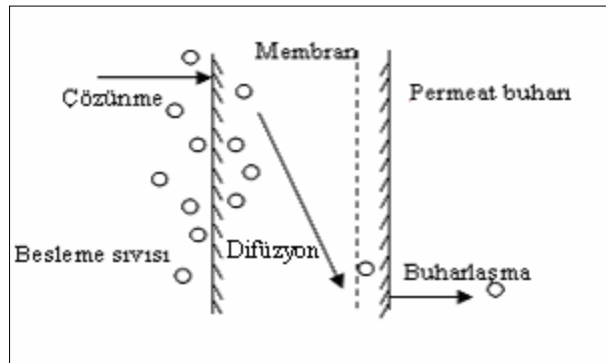
Çözünme difüzyon modelinde taşınım;

- Besleme yüzeyinden membran yüzeyine kadar çözünme
- Membran boyunca difüzyon
- Permeat akımında buhar fazda desorpsiyon

işlemlerinin birbirini takip etmesiyle gerçekleşir (Şekil 4.1).

Membrandan geçen maddeler membran boyunca bir konsantrasyon farkı oluştururlar ve taşınımın bu konsantrasyon farkının oluşturduğu itici güçle gerçekleşir. [54]

Çözünme difüzyon modelinde konsantrasyon farkıyla gerçekleşen taşınım sebebiyle denklemler Fick kanununa bağlı olarak türetilmişlerdir. Fick kanununda membranın her iki yüzeyinde termodinamik dengenin sağlandığı kabul edilir ve bu yolla tek yönlü kütle aktarım denklemi türetilebilir.



Şekil 4.1: Pervaporasyon prosesinde taşınım şeması [55]

Fick kanununa göre çözünme difüzyon modeline bağlı akı ifadesi 4.1 eşitliği ile ifade edilir.

$$J_i = D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (4.1)$$

Burada (i) membranda iletilen maddeyi ifade ederken, D_i difüzyon katsayısını, ve c_i konsantrasyonu göstermektedir. Akış hızı J ise 4.2 numaralı eşitlikle ifade edilir.

$$J_i = \frac{c_i' - c_i''}{\delta} \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilir.

c_i' ve c_i'' sırasıyla i maddesinin üst ve alt akımlarını, p' ve p'' ise kısmi basınçları ifade ederse; konsantrasyonun çözünürlük (s) ve basınçla olan ilişkisi 3.3 eşitliği ile ifade edilir.

$$c_i' = s_i p_i, c_i'' = s_i p_i'' \quad (4.3)$$

4.3 eşitliğinin 4.2'de yerine konmasıyla 4.4 eşitliği elde edilir.

$$J_i = D_i s_i \frac{p_i' - p_i''}{\delta} \quad (4.4)$$

Bu denklemden yola çıkarak eşitlik 4.5'teki geçirgenlik (P) ifadesi türetilebilir.

$$P_i = D_i s_i \quad (4.5)$$

Pervaporasyon prosesinde alt basıncın çok düşük olduğu göz önüne alındığında $p' \gg p'' \rightarrow 0$ ve $c' \gg c'' \rightarrow 0$ kabulü yapıp üst akım buhar basıncı doymuş buhar olarak ele alınırsa (p_i^0), 4.6 ve 4.7 numaralı;

$$J_i = D_i \frac{c_i'}{\delta} \quad (4.6)$$

$$J_i = P_i \frac{p_i^0}{\delta} \quad (4.7)$$

denklemler elde edilmektedir [56]

4.3 Pervaporasyon Proses Parametreleri

4.3.1 Sıcaklık Etkisi

Molekül ağırlığı düşük olan maddelerin polimer içine sorpsiyonu ve difüzyonu sıcaklığa bağlıdır ve membran içinde taşınım özellikleri sıcaklık ile değişmektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle polimer içindeki difüzyon hızı ve maddenin membrandaki geçiş hızı artış gösterir. Sıcaklığa bağlı olarak membranın şişme değeri de artış göstermektedir. 4.8 eşitliğinde görüleceği gibi Arrhenius yasasına bağlı olarak sıcaklığın artmasıyla akı değeri yükselir.

$$J = J_0 \exp(-E_p/RT) \quad (4.8)$$

Bu denklemden E_p aktivasyon enerjisini, J akı miktarını, R ideal gaz sabitini ve T sıcaklığı ifade etmektedir.

Difüzyon ve çözünme katsayılarının ve geçirgenliğin Arrhenius denklemi ile sıcaklık etkileşimi benzerliğinden yararlanılarak 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12 numaralı eşitlikler türetilmiştir.

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (4.9)$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (4.10)$$

$$P = P_0 \exp(-\Delta E_p/RT) \quad (4.11)$$

$$E_p = E_D + \Delta H_s \quad (4.12)$$

Bu denklemlerde E_D difüzyon aktivasyon enerjisini, ΔH_s çözünme entalpisini ifade etmektedir [57].

4.3.2 Besleme Bileşimi Etkisi

Bir polimer içindeki sorpsiyon ve difüzyon özellikleri, karışımın bileşimi ile doğrudan ilgilidir. Besleme bileşimi membranın proses şartlarındaki şişme oranını, seçicilik ve akı performansını belirler. Membrandan daha hızlı geçen maddenin besleme bileşimindeki konsantrasyonunun azalması, membranın şişme oranının ve akı performansının azalmasına, bununla birlikte seçicilikte artış görülmesine sebep olur [57].

4.3.3 Besleme ve Permeat Basıncı

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve gaz geçişi proseslerinde besleme basıncındaki artış, itiş gücünün artmasıyla birlikte akıda artış görülmesini sağlar. Pervaporasyonda ise itici güç membran boyunca gerçekleşen konsantrasyon farkıdır. Maksimum konsantrasyon farkı ise permeat tarafında basıncın sıfır olduğu durumdur. Permeat basıncının artmasıyla akının azaldığı görülür. Permeat basıncı akımı oluşturan maddelerin doygun buhar basıncına eşitse aktivite gradyenti sıfır olur. Seçicilik ise permeat basıncına bağlı olarak, membrandan geçen maddelerin uçuculuklarına göre artma ya da azalma gösterir. Madde uçuculuğu arttıkça seçiciliğin arttığı görüşür. Besleme akımı tarafındaki basıncın performans parametrelerine etkisi neredeyse hiç yoktur [57].

4.3.4 Membran Kalınlığının Etkisi

Çözünme difüzyon modeline göre pervaporasyon prosesinde, akı performansı membranın kalınlığının artmasıyla düşmektedir. Seçicilik performansının ise membran kalınlığından

bağımsız olması beklenmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda, seçilen membran materyaline göre membran kalınlığının çok düşük olduğu durumlarda seçicilikte düşüş görülebileceği belirlenmiştir [57].

4.4 Pervaporasyon Uygulama Alanları

Pervaporasyon prosesi 3 farklı uygulama alanına sahiptir. Bunlar;

- Organik çözücülerin dehidrasyonu
- Seyreltik sulu çözeltilerden organik bileşiklerin çıkarılması
- Organik-organik karışımların ayrılmasıdır.

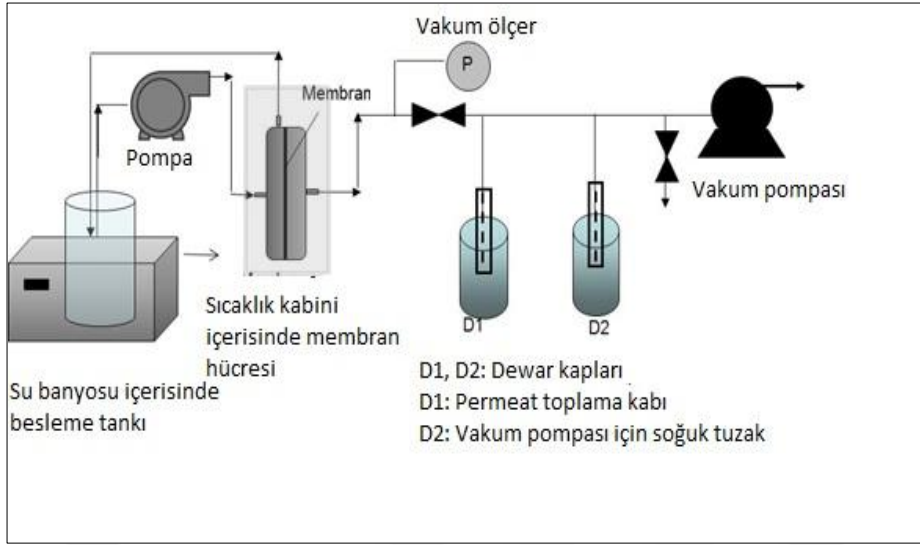
Genel olarak sudan alkollerin ayrılması için hidrofobik membranlar tercih edilmektedir. Hidrofobik membran, su içerisindeki alkole karşı daha yüksek seçicilik göstererek alkolün membranın diğer yüzeyine geçişine izin verecek ve permeatta zengin organik bileşen gözlemlenirken besleme çözeltisindeki alkol konsantrasyonu düşürülmüş olacaktır.

Organik çözelti içerisindeki düşük miktardaki suyun ayrılmasında ise hidrofilik membran malzemesi tercih edilir. Bu durumda membran çözeltideki suya karşı daha yüksek seçicilik gösterecek ve permeatta su yönünden zengin bir çözelti toplanırken başlangıç çözeltisindeki su derişimi düşecek ve organik çözelti derişimi yükselecektir [44].

4.5 Pervaporasyon Prosesi

Pervaporasyonda temelde sıvı karışımdaki membrana seçici olan bileşen gözenekli olmayan organik/inorganik membran içinden buhar faza geçerek ayrılmaktadır. Pervaporasyonun etkinliğini membran yapısı ve özellikleri, sıcaklık, işletim basıncı gibi parametreler belirlemektedir.

Membran özellikleri ise membranın yapısına, malzemesine, kompozit membranlarda gözenekli destek malzemesinin yapısına ve membran hazırlama şekline bağlıdır. Pervaporasyon, sorpsiyon-difüzyon mekanizması üzerinden yürümektedir. Seçici bir ayırma için seçici sorpsiyon ve seçici difüzyon gereklidir. Seçici sorpsiyon ise membran ile ayrılacak bileşenin arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu etkileşimler bileşen ve membrana bağlı olarak dipol-dipol, hidrojen bağı ve iyon-dipol etkileşimleri olabilmektedir. Difüzyon seçiciliğini ise polimerin yapısı ve besleme çözeltisine karşı kararlılığı etkilemektedir.



Şekil 4.2 Pervaporasyon deney düzeneği

Pervaporasyon deney düzeneğinde genel olarak pervaporasyon hücresi, örnek toplama bölüm ve vakum sistemi bulunur. Pervaporasyon test ünitesi başlıca; besleme tankı, su banyosu, besleme pompası, vakum pompası, membran hücresi (paslanmaz çelik) ve permeatı toplamak için sıvı azotla soğutulan dewar kabından oluşmaktadır (Şekil 4.2).

Pervaporasyonun çalışma mekanizması sorpsiyon modeline bağlıdır, buna göre; kütle transferi membranda üç aşamada olur; beslemenin olduğu yüzey kısmında sorpsiyon, kimyasal potansiyel gradyanıyla oluşan membran içindeki difüzyon, membrandan permeat tarafında geri sorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir. Sorpsiyon testlerinde şişme dereceleri sorpsiyon davranışlarını karakterize etmek için kullanılır.

Membranın alt tarafına vakum(vakum pervaporasyonu) veya indirgenmiş basınç(süpürücü gaz pervaporasyonu) uygulanmaktadır. Ayırma seçici çözünme-difüzyon ve ardından buharlaşma adımları ile gerçekleşir. İtici kuvvet sıvı besleme ve permeat buharı arasındaki kısmi basınç gradyentidir. Permeat buharı kondenserde yoğunlaştırılır ve ürün akımı olarak geri kazanılır. Beslemenin membranın geçmeyen kısmi retentat olarak [58].

4.6 Polimerik Pervaporasyon Membranları

Üretimi kolay ve ekonomik olduğundan dolayı PV proseslerinde yaygın olarak kullanılan membranlardır. Polivinil alkol, poliakrilik asit, poliüretan, polidimetil siloksan, kitosan, aljinat bu gruptaki membranlardan bazılarıdır [59]. Polimerik membranlar kendi içinde camı

polimerik membranlar ve kauçuksu polimerik membranlar olmak üzere iki gruba ayrılırlar. PV işleminde amaç suyu organik maddelerden ayırmak ise camsı polimerik membranlar, organik maddeleri sudan veya birbirinden ayırmak ise kauçuksu membranlar uygundur. Çünkü camsı geçiş sıcaklığın yüksek olan camsı polimerler pervaporasyonun kullanıldığı operasyon sıcaklığında daha sert ve zincir hareketleri daha sınırlıdır. Bu hareketlilik sadece camsı geçiş sıcaklığına yakın noktalarda olmaktadır. Bu nedenle PV işlem sıcaklığında su ayırma işlemlerinde membran daha kararlı bir davranış sergileyebilmektedir. Bu tür polimerlerin kullanıldığı membranlarda, membranın besleme ile temasta olduğu kısma doğru gidildikçe, kalınlık boyunca membranın plastik özelliği ve geçirgenliği artar [60]. Çünkü membranın vakum ile temasta olan kısmında sürekli bir sıvı kaybı vardır ve bu da plastikleşme özelliğinin kaybolması demektir. Kauçuksu polimerler ile zincir hareketi yoğun ve serbest hacmi çok olan membranlar oluşturmak mümkündür bu nedenle organik madde ayırımı için uygundur. Polimerlerde hidrofobik ve hidrofilik denge oldukça önemlidir. Örneğin; su ilgisi düşük bir membran bazı modifikasyonlar ile su ilgisi arttırılabilir. Bu dengeyi korumak için polimerik matriste çapraz bağlama, aşılama, plastikleştirici veya adsorbent madde ekleme gibi modifikasyonlar yapılmaktadır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ilk olarak Matrimid poliimid polimeriyle farklı derişimlerde membran destek tabakası hazırlanmıştır. Polimer destek tabakasının hazırlanmasının ardından, bütanol su karışımını ayırma hedefiyle polidimetilsiloksan membran aktif tabakası hazırlanmıştır. Nanopartiküllerin bütanolün sudan ayrılması çalışmalarında membran performansına etkisini incelemek için MOF-199 ve Hibrit ZIF-8 nanopartikülleri hazırlanmıştır ve bunlar farklı derişimlerde seçici membran tabakasına katılmışlardır. Hazırlanan tabakaların su ve bütanole karşı davranışlarını incelemek için sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon sonuçları neticesinde en verimli destek ve seçici tabaka derişimleri belirlenerek bu membranlar pervaporasyon deneyleri için hazırlanmıştır. Pervaporasyon deneylerinde proses parametrelerinin membran performansı üzerindeki etkisini incelemek için nanopartikül varlığının, proses sıcaklığının, besleme akış hızının ve besleme çözeltisi konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir.

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

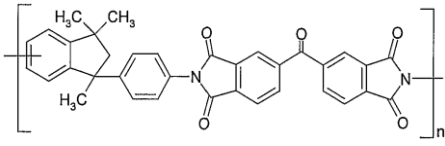
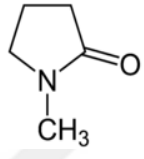
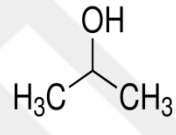
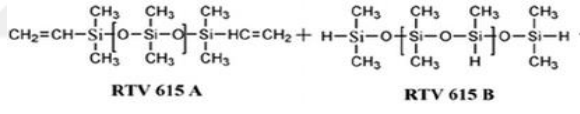
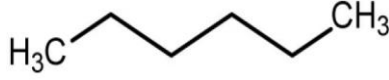
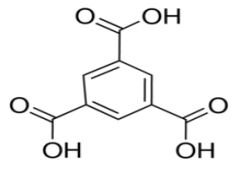
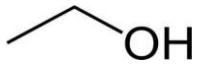
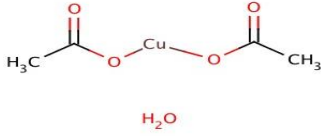
Membran destek tabakasının hazırlanmasında HUNTSMAN'dan tedarik edilen Matrimid® polimeri ve bu polimeri çözmek için Acros Organics'ten temin edilen n-metil-2-pirolidon (NMP) kullanılmıştır.

Membran seçici tabakası için GE Bayer Silicons firmasından temin edilen RTV 615 A+B silikon kauçuk ve çapraz bağlayıcısı kullanılmıştır.

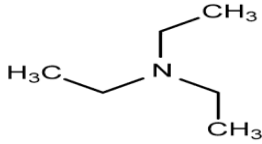
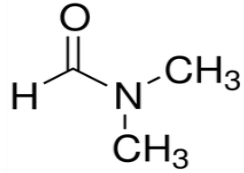
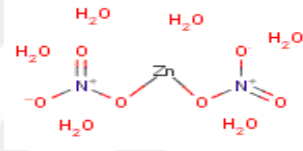
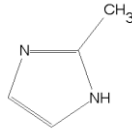
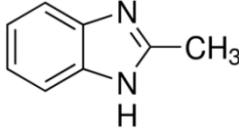
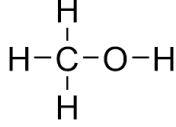
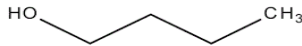
MOF-199 sentezi için ise Acros Organics firmasından 1,3,5 benzenetrikarboksilik asit ve bakır asetat monohidrat tedarik edilmiş, bu ürünlerle çözelti oluşturabilmek için ise saf su, etanol ve J.T Baker'dan tedarik edilen dimetil formamid kullanılmıştır.

Hibrit ZIF-8 nanopartikülleri Acros Organics firmasından temin edilen çinko nitrat hekza hidrat, 2-metilimidazol ve 2-metilbenzimidazol ile gerçekleştirilmiş, çözücü olarak kullanılan metanol ise J.T. Baker firmasından tedarik edilmiştir.

