

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

**FARKLI TİP ZEOLİTLERLE DOLGULU MEMBRANLAR  
HAZIRLANMASI VE PERVAPORASYON ÇALIŞMALARI**

**BUKET EKİNCİ**

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

**DANIŞMAN  
YRD. DOÇ. DR. YAVUZ SALT**

**İSTANBUL, 2011**

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

**FARKLI TİP ZEOLİTLERLE DOLGULU MEMBRANLAR**  
**HAZIRLANMASI VE PERVAPORASYON ÇALIŞMALARI**

Buket EKİNCİ tarafından hazırlanan tez çalışması 29.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ayfer SARAÇ  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Semra ÖZKAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2010-07-01-KAP04, 2010 projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve sunulmasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT' a aynı zamanda Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER' e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tüm eğitim hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi olarak desteklerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan canım aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2011

Buket EKİNCİ

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	viii
KISALTIMA LİSTESİ .....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xii
ÖZET .....	xiii
ABSTRACT .....	xiv
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ .....	1
1.1 Literatür Özeti .....	1
1.2 Tezin Amacı .....	15
1.3 Hipotez .....	15
<b>BÖLÜM 2</b>	
MEMBRANLAR.....	16
2.1 Membranların Tanımlanması.....	16
2.2 Membranların Sınıflandırılması.....	18
2.2.1 Doğal Membranlar.....	18
2.2.2 Sentetik Membranlar .....	18
2.2.2.1 Organik (polimerik) Membranlar.....	18
2.2.2.2 İnorganik Membranlar .....	19
2.2.3 Fiziksel Yapılarına Göre Membranlar.....	19
2.2.3.1 Mikro gözenekli Membranlar .....	20
2.2.3.2 Homojen Membranlar .....	20
2.2.3.3 Asimetrik Membranlar .....	20
2.2.3.3.1 Üst Tabakalı Gözenekli Membranlar.....	20
2.2.3.3.2 Karma (kompozit) Membranlar .....	21
2.2.3.4 İyon Değiştirici Membranlar.....	21

2.3	Membran Karakterizasyonu.....	21
2.3.1	Geçirgenlik .....	22
2.3.2	Gözenek Büyüklüğü Dağılımı.....	22
2.3.3	Membranların Sorpsiyonu.....	22
2.3.4	Sıcaklığa Dayanıklılık .....	23
2.3.5	Kimyasal Uygunluk.....	23
2.3.6	Basınca Dayanıklılık .....	23
2.3.7	pH' ya Dayanıklılık.....	23
2.3.8	Mekanik Özellikler.....	23
<b>BÖLÜM 3</b>		
MEMBRAN PROSESLERİ .....		24
3.1	Mikrofiltrasyon .....	25
3.2	Ultrafiltrasyon.....	26
3.3	Ters Osmoz .....	26
3.4	Elektrodializ.....	26
3.5	Nanofiltrasyon .....	27
3.6	Pervaporasyon.....	27
3.7	Gaz Ayırma.....	28
<b>BÖLÜM 4</b>		
ZEOLİTLER.....		29
4.1	Tanımı ve Genel Bilgiler .....	29
4.2	Zeolitlerin Kristal Yapısı .....	30
4.3	Zeolitlerin Özellikleri .....	31
4.4	Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	33
4.4.1	Doğal Zeolitler.....	33
4.4.1.1	Klinoptilolit.....	34
4.4.2	Sentetik Zeolitler .....	35
<b>BÖLÜM 5</b>		
ZEOLİT DOLGULU POLİMERİK MEMBRANLAR.....		36
<b>BÖLÜM 6</b>		
PERVAPORASYON.....		42
6.1	Pervaporasyon Aktarım Mekanizması.....	44
6.2	Pervaporasyon Membranları ve Karakterizasyonları .....	48
<b>BÖLÜM 7</b>		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		50
7.1	Kullanılan Madde ve Malzemeler.....	50
7.2	Membranların Hazırlanması .....	50
<b>BÖLÜM 8</b>		
DENEYSEL SONUÇLAR .....		55
8.1	Pervaporasyon Yöntemi ve Deneysel Çalışma.....	55

8.1.1	Pervaporasyon Yöntemi .....	55
8.1.2	Pervaporasyon Deneylei.....	56
8.1.2.1	Homojen Membranın Saf Maddedeki ve Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Pervaporasyon Sonuçları.....	57
8.1.2.2	3A Zeolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Pervaporasyon Sonuçları.....	61
8.1.2.3	13X Zeolit Dolgulu PDMS Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Pervaporasyon Sonuçları.....	63
8.1.2.4	Farklı Tip Zeolitlerin Farklı Sıcaklıklarda Saf Maddelerdeki Pervaporasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	67
8.1.2.5	3A ve Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranların Farklı Besleme Konsantrasyon Karışımlarındaki Pervaporasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	69

## BÖLÜM 9

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	72
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	80

## SİMGE LİSTESİ

---

$\alpha_p$	Seçicilik
$D_i$	Difüzyon katsayısı veya difüzivite
$dc_i/dx$	Membran kalınlığı boyunca konsantrasyon gradyeni
$H_w$	Membranın içerdiği madde yüzdesi
$J_i$	Bileşenin kısmi kütleli akısı
$L_s$	Standart geçirgenlik kat sayısı
$\Delta P$	Basınç farkı
$\Delta C$	Konsantrasyon farkı
$\Delta T$	Sıcaklık farkı
$\Delta E$	Elektriksel potansiyel farkı
$\eta_s$	Viskozite
$y_i/y_j$	Geçen buhar karışımındaki i ve j bileşenlerin konsantrasyonu
$x_i/x_j$	Besleme karışımındaki i ve j bileşenlerin konsantrasyonu
$w_0$	Kuru membranın kütlesi
$w$	Islak membranın kütlesi



## KISALTMA LİSTESİ

---

AN	Akrilonitril
CMCNa	Sodyumkarboksimetilselüloz
DMAc	Dimetilasetamid
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EtAc	Etilasetat
EtOH	Etanol
IPA	İzopropilalkol
MF	Mikrofiltrasyon
MMMM	Seçici karışık matris membran
MTBE	Metilterbütiler
PAA	Poliakrilikasit
PAN	Poliakrilonitril
PC	Polikarbonat
PDDA	Polidialildimetilamonyum
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEC	Polielektrolit
PES	Polietersulfon
PV	Pervaporasyon
PVA	Polivinilalkol
PVAc	Polivinilasetat
PVP	Polivinilpirolidon
TEOS	Tetraetilortosilikat
TFEA	Trifluoroetilalkol
THF	Tetrahidrofuran
UF	Ultrafiltrasyon

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Membran tarafından ayrılan iki fazlı sistemlerin şematik gösterimi ..... 16
Şekil 4. 1	Zeolit yapı birimlerinin dizilişi ..... 31
Şekil 4. 2	SiO <sub>4</sub> tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi ..... 32
Şekil 5. 1	Katkılı membran hazırlanması ..... 37
Şekil 6. 1	Pervaporasyon sürecinin şematik olarak gösterimi..... 43
Şekil 6. 2	Pervaporasyon türleri, kullanılan membranlar ve uygulama alanları ..... 44
Şekil 6. 3	Çözünme-difüzyon mekanizması..... 45
Şekil 7. 1	Zeolit dolgulu PVA membran hazırlama adımları..... 52
Şekil 7. 2	Zeolit dolgulu PDMS membran hazırlama adımları..... 53
Şekil 7. 3	Homojen PVA membranın SEM görüntüsü ..... 53
Şekil 7. 4	%10 zeolit dolgulu PVA membranın SEM görüntüsü..... 54
Şekil 8. 1	Pervaporasyon Düzeneği ..... 56
Şekil 8. 2	Homojen PVA membranın saf su akılarının sıcaklıkla değişimi..... 58
Şekil 8. 3	Klinoptilolit dolgulu PVA membranın saf su ve saf etanolun pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi ..... 58
Şekil 8. 4	Klinoptilolit dolgulu PVA membranın su-etanol karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi ..... 59
Şekil 8. 5	Klinoptilolit dolgulu PVA membranın su-etanol karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın seçicilik üzerine etkisi ..... 59
Şekil 8. 6	Klinoptilolit dolgulu PVA membranın su-etanol karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun akı üzerine etkisi..... 60
Şekil 8. 7	Klinoptilolit dolgulu PVA membranın su-etanol karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi ... 60
Şekil 8. 8	3A dolgulu PVA membranın saf su ve saf etil asetatın pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi ..... 61
Şekil 8. 9	3A dolgulu PVA membranın su-etanol karışımı için 30°C sıcaklıkta besleme konsantrasyonunun akı üzerine etkisi ..... 62
Şekil 8. 10	3A dolgulu PVA membranın su-etanol karışımı için 30°C sıcaklıkta besleme konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi..... 62
Şekil 8. 11	Homojen PDMS membranın saf etanol ve saf etilasetat pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi ..... 63
Şekil 8. 12	13X dolgulu PDMS membranın saf su, saf etilasetat ve saf etanolun pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi..... 64
Şekil 8. 13	13X dolgulu PDMS membranın etilasetat-su karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi ..... 64
Şekil 8. 14	13X dolgulu PDMS membranın etilasetat-su karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın seçicilik üzerine etkisi..... 65

Şekil 8. 15	13X dolgulu PDMS membranın etilasetat-etanol karışımının ayrılmasında 30°C sıcaklıkta besleme konsantrasyonunun akı ve seçicilik üzerine etkisi	66
Şekil 8. 16	Farklı tip zeolit dolgulu membranların saf su geçirgenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	67
Şekil 8. 17	Farklı tip zeolit dolgulu membranların saf etanol pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi.....	67
Şekil 8. 18	Farklı tip zeolit dolgulu membranların saf etilasetat pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi.....	68
Şekil 8. 19	Farklı tip zeolit dolgulu PVA membranlarla su-etanol karışımının 30°C sıcaklıktaki ayrılmasında besleme konsantrasyonunun akı üzerine etkisi...	69
Şekil 8. 20	Farklı tip zeolit dolgulu PVA membranlarla su-etanol karışımının 30°C sıcaklıktaki ayrılmasında besleme konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi.....	69

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

	Sayfa
Çizelge 3. 1	Membran prosesleri ve itici güçler..... 28
Çizelge 4. 1	Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 32
Çizelge 4. 2	Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri ..... 33
Çizelge 4. 3	Bazı sentetik zeolitlerin kimyasal formülleri ve gözenek boyutları..... 35
Çizelge 5. 1	Homojen ve zeolit dolgulu membranlarla elde edilen bazı sonuçlar ..... 38
Çizelge 7. 1	PVA ve PDMS' nin fiziksel ve kimyasal özellikleri ..... 51
Çizelge 8. 1	Su-etanol karışımının klinoptilolit dolgulu PVA membranla yapılan pervaporasyon sonuçları..... 70
Çizelge 8. 2	Su-etanol karışımının 3A dolgulu PVA membranla yapılan pervaporasyon sonuçları..... 70
Çizelge 8. 3	EtAc -su, EtAc-EtOH karışımlarının 13X dolgulu PDMS membranla yapılan pervaporasyon sonuçları..... 71

# FARKLI TİP ZEOLİTLERLE DOLGULU MEMBRANLAR HAZIRLANMASI VE PERVAPORASYON ÇALIŞMALARI

Buket EKİNCİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT

Bir polimerik membran kullanarak ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon, geleneksel ayırma işlemleriyle ayrılması zor veya imkansız olan organik-su veya organik-organik sıvı karışımların ayrılmasında, organiklerin geri kazanılmasında ve organiklerin saflaştırılmasında etkin ve enerji tasarrufu sağlayan bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. Bu proseste sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta, yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır.

Hazırlanan dolgulu poli(vinilalkol) (PVA) ve poli(dimetilsiloksan) (PDMS) membranlarla bir pervaporasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak PVA için tartarik asit, PDMS için ticari bir çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Farklı miktarlarda zeolit (klinoptilolit, 3A, 4A, 5A ve 13X) içeren dolgulu PVA ve PDMS membranlar hazırlanmıştır. 3A, 4A, 5A ve 13X sentetik zeolitlerdir. Dolgulu PVA ve PDMS membranlar kullanılarak; saf su, etanol ve etilasetat için saf madde permeasyon deneyleri ve farklı konsantrasyonlardaki etilasetat-su, etilalkol-su ve etilalkol-etilasetat ikili karışımlarının pervaporasyonla ayrılması 30, 40 ve 50°C' de gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Pervaporasyon, sentetik zeolit, polimerik membran, dolgulu membran

## ABSTRACT

---

### **PREPARATION OF MEMBRANES FILLED WITH DIFFERENT TYPES OF ZEOLITES AND WORKS PERVAPORATION**

Buket EKİNCİ

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Yavuz SALT

Pervaporation as a membrane process is today considered as a basic unit operation with significant potential for the separation of organic-water and organic-organic liquid mixtures which are difficult or not possible to separate by conventional methods, the recovery of a volatile component from a dilute solution and also the purification of aqueous organic mixtures. In the pervaporation process, the membrane is brought into contact with the liquid mixture at atmospheric pressure. The liquid permeates through the membrane and vaporizes thereafter. The permeate is continuously removed from the other side in vapor form by a vacuum pump.

A pervaporation study was carried out with the filled poly(vinylalcohol)(PVA) and poly(dimethylsiloxane) (PDMS) membranes prepared. Tartaric acid (Tac) was used as the cross-linking agent for PVA, and a commercial cross-linking agent was used for PDMS. Zeolite (clinoptilolite, 3A, 4A, 5A and 13X) filled PVA and PDMS membranes containing different amounts of zeolite were prepared. 3A, 4A, 5A and 13X are synthetic zeolites. The single permeation experiments for pure water, ethanol and ethyl acetate, and also the pervaporation separation of ethylacetate-water, ethylalcohol-water and ethylalcohol-ethylacetate binary mixtures at different concentrations were carried out at 30, 40 and 50°C using zeolite-filled PVA and PDMS membranes.