Çizelge 5.1 Membran hazırlanmasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal Madde	Kimyasal Yapı
Matrimid	
NMP	
IPA	
RTV 615 A+B (Polidimetilsiloksan)	
Hekzan	
1,3,5 benzentrikarboksilik asit	
Etanol	
Bakır (II) asetat monohidrat	

Çizelge 5.1 Membran hazırlanmasında kullanılan kimyasallar (devamı)

Kimyasal Madde	Kimyasal Yapı
Trietilamin	
DMF	
Çinkonitrat hekzahidrat	
2-metil imidazol	
2-metilbenzimidazol	
Metanol	
Bütanol	

5.2 Membran Hazırlanması

5.2.1 PI Çözeltisinin ve Destek Tabaka Membranın Hazırlanması

Destek tabaka membranlar, membranın dayanımını belirler. Deneyleerde, gözenekli yapı oluşturması ve dayanımının yüksek olması sebebi ile poliimid polimeri faz dönüşümü tekniğiyle hazırlanarak destek tabaka için kullanılmıştır.

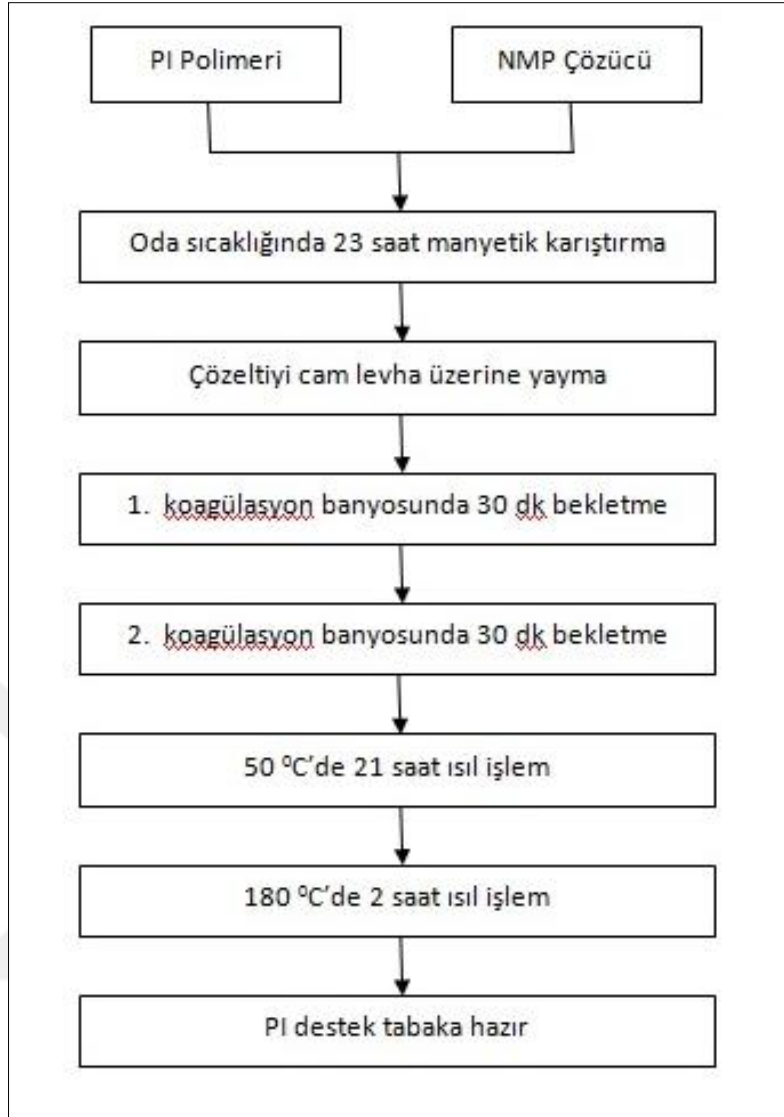
En iyi PI derişimini belirlemek amacıyla kütlece %10, 15 ve 20'lik poliimid çözeltileri n-methyl-2-pyrrolidone (NMP) çözücüsü ile hazırlanmıştır.

Kütle ve hacim miktarı belirlenen çözelti erlene alınarak manyetik karıştırıcı içerisinde 100-250 rpm karıştırma hızında 23 saat karışmaya bırakılmıştır.

PI ve NMP çözeltisi 23 saat karıştıktan sonra, 10 -15 dakika süre boyunca ultrasonik banyoya tabi tutulduktan sonra dökmeye hazır hale gelmiştir. Hazırlanan çözelti istenen kalınlıkta (120 µm) destek tabaka oluşturacak şekilde cam levha üzerine dökülmüştür. Membran performansını düşürmemek için çözelti dikkatli bir şekilde dökülmeli ve PI tabakada dalgalanma oluşturulmamalıdır.

5.2.1.1 Islak Faz Dönüşüm Tekniğiyle PI Destek Tabaka Membran Hazırlanması

PI çözeltisi cam levha üzerinde yayıldıktan sonra bekletilmeden koagülasyon banyosu içerisinde beklemeye alınmıştır. Koagülasyon banyosunda bekletme işleminden sonra, PI tabaka üzerindeki saf su, IPA ve NMP'yi uzaklaştırmak için destek tabakaya ısı işlem uygulanmalıdır. Destek tabaka membranları birbirine yakın olmayacak şekilde iki teflon tabaka arasına yerleştirdikten sonra ilk olarak 50 °C sıcaklıkta 21 saat ardından etüv sıcaklığı 180 °C'ye çıkarılarak bu sıcaklık değerinde 2 saat olmak üzere ısı işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlemin tamamlanması ile membran destek tabakası hazır hale gelmiştir (Şekil 5.1).



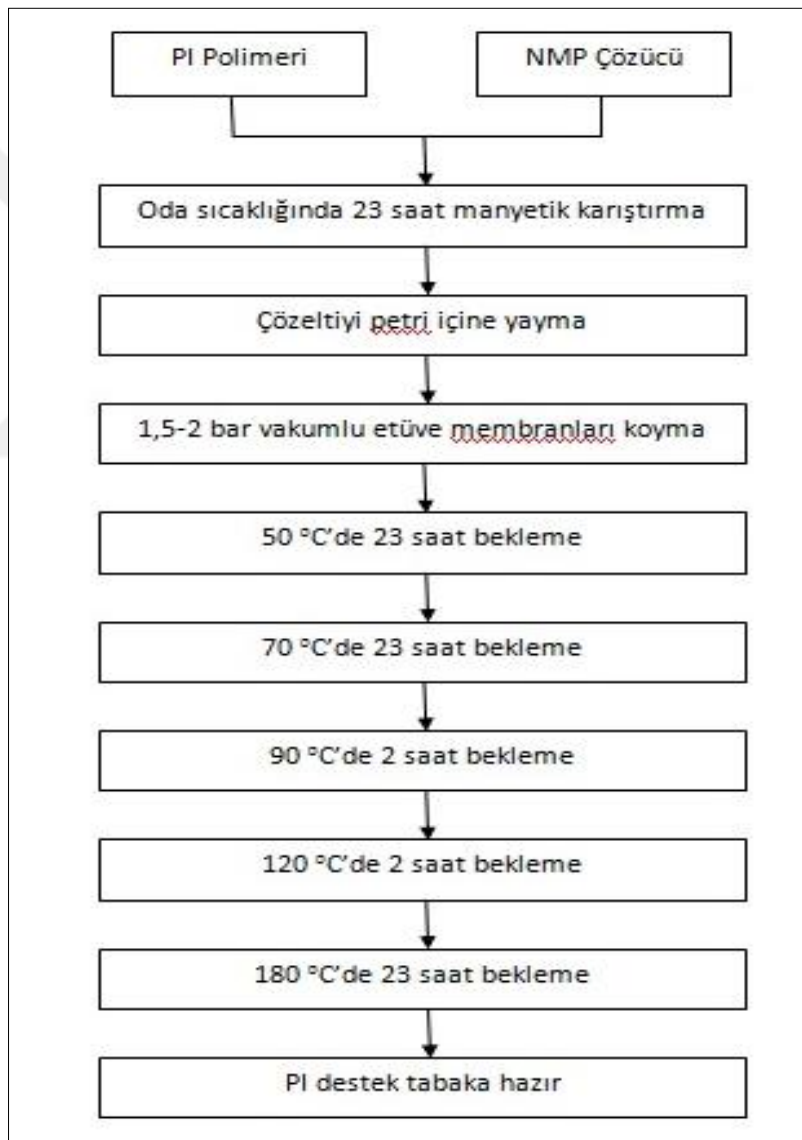
Şekil 5.1 Islak faz dönüşüm tekniğiyle PI destek tabaka membran hazırlanmasının şeması



Şekil 5.2 Islak faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI destek tabakanın görüntüsü

5.2.1.2 Kuru Faz Dönüşüm Tekniğiyle PI Destek Tabaka Membran Hazırlanması

Hazırlanan PI çözeltisi sabit miktarda alınarak bir petri kabı içine dökülmüştür. NMP çözücüsünün uzaklaştırılması için vakum etüvünde 1.5-2 bar vakum altında ısıl işlem uygulanmıştır. Membranın formunu bozmamak için çözücü kademeli ısıl işlemle, 50°C'de 23 saat, ardından sıcaklık 70 °C'ye çıkarılarak 23 saat, sonrasında sırayla 90 ve 120 °C sıcaklıklarda ikişer saat ve son aşamada 180 °C'de 23 saat bekletilmiştir. Isıl işlemler sonucu NMP çözücüsünün tamamen uzaklaştırılmasının ardından hazır hale gelen membranlar petri kaplarından çıkarılmıştır (Şekil 5.3).



Şekil5.3 Kuru faz dönüşüm tekniğiyle PI destek tabaka membran hazırlanmasının şeması

5.2.2 Koagülasyon Banyosunun Hazırlanması

PI çözeltisinin polimerizasyonunun tamamlanması ve yapısındaki NMP'nin uzaklaştırılması için koagülasyon banyosu hazırlanmıştır.

Koagülasyon banyosunun hacmi 3 litre olarak belirlenmiştir. Başlangıçta banyo içeriği hacimce % 50 izopropilalkol (IPA) - % 50 saf su olarak belirlenmiştir. Ancak PI çözeltisi bu banyoya girdiğinde bozunmaya uğrayabildiğinden banyoya çözelti ortamına benzerlik kazandırmak için hacimce % 1 oranında NMP eklenmiştir. Böylece yeni çözelti içeriği; hacimce %49,5 IPA, % 49,5 saf su, %1 NMP şeklindedir.

Hazırlanan bu banyo içerisinde NMP bulunmakta ve her banyoda, banyo içerisinde NMP biriktiği için PI tabaka içerisinde NMP çözeltisi kalabilmektedir. Bu yüzden hacimce % 50 IPA - % 50 saf sudan oluşan 2. bir banyo oluşturulmuştur. Cam levha üzerine dökülmüş olan çözelti, ilk banyoda yaklaşık 20 – 30 dakika bekletildikten sonra ikinci banyoya alınıp 30 dakika daha bekletilmektedir. Böylece PI tabaka içindeki NMP tamamen uzaklaştırılabilmekte ve düzgün gözenekli bir tabaka oluşturulabilmektedir.

5.3 Nanopartikül Sentezi

5.3.1 MOF-199 Sentezi

Çizelge 5.2'de MOF-199 sentezi için hazırlanan çözeltiler ve bu çözeltilerde kullanılan malzemeler ve bu malzemelerin miktarları belirtilmiştir.

Çizelge 5.2 MOF-199 sentezi için çözelti hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve miktarları

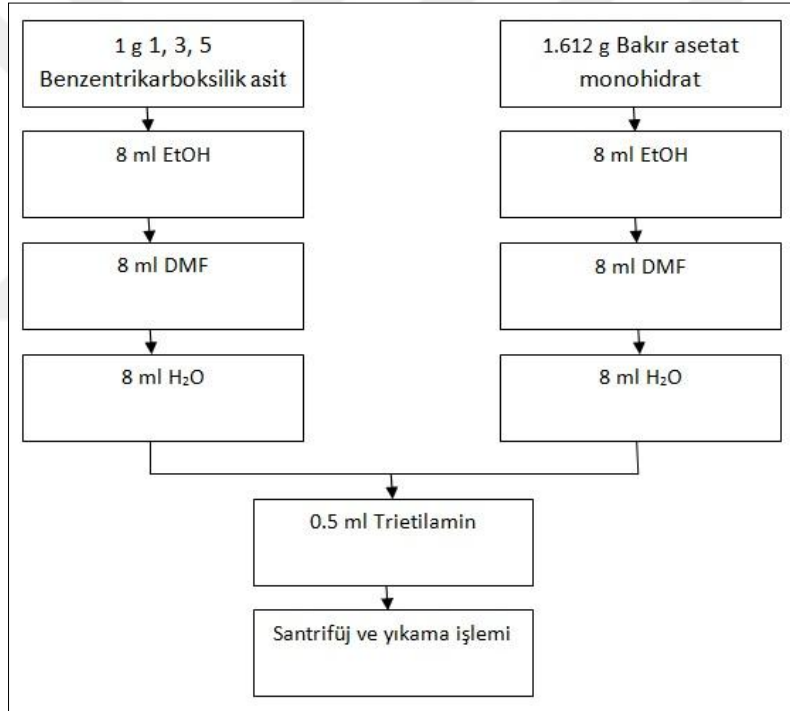
1. Çözelti	2. Çözelti
1, 3, 5 Benzentrikarboksilik asit: 1 g	Bakır asetat monohidrat: 1.612 g
EtOH: 8 ml	EtOH: 8 ml
DMF: 8 ml	DMF: 8 ml
H ₂ O: 8 ml	H ₂ O: 8 ml

MOF-199'un sentezlenmesi:

1. Yukarıdaki çizelgede belirtilen iki ayrı çözelti iki farklı beherde hazırlanır.
2. Daha sonra 2. çözelti 1. çözeltime eklenir.
3. Bir erlen içerisinde toplanmış olan son çözelti karıştırıcıya alınıp, 2 – 3 dakika sonra çözeltime 0,5 ml trietilamin eklenir.
4. 700 – 800 rpm hızda çözelti 23 saat süresince karıştırmaya bırakılır. Bu karıştırma süresi sonunda MOF- 199 sentezlenmiş olur.

Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra sentezlenen MOF-199'un yıkama işlemine geçilir.

Şekil 5.4'de MOF-199'un sentez aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 5.4 MOF-199 sentezinin şematik gösterimi

MOF-199'un yıkama işlemi:

1. Hazırlanmış olan MOF-199'lu çözelti deney tüpleri içerisine eşit miktarda olacak şekilde paylaşılır.
2. Ağızları kapatılan tüpler 50 rpm hızda 20 dakika santrifüjlenir.
3. Santrifüjden çıkan tüplerin çözücüleri dökülerek yerine yıkamanın yapılacağı çözelti

eklenir. (MOF-199'un yıkaması 2 kez Dimethylformamide (DMF) ve 3 kez Dichloromethane (DCM) olmak üzere toplamda 5 yıkama şeklinde gerçekleştirilmektedir.)

4. Çözelti eklendikten sonra tekrar tüplerin ağzı kapatılarak 50 rpm hızda 20 dk santrifüjlenir. (Bu işlem her bir yıkama için tekrarlanır.)

MOF-199'un yıkama işlemi tamamlandıktan sonra kurutma işlemi gerçekleştirilir.

MOF-199'un kurutulması:

Yıkaması tamamlanan MOF-199 parçacıkları, bir beher içine alınarak oda sıcaklığında kapalı bir alanda kurumaya bırakılır. Sentez havadaki nemle bozulabildiğinden kurutma ortamının kuru olması gerekmektedir. Yıkama sonrası kalan DCM tamamen uçup, partikül ağırlığı sabit tartıma gelene kadar kurutma işlemi sürdürülür.

5.3.2 Hibrit ZIF-8 Sentezi

Çizelge 5.3'de Hibrit ZIF-8 sentezi için hazırlanacak çözeltiler ve bu çözeltilerde kullanılan malzemeler ve bu malzemelerin miktarları belirtilmiştir.

Çizelge 5.3: Hibrit ZIF-8 sentezi için çözelti hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve miktarları

1. Çözelti	2. Çözelti
Çinko nitrat hekza hidrat: 0.365 g	2-Metilimidazol: 0.405 g
Metanol: 24.708 ml	2-Metilbenziimidazol: 0.652 g
	Metanol: 24.708 ml

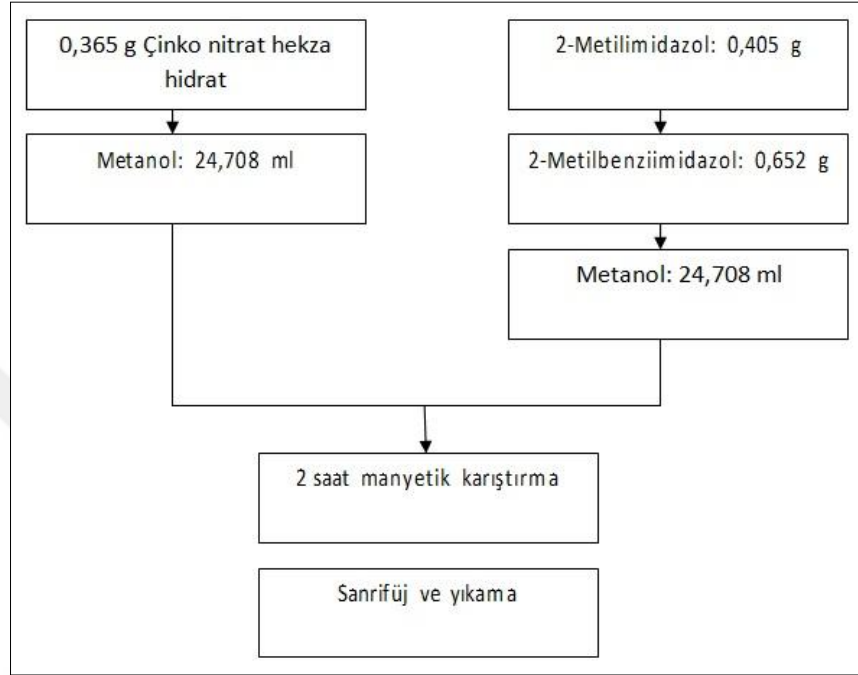
Hibrit ZIF-8'in sentezlenmesi:

1. Yukarıdaki çizelgede belirtilen iki ayrı çözelti iki farklı beherde hazırlanır.
2. Daha sonra 2. çözelti 1. çözeltiliye eklenir.
3. Bir erlen içerisinde toplanmış olan son çözelti karıştırıcıya alınıp, oda sıcaklığında 2 saat karıştırılır.
4. Karıştırma işleminden sonra santrifüj işlemine tabi tutulup, 3 kez metanol ile yıkama işlemi gerçekleştirilir.