**Key words:** Pervaporation, synthetic zeolite, polymeric membrane, zeolite-filled membrane

---

**YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE**

### GİRİŞ

#### 1.1 Literatür Özeti

Seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştiği engeller olarak tanımlanabilen membranların kullanıldığı prosesler gelişimine devam etmektedir ve geleneksel ayırma teknolojilerine alternatif olabilmektedir. Membran proseslerinin geleneksel ayırma teknolojilerine göre avantajları katkı gerektirmemesi, düşük sıcaklıklarda izotermal olarak uygulanabilmesi ve diğer termal ayırma proseslerine nazaran düşük enerji tüketmesidir. Ayrıca diğer ayırma veya reaksiyon prosesleriyle birlikte kullanılabilir [1].

Membran ayırma proseslerinden biri olan pervaporasyon, bir sıvı karışımın permeat tarafında vakum vasıtasıyla membran boyunca kısmen buharlaştırılmasında uygulanan bir ayırma tekniğidir. Bu proses yaygın olarak besleme tipi ve ayırmanın amacına bağlı olarak 3 sınıfa ayrılmaktadır: hidrofilik, hidrofobik ve organofilik pervaporasyondur. Bunlar arasında en çok çalışılan proses hidrofilik membranlarla pervaporasyondur ki bu proses bir karışımdan suyun ekstraksiyonu ve organik bileşiklerin dehidrasyonunu içerir. Bunlardan hidrofobik pervaporasyon sanayide hem organik çözücülerin iyileşmesinde hem de alkollü içeceklerden alkolün uzaklaştırılması gibi kolay ve ekonomik bir metot olarak potansiyel bir kullanım olabilmektedir.

Pervaporasyon moleküler olması, oda sıcaklığında bile ayırmanın gerçekleştirilebilmesi, işletim kolaylığı, enerji tasarrufu, düşük işletim maliyeti gibi nedenlerden dolayı geleneksel proseslere iyi bir alternatif teşkil etmektedir. Bu ayırma yöntemine ilginin artmasından dolayı, şu anda özel uygulamalar için uygun membranları geliştirmek üzere birçok araştırma yapılmaktadır. Organiklerin pervaporasyon yöntemiyle geri kazanımı için membran sentezinde kullanılan en yaygın polimer polidimetilsiloksan (PDMS)'dir.



Bu elastomer, yüksek kimyasal kararlılık ve yüksek hidrofobik özelliğinden dolayı metil gruplarıyla yer değiştiren bir siloksan (Si-O) iskeleti içermektedir [2]. Polivinilalkol (PVA) sulu çözelti içinde zayıf kararlılığına rağmen iyi kimyasal kararlılığı, film oluşturma yeteneği ve yüksek hidrofilik özelliğinden dolayı pervaporasyonla organiklerin dehidrasyonu için kullanılmaktadır. Bu nedenle kararlı bir membran oluşturmak için çapraz bağlama, aşılama veya diğer modifikasyon işlemleriyle suda çözünmez hale getirilmelidir. Polivinilalkol, yüksek hidrofilik özelliğinden dolayı endüstriyel uygulamalarda sulu organik karışımların ayrılmasında membran malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [3].

Yüksek saflıkta ürün vermek üzere, sıvı organik bileşiklerin susuzlaştırılması (etanolden, izopropil alkolden ve dikloretilenden suyun uzaklaştırılması gibi), organiklerin sudan ayrılması (etanolün, etil asetatın ve fenolün sudan ayrılması gibi ) ve organiklerin birbirinden ayrılması en önemli endüstriyel pervaporasyon uygulamalarıdır. Pervaporasyon sadece ekonomik bir ayırma teknolojisi değil aynı zamanda temiz bir çevre teknolojisi olduğu için farklı uygulamalarda büyük bir potansiyele sahip olabilir [4].

Organiklerin birbirinden ayrılması uygulamasına yönelik olarak Hasanoğlu tarafından [5] te yapılan çalışmada etilasetat- etanol karışımı, uçucu organik bileşenlerin sulu çözeltilerinden organik geri kazanımı uygulamasına yönelik etilasetat-su karışımı ele alınmıştır. Membran malzemesi olarak bu tür uygulamalarda yüksek akı ve seçicilik değerleri veren polidimetilsiloksan (PDMS) kullanılmıştır. Her iki karışım da azeotrop oluşturmakta olup, endüstride ayrılması zor olan karışımlar olarak bilinmektedir. Pervaporasyon deneyleri, %2, %4 ve %6 etilasetat konsantrasyonlarında etilasetat-su karışımları, saf etilasetat ve saf su için, 30, 35 ve 40°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Etilasetat-etanol karışımı için ise etilasetat konsantrasyonları %20, %40, %60, %69 ve %80 olup, çalışma sıcaklıkları 30, 40 ve 50°C' dir. Ayrıca bu sıcaklıklarda saf etanol ve saf etilasetat pervaporasyonları yapılmıştır. Yapılan ayrıntılı sorpsiyon, desorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri sonucu, PDMS membranın her iki karışımdan da etilasetatı seçici olarak geçirdiği ve kabul edilebilir akı ve seçicilik değerleri verdiği belirlenmiştir.

Metanol/su ve etanol/su karışımlarının pervaporasyonu Mohammadi vd. tarafından [6] da yapılan çalışmada pervaporasyon hücresi ve PDMS membran kullanılarak araştırılmıştır. PDMS membran sulu çözeltilerden organiklerin ayrılmasında kullanılabilen hidrofobik bir membrandır. Deneysel sonuçlar farklı alkol

konsantrasyonlarında (% 0.3-3) ve sıcaklıklarda (30-50°C) elde edilmiştir. Permeatın akı, seçicilik ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Metanol için PDMS membranın seçiciliği etanolden daha büyük bulunmuştur. 30°C’ de toplam akı, metanol/su ve etanol/su için sırasıyla % 0.3 ten 3’ e kadar değişen alkol konsantrasyonu için sırasıyla 0.37 ile 0.56 kg/m<sup>2</sup>h arası ve 0.52-0.90 kg/m<sup>2</sup>h değerleri arasında elde edilmiştir. En önemli gözlem alkollerin farklı molekül boyutlarından dolayı metanol/su karışımlarının seçiciliğinin etanol/su karışımından daha büyük olmasıdır.

Baelen vd. tarafından [7] de yapılan çalışmada ise etanol-su, metanol-su, izopropilalkol-su ve asetik asit karışımlarının pervaporasyonunda membranın geçirgenlik davranışına polarite ve moleküler ağırlığının etkisi incelenmiştir. Metanol farklı davranış gösterirken, etanol ve izopropilalkol benzer davranış göstermiştir. Metanol sorpsiyonunun su sorpsiyonuyla yarışma içinde olması, metanolün nispeten yüksek polaritesi ile açıklanmıştır. İzopropilalkol-su karışımları asetik asit-su karışımıyla karşılaştırılmıştır. IPA ve asetik asit yaklaşık olarak aynı molekül ağırlığına sahiptir, fakat farklı fonksiyonel grup içerirler. Asetik asit- su karışımları IPA-su karışımlarından yüksek akıya sahiptirler. PVA’ daki alkol gruplarıyla hidrojen bağı oluşturma kapasitesi yüksek olan asetik asit karbonil grubu içermektedir. Ayrıca yüksek geçirgenlik akı ve düşük seçicilik ile sonuçlanan yüksek şişmeye sebep gösteren büyük bir moleküldür. Asetik asit-su karışımlarının davranışı, IPA-su karışımlarından daha çok metanol-su karışımlarına benzerlik gösterir. Bu göstermektedir ki farklı besleme bileşenlerinin polarite ve fonksiyonel grupları moleküler boyutundan daha önemlidir. Bütün karışımlar yaklaşık olarak aynı eğilimi göstermiştir: beslemedeki su oranının artmasıyla birlikte sürekli bir artış olmuştur. Saf metanolün akısı yaklaşık olarak 0.28 kg/m<sup>2</sup>h iken etanol 0.02 kg/m<sup>2</sup>h ve IPA 0.08 kg/m<sup>2</sup>h gibi oldukça düşük akı göstermiştir. Metanol-su karışım akısı diğer iki karışım akısından daha yüksektir. Membran hidrofilik olduğundan permeat özellikle su içerir. Yüksek akı artışı metanol-su karışımı için gözlenmiştir: su akısı doğrusal olarak 1.5 kg/m<sup>2</sup>h’ e kadar artmıştır. Asetik asit-su karışımları IPA-su karışımlarından farklı bir eğilim gösterir. Membran sınırlamaları dahilinde konsantrasyon %10-50 aralığı için asetik asit-su karışımının toplam akısı yaklaşık olarak 1 kg/m<sup>2</sup>h’ da sabit kalmıştır.

Huang vd. tarafından [8] de yapılan çalışmada üç katmanlı zeolit dolgulu polivinilalkol (PVA) membranlar üretilmiştir. Membranlar ağırlıkça %20 olmak üzere 3A, 4A, 5A, NaX, NaY, silikat ve beta zeolitleri incelenmiştir. Bu hidrofilik kompozit membranlar

pervaporasyon aracılığıyla sulu etanol çözeltilerin dehidrasyonunda değerlendirilmiştir. PVA' ya zeolit ilavesinden sonra homojen membrana göre daha yüksek ayırma faktörü ve akı elde edilmiştir. Su ve etanol geçirgenliğinin ve seçiciliklerin zeolit gözenek boyutu, hidrofilik/hidrofobik doğası ve kristal yapısı ile ilgilidir. Deney sonuçlarından kompozit katmanlı membranların, etanol/su ayırma faktörü açısından ticari membranlardan üstün olduğu ortaya konmuştur. %80 sulu etanol çözeltisinin dehidrasyonunda ayırma faktörü 60°C' de 779' a ulaşmıştır. Silikalit-1 hariç bütün bu zeolit dolgulu çok katmanlı PVA membranlar, dolgulu olmayan PVA membranlarla karşılaştırıldığında toplam pervaporasyon akıları oldukça daha yüksektir. Dolgulu olmayan membranlarla karşılaştırıldığında A tipi zeolit dolgulu membranlar daha yüksek etanol seçiciliğine sahiptir.

Etil asetat-su karışımlarının pervaporasyonu Xia vd. tarafından [9] da yapılan çalışmada seramik destekli polivinilalkol kompozit membranlar kullanılarak incelenmiştir. Besleme sıcaklığının ve beslemedeki su içeriğinin ve membranın pervaporasyon performansına etkisi sistematik bir şekilde incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla (50°C-70°C) hem akıda hem de seçicilikte artış gözlenmiştir. 50°C sıcaklıkta seçicilik 140, 60°C' de 129, 70°C' de ise 125 çıkmıştır. 60°C sıcaklık ve %5.1 su içerikli besleme için akı  $2,83 \cdot 10^{-4}$  kg/m<sup>2</sup>h' tir. EtAc kompozisyonun %97.4' e çıkarıldığında ise akı  $5.32 \cdot 10^{-5}$  kg/m<sup>2</sup>h, seçicilik 138 çıkmıştır.

PVA membran sistemlerinde Jian vd. tarafından [10] da yapılan çalışmada su/etanol karışımları için seçicilik ve akı tespit edilmiştir. PVA membran sisteminde su/etanol karışımlarının akı ve seçicilik faktörlerinin deneysel değerleri ile iyi bir uyumda olduğu görülmüştür. PVA membran sisteminde su/etanol karışımları için sıcaklık ve konsantrasyon değerlerine dayalı akı ve seçicilik sonuçları şu şekilde bulunmuştur: 70°C' de %20 si etanol olan karışımda etanolün akısı 0.3 kg/m<sup>2</sup>h, 75°C' de 0.5, 85°C' de 1.1, 90°C' de 1.5 olarak bulunmuştur. Etanol yüzdesi ve sıcaklık arttıkça akı miktarında da artış görülmüştür. Buna bağlı olarak, seçicilik sonuçları akı değerleriyle ters orantılı olarak bulunmuştur.

Etanol-su karışımının pervaporasyon yöntemiyle ayrılmasına yönelik olarak Huang vd. tarafından [11] de yapılan çalışmada polivinilalkol tabanlı kompozit membranlar hazırlamak için 4A zeolit kullanılmıştır. Besleme bileşiminin, besleme sıcaklığının ve zeolitin membran ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Deney sonuçları su-etanol seçiciliğinin 4A zeolit eklenmesiyle büyük oranda arttığı sonucunu göstermiştir ve %80

ve üstü etanol konsantrasyonlarında oldukça yüksek seçicilik değerleri elde edilmiştir. Bu durum etanol-su sisteminde 4A zeolitinin mükemmel moleküler eleme özelliğinden dolayıdır. Bu arada 4A zeolitinin hidrofilik özelliğinden dolayı etanol molekülleri membran taşınımında daha fazla enerjiye ihtiyaç duyarken, su molekülleri daha az enerjiye gereksinim duyar. %0-30 aralığında zeolit eklenmiş ve 80°C’ de ve %80’ i etanol olan etanol-su karışımı beslemede toplam akı ve seçicilik değerleri hesaplanmıştır. %10 zeolit ilavesinde akı 215 iken seçicilik 420’ dir. %20 zeolit dolgulu membranda, %80 i etanol olan etanol-su karışımı için ise 590 elde edilmiştir. Akı ise 1000-1500 g/m<sup>2</sup>h arasındadır. %30 zeolit dolgulu membranda ise akı 1550 g/m<sup>2</sup>h çıkmıştır ve seçicilik 520 civarındadır. Zeolit ilavesindeki artışla toplam akının arttığı gözlenmiştir. Fakat %30 zeolitten daha yüksek zeolit ilavesinin zeolit parçacıklarının topaklanmasına ve membran performansının zayıflamasına yol açtığı görülmüştür.