5. Yıkama işleminden sonra, oluşan nanopartiküller 105°C'de kurutulur.

Şekil 5.5'te Hibrit ZIF-8 sentez aşamaları gösterilmektedir.

Santrifüj ve yıkama işlemlerinden sonra, MOF-199'da olduğu gibi aynı işlemler takip edilerek Hibrit ZIF-8 kaplı seçici tabaka membran hazırlanır.



Şekil 5.5 Hibrit ZIF-8 sentez aşamaları

5.4 Nanopartikül Dolgulu PDMS Seçici Tabakanın Hazırlanması

Kurutulan nanopartiküller, seçici tabaka içeriğindeki PDMS polimerinin ağırlıkça istenen yüzdesi (ağırlıkça %5, %10, %20 gibi) olacak şekilde tartılır. PDMS ve hexane hacimce %50'lik karışım oluşturmaktadır. Tartılan nanopartiküller, hacmi hesaplanan hexane içine alınır. Hexane ve nanopartikül içeren erlen manyetik karıştırıcıda 23 saat 250-300 rpm hızla karıştırılır ve nanopartiküllerin hexane içerisinde homojen şekilde disperse olması sağlanır.

Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti içerisine koyulan hexane hacmine eş hacimde PDMS eklenir, oluşan hexane-nanopartikül ve PDMS karışımı 30 dakika manyetik karıştırmaya bırakılır, ardından 30 dakikalık ultrasonik banyoda karıştırma işlemi uygulanır.

Belirtilen işlemler gerçekleştirildikten sonra, PDMS'in çapraz bağlanması için ağırlıkça PDMS miktarının %10'u kadar çapraz bağlayıcı bu karışıma eklenir ve 30 dakika daha ultrasonik banyoda tutulur.

Hazırlanan bu çözelti yüzeyinin pürüzsüzlüğünden emin olunan bir petri kabı içerisine dökülerek etüv içerisinde önce 50 °C'de 10 dakika sonra 100 °C sıcaklıkta 1 saat olmak üzere ısı işleme tabi tutularak sorpsiyon ölçümleri alınmak üzere hazırlanmıştır.



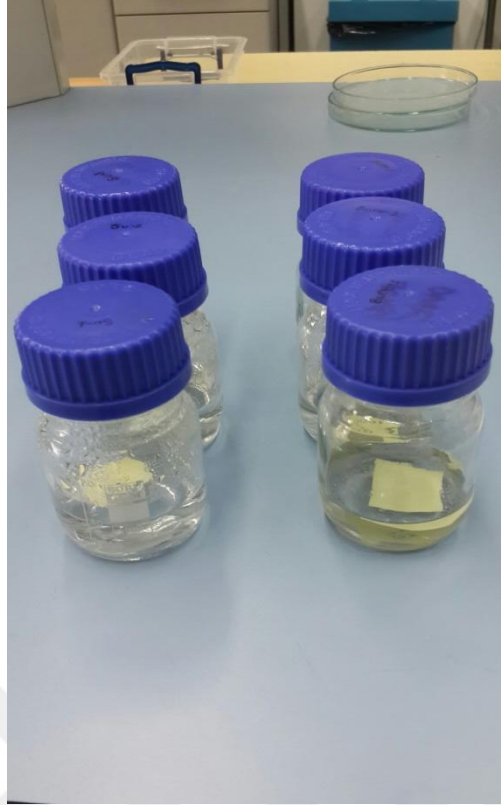
Şekil 5.6 MOF-199 dolgulu PDMS seçici tabaka

5.5 Destek Tabakanın Seçici Tabaka ile Kaplanması

Hazırlanan saf PDMS yada nanopartikül içeren PDMS çözeltisi spin kaplama cihazı ile PI destek tabaka üzerine kaplanmaktadır. Saf PDMS yada nanopartikül içeren PDMS ile kaplanan destek tabakalar ilk olarak 50°C sıcaklıktaki etüvde 10 dakika ısı işleme tabi tutulduktan sonra etüv sıcaklığı 100°C sıcaklığa çıkarılarak 1 saat süresince ısı işlem uygulanmakta ve bu süreden sonra kaplanmış olan membranlar pervaporasyon deneyleri için hazır duruma gelmektedir.

5.6 Sorpsiyon Çalışmaları

PI destek tabaka ve PDMS seçici tabaka membranın BuOH ve H₂O sorpsiyonu için membran tabakalardan kesilen parçalar, 3'er tane BuOH ve H₂O çözeltileri içeren ağzı kapalı şişeler içerisine bırakılmıştır. Sorpsiyon öncesi ilk olarak kuru tartımları alınan parçalar 30°C, 35 °C ve 40 °C'de BuOH ve H₂O içinde bekletilmiştir. 24 saat aralıklar ile sabit ağırlığa ulaşana kadar tartımları alınmıştır (Şekil 5.7).



Şekil 5.7 Sorpsiyon çalışmalarına ait görüntü

5.7 Pervaporasyon Çalışmaları

Pervaporasyon deneyleri vakumlu ve sürekli bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Deneyler 3 torr ya da daha düşük basınç altında 350 dakikalık deney planı doğrultusunda, her 50 dakikada bir veri alacak şekilde yapılmıştır. Toplama kapları sisteme paralel bağlanmış ve buharlaşan permeatı yoğunlaştırmak için toplama kapları sıvı azot dolu dewar kaplarının içine yerleştirilmiştir. Toplanan numunelerin seçicilik değerleri 5.1 numaralı eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\alpha = \frac{(C_{\text{BuOH}}/C_{\text{Su}})_{\text{permeat}}}{(C_{\text{BuOH}}/C_{\text{Su}})_{\text{besleme}}} \quad (5.1)$$

Burada α seçiciliği, C_{BuOH} ve C_{Su} permeat ve besleme akımlarındaki su ve bütanolün ağırlıkça derişimini ifade etmektedir. Numunelerin akı değeri 5.2 numaralı eşitlikle hesaplanmıştır:

$$J = \frac{m_{\text{permeat}}}{A \cdot \Delta t} \quad (5.2)$$

Burada J ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$) akı değerini, m_{permeat} permeat akımında toplanan ürün miktarını, A (m^2) efektif yüzey alanını ve Δt ise ürün toplama periyodunun birim zamana bölünmüş halini ifade eder.

Toplanan numuneler gaz kromatografi (GC) ile analiz edilmiştir.

Deneyler sırasında sıcaklık, besleme akış hızı ve besleme konsantrasyonu parametreleri incelenmiş ve bu parametrelerin membran seçiciliğine ve akıya olan etkileri incelenmiştir.



Şekil 5.8 Pervaporasyon deney düzeneği

Pervaporasyon prosesinde sıcaklık değişiminin membranın seçicilik ve akı performansına etkisini incelemek için deneyler $30\text{ }^\circ\text{C}$, $35\text{ }^\circ\text{C}$ ve $40\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığı sabit tutmak için hem besleme çözeltisi hem de hücre ortamı sıcaklıkları kontrollü olarak takip edilmiştir.

Akış hızı değişiminin membranın seçicilik ve akı performansına etkisini incelemek için ise deneyler 1000 ml/dk , 1450 ml/dk ve 1900 ml/dk besleme akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Besleme çözeltisinin pervaporasyon hücresine taşınımı peristaltik pompayla sağlanmıştır.

Pervaporasyon prosesinde besleme çözeltisi konsantrasyonunun membranın seçicilik ve akı performansına etkisini incelemek için deneyler ağırlıkça %1, %3 ve %5 BuOH içeren sulu besleme çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Besleme çözeltisi hacmi 2 litre olarak belirlenmiş ve deney boyunca sistemde besleme çözeltisi konsantrasyonunun sabit kaldığı kabul edilmiştir.

Deney koşulları ve incelenen parametreler Çizelge 5.4'de gösterilmiştir.

Çizelge5.4 Pervaporasyon prosesinde incelenen deney koşulları

Deney koşulu/incelenen parametre	Değer-Aralık	Birim
Sıcaklık	30-40	°C
Besleme hızı	1000-1900	ml/dk
Beslemede bütanol derişimi	%1-5	g/g
Besleme çözeltisi hacmi	2	L
MOF derişimi	%5-10	g/g
PI yüzdesi	15	% (ağırlıkça)

5.8 PI Destek Tabakanın Çapraz Bağlanması

PI destek tabakanın çözücülere karşı dayanımını artırmak için çapraz bağlanması hedeflenmiştir. Çapraz bağlayıcının buhar faza geçirilerek PI destek tabaka ile etkileşmesi ve çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi yöntemi uygulanmıştır. Düşük kaynama noktası ve yoğun buhar faz oluşturması sebebiyle Etilendiamin çapraz bağlayıcı olarak seçilmiştir.

70 °C sıcaklıkta gerçekleşen deneyler için, 500 ml hacmindeki kap içine 50 ml etilendiamin eklenmiş ve bir ceketli ısıtıcı yardımıyla kap ısıtılmıştır. Buharın kap içinde hapsolması için kap düz bir cam yardımıyla kapatılmıştır. Cam içerisine yeterli buharın oluşması için yaklaşık 30 dakika beklenmiştir.

Bu sırada başka bir cam tabaka üzerine çapraz bağlanacak PI destek tabaka, gözeneksiz yüzeyi camla temas edecek şekilde, yüzeye bantla sabitlenmiştir. Yeterli buhar yoğunluğu oluştuktan sonra yüzeyinde membran bulunan cam, üzeri camla kaplı ve etilendiamin buharı içeren kabın üzerinden, iki cam birbirlerine çok yakın pozisyonda ve buhar kaybı olmamasına dikkat edilerek kaydırıldı. Membran yüzeyi, etilendiamin buharıyla 5 saniye muamele edildikten sonra aynı şekilde camlar ters yönde kaydırılarak membran sistemden uzaklaştırılmıştır. Yüzeyinde etilendiamin buharı bulunan membran hemen izopropilalkol (IPA) içerisine alınarak 15 dakika bekletilmiş ve böylece yüzeydeki etilendiamin giderilerek çapraz bağlanma durdurulmuştur. Daha sonra membranda biriken IPA'yı uzaklaştırmak için

PI destek tabaka 85 °C'de 24 saat bekletilmiştir. Böylece kaplanmaya hazır hale gelen PI destek tabaka, spin kaplama cihazıyla istenen seçici tabaka çözeltisiyle kaplanmıştır.

5.9 Membran Karakterizasyonu

Saf PI, MOF-199 dolgulu PDMS ve saf MOF-199 nanopartikülü için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir. MOF-199 nanopartiküllerinin yüzey alanı ve gözenek hacimlerini belirlemek için Branauer-Emmett-Teller (BET) analizi yapılmıştır. Poliimid, MOF-199 ve PDMS için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.9.1 SEM Analizi

Membran ve nanopartikülün morfolojik özelliklerini incelemek için başvurulan analiz yöntemidir. Analizin en doğru şekilde yapılabilmesi için membranlar sıvı azotla ani olarak soğutulup bir darbeye azot içerisinde kırılmış ve düzgün kesit alanı elde edilmiştir. Sonrasında bu numuneler altın filmle kaplanarak pirinç levhaya tutturulmuş ve analiz gerçekleştirilmiştir. Bu analizle membranın gözenek yapısı, nanopartikülün morfolojik özellikleri, nanopartikülün seçici tabaka içerisindeki dağılımı analiz edilmiştir.

5.9.2 FT-IR Analizi

Yapıdaki karakteristik bağların belirli dalga boylarında verdiği piklerle yapının analiz edilmesine olanak sağlayan analiz yöntemidir. Membranların ve nanopartiküllerin FTIR analizleri Perkin Elmer Spectrum One cihazıyla analiz edilmiştir.

5.9.3 BET Analizi

MOF-199 nanopartiküllerinin yüzey alanını ve gözenek boyutunu belirlemek için BET analizi yapılmıştır. BET analizi 77 K sıcaklıktaki sıvı azot ortamında azot gazı adsorpsiyonu temeline dayanarak gözeneklilik ölçümü yapmaktadır.

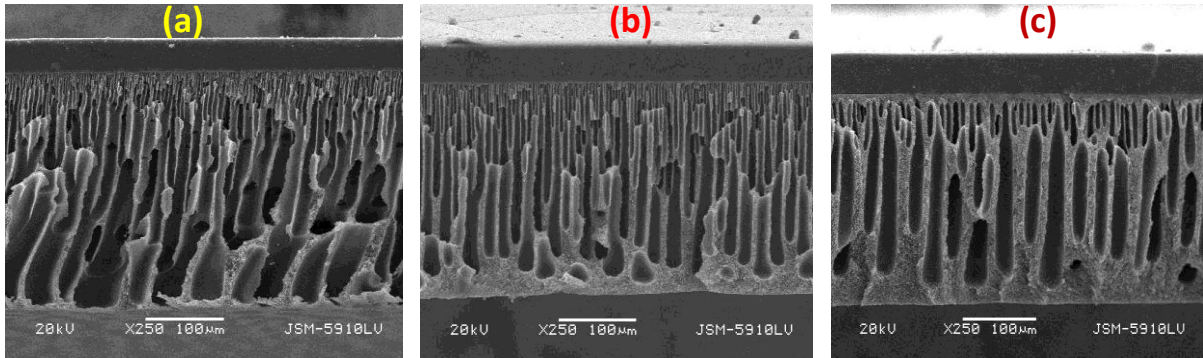
DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Karakterizasyon Analiz Sonuçları

6.1.1 SEM Analizi Sonuçları

6.1.1.1 Islak Faz Dönüşüm Yöntemiyle Hazırlanan PI Destek Tabaka Membranların SEM Karakterizasyonu

Ağırlıkça %10, %15 ve %20'lik derişimlerde ıslak faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI destek tabakaya ait SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1 (a) Ağırlıkça %10, (b) %15 ve (c) %20 derişimlerdeki PI destek tabakanın SEM sonuçları

Ağırlıkça %10, %15 ve %20 derişimlerde hazırlanan PI destek tabaka membranların gözenek oluşumunu görebilmek için SEM analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Ağırlıkça %10'luk PI tabakaya ait SEM görüntüsünde büyük ve yeterince dik olmayan gözenekler oluştuğu, %15'lik PI tabakada sık, küçük çaplı ve dik "parmak benzeri" olarak tabir edilen gözenek şekillerinin oluştuğu, %20'lik PI tabakada ise diğer iki tabakaya oranla daha az sayıda ve %15'lik tabakaya göre daha büyük gözenekler oluştuğu görülmüştür. Gözenek

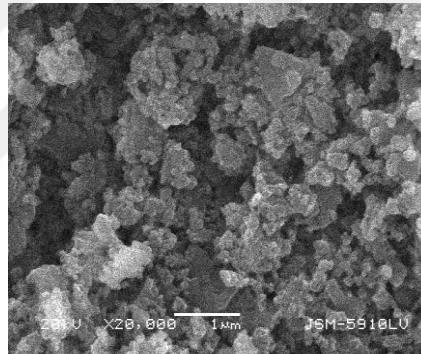
sayısının membran konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı, %10 derişimde hazırlanan PI destek tabakada daha büyük gözenekler gözlenirken, %20 derişimde hazırlanan tabakada gözenekler arası duvarların kalınlaştığı görülmüştür.

Hong vd.(2013) yaptığı çalışmada, aynı yöntemle hazırlanan PI gözenekli tabaka için membranda oluşan gözenek çaplarının derişimin azalmasıyla arttığı ancak mekanik direnci olumsuz etkileyecek gözenek yapıları oluştuğu, derişim arttıkça ise gözenekler arası duvarların kalınlaştığı ve gözenek sayısının arttığı belirlenmiştir [62].

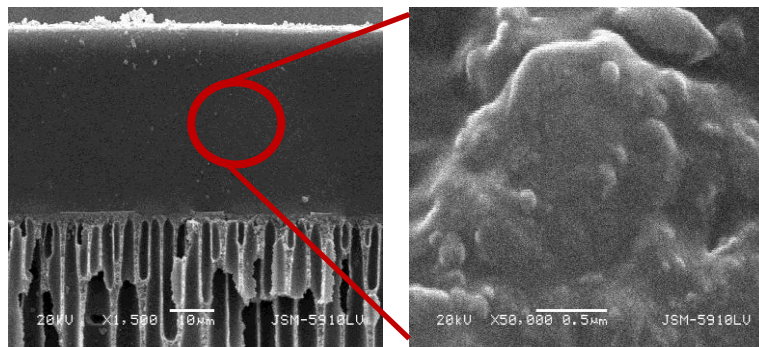
6.1.1.2 MOF-199 ve PDMS Seçici Tabaka SEM Karakterizasyonu

PDMS seçici tabaka ilk olarak saf halde ve farklı derişimlerde bakır esaslı MOF-199 nanopartikülleri içerecek şekilde hazırlanmıştır.