Guan vd. tarafından [12] de yapılan çalışmada üst tabakası seçici karışık matris membrandan oluşan çok katmanlı karışık matris membranlar geliştirilmiştir. PVA’ nın fumarik asitle kimyasal olarak çapraz bağlanmasının ardından PVA’ ya KA zeolit eklenerek seçici MMM tabakası oluşturulmuştur. Yeni geliştirilen MMMM’ nin ayırma performansı, pervaporasyon tarafından etanol-su ayrımı için besleme sıcaklığı, kompozisyon ve zeolit içeriği ile ilgili geçirgenliği ve seçiciliği açısından incelenmiştir. MMMM’ nin ayırma performansı zeolit içermeyen homojen membranlardan daha üstündür. Zeolit eklenmesi etanol/su ayırma seçiciliğine güçlü bir şekilde etki etmiştir. Membranda %10’ a kadar artan zeolit içeriği itibariyle su/etanol seçiciliği yavaş yavaş artmıştır. Zeolit içeriği %10’ dan daha fazla olduğunda seçicilikte dikkat çekici bir artış görülmüştür. MMMM için seçicilikteki bu önemli artış polimer ve zeolit parçacıkları arasındaki iyi uyumdan KA zeolitinin boyut etkisi, güçlü hidrofilik özelliğinden kaynaklanmıştır. 80°C’ de %20 su içeren etanol/su karışımı için MMMM %20 KA zeolit yüklemesiyle 569 gibi yüksek bir seçicilik sergilemiştir. Fakat homojen membran 334 seçicilik göstermiştir. Sıcaklık parametresini göz önüne aldığımızda sıcaklık arttıkça su ve etanol geçirgenliği artarken seçicilik tam tersi bir eğilim göstermiştir. MMMM’ nin mükemmel pervaporasyon performansı fumarik asitle çapraz bağlanmış polimer matrisi ile zeolit arasındaki iyi uyum ile sonuçlanmıştır.

Organik-organik karışımların ayrılmasına ilişkin Hasanoğlu vd. tarafından [13] te yapılan çalışmada azeotrop oluşturan etil asetat-etanol karışımlarının pervaporasyonla ayrılması polidimetilsiloksan membranlar kullanılarak araştırılmıştır. Etil asetat-etanol

karişımları için farklı konsantrasyonlarda sorpsiyon, desorpsiyon ve pervaporasyon deneyleri 30, 40 ve 50°C' de gerçekleştirilmiştir. Akı ve seçicilikte besleme konsantrasyonu ve sıcaklık gibi proses parametrelerinin etkisi tartışılmıştır. Denge eğrileri Wilson eşitliği kullanılarak buhar-sıvı denge hesapları tarafından belirlenmiştir. Pervaporasyon tarafından elde edilen veriler buhar-sıvı denge hesaplarından belirlenen noktalarla karşılaştırılmıştır. Deneyler PDMS membranın etil asetatın etanolden çok daha seçici olduğunu göstermiştir. Sıcaklık verileri arttıka etil asetatın toplam akısı artar ve seçicilik dşmştir. Etil asetat konsantrasyonu %20 den %94.5' a artarken toplam akı ve etil asetat seçicilikleri sırasıyla 756-8473 g/m<sup>2</sup>h ve 5.30-1.18 oranlarında değişmiştir.

Etanol-su karişımının pervaporasyon yöntemiyle ayrılması Huang ve Yoem tarafından [14] te yapılan çalışmada laboratuarda geliştirilmiş olan kimyasal olarak çapraz bağlanmış polivinilalkol (PVA) membranlarla gerçekleştirilmiştir. Bu membranların hazırlanması için PVA amik asit ile çapraz bağlanmıştir. Optimum pervaporasyon sonuçları %12 çapraz bağlama ajanı içeren PVA membranlarla elde edilmiştir, sıcaklık ve besleme karişımı bileşimine bağlı olarak seçicilik 70-380 ve geçirgenlik oranları 30-1600 g/m<sup>2</sup>h bulunmuştur. İekli karişımlar için nüfuz etme oranının sıcaklığa bağlılığı %12 çapraz bağlama ajanıyla çapraz bağlanmış PVA membranlar kullanılarak etanol-su karişımları için 5.21-9.55 kcal/mol aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. İdeal oranlardan geçirgenlik oranlarının sapması nüfuz etme oranı açısından tartışılmıştır. Bu olaylar suyun hem akışkanlaştırıcı etkisi hem de polimer membran içindeki permeatlar arasındaki etkileşim açısından açıklanmıştır.

PDMS membran aracılığıyla metanol/su ve etanol/su karişımlarının pervaporasyonu Mohammadi vd. tarafından [15] te yapılan çalışmada laboratuvar ölçekli pervaporasyon hcreti kullanılarak araştırılmıştır. PDMS membran sulu karişımlardan organiklerin ayrılması için hidrofobik membran olarak bilinmektedir. Deney sonuçları başlangıçta farklı alkol (metanol ve etanol) konsantrasyonlarında (%0.3-3) ve sıcaklıklarda (30-50°C) elde edilmiştir. Ortalama geçirgenlik akısı (j), ayırma faktörü (α) ve aktivasyon enerjisi (E<sub>p</sub>) hesaplanmıştır. Metanol için PDMS membranın ayırma faktörü etanolden daha büyüktür. Metanol/su ve etanol/su karişımları için toplam akı 30°C' de %0.3' ten %3' e değişen alkol konsantrasyonlarında sırasıyla 0.37-0.56 kg/m<sup>2</sup>h ve 0.52-0.90 kg/m<sup>2</sup>h arasında değişen değerlerde bulunmuştur. Alkollerin ayrılması polimerik membranlarda hem seçici sorpsiyona hem de difüzyona bağlıdır. En önemli gözlem

metanol/su karışımlarının ayırma faktörünün etanol/su karışımlarından daha büyük olduğudur ve bu alkollerin farklı molekül büyüklüğünün sebebidir. Alkol/su karışımlarının farklı davranışları alkollerin çözünürlük parametrelerinin değerleri kullanılarak çalışılan tüm konsantrasyon aralığında açıklanmıştır.

Maa vd. tarafından [16] da yapılan çalışmada sol-jel işlemleri tarafından hazırlanan çeşitli mikrogözenekli silika membranlar, pervaporasyon tarafından su-etanol karışımının ayrılması için çalışılmıştır. Hazırlanan silika membranların ayırma faktörü ve akısı su-etanol karışımının (%94 etanol konsantrasyonu) pervaporasyona dayalı ayırımında giderek azalmıştır; 6-10 saat sonra pervaporasyon performans özellikleri kararlı bir duruma ulaşmıştır. Silika membranların su akısı 0.3 ile 0.8 kg/m<sup>2</sup>h arasında değişirken, ayırma faktörü 10 ile 500 arasında değişmiştir. Tekrarlanan pervaporasyon deneylerinde deneylerin ilk aşaması boyunca su ve etanol akısı yüksek bulunmuştur ve daha sonra düşüş gözlenmiştir. Bu sonuç daha yüksek sıcaklıklarda daha net görülmüştür. Pervaporasyon performansı ve sıcaklık arasındaki ilişki uygun pervaporasyon sıcaklık tayini için adsorpsiyon-difüzyon modeli kapsamında incelenmiştir.

Kima vd. tarafından [17] de yapılan çalışmada ise pervaporasyon tarafından dehidrasyon performansı ve polimerizasyon/termal ara yüzey tarafından poliimid kompozit membranların hazırlanması anlatılmıştır. Uygun koşullar altında hazırlanan kompozit membranlar %90 etanol içerikli etanol-su karışımı için 240'ın üzerinde ayırma faktörü ve 1.7 kg/m<sup>2</sup>h yüksek geçirgenlik akısı göstermiştir. Sonuç ara yüzey polimerizasyon/termal metodun su/etanol karışımının dehidrasyonu için uygun poliimidle kompozit membranların hazırlanması için etkili bir yöntem olabileceğini göstermiştir.

Pervaporasyon (PV) tarafından etil asetat-su karışımlarının dehidrasyonu Xia vd. tarafından [18] de yapılan çalışmada seramik destekli polivinilalkol (PVA) kompozit membran kullanılarak çalışılmıştır. Membranın pervaporasyon performansında besleme akı oranı, besleme sıcaklığı ve besleme su içeriğinin etkisi sistematik olarak araştırılmıştır. Buna ek olarak, şişme deneyleri membranın sorpsiyon karakteristik değerlendirilmesi için yapılmıştır. Membran yüksek pervaporasyon performansı sergilemiştir, su geçirgenliği ve suyun etil asetata seçiciliği 60°C' de sırasıyla 1.45\*10<sup>-5</sup> kg/m<sup>2</sup>s ve 129 bulunmuştur ve besleme su içeriği %5.1 ve besleme akı oranı 252 mL/min dir.

Hidrofilik membranlar Gimenes vd. tarafından [19] da yapılan çalışmada pervaporasyon tarafından alkol dehidrasyonundaki uygulamalar için polivinilalkol (PVA) membran ve Serisin'den hazırlanmıştır. Serisin/PVA karışımli membranlar dimetilol üre ile kimyasal olarak çapraz bağlanmış PVA ve Serisin karıştırılarak hazırlanmıştır. Membran boyunca su/etanol karışımlarının geçirgenliği araştırılmıştır. Bu membranlar tercihli olarak suyu geçirdiğini göstermiştir. 50-70°C sıcaklık aralığında, 145-172 ayırma faktörüne karşılık beslemedeki %8.5 su bileşiminde %93.1-94.1 permeat su konsantrasyonu elde edilmiştir. Bir karşılaştırma yapılırsa membranlar saf Serisin ve yalnızca PVA' dan yapılmıştır ve aynı koşullar altında pervaporasyon ayırması test edilmiştir. Buna ek olarak, membranın seçici geçirgenliğini açıklamak için sorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları her iki permeat bileşenleri için sorpsiyon izotermelerini belirlemek için de yapılmıştır. Membranın suya olan seçici geçirgenliği öncelikle sorpsiyon seçiciliğinden elde edildiğini göstermiştir ve membranlarda sorpsiyon ve geçirgenlik için güçlü bağlaşım etkisi vardır.

Şener vd. tarafından [20] de yapılan çalışmanın amacı membran morfolojisi ve zeolit dolgulu kompozit pervaporasyon membranların performansında farklı çözücülerin etkisini incelemek olmuştur. Polimer bazlı olarak PAN (poliakrilonitril) ve dolgu olarak 13X (%32) zeolit kullanılmıştır. Ele alınan çözücüler DMF (dimetilformamid), DMSO (dimetilsülfoksit), DMAc (dimetilasetamid) ve THF (tetrahidrofuran) dır. Üretilen membranın çapraz kesit morfolojisi 3 tabakada gösterilir; zeolit-serbest polimer tabakası, zeolit dolgulu polimer tabakası ve üst tabakadır. Ancak, aynı döküm içeriği (%5.4 PAN, %2.6 13X zeolit, %92 çözücü) çözücüyle değişen toplam membran kalınlığının bu katmanların kalınlığına oranı kullanılmıştır. Polimer ağında en homojen zeolit dağılımı DMSO çözücüsüyle elde edilmiştir.

Pervaporasyon aracılığıyla sudan etanolün ayrılması için Vane vd. tarafından [21] de yapılan çalışmada yüksek silis içerikli ZSM-5 zeolitler, karışık matriks membranları oluşturan polidimetilsiloksan polimerlerin içine dahil edilmiştir. Membran formülasyonu ve hazırlama parametrelerinin, siloksan zincir uzunluğunun, çapraz bağlama ajanı konsantrasyonunun, reaktif grupların yoğunluğunun, katalizör seviyesinin, çözücü tipinin, zeolit tipi ve yüklemesinin, karıştırma metodu ve gözenekli destek membranın varlığının pervaporasyon performansına etkisi incelenmiştir. Polimer sisteminde metil hibrid çapraz bağlama ajanı ve PDMS' nin özelliklerine zeolit

yüklemesi büyük etkiye sahip iken performansındaki etki sınırlandırılmıştır. En yüksek gözlemlenen seçicilik 3.0, %65 zeolit yüklemesiyle gözlenmiştir.

Laboratuar koşullarında Ahn vd. tarafından [22] de yapılan çalışmada su, sentezlenen NaA ve NaY zeolit membranlar kullanılarak pervaporasyon tarafından su/etanol karışımlarından ayrılmıştır. Besleme tarafında ve sıcaklıkta etanolün konsantrasyon etkisi, suyun ayırma faktörü ve akısı çalışılmıştır. NaA zeolit membranlarla elde edilen ayırma faktörü NaY zeolit membranlarla elde edilenden 1000 kat daha büyük bulunmuştur. Ancak, NaA zeolit membran boyunca suyun akısı NaY zeolit membrandan 1/2 daha düşük gözlenmiştir. Suyun akısı hem NaA hem de NaY zeolit membranlar için artan sıcaklıkla önemli derecede artmıştır. Etanol akısı NaA zeolit membran boyunca sıcaklık arttıkça beslemedeki etanolün mol fraksiyonu 0,8'in altında çok fazla değişmemiştir. Buna karşın NaY zeolit membran boyunca etanol akısı sıcaklık arttıkça etanolün mol fraksiyonu 0.8' in altında hızlı bir şekilde artmıştır.

Kuhn vd. tarafından [23] te yapılan çalışmada ise bütün silika DDR membranlar hidrofobik karakter olmasına rağmen pervaporasyon koşulları altında organik çözücülerden suyu ayırmak için uygun olduğunu ortaya koymuştur. Bütün silika zeolitler alüminyum içerikli olanlardan kimyasal ve hidrotermal olarak daha uygundur ve bu yüzden bu tip membranlar hidrofobik olmasına rağmen dehidrasyon dahil olmak üzere membran uygulamaları için tercih edilmiştir. Silika DDR membran boyunca su, etanol ve metanolün geçirgenliği 344 K ile 398 K' e değişen sıcaklıklarda ölçülmüştür. Hidrofobik membran yüksek su akısı (20 kg/m<sup>2</sup>h'tan büyük) göstermiştir. Saf su geçirgenliğinin sıcaklığa karşı duyarsız olduğu gözlenmiştir. Susuzlaştırılmış etanolün (373 K'de J=2 kg/m<sup>2</sup>h ve seçicilik 1500) mükemmel performansı gözlenmiştir ve membran metanolden ( J= 5 kg/m<sup>2</sup>h ve seçicilik 9) suyu seçici olarak ayırabilmiştir. %1.5 mol altında su besleme konsantrasyonlarında bile metanol/etanol/su (373 K'de su/EtOH seçiciliği 1500, MeOH/EtOH seçiciliği 70) karışımlarından su ayrılabilmiştir.

Basit bir teknik kullanılarak Shaban tarafından [24] te yapılan çalışmada organik karışımlardan suyun pervaporasyonla ayrılmasında ön çalışma yapılmıştır. Deneyler 75°C' de gerçekleştirilmiştir. Sulu organik karışımlardan suyun ayrılması standart bir polivinilalkol (PVA) membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta besleme kompozisyonu %10 su(a), %25 etanol(b), %20 n-propanol(c), %10 asetik asit(d), %15 etil asetat(e) ve %20 n-butanol(f)' dur. Beslemedeki tüm bileşenlerin kompozisyonu zamanla azalmıştır. 15 ve 215 arasında değişen ayırma faktörü asetik asit, propanol ve



bütanol için elde edilmiştir. Tek tek bileşenlerin geçirgenlik oranları 75°C’ de sırayla a/c,a/b,a/d,a/e,a/f takip edilmiştir. Ayırma faktörü ve geçirgenlik oranında moleküler boyutu ve reaksiyon sıcaklığının etkisi tartışılmıştır. Akışkan bir ajan olan suyun rolü ve tek tek bileşenlerin geçirgenlik oranındaki farklı permeatlar arasındaki etkileşim etkisi de tartışılmıştır. Su, etanol, propanol, etil asetat, asetik asit ve butanol için difüzyon katsayıları değerlendirilmiştir. 1 ile 7 arasında değişen değerler bulunmuştur.

Pervaporasyona yönelik olarak Algezawi vd. tarafından [25] te yapılan çalışmada asetik asit-su karışımlarının 25-50°C sıcaklık aralığında akrilonitril (AN) aşılınmış polivinilalkol (PVA) membranlar kullanılarak ayrılması %10-90 asetik asit içerikli besleme kompozisyonunda gerçekleştirilmiştir. PVA-g-AN membranların nüfuz etme ve ayırma özellikleri basınç, çalışma sıcaklığı, besleme kompozisyonu ve membran kalınlığının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ayırma faktörünün azalmasıyla artan geçirgenlik oranı alt basınç arttırıldığı zaman ve yüksek asetik asit konsantrasyonlu PVA-g-AN membranlarda yüksek eğilim göstermişlerdir. Membran kalınlığı, besleme kompozisyonu ve sıcaklığa bağlı olarak PVA-g-AN membranlar 2.3-14 arası seçicilik ve 0.18-1.17 kg/m<sup>2</sup>h akı oranı gözlenmiştir. PVA-g-AN membranların PVA membranlardan daha düşük akı oranı ve seçiciliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Guo vd. tarafından [26] da yapılan çalışmada ise polivinilalkol(PVA) /polietersulfon (PES) kompozit membranların gelişmiş yapısal ve işletim kolaylığı sonucunda elde etmeyi amaçlayan ara yüzey reaksiyon tekniği ile kolay hazırlanması anlatılmıştır. Kompozit membranların pervaporasyon performansına ve ara yüzey yapıştırıcı gücüne etkisi, destek tabakasının hidrofilik ve ara yüzey çapraz bağlama ajanına etkisi araştırılmıştır. PVA/PES kompozit membran hazırlanması için en uygun tarif şöyledir: PES destek tabakası %0.1 boraks sulu çözeltisiyle muamele edilmiştir, tamamen kurutulduktan sonra %2 PVA sulu çözeltisi içine daldırılmıştır. Ortaya çıkan PVA aktif tabaka iki kez kaplamaya daldırıldıktan sonra 1-1.5 mikrometre kalınlığında elde edilmiştir. Hazırlanan PVA/PES kompozit membran istenilen yapısal dayanıklılık ve 70°C’ de beslemede %80 EG için 427g/m<sup>2</sup>h yüksek akı oranı ve 438’ in üzerinde yüksek seçicilik göstermiştir. Etilen glikol/su karışımının büyük ölçekli dehidrasyonu için uygun kompozit membranların hazırlanmasında etkili metotlar olabileceği türetilmiştir.

Polivinilalkol (PVA), Zhao vd. tarafından [27] de yapılan çalışmada sodyum karboksimetil selüloz (CMCNa) ve polidialildimetilamonyum (PDDA)’ dan yapılan

kompleks çözünür polielektrolit (PEC) ile karıştırılmıştır. PVA/PEC karışımlarının kristallenebilir termal dayanıklılık ve termal geçişi sırasıyla geniş açılı X-ışını difraksiyonu (WAXD), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal çekim analizi ile karakterize edilmiştir. Membran karışımlarının yüzey morfolojisi, çapraz kesit ve faz yapısı taramalı elektron mikroskobu ve atomik güç mikroskobu ile incelenmiştir. Membran karışımlarının yüzey hidrofilik ve şişme davranışı su temas açısı ve şişme testleri tarafından incelenmiştir. Membran karışımları izopropanol dehidrasyona tabi tutulmuştur ve pervaporasyon performansına besleme sıcaklığı, besleme kompozisyonu ve karışım kompozisyonunun etkisi membran karışımlarının faz yapısı açısından tartışılmıştır. 70°C’ de %10 su-izopropanol dehidrasyonunda %50 PEC içeren membran karışımı için akı 1.35 kg/m<sup>2</sup>h ve seçicilik 1002 bulunmuştur.

Sullivan ve Bruening tarafından [28] de yapılan çalışmada gözenekli alümina destek üzerinde polikasyonlar ve poliamik asitin alternatif elektrostatik adsorpsiyonu ultra ince poliimid membranlar tarafından incelenmiştir. Ayrıca poliamik aside karboksil asit grupların eklenmesi polikasyon aminlerle bu grupların çapraz bağlanma yoluna olanak sağlamıştır. FTIR spektroskopisi hem imidizasyon hem de amid çapraz bağların oluşumunu 2 saat 250°C’ de ısıtıldıktan sonra doğrulamıştır. Pervaporasyon, polikasyonların çeşitlerinin çapraz bağlanmanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu tür membranlarda %10 ve %90 izopropanol içeren solüsyonlar için su/alkol seçicilikleri sırasıyla 1100 ve 6100 göstermiştir ve çok katmanlı filmlerin minimum kalınlığı, sırasıyla 11 ve 2 kg/m<sup>2</sup>h akıda meydana gelen bu seçiciliklere izin vermişlerdir. Akılar su/etanol solüsyonları için esasen aynı bulunmuştur. Fakat seçicilikler %10 ve %90 etanol için sırasıyla 100 ve 500 olarak azalmıştır.

Etilen glikol sulu çözeltisinin dehidrasyonu, Guo vd. tarafından [29] da yapılan çalışmada çapraz bağlama reaktifi olarak gluteraldehit kullanılarak yüzeyi çapraz bağlanmış polivinilalkol membran ile çalışılmıştır. Membran arzu edilen termal dayanıklılık, mekanik dayanıklılık ve pervaporasyon performansında 70°C’ de %80 etilen glikol sulu çözeltisi için akı ve seçicilik değerlerini sırasıyla 211 g/m<sup>2</sup>h ve 933 göstermiştir. Etilen glikolün nüfuzunu etkin bir şekilde engellediği, su ve etilen glikol arasında güçlü bağlaşım etkisi olduğu besleme konsantrasyonuna membran içinde etkinlik katsayılarının yanı sıra permeat tarafında su ve etilen glikol konsantrasyonlarının dikkate değer bağlılığını göstermiştir ve böylece önemli ölçüde membranın ayırma seçiciliğini geliştirmiştir. Besleme sıcaklığının artmasıyla birlikte,

akı geçirgenliği artmıştır. Fakat ayırma faktörü su ve etilen glikol arasında aktivasyon enerjisinin farkı nedeniyle önemli bir şekilde azalmıştır. Besleme akı oranı arttıkça hem akı geçirgenliği hem de ayırma faktörü buna bağlı olarak artmıştır.

Ahn vd. tarafından [30] da yapılan çalışmada ise hidrotermal olarak sentezlenmiş NaA ve NaY zeolit membranlar kullanılarak pervaporasyon aracılığıyla trifluoroetilalkol (TFEA)/su karışımlarından suyun ayrılması incelenmiştir. TFEA besleme konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisi akı geçirgenliği ve ayırma faktörü üzerinde çalışılmıştır. NaA zeolit membranlarla elde edilen ayırma faktörü bütün deneysel koşullarda NaY zeolit membranlarla elde edilenlerden 10 kat daha yüksek bulunmuştur. NaY zeolit membran boyunca su akısı NaA zeolit membranın akısından 1.2 kat daha büyük olduğu gözlenmiştir. Su akısı hem NaA hem de NaY zeolit membranlar için sıcaklığın artışıyla birlikte önemli ölçüde artmıştır. TFEA konsantrasyonu çözelti içerisinde 0.8 mol fraksiyonu altına düştüğü zaman NaA zeolit membran boyunca TFEA akısı sıcaklık artışıyla birlikte çok fazla değişmemiştir. Öte yandan beslemede TFEA'nın konsantrasyonu 0.8 mol fraksiyonun altına düştüğünde sıcaklığın artışıyla birlikte NaY zeolit membran boyunca TFEA akısı hızlı bir şekilde artmıştır. Uzun vadeli pervaporasyon deneyleri iyi bir dayanıklılık göstermiştir. Çünkü NaA zeolit membran boyunca toplam akı  $1250 \text{ g/m}^2\text{h}$  ve seçicilik  $2.5 \cdot 10^5$ 'te stabilize olmuştur ve NaY zeolit membran için toplam akı  $1750 \text{ g/m}^2\text{h}$  ve seçicilik yaklaşık  $7 \cdot 10^3$  olarak bulunmuştur.

Bowen vd. tarafından [31] de yapılan çalışmada yüksek kaliteli ZSM-5 zeolit membranlar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kaplı SiC çok katmanlı destek tabakalarında hazırlanmıştır. 66 ve 22 kanalla 2 tip destek kullanılmıştır. Membranlar pervaporasyon aracılığıyla 303-333K sıcaklık aralığında beslemede %5 organik/su ikili karışımlarından alkol ve asetonu etkin bir biçimde ayırmıştır. Membranlar seçicidir, çünkü aseton ve alkol seçimli bir şekilde adsorplanır ve suyun taşınımı engellenmiştir. Ancak farklı adsorpsiyon kuvvetleri difüzyon farklılıklarına yol açmıştır ve molekül boyutları da önemlidir. Polar moleküller için moleküler kinetik çaplarının hesaplanma metotları karşılaştırılmıştır. Aseton/su karışımında asetonun seçiciliği 303K'de 330' dur ve 333K'de 220' ye azalmıştır. Metanol, etanol, 2-propanol ve 1-propanol ayırma faktörleri 333 K'de sırasıyla 8.4, 31, 42 ve 75'tir, nispeten sıcaklığa bağımsız olmuştur. Metanol hariç, bu ayırma faktörleri B-ZSM-5 tübüler membran için rapor edilenlerden daha yüksek çıkmıştır. 333K'de akılar sıcaklık artışıyla birlikte metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol ve aseton için

sırasıyla 0.90, 0.16, 0.047, 0.071 ve 0.22 kg/m<sup>2</sup>h'tir. Metanol ve etanol akıları B-ZSM-5 tübüler membran için olanlarla karşılaştırılmıştır.

Hidrofilik polivinilalkol pervaporasyon membranlar kullanılarak Shah vd. tarafından [32] de yapılan çalışmada çözücülerin dehidrasyonu incelenmiştir. Ancak bu polimerik membranlar şişme etkileri ve membran dayanım problemlerinden dolayı dimetilformamid gibi kuvvetli çözücüler içeren uygulamalar veya yüksek su konsantrasyonu içeren uygulamalar için uygun olmayabilir. Bu uygulamalara sıklıkla ilaç sektöründe rastlanır. Isıya dayanıklı hidrofilik NaA zeolit membranlar hidrofilik polimerik membranların sınırlamalarının üstesinden gelmeyi başarmıştır. Bu çalışmada alkol-su (metanol-su, etanol-su, izopropanol-su) karışımları ve dimetilformamid-su karışımları 25-70°C sıcaklık aralığında ve % 0-100 çözücü konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Etanol-su karışımı için toplam akı 60°C' de %0' dan %100 konsantrasyona kadar artırılmış çözücü konsantrasyonlarında 2 ile 0.05 kg/m<sup>2</sup>h aralığında bulunmuştur. Metanol-su ve izopropanol-su karışımları için toplam akı 0-100 alkol konsantrasyonları arasında sırasıyla 2-0.15 ve 2-0.21 kg/m<sup>2</sup>h değerlerinde gözlenmiştir. Beslemede %70 alkol konsantrasyonuna kadar toplam akının sabit kalacağı bulunmuştur. Hem etanol-su hem de izopropanol-su ayırma faktörleri geniş bir çözücü konsantrasyonu aralığında 1000 ile 5000 arasında değişen çizgide bulunmuştur. Metanol-su ayırma faktörü 500-1000 arasında değişen çizgide bulunmuştur. Toplam akı aseton-su ve etil asetat-su gibi alkol-çözücü karışımları için de benzer davranışlar göstermiştir. NaA zeolitindeki Na<sup>+</sup> iyonu membran boyunca suyun taşınımında önemli bir rol oynamaktadır. Bu iyonlar hem su sorpsiyonuna hem de taşınımına etki eder. Suyun yüzey difüzyonu bu bölgelerde aktif bir şekilde hareket eder. Zeolit kafesin kusursuz mikrogözenek yapısı yüksek ayırma faktörüne yol açan büyük çözücü moleküllerin kısmi moleküler elek özelliğine yardım eder. NaA zeolit yüksek hidrofilik karakterinin sebeplerinden biri iyonik bölgesi ve su molekülü arasındaki (yüksek polar molekül içermesi nedeniyle) güçlü elektrostatik etkileşimdir. Yüksek polar molekülü kafesteki iyonik bölgelerle güçlü etkileşim gösterir. Aslında bu etki dolaylı olarak dimetilformamid-su karışımları için gözlenmiştir. Membran boyunca saf su akısı için doğrusal bir ilişki bulunmuştur. Diğer alkol-su karışımı için oldukça iyi bir yol izlenmiştir. Kompleks çözücü akışlarının dehidrasyonu için zeolit membranların kullanımı aslında sentetik bir etil asetat karışım deneyler aracılığıyla kanıtlanmıştır.