MOF-199 nanopartikülü ve PDMS seçici tabaka içindeki dağılımı SEM analiziyle görüntülenmiş ve sonuçları aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 6.2 MOF-199 nanopartiküllerinin SEM görüntüleri



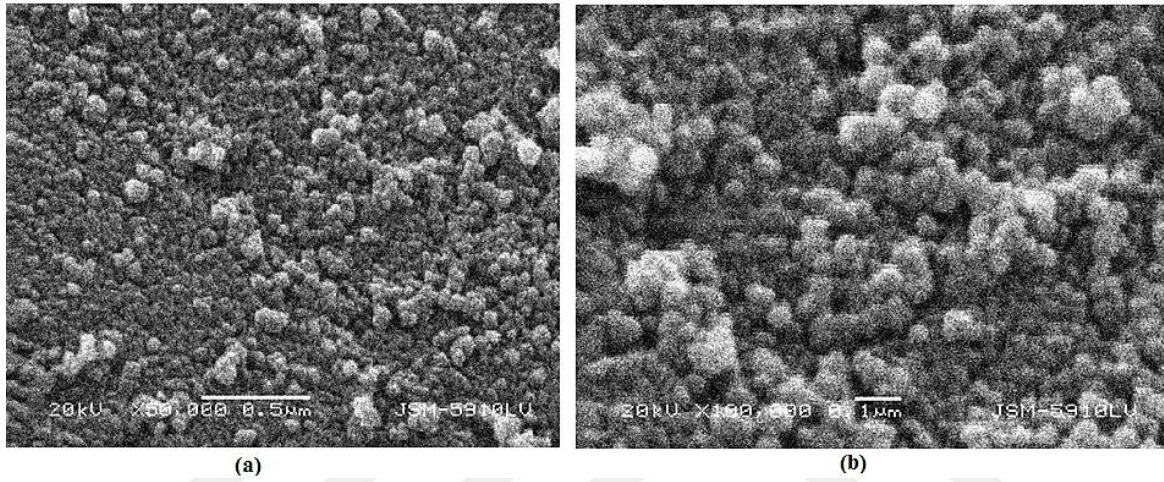
Şekil 6.3 PDMS tabaka içerisindeki MOF-199 nanopartiküllerinin SEM görüntüsü

SEM görüntülerine göre Şekil 6.2'de MOF -199'a ait partikül görüntülerinde nanopartikülün sentezinde aglomerasyon oluştuğu, küresel MOF-199 nanopartiküllerinin gözlemlenebildiği, yapının yarı homojen dağıldığı ve sentezin tamamlandığı görülmektedir.

Şekil 6.3'deki SEM görüntülerinde ise PDMS tabaka içerisinde bulunan MOF-199 partikülleri görüntülenmiş ve MOF-199'un PDMS içinde dağılarak yapıya katıldığı ve seçici PDMS tabakanın başarılı şekilde hazırlanabildiği görülmüştür.

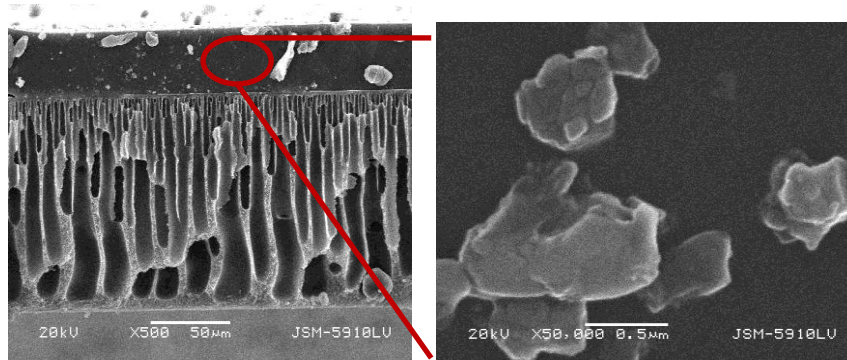
6.1.1.3 Hibrit ZIF-8 ve PDMS Seçici Tabaka SEM Analizi

Hibrit ZIF-8 nanopartiküllerinin sentezinin ardından nanopartiküller ve PDMS içinde dağılmış nanopartiküllerden oluşan seçici tabakaya ait SEM analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4 Hibrit ZIF-8 partiküllerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü

Hibrit ZIF-8 partikülleri küresel yapıda olup parçacık boyutu 45-100 nm aralığındadır ve SEM görüntülerinde nanopartiküllerin net bir şekilde gözlemlenebildiği, az oranda aglomerasyon görüldüğü ve sentez homojen şekilde gerçekleştiği görülmüştür.



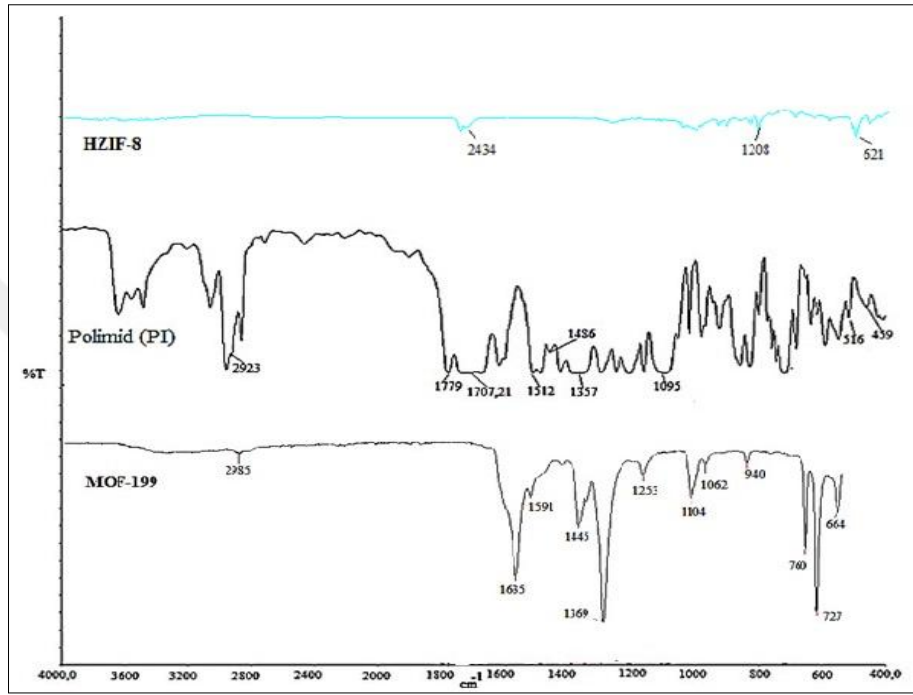
Şekil 6.5 PDMS içerisindeki Hibrit ZIF-8 partiküllerinin SEM görüntüleri

PDMS içerisindeki Hibrit ZIF-8 dağılımını gösteren SEM görüntüleri Şekil 6.5'de verilmiştir. Hibrit ZIF-8 partiküllerinin PDMS içerisinde dağıldığı, bazı homojen olmayan dağılımlar

görülsede genel olarak partiküllerin yapı içerisine doğru şekilde PDMS yapısına katıldığı ve doğru dağılımın gözlemlenebildiği görülmüştür.

6.1.2 FTIR Karakterizasyonu

Şekil 6.6'da poliimid destek tabakasıyla birlikte hibrit ZIF-8 ve MOF-199 nanopartiküllerine ait FTIR analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 6.6 MOF-199, poliimid ve Hibrit ZIF-8'e ait FTIR analizi sonuçları

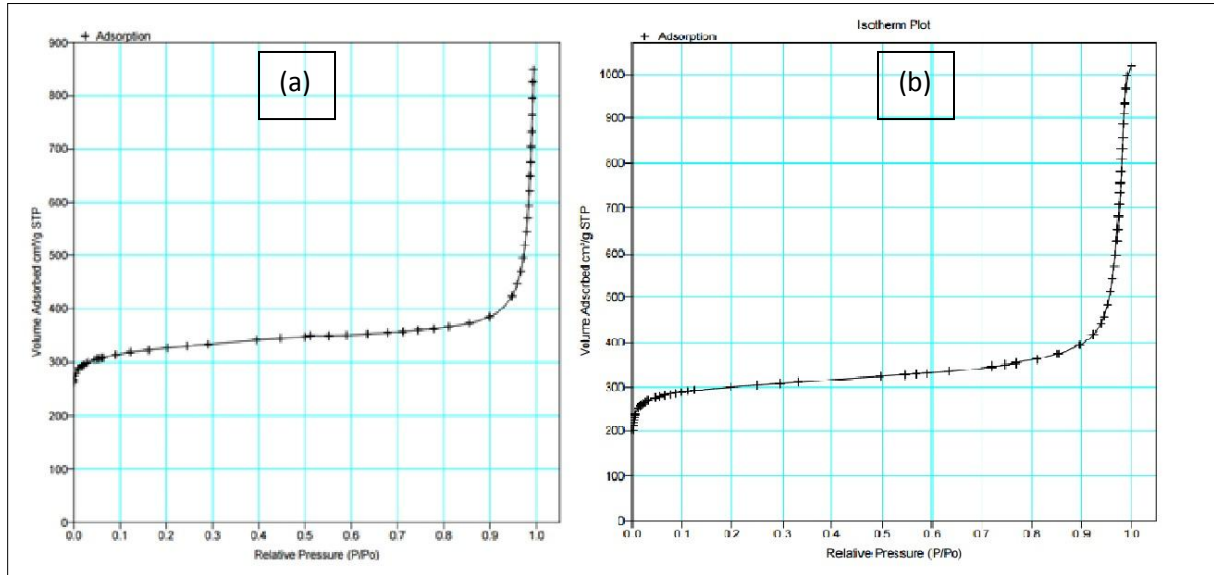
Hibrit ZIF-8 nanopartiküllerine ait FTIR spektrumunda 1208 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik C-N gerilmesini gösterir. 621 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik ise O=C=O katlanmalarını göstermektedir.

MOF-199 nanopartiküllerine ait FTIR spektrumunda $1645\text{ -}1590\text{ cm}^{-1}$ ve $1450\text{ -}1370\text{ cm}^{-1}$ bant aralıkları sırasıyla 1,3,5 benzenrikarboksilik asite ait karboksilat gruplarının asimetric ve simetric gerilme piklerini göstermektedir. 760 cm^{-1} dalga boyundaki dalgalanmalar bakır varlığını işaret etmektedir. $1100\text{ -}1110\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülen pikler ise C-O-Cu gerilmelerini göstermektedir.

Poliimid destek tabakaya ait FTIR spektrumunda ise $1760\text{ -}1690\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülen pik C=O karboksilik asit bağının varlığını göstermektedir. $1700\text{ -}1500\text{ cm}^{-1}$ 'de beliren pik ise C=C aromatik bağını ifade etmektedir. $1335\text{ -}1250\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pik ise C-N aromatik bağının varlığını işaret etmektedir.

6.1.3 BET Karakterizasyonu

MOF-199 nanopartikülü için yapılan BET analizine ait sorpsiyon izotermi Şekil 6.7’de verilmiştir.



Şekil 6.7 (a) MOF-199 ve (b) Hibrit ZIF-8 nanopartikülüne ait sorpsiyon izotermi

77 K sıcaklıkta, azot atmosferinde azot gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı yüzey alanı ve gözenek hacmi analizlerinin yapıldığı bu karakterizasyon yönteminde, MOF-199’un BET yüzey alanı $1031.1045 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Maksimum por hacmi ise $1.313380 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir.

Hibrit ZIF-8’in BET alanı ise $980.7581 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiş ve MOF-199’a göre daha küçük yüzey alanı sunduğu belirlenmiştir. (Çizelge 6.1)

Çizelge 6.1 MOF-199 nanopartikülünün BET analiz sonuçları

	BET yüzey alanı (m^2/g)	Maksimum gözenek hacmi (cm^3/g)	Mikro gözenek hacmi (cm^3/g)
MOF-199	1031.1045	1.313380	0.918009
Hibrit ZIF-8	980.7581	1.573706	1.518199

2012 yılından Rayappan ve Rajan tarafından yapılan çalışmada MOF-199 nanopartiküllerinin BET analizi gerçekleştirilmiş ve BET yüzey alanı $950.1274 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. 2012

yılındaki çalışmayla kıyaslandığında, bu çalışmada yapılan sentezin BET analizinde daha yüksek BET alanına sahip olduğu ve daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [63].

2016 yılında Wu vd. tarafından yapılan çalışmada ise ZIF-8 nanopartiküllerine ait BET anali 2066 m²/g olarak tespit edilmiş ve Hibrit ZIF-8'e karşı BET alanı karşılaştırmasında üstün olduğu görülmüştür [64].

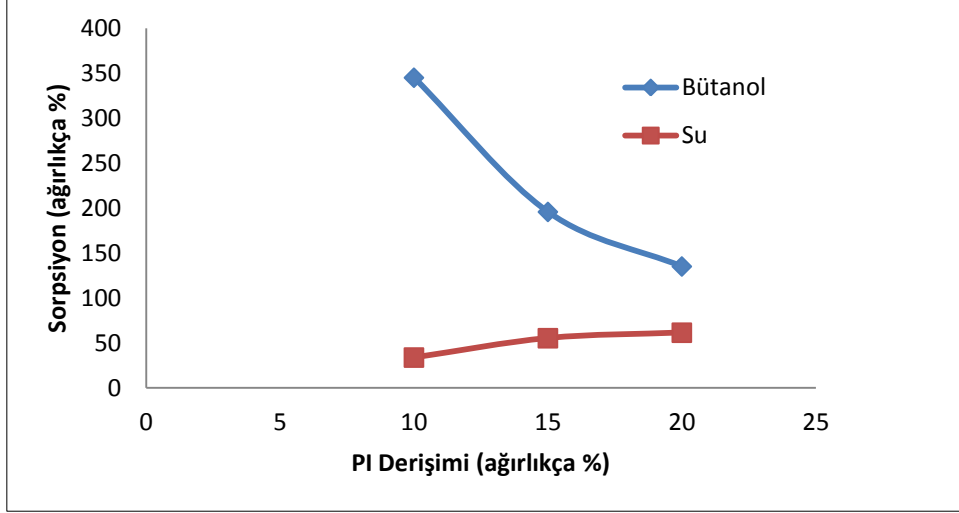
6.2 Sorpsiyon Deneyi Sonuçları

6.2.1 Islak Faz Dönüşüm Tekniğiyle Hazırlanan PI Destek Tabaka Membranın Sorpsiyon Sonuçları

Islak faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI destek tabaka membranların bütanol ve su sorpsiyon davranışları tespit edilmek üzere 30 °C sıcaklıkta sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.2 ve Şekil 6.8'de ağırlıkça %10, %15 ve %20 derişimlerdeki PI tabakanın bütanol ve su sorpsiyonlarının sonuçları ve grafikleri verilmiştir.

Çizelge 6.2 PI destek tabakaların bütanol ve su sorpsiyon sonuçları

PI %(ağırlıkça)	Sorpsiyon % (ağırlıkça)	
	Bütanol	Su
10	345.31	33.81
15	195.90	55.34
20	135.19	61.46



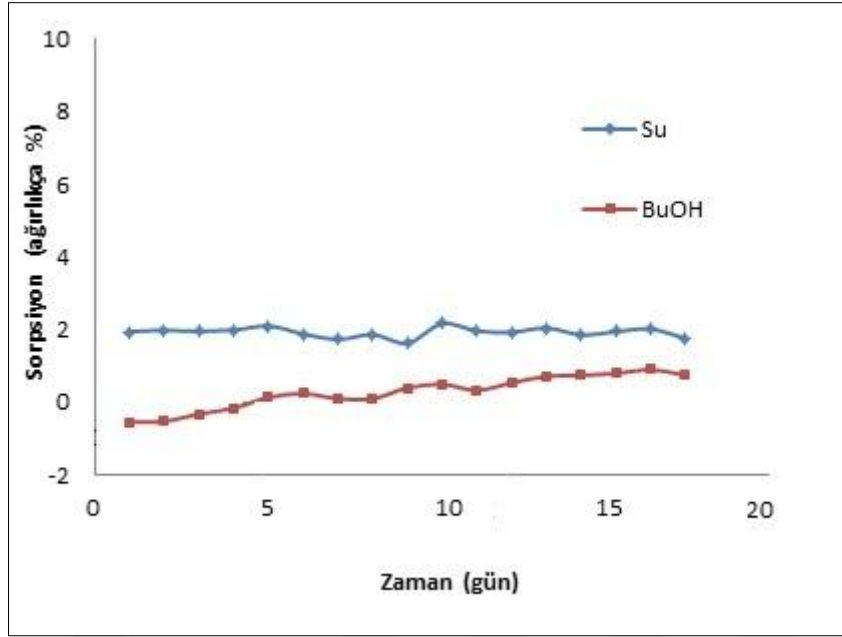
Şekil 6.8 PI derişimine bağılı su ve bütanol sorpsiyonu sonuçları

30 °C'de gerçekleştirilen sorpsiyon deneyleri sonucunda PI destek tabakanın derişiminin artmasıyla bütanol sorpsiyonunun düştüğü, bununla birlikte su sorpsiyonunun arttığı görülmüş ve PI derişiminin artmasıyla birlikte yapının daha hidrofilik hale geldiği anlaşılmıştır. En yüksek bütanol sorpsiyonunu %10 derişimde hazırlanan PI tabakanın gerçekleştirdiği ve bu tabakanın en düşük su sorpsiyonuna sahip olduğu görülmüştür.

Sorpsiyon sonuçları SEM görüntüleriyle birlikte değerlendirildiğinde ağırlıkça %10 derişimdeki PI tabaka daha yüksek bütanol sorpsiyon oranına ve daha düşük su sorpsiyon oranına sahip olmasına rağmen; gözenek boyutlarının büyük olması ve gözenek yapısının istenen düz ve sık şekilde olmamasından dolayı bu derişimdeki membranın mekanik direncinin düşebileceği ön görülmüştür. Bu sebeple bu derişimdeki membranlar destek tabakası olarak seçilmemiştir. Bu tabaka yerine, düzgün gözenek yapısı, yüksek gözenek sayısı ve yüksek bütanol sorpsiyon oranına bağılı olarak ağırlıkça %15 derişimde hazırlanan PI destek tabakanın membrana gerekli dayanımı sağlayacağı düşünülmüş ve membran destek tabakası olarak ağırlıkça %15 derişimde hazırlanan PI tabakası seçilmiştir.

6.2.2 Kuru Faz Dönüşüm Yöntemiyle Hazırlanan PI Destek Tabakanın Sorpsiyon Sonuçları

Destek tabakanın hazırlanma yönteminin sorpsiyon sonuçlarına etkisini incelemek için kuru faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan ağırlıkça %5 derişimdeki PI tabakanın bütanol ve su sorpsiyonu deneyleri yapılmış ve sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.9).