Böylece, zor çözücü ayrımları için inorganik zeolit membranların kullanımı çok cazip görülmüştür.

Polivinilalkol membranlara H-ZSM-5 eklenerek Teli vd. tarafından [33] te yapılan çalışmada karışık matris membranlar glutaraldehit ile çapraz bağlanmış ve çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar infrared spektroskopisi, geniş aralıklı X-ışını difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetre ve termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir. Sonuçlanan membranlar metanol- benzen karışımlarının pervaporasyon ayrımı için test edilmiştir. Membrana eklenmiş zeolitin pervaporasyon ayırma özellikleri farklı sıcaklıklarda çeşitli metanol besleme kompozisyonunda test edilmiştir. %5 zeolit içerikli karışık matris membran 30°C' de %20 metanol içerikli besleme karışımında 71.03 g/m<sup>2</sup>h akı ve 47 değerinde seçicilik gözlenmiştir. Yüksek zeolit içerikli (%5) membran ile karşılaştırıldığında düşük zeolit içerikli (%1) membran orta dereceli akı ile düşük seçicilik göstermiştir. Deneysel çalışmalar membranda H-ZSM-5 içerikli metanol seçiciliği, akı geçirgenliği ve şişme gibi membran performansında artış olduğunu açıklamıştır. Ayrıca besleme bileşenleriyle membran şişme deneyleri PV sonuçlarını anlamak için gerçekleştirilmiştir.

Yoshida ve Cohen tarafından [34] te yapılan çalışmada asimetrik tübüler alümina destekli polivinilasetat (PVAc) ve polivinilpirolidon (PVP) membranlar oluşturulmuştur. Metanol ve metilterbütiler (MTBE) ikili karışımların pervaporasyonla ayrılması karakterize edilmiştir. PVP ve PVAc aşılı pervaporasyon membranlar için metanol ayırma faktörleri bu çalışmada test edilen düşük metanol konsantrasyonda (%1-5) sırasıyla 26 ve 100 boyutlarına ulaşmıştır. Aşılı polimer zincirlerinin ayrılma etkisi MTBE/metanol sistemi için seçicilikten yoksun vinil kaynaklı membranlarda belirgin olmuştur. PVAc ve PVP esaslı membranlarla elde edilen akı geçirgenliği sırasıyla %1-90 ve %5-90 metanol besleme konsantrasyonunda 0.0055-1.26 ve 0.55-6.19 kg/m<sup>2</sup>h arasında değişmiştir. Seçicilik ve akı geçirgenliği arasındaki ilişkide seçicilik artışıyla birlikte akı geçirgenliğinde azalış görülmüştür.

Pervaporasyon tekniği kullanılarak Lee vd. tarafından [35] te yapılan çalışmada sulu organik karışımlarının ayrılması amacıyla asimetrik polikarbonat (PC) kaplı poliakrilik asit (PAA) kompozit membran geliştirilmiştir. PAA/PC kompozit membranın ara yüzeyini geliştirmek için PC membranlar tübüler tip reaktörde hava plazmasıyla yüzey modifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. PAA' nın molekül ağırlığının etkileri, kaplama

çözeltilisinin kompozisyonları ve pervaporasyon performansına geliştirme süresinin etkisi incelenmiştir. Ön plazma uygulamaz PAA/PC kompozit membranlarla ön plazma uygulamalı PAA/PC kompozit membranlar karşılaştırılmıştır. Optimal sonuçlar PAA/etilen glikol (EG)/alüminyum dan hazırlanan PAA/PC kompozit membranlarla elde edilmiştir. Permeatın su konsantrasyonunun %100'e yaklaştığı görülmüştür ve 25°C' de %90 etanol besleme konsantrasyonuyla geçirgenlik oranı 133 g/m<sup>2</sup>h elde edilmiştir.

## **1.2 Tezin Amacı**

Zeolit dolgulu polimerik membranlar kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon, geleneksel ayırma işlemleriyle ayrılması zor veya imkansız olan organik-su ve organik-organik sıvı karışımların ayrılmasında, organiklerin geri kazanılmasında ve organiklerin saflaştırılmasında etkin ve enerji tasarrufu sağlayan bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. Bu proste sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta, yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır. Bu çalışmada farklı tip zeolit dolgular (klinoptilolit, 3A, 4A, 5A, 13X) içeren polimerik (PVA, PDMS) membranlar kullanılarak saf çözücülerin ve ikili karışımların (etil asetat-su, etil asetat-etanol, etanol-su gibi) pervaporasyonla ayrılması farklı sıcaklıklarda ve farklı besleme konsantrasyonlarında incelenmiştir.

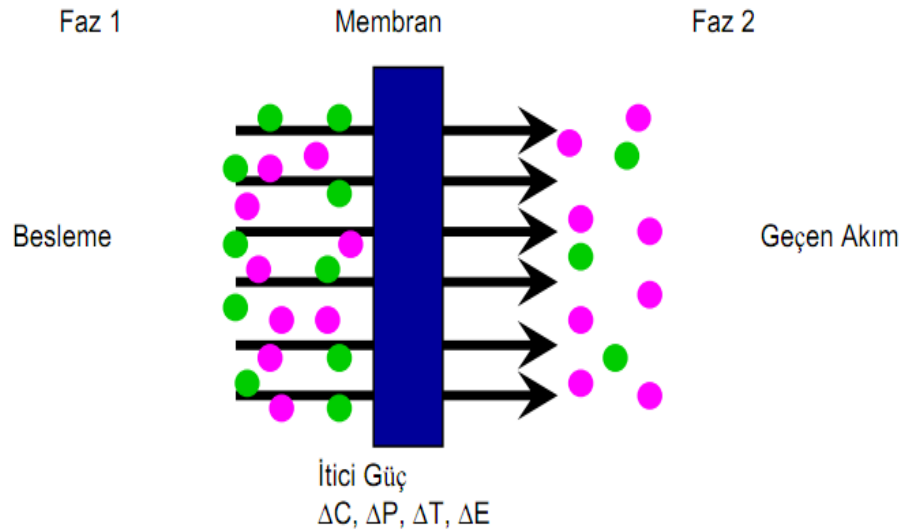
## **1.3 Hipotez**

Doğal zeolit klinoptilolit ve sentetik zeolitler 3A, 4A, 5A ve 13X ile hazırlanan dolgulu poli(vinilalkol) PVA membranlar arasından etanol-su, etilasetat-su ve etanol-etilasetat karışımlarının ayrılmasına yönelik homojen membrana göre daha iyi ayırma özellikleri verebilecek membranın ortaya konabileceği beklenmektedir. Ayrıca, 13X zeolit dolgulu polidimetilsiloksan (PDMS) membranın etil asetat-su ve etanol-etil asetat karışımından etil asetatın tercihli olarak geri kazanılmasında homojen membrana göre daha etkili olabileceği düşünülmektedir.

#### 2.1 Membranların Tanımlanması

Membran, iki bölme arasında itici güç yardımıyla taşınımı sağlayarak, seçici bir bariyer gibi rol oynayan bitişik iki faz arasında bir interfazdır. Membrandan geçen bileşenler permeat olarak, geçmeden kalan bileşenler ise retentat olarak adlandırılır. İtici güç basınç, konsantrasyon ve elektriksel potansiyelin farkı olabilmektedir [36].

Membran ayırmanın şematik gösterimi Şekil 2.1’de [37] görüldüğü gibidir:



Şekil 2. 1 Membran tarafından ayrılan iki fazlı sistemlerin şematik gösterimi[37]

Faz 1 besleme veya üst akım tarafı olarak kabul edilirken, faz 2 kısmı permeat veya alt akım olarak kabul edilir. Membran besleme karışımındaki bir bileşeni diğer bileşen veya bileşenlerden daha kolay taşıma yeteneğine sahip olduğu için ayırma sağlanır.

Membran yapılmak üzere gerekli malzeme seçilirken birtakım kriterlere uygun olması gerekmektedir. Malzemenin seçiciliği en önemli kriter olurken, diğer kriter materyalin başarılı ve ticari olarak kullanılabilir olmasıdır. Membran araştırmalarında seçilen materyaller için bu kriterlerin karşılanması ana hedefdir. Bu amaçla üstün özelliklere sahip polimerik malzemelerin üretimine ilişkin çalışmalar önem kazanmıştır [37]. Membran seçme kriterleri şöyle belirtilebilir:

- Yüksek geçirgenlik
- Yüksek seçicilik
- Mekanik dayanım
- Sıcaklık dayanımı
- Kimyasal dayanım
- Şekillendirebilme/İşleyebilme

Bir membranın performansı ve verimliliği seçicilik ve akı parametreleri tarafından belirlenir. Akı genellikle geçirgenlik hızı olarak da ifade edilir. Birim alan ve zaman başına membran boyunca geçen madde miktarı olarak tanımlanır. Bir karışıma karşı membran seçiciliği genellikle 2 parametreden biriyle ifade edilir, tutuculuk (R) veya ayırma faktörü ( $\alpha$ ). Gaz karışımları ve organik sıvı karışımların ayrılmasında membran seçiciliği genellikle ayırma faktörü  $\alpha$  olarak ifade edilir. A ve B bileşenlerini içeren bir karışım için seçicilik faktörü 2.1’deki eşitlikle verilir, burada  $y_A$  ve  $y_B$  permeattaki A ve B bileşenlerinin konsantrasyonları ve  $x_A$  ve  $x_B$  beslemedeki bileşenlerin konsantrasyonlarıdır.

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (2.1)$$

Membran teknolojisi kimyasal teknolojide önemli bir yer kazanmıştır ve çok sayıda ayırma prosesiyle birlikte kullanılabilir. Membran teknolojinin avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Ayırma sürekli olarak gerçekleştirilebilir,
- Enerji tüketimi düşüktür,
- Membran prosesleri diğer ayırma prosesleriyle birleştirilebilir,



- Ayırma hafif koşullar altında gerçekleştirilebilir,
- Geliştirmek kolaydır,
- Membran özellikleri değişkendir ve düzeltilebilir,
- Hiçbir katkı gerektirmez.

Günümüzde membran teknolojisi gıda, metalurji, kâğıt, tekstil, otomotiv, ilaç, biyoteknoloji ve kimya endüstrisi gibi tüm endüstriyel alanlarda bulunmaktadır. Ayrıca ev ve endüstriyel su eldesinde membran prosesleri önem kazanmaktadır [38].

## **2.2 Membranların Sınıflandırılması**

Membranlar özelliklerine göre çeşitli sınıflandırmaya tabi tutulurlar. Yapılarına göre doğal ve sentetik olmak üzere 2 ye ayrılmaktadır. Sentetik membranlar ise kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik membranlar olarak 2 ye ayrılmaktadır. Kullanılan membran tipine göre, membran proseslerinin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir.

### **2.2.1 Doğal membranlar**

Biyolojik membran olarak da bilinen doğal membranlar yaşamımız için önemli olan ve canlı-cansız türlerde bulunan membranlardır. Bu tür membranlar, sentetik olarak elde edilen membranlardan yapı ve fonksiyonları açısından oldukça farklıdır.

Sıvı kompartmanları birbirinden ayıran hidrofobik tabakalardır. Biyomembranlar birçok nonkovalent bağlarla stabilize olan biyolojik olarak önemli yapılardır. Tüm biyolojik membranlar hidrofobik bir içyapıya sahip iki sıvı solusyonu birbirinden ayırır. Membranlar asimetrik olup iç ve dış tabakalar farklıdır. Membran yapıları, nispeten küçük moleküllerdir. Oluşturdukları çift tabaka ile polar moleküller için bir bariyer oluştururlar.

### **2.2.2 Sentetik membranlar**

Organik (polimerik) ve inorganik membranlar veya bunların değişik kombinasyonları kullanılarak hazırlanmaktadır.

#### **2.2.2.1 Organik (polimerik) membranlar**

Polimerler, makro yapıda kimyasal moleküller olup, membran yapımında oldukça büyük önem taşımaktadır. Polimerlerdeki; molekül ağırlıkları, kimyasal ve mekanik özellikleri, ısısal özellikleri, geçirim değerleri (permeability), zincir esnekliği, kimyasal yapısı, polimerdeki zincir etkileşimleri, kristalin ve amorf bölge düzeyleri gibi

parametreler, elde edilen membran özellikleri üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Membran yapımında polimerik yapılar olarak değişik kimyasal yapılardaki homo ve kopolimerler veya bunların değişik karışımları kullanılmaktadır. Polimerik maddelerle karşılaştırıldığında, inorganik maddeler genellikle yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığa sahip maddelerdir. Ancak, gittikçe artan bir ilgi olduğu halde, inorganik maddelerin membran olarak kullanımında sınırlamalar bulunmaktadır [39].