Şekil 6.9 Ağırlıkça %5 derişimde kuru faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI tabaka sorpsiyon sonuçları

Yapılan sorpsiyon çalışmaları sonucunda kuru faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI destek tabakanın suyu %1.7543 oranında sorplarken bütanolü %0.7426 oranında sorpladığı görülmüştür. Islak faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI tabakanın aksine bütanol sorpsiyonunun oldukça düştüğü, hatta yapının hidrofobik halden hidrofilik hale geçerek suyu bütanole göre daha fazla sorpladığı tespit edilmiştir.

Islak faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI membranların SEM görüntüleri incelendiğinde yapıdaki gözeneklilik azaldıkça bütanol sorpsiyonunun düştüğü, su sorpsiyonunun ise arttığı görülmektedir. Kuru faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI membranın gözeneksiz yapıda oluşu ve gözeneklilikten gözeneksizliğe giderken azalan hidrofobik özellik sebebiyle PI destek tabaka bütanole olan ilgisini kaybetmiştir. Bu sebeple Kuru faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan membranlar destek tabaka olarak kullanılmamıştır.

6.2.3 Islak Faz Dönüşüm Tekniğiyle Hazırlanan PI Destek Tabakanın Sıcaklığa Bağlı Sorpsiyon Sonuçları

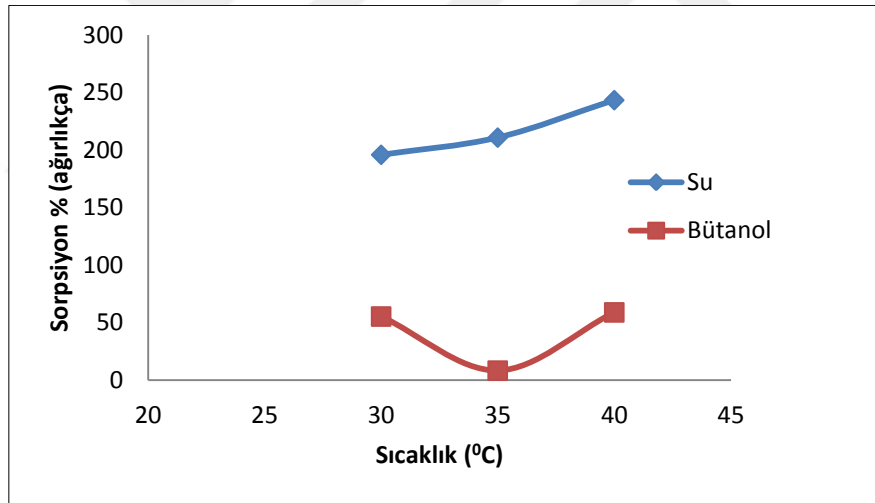
Sorpsiyon sonuçlarına ve SEM analiz sonuçlarına göre uygun gözenek yapısında en verimli bütanol ve su sorpsiyonunun gerçekleştiği destek tabaka olarak ağırlıkça %15 derişimdeki PI destek tabakası seçilmiştir. Seçilen destek tabakanın sorpsiyon eğiliminin sıcaklıkla değişimini

incelemek için 30 °C, 35 °C ve 40 °C sıcaklıklarda su ve bütanol sorpsiyon çalışmaları sürdürülmüş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir (Çizelge 6.3).

Çizelge 6.3 PI Destek tabakanın sıcaklığa bağlı sorpsiyon sonuçları

Sıcaklık (°C)	Sorpsiyon % (ağırlıkça)	
	Bütanol	Su
30	195.90	55.34
35	210.84	8.33
40	243.37	58.94

Çizelge 6.3’de verilen sorpsiyon sonuçlarına göre çizilen grafik Şekil 6.10’de gösterilmiştir.



Şekil 6.10 PI destek tabakanın sıcaklığa bağlı sorpsiyon sonuçları

Sıcaklığa bağlı sorpsiyon sonuçlarına göre, ıslak faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan destek tabakanın, sıcaklığın artmasına bağlı olarak bütanol sorpsiyon oranının arttığı görülmüştür. Su sorpsiyonunda ise, 30 °C sıcaklıkta %55.34 olan oran sıcaklığın 35 °C’ye yükselmesiyle %8.33’e düşmüş, sıcaklığın 40 °C’ye çıkmasıyla yeniden yükselmiş ve %58.94 olmuştur. Su sorpsiyonunun sıcaklıkla artma artma eğilimindeyken, bütanol sorpsiyonu çalışılan sıcaklık aralığında 35°C’de minimum yapmaktadır.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte çözünürlüğün ve difüzyon katsayısının artması, buna bağlı olarak sorpsiyon oranının yükselmesi beklenmektedir. Ancak bazı durumlarda, ikili (çözücü-çözücü) ya da üçlü (çözücü-polimer-çözücü) etkileşimler sonucu beklenenin dışında davranışlar görülebilir. Şekil 6.10'da sonucu görülen sorpsiyon çalışmasında 35 °C'de sorpsiyonun azalması bu etkileşimler sebebiyle gerçekleşmiş olabilir.

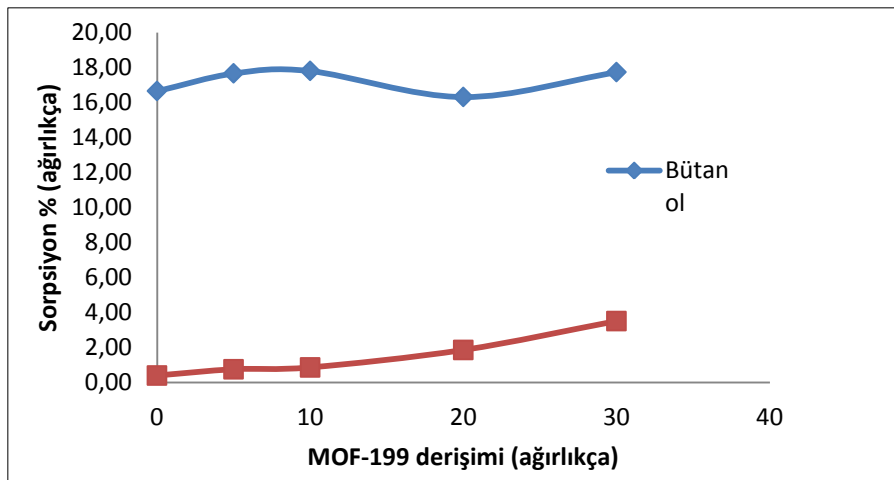
6.2.4 Seçici Tabaka Sorpsiyon Sonuçları

6.2.4.1 MOF-199 Dolgulu PDMS Seçici Tabakanın Sorpsiyon Sonuçları

Çizelge 6.4'de ağırlıkça farklı derişimlerde MOF-199 eklenerek hazırlanan seçici PDMS tabakaların bütanol ve su sorpsiyon sonuçları verilmiş ve bu sonuçlara ait grafik Şekil 6.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.4 MOF-199 dolgulu seçici tabakaların bütanol ve su sorpsiyonu

Membran	Sorpsiyon % (ağırlıkça)		
	MOF-199 % (ağırlıkça)	Bütanol	Su
0		16.65	0.3913
5		17.66	0.7478
10		17.80	0.8533
20		16.31	1.8503
30		17.73	3.5013



Şekil 6.11 Farklı derişimlerde MOF-199 ile hazırlanan seçici tabakanın bütanol ve su sorpsiyonları

Sorpsiyon sonuçlarına göre PDMS tabaka içerisindeki MOF-199 derişiminin artmasına bağlı olarak su sorpsiyonunun yükseldiği ve yapının hidrofilik hale geldiği gözlemlenmiştir. Yapıya MOF-199 katılmadan hazırlanan PDMS tabakanın ağırlıkça %0,39 oranında su sorpladığı görülürken, yapıya katılan maksimum miktar olan %30 MOF-199 katkısında su sorpsiyonu %3.5 oranında gerçekleşmiştir.

Bütanol sorpsiyonu ise saf PDMS ile hazırlanan seçici tabakada %16,65 oranında gerçekleşmiştir. Yapıya MOF-199 katılmasıyla birlikte bütanol sorpsiyonu %10 derişimdeki MOF-199 varlığına kadar artmış, %20 MOF-199 dolgularan seçici tabakada bütanol sorpsiyonu düşmüş, ağırlıkça %30 MOF-199 içeren seçici tabakada ise yeniden artmıştır.

Bütanol ve su sorpsiyonları sonucunda en yüksek bütanol ve en düşük su sorpsiyonu yapan tabakalar olan %5 ve %10 MOF-199 dolgulu PDMS seçici membranlar potansiyel seçici tabaka olarak belirlenmiş ve pervaporasyon performansları değerlendirilmek üzere hazırlanmıştır.

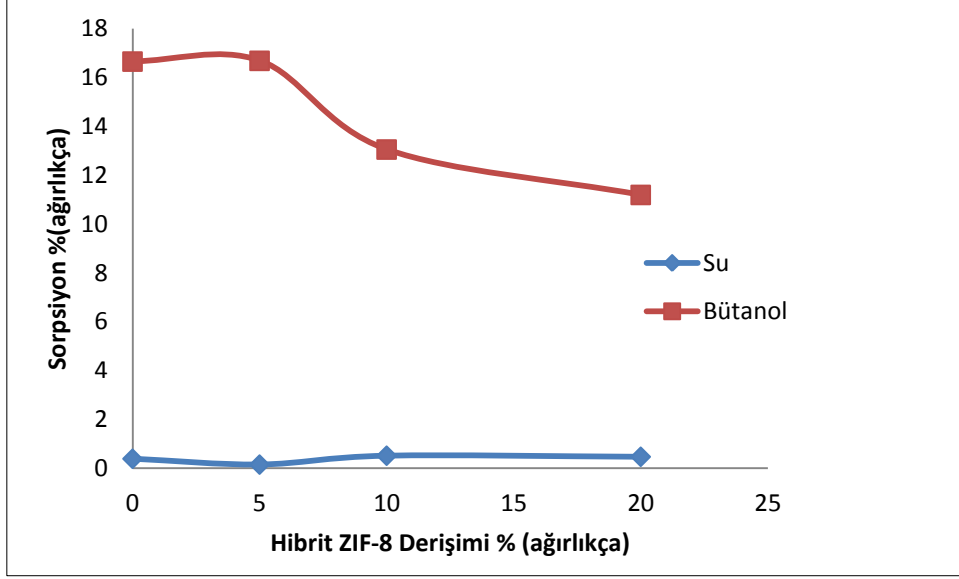
6.2.4.2 Hibrit ZIF-8 Dolgulu PDMS Seçici Tabakanın Sorpsiyon Sonuçları

MOF-199'un ardından alternatif seçici tabaka dolgu maddesi olarak çinko esaslı Hibrit ZIF-8 nanopartikülü seçilmiş ve PDMS içine dolgulanarak seçici tabaka oluşturulmuştur.

Çizelge 6.5 Hibrit ZIF-8 dolgulu seçici tabakaların bütanol ve su sorpsiyonu

Membran	Sorpsiyon % (ağırlıkça)		
	Hibrit ZIF-8 % (ağırlıkça)	Bütanol	Su
0		16.65	0.3913
5		16.68	0.1516
10		13.05	0.5157
20		11.19	0.4718

Çizelge 6.5'de ağırlıkça farklı derişimlerde MOF-199 eklenerek hazırlanan seçici PDMS tabakaların bütanol ve su sorpsiyon sonuçları verilmiş ve bu sonuçlara ait grafik Şekil 6.12'de gösterilmiştir.



Şekil 6.12 Farklı derişimlerde Hibrit ZIF-8 ile hazırlanan seçici tabakanın bütanol ve su sorpsiyonları

Yapılan sorpsiyon deneyleri sonucunda PDMS tabaka içerisindeki Hibrit ZIF-8 derişiminin artmasına bağılı olarak su sorpsiyonunun önce azaldığı sonrasında az miktarda yükseldiği görülmüştür. Yapıya MOF-199 katılmadan hazırlanan PDMS tabakanın ağırlıkça %0,39 oranında su sorpladığı görülürken, yapıya katılan maksimum miktar olan %20 Hibrit ZIF-8 katkısında su sorpsiyonu %0,47 oranında gerçekleşmiştir.

Bütanol sorpsiyonu ise saf PDMS ile hazırlanan seçici tabakada %16.65 oranında gerçekleşmiştir. Yapıya Hibrit ZIF-8 katılmasıyla birlikte bütanol sorpsiyonu %5 derişimdeki Hibrit ZIF-8 varlığında %16.68'e yükselmiş, sonrasında kademeli olarak düşerek saf PDMS tabakanın bütanol sorpsiyon değerinin de altına inerek, maksimum derişim olan %20 Hibrit ZIF-8 varlığında %11.19'a kadar gerilemiş, Hibrit ZIF-8'in PDMS içinde %5'ten daha yüksek derişimde bulunması, PDMS'in bütanol sorpsiyon yeteneğini zayıflatmıştır.

Yapılan sorpsiyon deneyleri sonucunda en yüksek bütanol ve en düşük su sorpsiyonuna sahip PDMS seçici tabakalar belirlenmiştir. Bu tabakalar;

- % 5 MOF-199/PDMS: % 17.66 BuOH, % 0.75 su sorpsiyonu
- %10 MOF-199/PDMS: %17.80 BuOH, %0.85 su sorpsiyonu
- %5 Hibrit ZIF-8/PDMS: %16.68 BuOH, %0.15 su sorpsiyonu

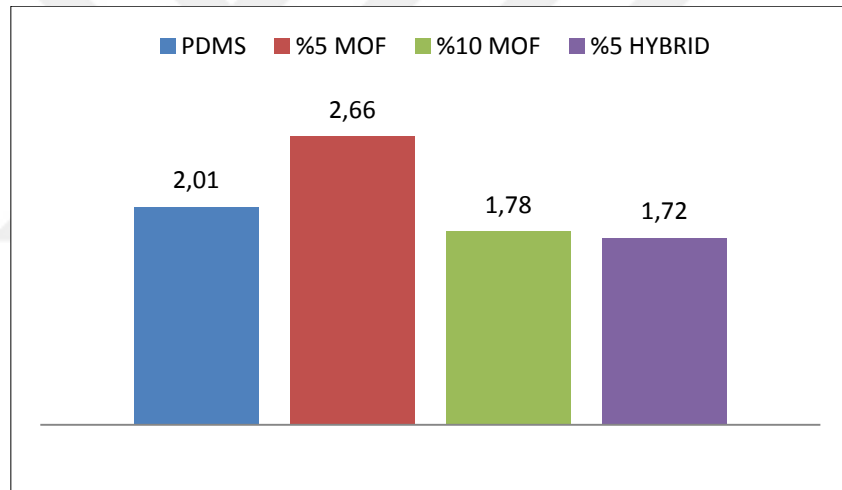
olarak belirlenmiş ve pervaporasyon deneyleri için destek tabakası PI, seçici tabakası belirtilen üç farklı şekilde hazırlanan polimer nanokompozit membranlar oluşturulmuştur. Bu

membranlar ayırma performansları incelenmek üzere pervaporasyon prosesiyle incelenmişlerdir.

6.3 Pervaporasyon Sonuçları

6.3.1 Nanopartikül Varlığının Pervaporasyon Performansına Etkisinin İncelenmesi

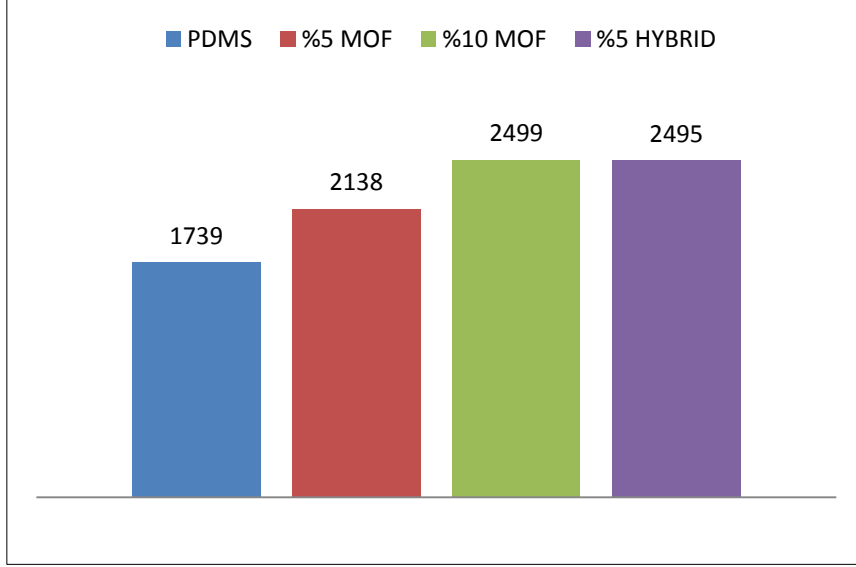
Sürekli sistemde gerçekleştirilen pervaporasyon deneylerinde ilk olarak, bütanol ayırmak için kullanılan PI destek tabaka ve nanopartikül dolgulu PDMS seçici tabakadan oluşan polimerik nanokompozit membran, yapıya katılan nanopartiküllerin seçicilik ve akı değerleri üzerindeki etkisini belirlemek üzere 1900 ml/dk besleme akış hızında, 30 °C sıcaklıkta, 2 L hacminde ağırlıkça %5 BuOH içeren besleme çözeltisi sisteme beslenerek pervaporasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.13 Nanopartikül varlığının membran seçiciliğine olan etkisi (%5BuOH içeren besleme çözeltisi ve 1900 ml/dk akış hızında)

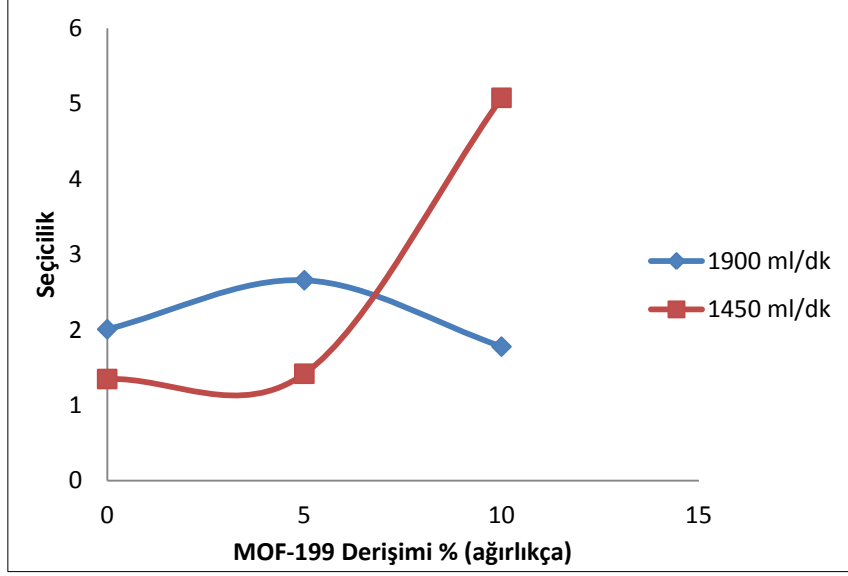
Verilen deney koşullarında yapılan çalışma sonucu seçici tabakası saf PDMS olan membranın bütanol seçicilik değeri 2.01'ken, ağırlıkça %5 MOF içeren seçici tabakaya sahip membranın bütanol seçiciliği 2.66'ya yükselmiş; %10 MOF-199 içeren aktif tabakaya sahip membranda seçicilik 1.78'e, %5 Hibrit ZIF-8 nanopartikülüne sahip membranda 1.72'ye düşmüştür.

Bu seçicilik değerleriyle birlikte ölçülen akılar ise aşağıda verilmiştir (Şekil 6.14).



Şekil 6.14 Nanopartikül varlığının membran akısına olan etkisi (%5BuOH içeren besleme çözeltisi ve 1900 ml/dk akış hızında)

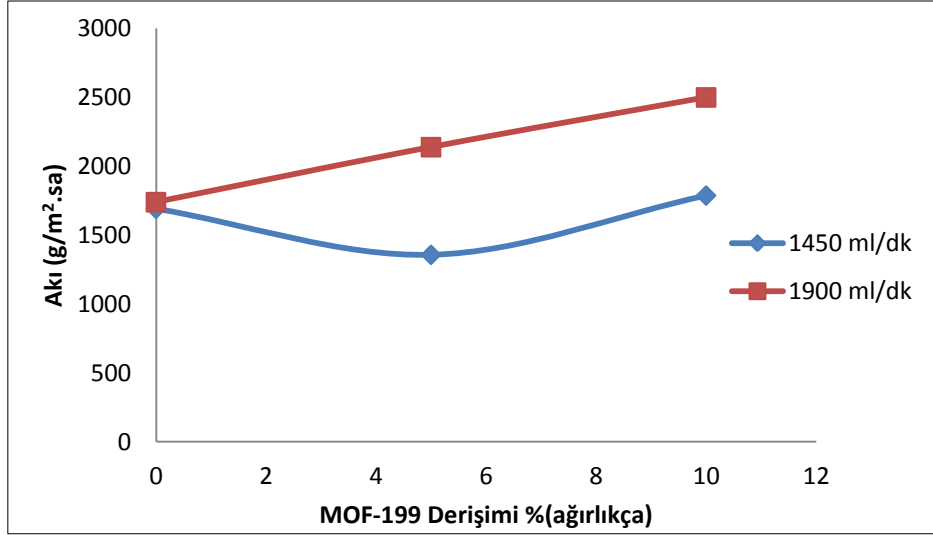
Ölçülen akı değerleri incelendiğinde saf PDMS seçici tabakası bulunan membranın saatte birim membran alanından geçen madde miktarı 1739 g/(m².sa) olarak ölçülürken %5 MOF-199 nanopartikülleri varlığında bu değer 2138 g/(m².sa)'e çıkmış; %10 MOF-199 içeren seçici tabakaya sahip membranda daha da artarak 2499 g/(m².sa) ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre verilen sıcaklık, akış hızı ve besleme çözeltisi konsantrasyonu şartlarında, seçici tabakaya katılan nanopartiküllerin farklı oranlarda farklı etkiler gösterdiği ve nanopartikül varlığının akı değerini yükselttiği tespit edilmiştir. 1900 ml/dk akış hızında gerçekleştirilen pervaporasyon deneylerinde bütanol seçiciliği en yüksek çıkan membran ise ağırlıkça %5 MOF-199 içeren seçici tabakaya sahip nanokompozit membran olmuştur.



Şekil 6.15 Nanopartikül derişiminin membran seçiciliğine olan etkisi (%5BuOH içeren besleme çözeltisi ve 1450 ml/dk akış hızında)

Membranın bütanol seçicilik performansı, 1900 ml/dk akış hızından sonra 1450 ml/dk besleme akış hızında, 30 °C sıcaklıkta, hacmi 2 L olan %5 BuOH sulu çözeltisiyle tekrarlanmıştır. 1900 ml/dk besleme akış hızındaki deneyler ve yapılan sorpsiyon çalışmaları sonucunda, bu akış hızında saf PDMS, %5 MOF-199 ve %10 MOF-199 içeren seçici tabakalara sahip nanokompozit membranların pervaporasyon performansları incelenmiştir. %5 Hibrit ZIF-8 içeren seçici tabakaya sahip membranın hem sorpsiyon performansı hem de 1900 ml/dk besleme akış hızındaki performansı MOF-199 ile gerçekleştirilen deneylerdeki membran performansının gerisinde kaldığı için 1450 ml/dk besleme akış hızındaki deneylerde kullanılmamıştır.

1450 ml/dk besleme akış hızında gerçekleştirilen deneylerde saf PDMS seçici tabakanın bulunduğu membranın seçicilik değeri, 1900 ml'dk akış hızındaki seçiciliğe göre düşmüş ve 1.35 olarak tespit edilmiştir. 1900 ml/dk akış hızında en yüksek seçicilik değerine sahip membran olan ağırlıkça %5 MOF-199 içeren seçici tabakalı nanokompozit membranın bütanol seçiciliği 1.42'ye kadar gerilemiş ve 1900 ml/dk akış hızındaki değerlere göre seçicilik performansı düşmüştür. Ağırlıkça %10 MOF-199 içeriğine sahip membranda ise seçicilik değeri artarak 5,08 olmuş ve yapılan denemelerdeki en yüksek seçicilik değerine ulaşılmıştır.



Şekil 6.16 Nanopartikül varlığının membran akısına olan etkisi (%5BuOH içeren besleme çözeltisi ve 1450 ml/dk akış hızında)

1450 ml/dk besleme akış hızında yapılan deneylerde elde edilen akı değerlerine ait grafik Şekil 6.16'da verilmiştir. Grafiğe göre saf PDMS seçici tabakalı membranın 1900 ve 1450 ml/dk akış hızlarında akı değerinin büyük değişimler göstermediği, %5 MOF-199 içeren membranın akı değerinin 1900 ml/dk'da 2138 g/m².sa'ye olduğu, akış hızının 1450 ml/dk'ya düşürülmesiyle 1357 g/m².sa'ye gerilediği görülmüştür. %10 MOF-199 içerikli membranın ise 1450 ml/dk akış hızındaki en yüksek akı değerine sahip olduğu ve 1787 g/m².sa akı elde edildiği belirlenmiştir.

30 °C'de %5 derişimdeki BuOH çözeltisiyle 1900 ve 1450 ml/dk akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek seçicilik değeri 1450 ml/dk akış hızında %10 MOF-199 nanopartikül içeriğine sahip nanokompozit membranla elde edilmiş ve bu değer 5.08 olarak belirlenmiştir. En yüksek akı değeri 1900 ml/dk akış hızında %10 MOF-199 içeren membranla gerçekleşmiş olsa da, bu değerde bütanol seçiciliği düşük gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bütanolün sulu çözeltilerinden ayrılması için kullanılması en uygun olan membran %10 MOF-199 içerikli membranken, 1450 ml/dk akış hızının uygun değer olduğu da belirlenmiştir.

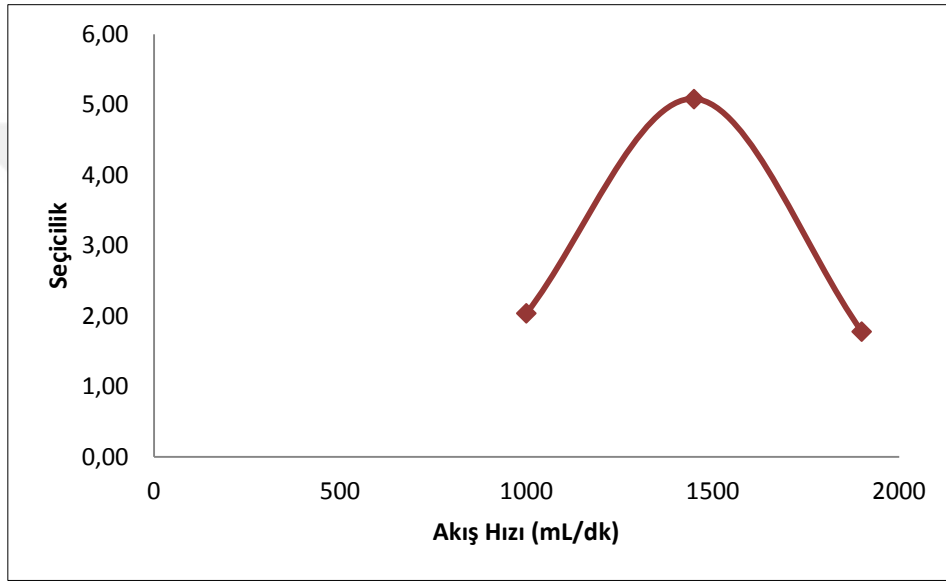
Lee vd. (2013) yaptığı çalışmada, PEI destek tabaka üzerine PDMS tabaka kaplanarak oluşturulan membranla bütanol/su karışımından bütanol geri kazanımı gerçekleştirilmeye çalışılmış ve çalışmada akı miktarı 250-290 g/m².sa olarak belirlenmiştir. [9]

Bu çalışmada ise akı miktarı 1357-1787 g/m²sa olarak tespit edilmiş ve daha yüksek akı değeri elde edildiği saptanmıştır.

Bu aşamadan sonra yapılan deneyler %10 MOF-199 içeren nanokompozit membranla 1450 ml/dk akış hızında gerçekleştirilmiş ve performansları değerlendirilmiştir.

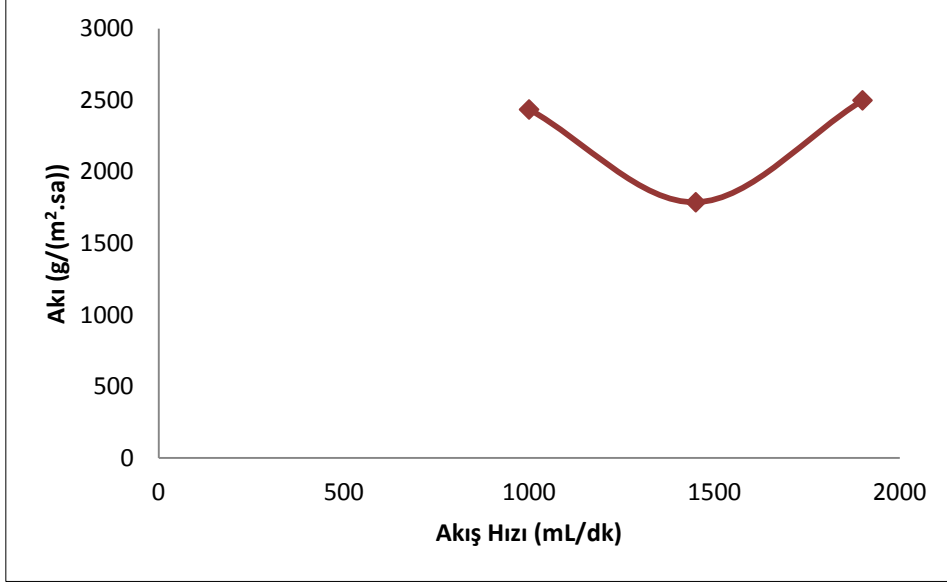
6.3.2 Besleme Akış Hızının Pervaporasyon Performansına Etkisi

Uygun nanokompozit derişiminin belirlenmesinin ardından, besleme akış hızındaki değışimin membran performansına etkisi incelenmiş ve sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.17).



Şekil 6.17 %10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında besleme akış hızının seçiciliğe etkisi (30 °C sıcaklık ve 1450 ml/dk akış hızında)

30 °C'de %5 BuOH besleme çözeltisiyle sürekli sistemde gerçekleştirilen deneylerde 1000 ml/dk, 1450 ml/dk ve 1900 ml/dk besleme akış hızlarında gerçekleşen deneylerde %10 MOF-199 içeren nanokompozit membran performansı incelenmiştir. 1000 ml/dk besleme akış hızında gerçekleştirilen deneyde seçicilik 2,04'ken, akış hızı 1450 ml/dk'ya çıkarıldığında membranın seçiciliği ciddi oranda yükselerek 5,08 değerine ulaşmıştır. Akış hızının tekrar artırılarak 1900 ml/dk'ya yükseltildiği deneyde ise seçicilik yeniden düşerek 1,78'e gerilemiştir.



Şekil 6.18 %10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında besleme akış hızının akıya etkisi (30 °C sıcaklık ve 1450 ml/dk akış hızında)

Besleme akış hızındaki değişimin membran akı performansına etkisi incelendiğinde, 1000 ml/dk akış hızında toplanan akı miktarı 2435 g/(m².sa) olarak ölçülürken 1450 ml/dk besleme akış hızında akı 1787 g/(m².sa)'ye gerilemiş ve akış hızının 1900 ml/dk'ya yükseltilmesiyle akı 2499 g/(m².sa)'a yükselmiştir.

Besleme akış hızı deneyleri sonucuna göre, çok düşük ve çok yüksek akış hızlarında membranın bütanol seçiciliği konusunda düşük performans gösterdiği, yüksek akı oluşsa da elde edilen permeatta BuOH konsantrasyonunun düşük olduğu görülmüştür. Bunun yanında besleme akış hızının 1450 ml/dk olduğu deneyde ise seçicilik değeri önemli ölçüde artış göstermiş ve BuOH'ın sulu çözeltisinden geri kazanımı için bu akış hızında çalışılabileceği belirlenmiştir.

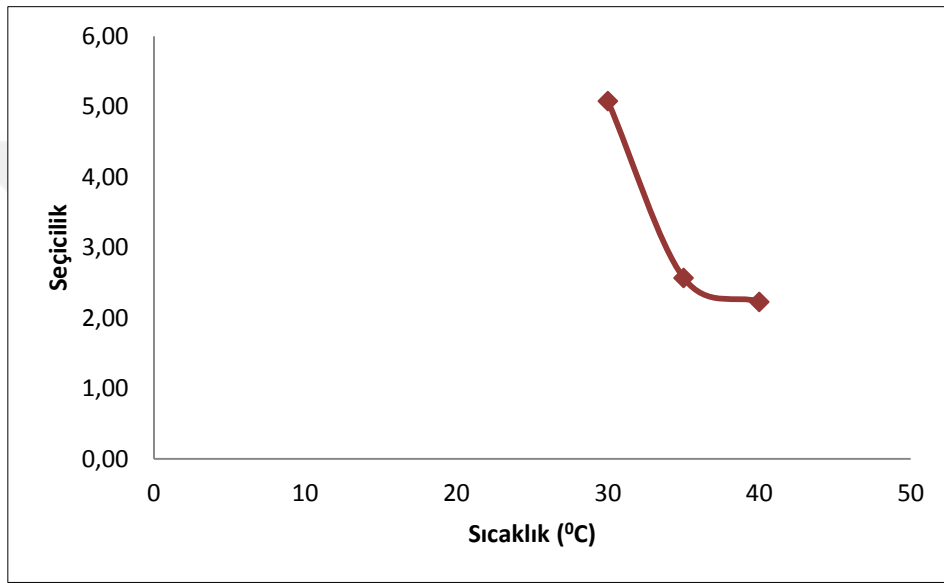
Besleme akış hızının artmasına bağlı olarak, membran yüzeyinde oluşan sınır tabaka kalınlığı azalır. Sınır tabaka kalınlığının azalması besleme çözeltisinin daha az dirençle karşılaşması anlamına gelir. Daha az dirençle karşılaşan besleme çözeltisi membran yüzeyinden daha kolay geçerek akı miktarının artmasını sağlar [65].

Bu çalışmada ise membran akısı 1000 ml'den 1450 ml hıza kadar azalmıştır. Bu hız aralığında besleme çözeltisi, membran yüzeyindeki sınır tabaka direncini aşmaya çalışmış ve bu sebeple akıda azalma görülmüştür. 1450 ml/dk akış hızı aşıldığında ise besleme çözeltisinin sınır tabaka direncini yendiği ve membran direnci dominant hale geldiğinde akı miktarının arttığı

görülmektedir. Akının azalmasına bağlı olarak 1000-1450 ml/dk akış hızı aralığında seçicilik yükselmiş, akı artmaya başladığında ise seçiciliğin düştüğü görülmüştür (Şekil 6.17).