#### **2.2.2.2. İnorganik membranlar**

Membran üretiminde kullanılmakta olan inorganik maddeler, seramik, cam, metal ve zeoliti kapsamaktadır. Seramik membranlar, alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) ve zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ) gibi maddelerden oluşmaktadır. Seramik membranlar, sinterleme ve sol-jel yöntemi ile hazırlanmakta ve ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Seramik madde olarak düşünülen cam membranlar (silika) katı-sıvı ekstraksiyonu yöntemiyle hazırlanmaktadır. Metalik membranlar ise, metal tozlarının sinterlenmesi ile elde edilmektedir. Taşınım sürecini kolaylaştırmak ve arttırmak için gözeneksiz metal membranlar, özellikle palladyum membranlar geliştirilmektedir. İnorganik malzemeler arasındaki zeolit, moleküler elek olabilme, iyon değiştirebilme, seçici adsorpsiyon yapabilme ve katalizör olabilme gibi özelliklerinden dolayı yüksek performanslı bir membran için en önemli adaylardan biri haline gelmiştir. Zeolit membranlarının gelişimi 80'li yılların başında başlamıştır. Gaz ayırma süreçlerinde kullanılmak üzere hazırlanmış zeolit membranların sentezi hakkında birçok araştırma yapılmış ve yayınlanmıştır. Ancak pervaporasyon uygulamalarında da zeolit membranların çeşitli şekillerde kullanımı önem taşımaktadır. Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerini de içerebilen, sulu alüminyum silikatlarıdır. Bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $SiO_4$  ya da  $AlO_4$  dört yüzlüdür. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri, bal peteğine benzer tekdüze, mikrogözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu mikrogözenekler, yine mikropencerelerle birleşip bir, iki ya da üç boyutlu boşluk sistemleri oluştururlar [40].

#### **2.2.3 Fiziksel yapılarına göre Membranlar**

Membranlar fiziksel yapılarına göre 4 ana grupta toplanabilir;

- 1) Mikrogözenekli membranlar
- 2) Homojen membranlar
- 3) Asimetrik membranlar

5) İyon değiştirici membranlar

### **2.2.3.1 Mikrogözenekli membranlar**

Mikrogözenekli membranlar kütle aktarım işlerinde kullanılan en basit membranlardır. Mikrogözenekli membranlar bir katı matriksinde 5 µm'den 50 µm kadar çaplı oyuklar ve gözenekler içerirler. Çeşitli kimyasal türlerin ayrılması gözenek çaplarına ve parçacık büyüklüklerine bağlı olarak eleme mekanizması üzerinden yürür.

### **2.2.3.2 Homojen membranlar**

Homojen membranlar yoğun ve devamlı bir film tabakasından oluşan, yapılarında gözenek bulundurmayan, 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.

### **2.2.3.3 Asimetrik membranlar**

Günümüzde ayırma yöntemlerinde kullanılan en önemli membranlar asimetrik yapıda oluşturulurlar. Asimetrik membranlar yüksek kütle aktarım hızına ve yüksek mekanik dayanıklılığa sahiptirler. Bu tür membranlarda 100-200 µm kalınlığında oldukça gözenekli bir alt tabaka üzerinde, 0,1-1 µm kalınlığında bir deri tabakası vardır. İnce deri tabakası gerçek membranı temsil eder. Gözenekli alt tabaka ince ve hassas ayırma tabakası için destek görevi yapar. Kütle aktarımında etkili değildir. Bu tür membranlardan ters osmoz, ultrafiltrasyon, gaz ayırımı gibi basınçlı sistemlerde yararlanılır. Asimetrik membranlarda daha ziyade faz dönüşümü ile elde edilirler. Bu yöntem ile membran elde etmek için polimer çözücü veya çözücü-çöktürücü karışımlarında çözülür, cam veya metal bir tabaka üzerine dökülür ve polimeri çöktürmek için özel bir yonteme başvurulur [41].

Asimetrik membranlar da iki alt gruba ayrılmaktadır.

**2.2.3.3.1 Üst tabakalı gözenekli membranlar:** Gözenekli bir alt tabaka üzerine gözenek çapı daha küçük (5-500 nm) ikinci bir tabakanın yer aldığı membranlardır. Bu tür membranlar genellikle ultrafiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Gaz ayırma uygulamalarında gözenekli üst tabaka, gazları Knudsen diffüzyon veya Poiseuille

mekanizmasına göre ayırmaktadır. Üst tabakanın yoğun, yani sürekli bir polimer faz olması durumunda katı tanecikler tutularak sadece akışkan faz geçebilmektedir.

**2.2.3.3.2 Karma (kompozit) membranlar:** Destekleyici bir membran üzerine homojen bir tabakanın yerleştirilmesi ile oluşturulmaktadır. Gaz ve sıvıların ayrılmasında (pervaporasyon) kullanılan ve yüzeyi tamamen kaplanmış olan bu karma membranlar, 1 µm'den daha ince seçici bir tabakaya sahip olmaktadır.

Seçicilik ve geçirgenlikle kimyasal ve ısıl kararlılık göz önüne alındığında, kompozit membranların avantajı optimum bir membran performansı elde etmek için her bir tabakasının diğerlerinden bağımsız olarak optimize edilebilmesidir [42].

#### **2.2.3.4 İyon değiştirici membranlar**

Geleneksel olarak, iyon değiştirici membranlar membran matrisine bağlı iyonik grupların türüne bağlı olarak anyon değiştirici membranlar ve kation değiştirici membranlar olarak sınıflandırılmaktadır. Kation değiştirici membranlar  $SO_3^-$ ,  $COO^-$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $PO_3H^-$ ,  $C_6H_4O^-$  gibi membran omurgasına sabit fakat anyonları reddedip kationların geçmesine izin veren negatif gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise pozitif yüklü grupları içermekle birlikte  $NH_3^+$ ,  $NRH_2^+$ ,  $NR_2H^+$ ,  $NR_3^+$ ,  $PR_3^+$ ,  $SR_2^+$  gibi membran omurgasına sabit olup, kationları reddedip anyonların geçişine izin verir. Matrise yüklü grupların bağlantı yoluna veya onların kimyasal yapılarına göre iyon değiştirici membranlar membran matrisi ile sırasıyla kimyasal veya fiziksel olarak karıştırılmış yüklü gruplar içeren homojen ve heterojen membranlar olarak sınıflandırılabilir. Ancak uygulamalı iyon değiştirici membranların çoğu iyonik gruplar barındıran hidrokarbon ve florokarbon polimer filmlerinden oluşmaktadır [43].

Ayırma işlemi çözültedeki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir [44].

### **2.3 Membran Karakterizasyonu**

Membranların birbirleri ile karşılaştırılabilmeleri ve verilen bir çözüne göstereceği tutma davranışını belirlemeye yarayacak bazı parametrelere ihtiyaç vardır. Bu parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Geçirgenlik
- Gözenek büyüklüğü dağılımı

- Membranların su absorpsiyonu
- Sıcaklığa dayanıklılık
- Kimyasal uygunluk
- Basınca dayanıklılık
- pH' ya dayanıklılık
- Mekanik özellikler

### 2.3.1 Geçirgenlik

Membranların geçirgenlikleri ayırma tekniğine göre farklılıklar gösterir. Çözücü ve belli büyüklükteki çözünen türler, itici güç altında membranlardan geçirilirler. Proseslerde tutulan parçacıklar küçük makromoleküllerden 0.2 µm çapındaki kolloidal parçacıklara kadar uzanır. Mikroskobik seviyede ayırma, molekülleri şekil ve büyüklüklerine göre birbirinden ayrıldığı bir eleme mekanizması gibi düşünülebilir. Çözücü ve çözünen geçişi için ayrı ayrı inceleme yapmak yararlıdır. Membranların geçirgenliği itici kuvvetlerle orantılıdır. Farklı sıcaklıklarda ölçülen akı, viskozite ile ters orantılı olduğundan aşağıdaki bağıntı ile standart bir geçirgenlik katsayısı tanımlanabilir.

$$J_s = \frac{L_s \cdot \Delta p}{\eta_s} \quad (2.2)$$

L<sub>s</sub>: Standart geçirgenlik kat sayısı ( mLcm<sup>-2</sup>)

J<sub>s</sub>: Akı ( mL cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)

ΔP: Basınç farkı ( g cm<sup>-1</sup> s<sup>-2</sup>)

η<sub>s</sub>: Saf suyun viskozitesi ( g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

### 2.3.2 Gözenek büyüklüğü dağılımı

Bir membranın yüzeyindeki gözenek büyüklüğü dağılımının değerlendirilmesi birçok araştırmaya konu olmaktadır. Değişik teknikler arasında en çok kullanılanlardan biri olarak tarama elektron mikroskobundan yararlanılmaktadır. Bu mikroskopla alınan yüzey fotoğraflarındaki gözenek doğrudan sayılabilir.

### 2.3.3 Membranların sorpsiyonu

Membranlarda sorpsiyon, membran morfolojisine göre değişiklikler gösterir. Bir membranın sorpladığı madde miktarı H<sub>w</sub> ile gösterilebilir ve şöyle tanımlanır:

$$H_w = \frac{W - W_0}{W_0} * 100 \quad (2.3)$$

H<sub>w</sub>: Membranın sorpladığı % madde miktarı

W<sub>0</sub>: Kuru membranın kütlesi

W: Islak membranın kütlesi

### **2.3.4 Sıcaklığa dayanıklılık**

Sıcaklık, malzemenin performansını etkileyen başlıca faktördür. Özellikle yüksek endüstriyel ayırma proseslerinde, kullanılacak malzemeye dikkat edilmelidir. Polimerik membranlar 82°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilir.

### **2.3.5 Kimyasal uygunluk**

Membran polimerleri kimyasal olarak çözültüye uygun ve dayanıklı olmalıdır. Çözelti içindeki kimyasal maddelere göre, membranda performans düşüklüğü meydana gelir.

### **2.3.6 Basınca dayanıklılık**

Her bir membran türü için ayrı basınçlar uygulanmaktadır. En düşük basınç mikrofiltrasyonda < 2 bar' da tatbik edilmektedir. Daha sonra ultrafiltrasyonda 1-8 bar, nanofiltrasyonda 10-30 bar, en son olarak ters osmozda 10-100 bar basınç uygulanmaktadır. Normalden yüksek basınç uygulamaları membranların yapılarını bozmaktadır.

### **2.3.7 pH' a dayanıklılık**

Asitlik ve bazlığın bir belirtisi olan pH, membranın ömrü açısından önemlidir. Genelde kullanılan pH aralığı 2-8' dir. Yüksek pH' larda membran kullanımı sınırlıdır.

### **2.3.8 Mekanik özellikler**

Polimerik malzemeler, yapılarına işleme tekniklerine ve kullanıldıkları çevre koşullarına göre değişen mekanik özellikler gösterirler. Polimerik bir malzemenin beklenenlerin başında kullanılacağı yere göre belirli sertlik ve sağlamlıkta olması ve mekanik özelliklerini istenilen süre koruyabilmesi gelir. Polimerlerin mekanik özelliklerini belirtmek amacı ile çeşitli parametreler tanımlanmış ve bu parametrelerin ölçüldüğü testler geliştirilmiştir. Polimerik malzemenin mekanik özellikleri; dış kuvvetlerin etkisi ile ortaya çıkan, uzama, akma, kopma, vb. deformasyonlardır [41].

## BÖLÜM 3

### MEMBRAN PROSESLERİ

Bugün membran prosesleri geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmakta ve bu tür uygulamaların sayısı hala artmaktadır. Farklı ayırma prensiplerine ve mekanizmalarına dayalı birçok membran prosesleri vardır. Birçok farklılıklara rağmen, bütün membran prosesleri ortak tek bir şeye sahiptir, bu da membrandır. Membran seçici bir şekilde çeşitli kimyasalların taşınımını sınırlayan ve iki fazı ayıran aslında bir engel olarak tanımlanır [38].

Membran proseslerinde ayırma, membran ara fazından kimyasal türlerin aktarım farkına dayanır. Aktarım hızı ise her parçacık üzerinde etkin olan itici kuvvetlerin, parçacıkların mobilitesi (hareketliliği) ve ara fazdaki konsantrasyonu tarafından tayin edilir. Ara fazdaki mobilite ve konsantrasyon, verilen bir itici kuvvet altında ne kadar büyük bir akım oluşturduğunu belirler. Mobilite çözünenin büyüklüğü ve ara fazın fiziksel yapısı ile belirlenir. Membranlarda aktarım işlemi bir denge olayı değildir. Membranla ayırma işlemlerinde önemli miktar madde akımına neden olan itici kuvvetler pratikte önemlidir. Membran boyunca taşınım, beslemedeki bileşenlere itici bir güç uygulandığı zaman gerçekleşir. Bu itici kuvvetler hidrostatik basınç farkı, konsantrasyon farkı, elektriksel potansiyel farkı olabilir [41], [45].

Tüm membran ayırma prosesleri belirli bir ayırmayı gerçekleştirmek için membran kullanımını nitelendirir. Membranlar, permeat ve membran bileşenleri arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklarından dolayı bir bileşeni diğerinden daha kolay taşıma yeteneğine sahiptir. Taşınım, beslemedeki bileşenleri harekete geçiren itici gücün bir sonucu olarak meydana gelir. Birçok durumda membran boyunca geçirgenlik hızı itici güçle orantılıdır. Akı (J) ve itici güç arasındaki orantı,

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada A, katsayı ve  $dX/dx$  itici güçtür (taşınım boyunca dik bir x koordinatı boyunca X(sıcaklık, basınç, konsantrasyon) gradyeni olarak tanımlanır).