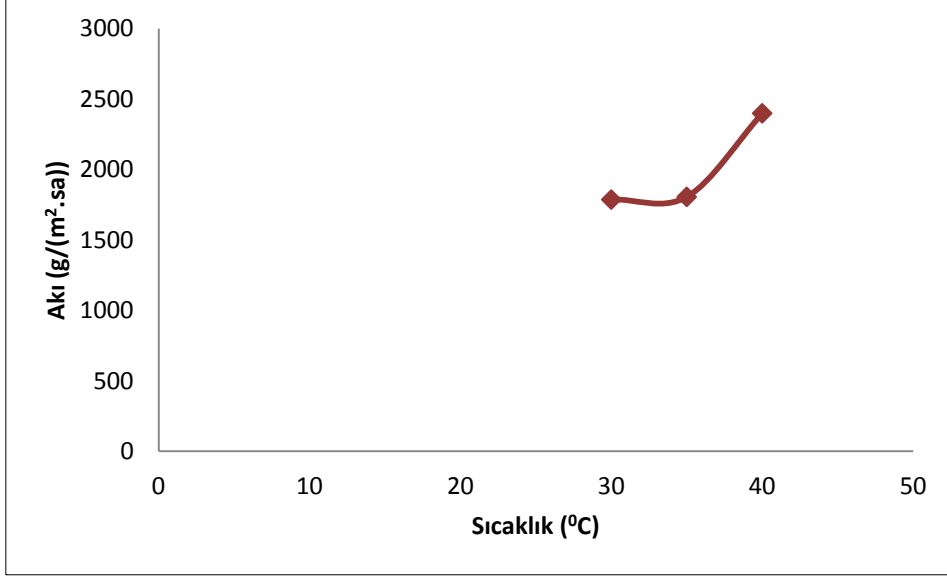
6.3.3 Sıcaklık Değişiminin Pervaporasyon Performansına Etkisinin İncelenmesi

Pervaporasyon prosesinde sıcaklığın etkisini incelemek için daha önceki deneylerde belirlenen 1450 ml/dk akış hızında, %5 sulu BuOH besleme çözeltisiyle, seçici tabakasında ağırlıkça %10 MOF-199 nanopartikül içeren PI destek tabakalı nanokompozit polimerik membranla gerçekleştirilmiş ve sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.19).



Şekil 6.19 %10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında sıcaklığın seçiciliğe etkisi (%5 BuOH besleme çözeltisiyle 1450 ml/dk akış hızında)

30 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde membranın bütanol seçiciliği 5,08 olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın 35 °C'ye yükselmesiyle membranın bütanole karşı seçiciliği düşmüş ve 2.57 olarak tespit edilmiştir. Sıcaklığın daha da yükseltilerek deneyin 40 °C'de gerçekleştirilmesiyle seçicilik 2.23' kadar gerilemiştir.



Şekil 6.20 %10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında sıcaklığın akıya etkisi (%5 BuOH besleme çözeltisiyle 1450 ml/dk akış hızında)

Belirtilen şartlarda farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde permeata ait akı grafiği ise şekil 6.20'de görülmektedir. 30 °C sıcaklıktaki deneyde ölçülen akı miktarı 1707 g/(m².sa) iken, sıcaklığın 35 °C'ye çıkmasıyla akı biraz yükselerek 1806 g/(m².sa)'ya yükselmiş, sıcaklığın 40 °C'ye yükselmesiyle akıda ciddi bir artış olmuş ve akı 2399 g/(m².sa) olarak ölçülmüştür.

Yapılan deneyler sonucunda membranın bütanol seçiciliğinin sıcaklığın artmasıyla düştüğü görülmüştür. Elde edilen veriler ışığında yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça kullanılan membranın bütanol seçiciliğinin daha da düşeceği tahmini yapılabilir. Diğer yandan akı performansı değerlendirildiğinde sıcaklıkla birlikte permeatta daha düşük BuOH konsantrasyonu görülse de akının arttığı ve daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça akı miktarının artmaya devam edeceği varsayımı yapılabilir.

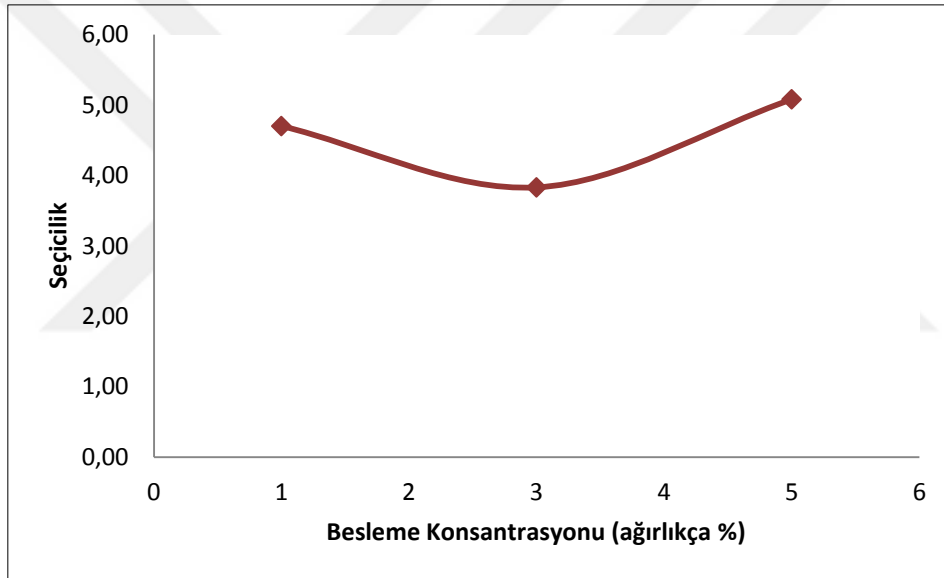
Moleküllerin membran içi difüzyon, sorpsiyon ve taşınım özellikleri sıcaklık ile değişir. Sıcaklığın artmasıyla polimer içindeki difüzyon hızının sıcaklıkla artması geçiş hızının da artmasını sağlamıştır. Yükselen difüzyon ve çözünme katsayılarıyla birlikte Arrhenius denkleminde bağlı olarak akı miktarı da yükselmiş, akının artışıyla ters orantılı olarak seçicilik değeri de düşmüştür (Eşitlik 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12).

Bir başka ifadeyle, sıcaklığın artmasına bağlı olarak polimer zincirleri arasındaki boşluklar artmış ve membran yapısında büyük boşluklar oluşmuştur. Bu boşluklardan seçilmek istenen

bütanolle birlikte su da geçmiş ve böylece akıda artış görülürken, seçiciliğin düştüğü belirlenmiştir.

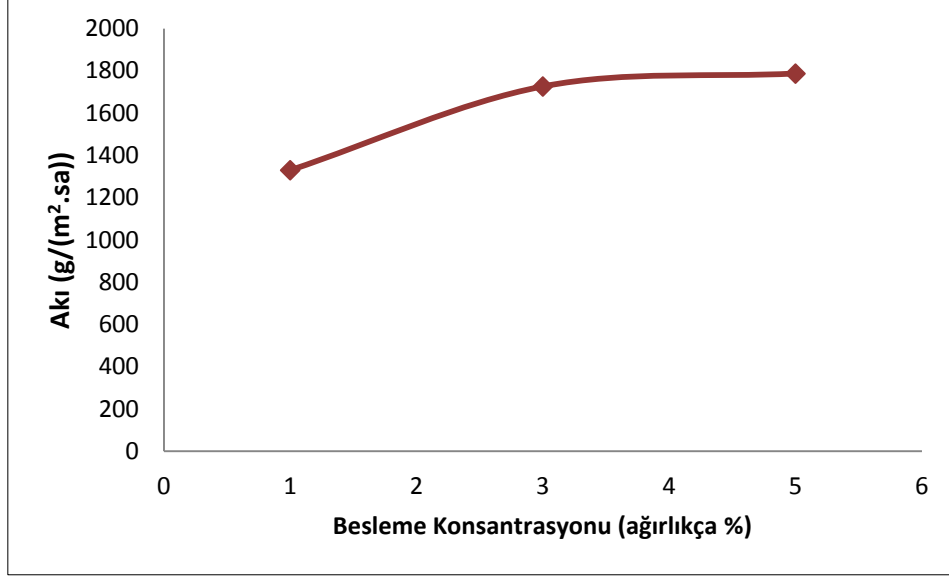
6.3.4 Besleme Konsantrasyonu Değişiminin Pervaporasyon Performansına Etkisinin İncelenmesi

Nanopartikül derişiminin, besleme akış hızının ve proses sıcaklığının ardından pervaporasyon performansına etki eden bir diğer parametre olarak besleme konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Seçici tabakasında ağırlıkça %10 MOF-199 partikülü içeren PI destek tabakalı membranla 1450 ml/dk akış hızında, 30 °C sıcaklıkta ve hacmi 2 L olarak belirlenen besleme çözeltileriyle bu deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.21).



Şekil 6.21 %10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında besleme konsantrasyonunun seçiciliğe etkisi (30 °C sıcaklıkta 1450 ml/dk akış hızında)

30 °C sıcaklıkta ağırlıkça %1 BuOH içeren besleme çözeltisiyle gerçekleştirilen deneylerde membranın bütanol seçiciliği 4,70 olarak tespit edilmiştir. Çözeltideki BuOH derişimi %3'e yükseltildiğinde seçicilik 3,83'e gerilemiştir. Seçiciliğin %5 olduğu deneyde ise membran seçiciliği 5,08 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.22 %10 MOF-199 içeren seçici tabaka ile hazırlanan membranın pervaporasyon performansında besleme konsantrasyonunun akıya etkisi (30 °C sıcaklıkta 1450 ml/dk akış hızında)

Membran akısı ise bütanol konsantrasyonunun artmasıyla düzenli olarak artmıştır. %1 BuOH içeren besleme çözeltisiyle yapılan deneyde akı 1330 g/(m².sa), %3 BuOH içeren besleme çözeltisiyle yapılan deneyde akı 1726 g/(m².sa), %5 BuOH içeren besleme çözeltisiyle yapılan deneyde ise akı 1787 g/(m².sa) olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.22).

Genellikle pervaporasyonda besleme çözeltisi konsantrasyonunun artmasıyla membran seçiciliğinin düşmesi beklenmektedir. Çünkü besleme çözeltisinin artmasıyla membran daha çok şişer, yapısı daha esnek bir hale gelir ve polimer zincirlerinin arası açılarak seçici olduğu molekülün yanında diğer molekül de sorplayarak içeriğine almaya başlar. Böylece genellikle akı artarken seçicilikte düşme görülür. Ancak bazı durumlarda membran, beslemedeki bileşenlerin farklı konsantrasyonlarda, farklı ikili (çözücü-çözücü) ya da üçlü (çözücü-polimer-çözücü) etkileşimler göstermelerinden dolayı genel eğilimin dışında bir seçicilik eğilimi gösterebilir. Membranın besleme konsantrasyonu ile davranışının belirlenebilmesi için, belirtilen derişimlerdeki çözeltilerle sopsiyon davranışının incelenmesi gerekmektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yenilenebilir yakıt kaynaklarından olan ve fermantasyon prosesinin atığında sulu çözelti halinde bulunan biyobütanolün, sulu çözeltisinden ayrılması için polimerik nanokompozit pervaporasyon membranları üretilmiş, membran karakterizasyon çalışmaları yapılmış, sorpsiyon ve pervaporasyon performansları incelenmiştir.

İlk olarak, membran destek tabakası materyali olarak seçilen poliimid ile gözenekli destek tabaka oluşturmak için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda destek tabakanın hazırlanma tekniği olarak ilk adımda ıslak faz dönüşüm tekniği seçilmiş ve yapısal olarak en doğru membran derişimini tespit etmek için ağırlıkça %10, %15 ve %20 derişimlerde PI-NMP çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların SEM ve FTIR karakterizasyon yöntemleriyle analizleri ve sorpsiyonları gerçekleştirilmiştir.

Sorpsiyon çalışmaları sonucunda en yüksek bütanol ve en düşük su sorpsiyonuna %10 derişimdeki PI tabaka ulaşıırken, en düşük bütanol sorpsiyonu ve en yüksek su sorpsiyonu %20'lik tabakada gerçekleşmiştir. SEM analizlerine göreyse %10'luk PI tabakanın gözenekleri büyük ve gözenek yapısında deformasyonlar bulunmaktadır. %15 derişimdeki PI destek tabakasında ise gözenek yapısı istenen parmak benzeri şeklinde, sık ve membran dayanımını en iyi şekilde sağlayacak formdadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda, en yüksek bütanol ve en düşük su sorpsiyonuna sahip olmasına rağmen, SEM görüntülerine göre yapısal olarak zayıf olacağı düşünülen %10 derişimdeki PI destek tabaka yerine; membrana maksimum dayanımı sağlayacak ve yüksek bütanol ve düşük su sorpsiyon değerlerine sahip membran olarak %15 derişime sahip PI membran, destek tabaka olarak seçilmiştir.

Membran hazırlama yönteminin performansa etkisini görmek için PI destek tabaka membran %5 derişimde kuru faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanarak gözeneksiz bir destek tabaka oluşturulmuş ve sorpsiyon performansı incelenmiştir. Yapılan sorpsiyon çalışmaları neticesinde kuru faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan gözeneksiz membranda bütanol sorpsiyonu %0.7426 olarak gerçekleşirken su sorpsiyonu % 1.7543 oranında gerçekleşmiştir. Gerçekleşen sorpsiyonların çok düşük olması, poliimidin davranış özelliği doğrultusunda gözenek sayısı azaldıkça bütanol sorpsiyonunun düşmesi ve su sorpsiyonunun artması sebebiyle kuru faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan membranın destek tabakası olarak kullanılamayacağı belirlenmiştir.

Islak faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan PI membranda bütanol sorpsiyonu su sorpsiyonunun çok üzerindeyken, kuru faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan membranda bütanol sorpsiyonunun su sorpsiyonundan daha az oranda gerçekleştiği görülmüştür. Islak faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan membranların SEM görüntüsünde, yapıdaki gözenek sayısı azaldıkça bütanol sorpsiyonunun düştüğü görülmüştür. Kuru faz dönüşüm tekniğiyle hazırlanan membranda, yapıda gözenek bulunmadığı için bütanol sorpsiyonunun minimuma düştüğü ve su sorpsiyonunun altına düştüğü düşünülmektedir.

Islak faz dönüşüm tekniğiyle %15 derişimde hazırlanan PI membranın sorpsiyon davranışının sıcaklıkla değişimini incelemek için 30 °C, 35 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artışıyla bütanol sorpsiyonunun yükseldiği gözlenmiştir.

Destek tabakanın derişimi ve hazırlanma tekniği belirlendikten sonra seçici tabaka için PDMS ve nanopartiküllerle çalışılmıştır. MOF-199 ve Hibrit ZIF-8 olmak üzere iki farklı nanopartikül seçici tabaka performansına etkisi incelenmek üzere seçilmiştir. MOF-199 içermeyen ve ağırlıça %5, %10, %20 ve %30 MOF-199 partikülü içeren PDMS seçici tabakalar hazırlanmış ve sorpsiyon çalışmaları sonucunda %5 ve %10 MOF-199 içeren seçici tabakaların en verimli bütanol ve su sorpsiyonlarına sahip olduğu belirlenmiş ve PI destek tabaka üzerine bu derişimlerde seçici tabakalar kaplanarak pervaporasyon membranları oluşturulmuştur.

Hibrit ZIF-8 ile hazırlanan seçici tabakalarda nanopartikül derişimi %5, %10 ve %20 olarak belirlenmiş ve sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. %5 Hibrit ZIF-8 derişiminde en yüksek orana ulaşan bütanol sorpsiyonu sonrasında Hibrit ZIF-8 derişimi arttıkça bütanol sorpsiyonunun düştüğü görülmüştür. Sorpsiyon sonuçları neticesinde %5 Hibrit ZIF-8 içeren

PDMS seçici tabaka alternatif seçici tabaka olarak belirlenmiş ve PI destek tabaka üzerine spin kaplama işlemiyle kaplanarak pervaporasyon membranı olarak hazırlanmıştır.

Seçici tabakası saf PDMS, ağırlıkça %5 ve %10 MOF 199 içeren PDMS ve %5 Hibrit ZIF-8 içeren PDMS olan PI destek tabakalı polimerik nanokompozit membranlar pervaporasyon performansları incelenmek üzere işleme alınmıştır.

Nanopartikül varlığının, Saf PDMS'in bütanole olan ilgisi üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, 1450 ml/dk besleme akış hızında, 30 °C sıcaklıkta en yüksek seçiciliği gösteren ve en yüksek akı miktarının elde edildiği membran, seçici tabakası ağırlıkça %10 MOF-199 içeren PDMS tabakadan oluşan polimerik nanokompozit membran olarak belirlenmiştir. MOF-199'un bütanol ayırma performansının Hibrit ZIF-8 nanopartikülüne oranla daha yüksek olduğu, pervaporasyon deneyleri sırasında daha verimli ayırma gerçekleştirdiği potansiyel bir membran performansını artırıcı yapı olarak kullanılabileceği pervaporasyon deneyleriyle birlikte tespit edilmiştir.

Nanopartikül etkisinin incelenmesinin ardından, besleme çözeltisinin akış hızının membran performansına etkisi incelenmiştir. 1000 ml/dk, 1450 ml/dk ve 1900 ml/dk akış hızlarında gerçekleştirilen ve %10 MOF-199 içeren seçici tabakaya sahip membranla gerçekleştirilen incelemede en yüksek seçicilik değeri ve en düşük akı miktarı 1450 ml/dk akış hızında olduğu tespit edilmiş, 1000 ve 1900 ml/dk akış hızlarında seçicilik performansı oldukça düşük kalmıştır. Besleme akış hızı, membran boyunca kütle transferini yöneten bir parametredir ve besleme akış hızının artışıyla sınır tabaka kalınlığının azalarak kütle transfer katsayısını ve akı değerini artırması beklenmektedir. Bu çalışmada yapılan deneylerde en yüksek akının görüldüğü 1450 ml/dk akış hızı kütle transfer katsayısının en düşük değerine ulaştığı nokta olmuştur. Membranın en yüksek seçicilik performansını sergilediği bu akış hızı merkez nokta olarak seçilerek, diğer incelemeler %10 MOF-199 içeren seçici tabakaya sahip membranlarla 1450 ml/dk besleme akış hızında sürdürülmüştür.

Sıcaklığın membran performansı üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde ise %10 MOF-199 içeren seçici tabakaya sahip membranla 1450 ml/dk besleme akış hızında hacmi 2L olan %5'lik bütanol çözeltisinden oluşan besleme çözeltisiyle 30, 35 ve 40 °C'lerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda sıcaklığın artmasına bağlı olarak membranın bütanol seçiciliğinin düştüğü ve toplanan akı miktarının arttığı görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla

maddenin membran boyunca difüzyon ve çözünme katsayıları artacağı için geçiş hızı da artmış ve bu, yüksek akıyla birlikte düşük seçiciliği de beraberinde getirmiştir.