Akı ve kuvvet ile ilgili katsayılar difüzyon katsayısıdır.

$$\text{Kütle akısı } J_m = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.2)$$

Başlıca membran ayırma teknolojileri mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz, nanofiltrasyon, elektrodializ, gaz ayırma ve pervaporasyon içerir. Bu teknolojiler arasından pervaporasyon hızla gelişmekte olan bir membran ayırma teknolojisidir. Mikrofiltrasyon(MF), ultrafiltrasyon(UF), ters osmoz(RO) ve elektrodializ gelişimini tamamlamış endüstriyel membran ayırma prosesleridir. Bu prosesler geniş çapta köklü endüstriyel proseslerdir [38].

Günümüzde membranların kullanımını sınırlayıcı bazı etkenler vardır. Bu etkenler membranın seçiciliği, üretim-maliyet ve işletim güvenilirliğidir. Yapılan çalışmalar membranların bu özelliklerini iyileştirme yönünde gerçekleştirilmektedir. Çözüm faktörlerin kombinasyonu ile gerçekleştirilebilir. Daha iyi membran materyalleri, daha iyi modül dizaynı, gelişmiş temizleme ve daha iyi proses dizaynı ile problemleri çözebilmek mümkündür [37].

### **3.1. Mikrofiltrasyon (MF)**

Mikrofiltrasyonda kolloidal partiküller ve bakteriler 0.1  $\mu\text{m}$ 'den 10  $\mu\text{m}$ 'ye kadar membranlar tarafından süzülürler. Hidrodinamik direnci düşük ve küçük itici güçlere sahip olan bu mikrofiltrasyon membranlar yüksek akı elde etmek için yeterlidir. MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabilirdiği gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayırıştırabilir. Ayrıca ilaçların steril edilmesi ve antibiyotiklerin saflaştırılmasında uygulanmaktadır.



### **3.2. Ultrafiltrasyon (UF)**

Ultrafiltrasyon membranlar protein gibi çözülmüş makromolekülleri ayırmak için kullanılır. Ultrafiltrasyon, gözenek çapı 2-100 nm olan membranları kullanmaktadır. Bu tür membranlar sadece çözeltide bulunan protein gibi çözülmüş makromoleküllerinin konsantrasyonunu arttırmak için kullanılmaktadır. Sulu bir çözeltiden makromolekülleri (molekül ağırlıkları yaklaşık  $10^4$  ten  $10^6$  ya kadar değişen) ayırmak için membran yapısı oldukça yoğun olmalıdır ve bu yüzden hidrodinamik direnç de artar. Membran boyunca kütle akışını sağlayan itici güç basınçtır. Uygulanan basınç burada mikrofiltrasyondan daha büyüktür. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde meyve suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur.

### **3.3. Ters Osmoz**

Ters osmozda eşit büyüklükte düşük molekül ağırlıklı bileşenleri birbirinden ayırmak mümkündür. Bu proses itici güç olarak sıvı besleme karışımı için basınç uygulamasını içerir. Ters osmoz membranlarında gözenek çapı oldukça küçük olup 0.5-2 nm aralığındadır. Ters osmozun en önemli kullanım alanı deniz suyundan içme suyu eldesidir. Membran boyunca tuz molekülleri aynen korunurken su moleküllerinin geçişine izin vermek için basınç uygulanır. Ayrıca safsızlıkların giderilmesi için atık suların işlenmesinde, yeraltı ve yerüstü sularının işlenmesinde, gıda maddelerinin derişiklendirilmesinde, şarap ve birada alkolün uzaklaştırılmasında uygulanmaktadır [37], [38].

### **3.4. Elektrodializ**

Elektriksel potansiyel farkını itici güç olarak kullanılan membran proseslerinde, yüklü iyon veya moleküllerin bir elektrik akımını iletilmesinde yararlanır. Bir tuz çözeltisine elektriksel potansiyel farkı uygulandığında pozitif iyonlar (katyonlar) negatif elektroda (katod), negatif iyonlar (anyonlar) pozitif elektroda (anod) doğru giderler. Yüksüz moleküller bu itici güçten etkilenmeyeceklerinden, elektrik yüklü bileşenler yüksüz bileşenlerden ayrışabilirler. İyon değiştirici membranların kullanıldığı bu tip proseslerin en iyi örneği elektrodializdir. Bu süreçlerde iyon taşınımının kontrolü ise iletken membran kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla; pozitif yüklü iyonların geçişine izin veren katyon değişimli membranlar ve negatif yüklü iyonların geçişine izin veren anyon değişimli membranlar olmak üzere iki tür membran kullanılmaktadır. Bu

proses; deniz suyundan sofr tuzu üretimi, yarı iletken endüstrisi için ultra saf su üretimi, elektrolitik atık sularının işlenmesi alanlarında uygulanmaktadır [39], [42]

### **3.5. Nanofiltrasyon**

Nanofiltrasyon gelişmekte olan bir membran prosesidir. Gıda, ilaç ve biyo-sanayide molekül türlerin ayrılması ve suyun işleyişi için güçlü bir potansiyeldir. Nanofiltrasyon membranlar genellikle 300 ile 1000 arasında bir molekül ağırlığı sınırı ile polimerik filmlerden yapılmıştır. Ultrafiltrasyon ile ters osmoz arasında bulunmaktadır. Bu molekül ağırlıklı kesim hem ultrafiltrasyon hem de ters osmoz performans özelliklerini sağlamaktadır. Nanofiltrasyon için gerekli olan enerji ters osmozdan daha düşüktür. Düşük basınçta çalışan nanofiltrasyon için bu aralık genellikle 50-100 psi arasındadır [46], [47].

### **3.6. Pervaporasyon**

Organik/su karışımlarının ayrılması için kullanılabilen pervaporasyon ayırma prosesine olan ilgi gittikçe artmaktadır. Yeni gelişen bir membran ayırma prosesi olan pervaporasyonda besleme karışımı, atmosferik basınçtaki yoğun bir membranın bir yüzeyi ile doğrudan temas ederken; membranın diğer yüzeyi vakum veya sürücü inert bir gaz ile düşük basınçta tutulur ve geçen bileşen buhar olarak elde edilerek yoğunlaştırılır. Ayırma için itici gücün, besleme akımından geçen akıma doğru olmak üzere membran boyunca oluşan kimyasal potansiyel farkı olduğu pervaporasyonda; ayırma mekanizması sıvı bileşenlerin membran içine seçici çözünmesi ve membrandan farklı difüzyon hızlarında geçmesi ile açıklanırken, homojen bir membrandan bileşenlerin taşınımı genellikle çözünme-difüzyon modeli ile tanımlanmaktadır. Sıvı karışımların özellikle de azeotropik karışımların ayrılmasında, distilasyona göre çok daha etkin ve ekonomik bir proses olan pervaporasyon araştırmalar üzerinde çok geniş ve yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Pervaporasyon uygulamaları genel olarak şu şekilde verilebilmektedir.

- Organik çözücülerin dehidrasyonu,
- Sulardan organik bileşiklerin uzaklaştırılması,
- Organik-organik karışımların ayrılması.

### 3.7. Gaz Ayırma

Klasik tekniklere göre ekonomik avantaja sahip olan gaz ayırmaya, tıpta büyük uygulama alanı bulan havadan oksijen eldesi örnek olarak verilebilir. Gaz ayırma işlemi de pervaporasyon işlemine benzer, tek fark membranın iç yüzeyi ile temas edilen fazın gaz fazı olmasıdır. Gaz ayırmada gözenekli veya gözeneksiz olmak üzere iki tip membran kullanımı mümkündür. Gözenekli membranlarda gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu gözenek çapından daha büyük olduğunda Knudsen akışı ile ayırma gerçekleşir. Gözeneksiz membranlarda ise ayırma, çözünme–difüzyon yolu ile gerçekleşir. Gaz ayırmada ya üst akıma 100 bar gibi değerlere kadar basınç uygulanır, ya da alt akıma vakum uygulanır. Gaz ayırmanın başlıca uygulamaları ise şunlardır:

- H<sub>2</sub>, He geri kazanımı,
- CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ayırımı,
- O<sub>2</sub> /N<sub>2</sub> ayırımı,
- Kurutma (su uzaklaştırması),
- Havadan organik buharların uzaklaştırılması
- Biyogazlardan metanın geri kazanımı

Çeşitli membran prosesleri ve itici güçler çizelge 3.1’de verilmiştir:

Çizelge 3. 1 Membran prosesleri ve itici güçler [38]

<b>Membran Prosesi</b>	<b>İtici Güç</b>	<b>Tercihli Geçen Bileşen</b>
Mikrofiltrasyon	Basınç	Sürekli Faz
Ultrafiltrasyon	Basınç	Çözücü
Ters Osmoz	Basınç	Çözücü
Nanofiltrasyon	Basınç	Çözünen madde veya iyonlar
Elektrodializ	Elektrik alanı	Çözünen İyonlar
Pervaporasyon	Basınç	Tercihli Geçen Bileşen
Gaz Ayırma	Konsantrasyon	Tercihli Geçen Bileşen

### ZEOLİTLER

#### 4.1 Tanımı ve Genel Bilgiler

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanabilirler.  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlülerinin üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiptirler. Yapıları bal peteği veya kafese benzeyen, değişebilir katyonlar ve su ihtiva eden, 2 – 12 Å boyutlarında milyonlarca kanal ve boşluklardan ibarettir. Yapıdaki her oksijen, iki dörtyüzlü tarafından paylaşılırlar. Bu şekilde bir zincir oluştururlar. Bu zincirler birbirlerine aralarındaki Na, Ca, ve K iyonlarıyla bağlanarak, ortası kanal gibi açık bir yapı oluştururlar. Bu boşluk, iyonlar ve su gibi molekülleri rahatlıkla barındırabilirler. Bu boşluklar aralarında birleşerek yukarıda sözü edilen kanalları oluştururlar. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır.

Zeolitlerin en önemli yapısal özelliği, bu boşlukların birleşmesi ile oluşan kanallardır. Katyonlar zayıf bağla bağlı oldukları için, zeolitten süzülen çözelti hiçbir engelle karşılaşmadan geçerken içlerindeki iyonlar zeolit yapısındaki iyonlar ile yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme olayına iyon değişimi denir. Endüstride iyon değişimi oldukça çok uygulama alanı bulmaktadır.

Gözeneklerdeki su molekülleri, ısıtıldığında zeolitik yapıyı kolaylıkla terk ederler veya tekrar adsorplanabilirler. Zeolitler, ısıtıldıklarında 100-350°C' de su moleküllerini yapılarında herhangi bir değişiklik olmadan bırakırlar. Zeolit tamamen kurutulduktan sonra boşluklarına tekrar su, amonyak, cıva buharı veya başka malzeme alabilir. Boşluklara girecek malzemenin molekül boyutları ile zeolit gözenek boyutunun uygun olması gerekir. Zeolit kristallerinde ve kristal yapısında genişleme ve geçirimsilikte

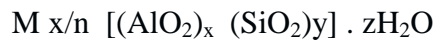
değişmeler söz konusu olmaz. Sıvı faz ile temas eden zeolitte gözeneklere su molekülleri ve diğer iyonların girişini sağlayan geçitler moleküler büyüklükte olup kristal yapıya bağlı olarak tekdüzedir. Bundan dolayı, bu geçitlerden geçebilecek kadar küçük moleküller adsorplanır ya da yapıdaki bağlı iyonlarla yer değişebilir. Daha büyük moleküller dışarıda kalırlar. Zeolitler, molekülleri eleyebilme özelliklerinden dolayı moleküler elek olarak bilinirler [42], [49].

Kristal yapısı ve kimyasal özellikleri nedeniyle günümüzde endüstride pek çok kullanım alanına sahiptir. Yüksek iyon değiştirme kapasitesi, mikro gözenekli yapı, moleküler elek işlevi, düzenli kristal yapısı ve buna bağlı olarak yapıları bozulmaksızın bünyelerine su alabilme ve su verebilme yeteneği, zeolit önemli bir hammadde olarak kullanılmasına neden özelliklerindedir [50].

#### 4.2 Zeolitlerin kristal yapısı

Zeolitler üniform, moleküler boyutta gözenekler ve yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkla inorganik kristal yapılardır [51].

Zeolitlerin genel yapısal formülleri ;



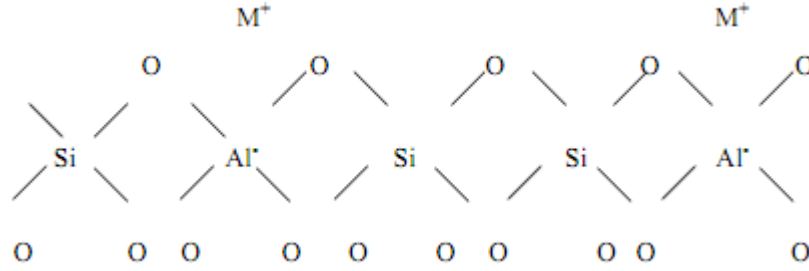
şeklinindedir. M kation (genellikle Na, K, Li veya Ca, Mg, Ba, Sr ) , n kationunun değeri, z zeolit içindeki su molekülü sayısı, x/y ise Al/Si oranıdır ve zeolit türüne göre 1-5 arasında değişmektedir.

Bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $SiO_4$  veya  $AlO_4$  dört yüzlüdür. Bu düzgün dört yüzlü yapıların birleşmeleri ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri meydana gelir. Bu ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile zeolit mikro gözeneklere sahip gözenek ve kanalları içeren, bir bal peteğine benzeyen kristal yapısı oluşur. İkincil yapı ünitelerinin farklılığı ya da aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerini ortaya çıkarır. Bu şekilde kristal yapısının değişmesi ise, benzer kristal yapısına sahip zeolit minerallerinin fizikokimyasal özelliklerinin değişmesine neden olur.