İncelenen son parametre olan besleme konsantrasyonu deneyleri ise %10 MOF-199 içeren seçici tabakaya sahip membranla 30 °C sıcaklıkta, 1450 ml/dk akış hızında, ağırlıkça %1, %3 ve %5 BuOH içeren besleme çözeltisiyle gerçekleşmiştir. Beslemedeki BuOH konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak membran seçiciliğinde yükselme beklenir. Bu çalışmada ise ağırlıkça %1 BuOH içeren besleme çözeltisinden %3'lük çözeltiliye geçişte membran seçiciliğinin önce azaldığı, derişimin %5 olduğu deneyde ise seçiciliğin yeniden arttığı görülmüştür. Bazı durumlarda membran, beslemedeki bileşenlerin farklı konsantrasyonlarda farklı ikili (çözücü-çözücü) ya da üçlü (çözücü-polimer-çözücü) etkileşimler göstermelerinden dolayı genel eğilimin dışında bir seçicilik eğilimi gösterebilir. Membran seçicilik performansının beklenenden farklı olmasının sebebi bu ikili ya da üçlü etkileşimleridir.

Deneyler ışığında, çapraz bağırsız PI destek tabakasının üzerine kaplanan %10 MOF-199 içeren PDMS seçici tabaka ile hazırlanan bu polimerik nanokompozit membranın, biyobütanolün sulu çözeltilerinden ayrılması ve geri kazanılması için geliştirilebilir membranlar olduğu görülmüştür.

Tüm deneylerde destek tabakası çapraz bağırsız olarak kullanılan bu membranlar, destek tabakanın çapraz bağlanarak dayanımının artırılması ve çapraz bağlanmanın membran performansı üzerindeki etkisinin incelenmesi için, PI destek tabaka çapraz bağlanarak incelenmek üzere çalışılmıştır. Bu amaçla PI destek tabaka buhar fazda EDA ile çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağırlı PI tabaka üzerine kaplanan ağırlıkça %10 MOF-199 içeren PDMS tabakalı membran, performansı değerlendirmek üzere membran hücrelerine yerleştirilmiş, ancak vakum uygulandığında membran destek tabakasının vakum kuvvetine dayanamayarak çatlaklar oluştuğu gözlenmiştir.

Membranda meydana gelen bu deformasyonun önüne geçmek için vakumlu pervaporasyon sistemine alternatif bir sistem olan süpürücü gazlı pervaporasyon sistemi oluşturularak, hücrenin permeat çıkışının olduğu tarafından süpürücü gaz olarak azot gazı geçirilmiş ve membranın iki yüzeyi arasında basınç farkı oluşturularak permeatın toplanması hedeflenmiştir. Ancak yapılan deneyler sırasında membranda yine çatlaklar oluştuğu ve membranın işlevsiz hale geldiği gözlenmiştir.

Bu çalışmanın ileri boyuta taşınabilmesi ve bütanolün geri kazanımı üzerindeki etkisinin artırılabilmesi için, PDMS tabaka içerisine MOF-199 ve Hibrit ZIF-8 dışında farklı metal organik kafes yapılar ve zeolidik imidazol kafesler, PDMS yapı içerisine katılarak sorpsiyon ve pervaporasyon performansları incelenebilir.

Membranın mekanik ve kimyasal dayanımının artması ve endüstriye uygun hale gelmesi için PI destek tabakanın çapraz bağlanması gerekmektedir. Bunun için, bu çalışmada kullanılan ve başarılı sonuç elde edilemeyen EDA yerine, farklı diamin bileşenleri çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilir ve membranın mekanik direncini düşürmeyen bir çapraz bağlayıcı ile pervaporasyon performansı incelenebilir. Bu şekilde endüstriyel olarak daha kullanılabilir bir membran üretildiği gibi, aynı zamanda PI tabakanın çapraz bağlanmasının membran performansı üzerindeki etkisi de incelenebilir.

PI destek tabakanın mekanik direncini artırmak için yapılması düşünülen bir diğer çalışma ise bakır esaslı MOF-199 nanopartiküllerinin PI destek tabakaya katılması işlemidir. Nanopartiküller, destek tabakanın hazırlanması sırasında yapıya katılarak gözenekler arasında mekanik direnci artırıcı bir ajan görevi görebileceği ve membranın fiziksel dayanımını artırabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ulbricht, M. (2006). "Advanced Functional Polymer Membranes", *Polymer*, 47(7):2217-2262.
- [2] Guo, W.F., Chung T., Matsuura T., Wang, R. ve Liu, Y. (2004). "Pervaporation Study of Water and Tert-butanol Mixtures", *Journal of Applied Polymer Science*, 91:4082-4090.
- [3] Imdakim, A.O. ve Matsuura, T., (2005). "Simulation of Heat and Mass Transfer in Direct Contact Membrane Distillation (MD): The effect of Membrane Physical Properties", *Journal of Membrane Science*, 262:117-28.
- [4] Nasiri, H. ve Aroujalian, A., (2010). "A novel model based on cluster formation for pervaporation separation of polar components from aqueous solutions", *Separation and Purification Technology*, 72(1):13-21.
- [5] Omidali, M., Raisi, A. ve Aroujalian, A., (2014). "Separation and purification of isobutanol from dilute aqueous solutions by a hybrid hydrophobic/hydrophilic pervaporation process", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 77:22-29.
- [6] Liui, S., Liui, G., Zhao, X. ve Jin W., (2013). "Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed Matrix Membranes for Recovery of biobutanol via pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 446:181-188.
- [7] Shim, J.H., Ko, W.S., Kim, K.H., Lee, H.S., Lee, Y.S, Suh, J.Y., Cho, Y.W. ve Lee, B .J., (2013). "Prediction of Hydrogen Permeability in V-Al and V-Ni alloys", *Journal of Membrane Science*, 430:234-241.
- [8] Feng, X. ve Fouad, E.A., (2009). "Pervaporative Separation of n-butanol from Dilute Aqueous Solutions Using Silicalite-filled Poly(dimethyl siloxane) Membranes", *Journal of Membrane Science*, 339:120-125.
- [9] Trinh, L.T.P., Lee, Y.J., Bae, H.J. ve Lee H.J., (2013). "Pervaporative Separation of Butanol Using a Composite PDMS/PEI Hollow Fiber Membrane", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2014):2814-2818.

- [10] Liu, G., Gan, L., Liu, S., Zhou, H., Wei, W. ve Jin, W., (2014). "PDMS/Ceramic Composite Membrane for Pervaporation Separation of Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) Aqueous Solutions and Its Application in Intensification of ABE Fermentation Process", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 86(2014):162-172.
- [11] Li, S.Y., Srivastava, R. ve Parnas, R.S., (2010). "Separation of 1-butanol by Pervaporation Using a Novel Tri-layer PDMS Composite Membrane", *Journal of Membrane Science*, 363(2010):287-294.
- [12] Liu, G., Wei, W., Wu, H., Dong, X., Jiang, M. ve Jin, W., (2011). "Pervaporation Performance of PDMS/Ceramic Composite Membrane in Acetone Butanol Ethanol (ABE) Fermentation-PV Coupled Process", *Journal of Membrane Science*, 373(2011):121-129.
- [13] Dong, Z., Liu, G., Liu, S., Liu, Z. ve Jin, W., (2013). "High Performance Ceramic Hollow Fiber Supported PDMS Composite Pervaporation Membrane for Bio-butanol Recovery", *Journal of Membrane Science*, 450(2014):38-47.
- [14] Chen, C., Xiao, Z., Tang, X., Cui, H., Zhang, J., Li, W. ve Ying, C., (2013). "Acetone-butanol-ethanol fermentation in a continuous and closed-circulating fermentation system with PDMS membrane bioreactor", *Bioresource Technology*, 128:246-251.
- [15] Zhou, H., Su, Y., Chen, X. ve Yinhu, W., (2011). "Separation of acetone, butanol and ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicate-1/PDMS hybrid pervaporation membranes", *Separation and Purification Technology*, 79(3):375-384.
- [16] Liu, D., Liu, G., Meng, L., Dong, Z., Huang, K. ve Jin, W., (2015). "Hollow Fiber Modules with Ceramic-supported PDMS Composite Membranes for Pervaporation Recovery of bio-butanol", *Separation and Purification Technology*, 146:24-32.
- [17] Wang, X., Chen, J., Fang, M., Wang, T., Yu, L. ve Li, J., (2016). "ZIF-7/PDMS Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Recovery of Butanol from Aqueous Solution", *Separation and Purification Technology*, 163:39-47.
- [18] Olsson, J., ve Tragardh, G., (2001). "Pervaporation of Volatile Organic Compounds from Water: I Influence of Permeate Pressure on Selectivity", *Journal of Membrane Science*, 187(1-2):23-37.
- [19] Rom, A., Esteve, D. ve Friedl, A., (2013). "Organophilic Pervaporation of Butanol from an Aqueous Solution with POMS", 16th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, 29 September-2 October 2013, Rhodes, Greece.
- [20] Kataoka, H., ve Matsumura, M., (1987). "Separation of Dilute Aqueous Butanol and Acetone Solutions by Pervaporation through Liquid Membranes", *Biotechnol Bioengineering*, 30(7):887-895.
- [21] Ar, F.F., (2008). "Biyoyakıtlar Tehdit mi Fırsat mı?", *Mühendis ve Makina*, 49(581):3-9.
- [22] Taşyürek, M. ve Acaroğlu, M., (2007). "Biyoyakıtlarda (Biyomotorinde) Emisyon Azatılımı ve Küresel Isınmaya Etkisi", *Uluslararası Küresel İklim Değişikliği ve Çevresel Etkileri Konferansı*, 18-20 Ekim 2007, Konya.

- [23] Gülay, A., (2008). Yenilenebilir Enerji Kaynakları Açısından Türkiye'nin Geleceği ve Avrupa Birliği İle Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- [24] TTGV, (2010). Sektörel İnceleme Çalışmaları-1 İleri Teknoloji Projeleri (İTEP) Destek Programı, Ankara.
- [25] Alptekin, E. ve Çanakçı, M., (2006). "Biyodizel ve Türkiye'deki durumu", Mühendis ve Makina, 47(561):57-64.
- [26] Melikoğlu, M., ve Albostan, A., (2011). "Türkiye'de Biyoetanol Üretimi ve Potansiyeli", Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 26(1):151-160.
- [27] Minteer, S., (2006). Alcoholic Fuels, 1st Edition, CRC Press, Missouri.
- [28] Ladisch M.R., (1991). "Fermentation derived butanol and scenarios for its uses in energy related applications", Enzyme Microbial Technologies, 13 (3): 280–283.
- [29] Jin C., Yao, M., Liu, H., Lee, C.F. ve Ji, J., (2011). "Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel," Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(8): 4080-4106.
- [30] Durre, P., (1998). "New insights and novel developments in clostridial acetone/butanol/isopropanol fermentation." Applied Microbiology Biotechnology, 49(1): 639-648.
- [31] Ramey D., ve Yang ST., (2004). Production of butyric acid and butanol from biomass Final Report, <http://www.afdc.energy.gov/pdfs/843183.pdf>, 27 Haziran 2016.
- [32] Singh, R., (1998). "Industrial Membration Separation Process", Chemtech, April:33-44.
- [33] Baker, R.W., (2004). Membrane Technology and Applications, Second Edition, John Wiley&Sons, Sussex.
- [34] Ekinci, B., (2011). Farklı Tip Zeolitlerle Dolgulu Membranlar Hazırlanması ve Pervaporasyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [35] Xu, T., (2005), "Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective", Journal of Membrane Science, 263(1-2):1-29.
- [36] Kools, W., (1998). Membrane Formation By Phase Inversion In Multicomponent Polymer Systems Mechanisms And Morphologies, PhD. Thesis, Universiteit Twente, Twente.
- [37] Lau, W.J., Ismail, A.F. Misdan, N. ve Kassim, M.A., (2012). "A Recent Progress in Thin Film Composite Membran: A Review," Desalination, 287:190-199.
- [38] Kislik, V.S., (2010). Liquid Membrans Principles&Applications in Chemical Separation&Wastewater Treatment, First Edition, Elsevier, Oxford.
- [39] Ravanchi, M.T., Kaghazchi, T. ve Kargari, A., (2009). "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review", Desalination, 235: 199-244.

- [40] Cejka J., Bekkum, H., Corma, A. ve Schuth, F., (2007). In Introduction to Zeolite Science and Practice – Julbe, A., Zeolite membranes – synthesis, Characterization and Application, Third Edition, Elsevier, Amsterdam.
- [41] Saracco, G., Neomagus, H.W.J.P., Versteeg, G.F. ve Swaaij, W.P.M., (1999). “High-temperature membrane reactors: potential and problems”, Chemical Engineering Science, 54:1997-2017.
- [42] Perez, E.V, (2009). Mixed-Matrix Membranes Containing Metal-Organic Frameworks For Gas Separations, PhD. Thesis, The University of Texas at Dallas School of Natural Sciences and Mathematics, Dallas.
- [43] Basu, S., Cano-Odena, A. ve Vankelecom, I.F.J., (2010). “Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations”, Journal of Membrane Science, 362: 478-487.
- [44] Bhat, A.A. ve Pangarkar, V.G., (2000). “Methanol-selective Membranes for the Pervaporative Separation of Methanol-Toluene Mixtures”, Journal of Membrane Science, 167:187-201.
- [45] Deniz S. ve Aşık I. ,”Hibrit ZIF-8 ve Ni-doped MOF-199 Nanokristallerin Sentezi ve Poliimid Nanokompozitlerinin Hazırlanması”, IV. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, 5-6 Mart 2015, İstanbul.
- [46] Öztürk, Z., Köse, D.A., Öztürk, B. ve Asan, A., (2013). “Bazı Metal Organik Kafes Yapılı Bileşiklerin Hidrojen Depolama Performanslarının İncelenmesi”, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 28(2):333-337.
- [47] Sekizkardeş, A.K., Köse, D.A. ve Öztürk, Z., (2010) “Metal Organik Kafes Yapılı Adsorbanların Hidrojen Depolama Uygulamaları”, 9. Uusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Ankara.
- [48] Mutlay, İ., (2014). “ Metal Organik Çerçeveler”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.
- [49] Munis, A., (2006). Dead End Membrane Filtration Laboratory Feasibility Studies in Environmental Engineering, <http://www.egr.msu.edu/~hashsham/courses/ene806/docs/Membrane%20Filtration.pdf>, 16 Haziran 2016.
- [50] Cheremisinoff, N.P., (2002). Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies, Sixth Edition, Butterworth-Heinemann, Boston.
- [51] Zhou, D., Zhu, L., Fu, Y., Zhu, M. ve Xue, L., (2015), “Development of lower cost seawater desalination processes using nanofiltration Technologies – A review”, Desalination, 376:109-116.
- [52] Vingerhoeds, M.H., Nijenhuis-de Vries, M.A., Ruerpert, N., van der Laan, H., Bredie, W.L.P. ve Kremer, S., (2016). “Sensory quality of drinking water produced by reverse osmosis membrane filtration followed by remineralisation”, Water Research, 94:42-51.
- [53] Hilal, N., Lalia, B.S., Kochkodan, V. ve Haskaikeh, R., (2013). “A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship”, Desalination, 326:77-95.

- [54] Hasanoğlu, A.M, (2008). Etil Asetat Üretimine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Değişik Katalizörler Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [55] Huang, R.Y.M. ve Rhim, J.W. (1991), "Separation Characteristics of Pervaporation Membrane Separation Processes", *Polymer International*, 30(1):123-128.
- [56] Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A., (1991), Mass Transport Phenomena in Pervaporation, I. Calculations of Concentration Profiles, *Separation Science and Technology*, 26:85-95.
- [57] Yıldırım, A.E., (2001). Benzen/Sikloheksan ve Toluen/Alkan Karışımlarının Pervaporasyon ile Ayrılması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [58] Deniz S. ve Aşık I., (2014). "Bakır Esaslı Metal Organik Kafes Yapıların (MOF-199) ve Nanokompozit Membranların Hazırlanması", 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.
- [59] Tan, H., Wu, Y., Zhou, Y. ve Li, T., (2014). "Pervaporative Recovery of n-butanol from Aqueous Solutions MCM-41 filled PEBA Mixed Matrix Membrane", *Journal of Membrane Science*, 453:302-311.
- [60] Jin, C., Yao, M., Liu, H., Lee, C.F. ve Ji, J., (2011). "Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8): 4080-4106.
- [61] Yılmaz, G., (2013). Computer Screening of Zeolitic Imidazolate Framework/Polymer Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, Yüksek Lisans Tezi, Koç Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [62] Kim, S., Jang, K.S., Choi, H.D., Choi, S.H., Kwon, S.J., Kim, D., Lim, J.A. ve Hong, J.M., (2013). "Porous Polyimide Membranes Prepared by Wet Phase Inversion for Use in Low Dielectric Applications", *International Journal of Molecular Science*, 14:8689-8707.
- [63] Brinda, L., Rajan K.S. ve Rayappan, J.B.B., (2012). "Synthesis and Characterization of MOF-199: A Potential Sensing Material", *Journal of Applied Sciences*, 12: 1778-1780.
- [64] Li, D., Wu, S., Wang, F., Jia, S., Liu, Y., Han, X., Zhang, L., Zhang, S. ve Wu, Y., (2016). "A Facile one-pot Synthesis of Hemin/ZIF-8 Composite as Mimetic Peroxide", *Materials Letters*, 178:48-51
- [65] Basile, A., Figoli, A. ve Khayet, M., (2015). Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation, First Edition, Woodhead Publishing, Cambridge.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Leyla Çakar
Doğum Yeri/Tarihi : 06.06.1990 – Bartın
Yabancı Dil : İngilizce
e-posta : leylacakar@outlook.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Bölüm	Okul	Mezuniyet Yılı
Y.Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Kimya Mühendisliği	Hacettepe Üniversitesi	2014
Lise	Fen Bilimleri	Davut Fıncıoğlu And. Lisesi	2008

İŞ BİLGİLERİ

Yıl	Firma	Görev
2015-	Acar Kimya A.Ş	Stajyer Mühendis
2013-2013	Türkiye Petrolleri A.O	Stajyer Mühendis
2013-2013	Maden Tetkik Arama Gen. Müd.	Stajyer Mühendis