Günümüzde yaklaşık 40 çeşit doğal zeolit ve 150'den fazla sentetik zeolit varlığı bilinmektedir [42]. Doğal zeolitlerin sekiz tanesi ticari önem taşımaktadır. Bunlar; Klinoptilolit, Çabasite, Analsim, Eriyonit, Ferrierit, Hoylandit, Laumontit, Mordenit, ve Fillipsit'dir. Endüstride geniş kullanım alanlarının olduğunun ortaya çıkması ve doğada

zeolitlerin volkanik kayaçların boşluk ve çatlakların bünyesinde bulunması üzerine, yapılan araştırmalar zeolitin sentetik olarak imali yönüne kaymıştır.

Zeolitleşmeyi denetleyen faktörler, temel yapı birimini oluşturan kimyasal bileşikler ve düzenlenişi, yapının minerolojik bileşimi, gözenekliliği, geçirgenliği, ortam sıcaklığı, ortam basıncı, temas halinde bulunduğu sıvıların özellikleridir (pH, tuzluluk, v.b).



Şekil 4. 1 Zeolit yapı birimlerinin dizilişi[53]

#### 4.3 Zeolitlerin özellikleri

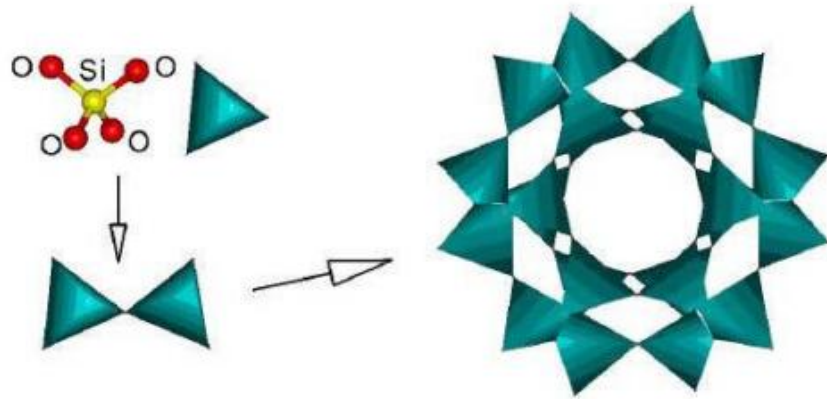
Zeolitler, geniş uygulama alanları için spesifik kullanımı sağlayan, karakteristik yapısal özelliklere sahiptir:

- Katyon değişim özellikleri çok iyidir.
- Elektriksel iletkenlik sağlamaktadır.
- Zeolitler, gözenekleri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli malzemelerdir. Bazı maddeler bu gözenekler içine girebilir, bazıları giremez. Bu özellik zeolitlerin seçimli adsorbsiyon, moleküler elek ve kataliz gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar.
- Su adsorbsiyon kapasiteleri yüksektir
- Adsorbsiyon özellikleri değişkendir ve böylelikle katalitik amaçlı kullanılabilirler.
- Bazı radyoaktif maddeleri adsorblayabilirler, bu özellikleri ile radyoaktif yalıtım veya diğer çevresel radyoaktif arıtım uygulamalarında kullanılırlar.
- Çok geniş bir yüzey alanına sahiptirler, kirlilik arıtım uygulamalarında bulaşan ve diğer maddelerin giderilmesinde başarılı bir şekilde kullanılırlar.
- Zeolitler, bazı mikotoksinleri bağlayabilme özelliğine sahiptirler ve bu yönleriyle yem ve gıdalarda toksin bağlayıcı olarak kullanılırlar.

- Aktive-modifiye olarak antibakteriyel, antimikrobiyal v.b. birçok alanda kullanılırlar.
- Nem ve koku adsorbsiyonu özellikleri ile zeolitler evsel ve diğer uygulama alanları için değerlendirilirler. Zeolitler çok iyi bir amonyum adsorbent malzeme olarak bilinirler.
- Bazı kil minerallerinden farklı olarak suda çözünmezler, Uygulandıkları ortamda uzun süre kullanılabilirler.
- Su arıtımı gibi birçok uygulamada, kolaylıkla geri kazanılabilirler ve defalarca kullanılabilirler.
- Isıl dayanımları oldukça iyidir, böylelikle yüksek sıcaklık şartlarında kullanılabilirler [53].

Çizelge 4. 1 Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri[53]

<b>FİZİKSEL ÖZELLİKLER</b>	<b>KİMYASAL ÖZELLİKLER</b>
Genelde renksiz kristal tuzları halindedirler.	Temel olarak son derece kararlıdır.
Ortalama gözenek çapları 2-14 Å arasındadır.	Si/Al oranı arttıkça güçlü mineral asitlere karşı dayanıklılık artar.
İyonik iletkenliğe sahiptirler.	Si/Al oranı yüksek olan zeolitler güçlü alkalilerle çözülürler.



Şekil 4. 2 SiO<sub>4</sub> tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi[53]

#### 4.4 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2 Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri [53]

<b>Zeolit Türleri</b>	<b>Gözenek</b>	<b>Si/Al Oranı</b>
<b>Doğal Zeolitler</b>	<b>Açıklığı (Å)</b>	
Mordenit	6,7x7,0	4,1-5
Şabazit	3,6x3,7	1,6-3
Eriyonit	3,6x5,2	2,9-5,25
Klinoptilolit	4,4x7,2-4,1x4,7	4,25-5,25
<b>Yapay Zeolitler</b>		
KA	3,0	1
NaA	4,0	1
CaA	5,0	1
X	7,4	1-1,5
Y	7,4	1,3-3
ZSM-5	5,4x5,6	15

##### 4.4.1. Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler, değişik türde jeolojik yapılarda ve kayalarda oluşmakta ve özellikle volkanik bölgelerde, bunun yanı sıra tortul kayalarda bulunmaktadır. Türlerin oluşumları kayanın yapı ve bileşimine, çatlaklardaki suyun kompozisyonuna, sıcaklığına ve zamana bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Zeolitler 2 nm’ den daha küçük gözenek boyutuna sahip mikro gözenekli yapılardır. Tuzluluk, pH, suda çözülmüş iyon konsantrasyonu, basınç ve sıcaklık zeolit oluşumu sırasında mineral içeriğini etkilemektedir. Doğal zeolitler atık sularda, oksijen eldesinde, kâğıtçılık ve tarımcılık alanlarında adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin kullanımında mineral tipi, kimyası, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, bunlara bağlı olarak iyon değişimi ve adsorpsiyon kapasiteleri gibi nitelikleri önemlidir [50].



#### 4.4.1.1. Klinoptilolit

$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)]_{30} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  veya  $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)]_{30} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  kimyasal formülüne sahip olan klinoptilolitin kristal sistemi monokliniktir ve ısıya dayanıklıdır. Klino 750°C' ye kadar sıcaklığa, ayrıca yüksek asit ve bazlara (Stabil olduğu aralık: pH 1.5-11) karşı dayanıklıdır. Silika bakımından zengin bir doğal zeolit türüdür. Si/Al mol oranı 0.425/5.25' dir. Asitle işleme sokularak moleküler elekleri hazırlanabilir. Aside karşı dayanıklı bir zeolittir. Kristal boşluğu %39' dur.

Klinoptilolit, dünyada yaygın olarak bulunması, geniş uygulama alanı olması, ekonomik olarak işletilebilirliği, homojenliği gibi yönleri ile doğal zeolitlerin en önemli mineral gruplarından birisidir. Klinoptilolit büyük gözenek hacmi, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ile birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Klinoptilolit hülanditle benzer yapıya sahiptir fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri değişik iki zeolit mineralidir. Klinoptilolit silika bakımından hülandite göre daha zengindir ve ısıya karşı daha dayanıklıdır. Hülandit ısıtıldığında 230°C' de başka bir faza geçmekte, 350 °C' de tamamen amorflaşmaktadır. Klinoptilolitin yapısında ağır metallerle yer değiştiren sodyum, kalsiyum ve potasyum gibi katyonlar vardır. Prosesin verimi; zeolitın doğası ve yapısına, yer değiştiren alkali metalin doğasına, yarıklı iyonların varlığına ve zeolitın seçiciliğine bağlıdır. Klinoptilolitin katyon değişim kapasitesi, iskelet yapısından  $\text{Al}^{+3}$  ün uzaklaştırılmasıyla ve yerine  $\text{H}^+$  katyonunun konulmasıyla azaltılır. Bu grup zeolitın Si / Al oranı arttığında, zeolitın aside karşı olan duyarlılığı da artmaktadır. Aynı zamanda düşük Si / Al oranı zeolitler yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. Klinoptilolitin kimyasal bileşimi, yer değiştirebilir katyonların bileşimi ile karakterize edildiği gibi Si / Al oranındaki değişimle de karakterize edilebilir. Si / Al oranı 4-5.5 arasında değişen ve düşük silika üyeleri kalsiyum bakımından zengindir. Yüksek silika üyeleri ise potasyum, sodyum ve magnezyum bakımından zengindir.

Türkiye'de de klinoptilolit minerali, rezervi, oluşumu, homojenliği ve yüksek mineral kalitesi ile önem taşımaktadır. Klinoptilolit gaz adsorplayıcı, yem katkı maddesi, koku kontrol malzemesi ve su filtresi olarak içme ve akvaryum sularında kullanılmaktadır. Klinoptilolit uzun yıllardan beri yem katkısı olarak, büyükbaş ve kümes hayvanlarında kullanılmaktadır.

#### 4.4.2. Sentetik Zeolitler

Sentetik zeolitler doğal zeolite göre maksimum değişebilen katyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler. Zeolitlerin bileşimi, iç boşluk ve kanalların yapısı, katyon değiştirme özelliği, büyüklüğü, çevre koşullarında yapısının kararlılığı ve yapı bozukluğu gibi faktörler zeolitlerin ticari kullanımını etkileyen başlıca faktörlerdir. Sentetik zeolitlerin adsorplama, katalizör olma ve iyon değiştirici özelliklerine göre kullanım alanları daha çok sanayide olmaktadır [53]. Bazı sentetik zeolitlerin kimyasal formülleri ile gözenek boyutları Çizelge 4.3' te verilmiştir.

Sentetik zeolitler son derece düzgün bir kristal yapıya sahiptir ve dolayısıyla dar gözenekli boyut dağılımı benzersiz bir avantaj sunmaktadır. Ayrıca bunların inorganik yapısından dolayı bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda dayanıklılığa ve yüksek dirence sahiptir. Birçok membran uygulamaları için çok kritik olan bu ayırt edici özellikler, zeolit membranların kullanımını polimerik membranlardan daha cazip kılar. Zeolit membranlar tipik olarak düşük hacimli işlemleri olan birçok ilaç uygulamalarında potansiyel olarak kullanılmaktadır [54].

Çizelge 4. 3 Bazı sentetik zeolitlerin kimyasal formülleri ve gözenek boyutları[55]

Zeolit türü	Kimyasal formülü	Gözenek boyutu, Å
Zeolit 3A	$0,4K_2O.0,6Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2.4,5H_2O$	3
Zeolit 4A	$Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2.4,5H_2O$	4
Zeolit 5A	$0,7CaO.0,3Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2.4,5H_2O$	5
Zeolit 13X	$Na_2O.Al_2O_3.2,45SiO_2.6H_2O$	10

Yapılarına göre 5A zeolit kalsiyum alüminosilikat içerir ve 5Å gözenek çapına sahiptir. 4A zeolit sodyum alüminosilikat içerir ve 4Å gözenek çapına sahiptir. 3A zeolit potasyum alüminosilikat içerir ve 3Å gözenek çapına sahiptir. 13X zeolit sodyum alüminosilikat içerir ve NaX-tip yapıya sahip olup, gözenek çapı 10Å' dir [55].

### ZEOLİT DOLGULU POLİMERİK MEMBRANLAR

Karışık matris membranlar genellikle yoğun polimerik filmlerde zeolit kristallerinin dağılımı ile elde edilir. Bu zeolit dolgulu polimerik membranlar hem gaz ayırma hem de pervaporasyon için 1990' ların başında geliştirilmiştir [62].

Zeolit dolgulu polimerik membranlar birçok uygulama için umut verici görülmektedir. Doğru zeolit -polimer çifti seçildiği takdirde zeolit polimerik malzemelerin seçiciliği ve geçirgenliğini geliştirebilmektedir [56].

Yüksek seçicilik ve permeat akısının doğru kombinasyonunu elde etmek için, bugün pervaporasyonda kullanılan bazı membranlar karışık matris karakterlidir [57].

Zeolitler üniform, moleküler boyutta gözenekler ve yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkla inorganik kristal yapılardır [51]. İnorganik malzemeler arasındaki zeolit, moleküler elek olabilme, iyon değiştirebilme, seçici adsorpsiyon yapabilme ve katalizör olabilme gibi özelliklerinden dolayı yüksek performanslı bir membran için en önemli adaylardan biri haline gelmiştir. Polimerik esaslı membranlara zeolit gibi dolgu maddeleri ilave edildiğinde membran seçiciliğinin ve akı miktarının artırılması sağlanabilmektedir. Zeolit gibi inorganik maddeler polimerik maddelerle karşılaştırıldığında, genellikle daha yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığa da sahiptirler [39].

İnorganik maddenin polimere ilavesi sonucu hazırlanmış membranlarda taşınım mekanizmasının karmaşıklığı, katkı maddesi ve polimer madde arasındaki etkileşimden dolayı polimerde yapısal değişikliklerin oluşması ve membrandaki difüzyon yolunun karmaşık olması gibi nedenlere dayanmaktadır. İnorganik madde katkılı membranlarda difüzyon farklı birkaç mekanizmanın bileşimi şeklinde ifade edilmektedir:

- Polimer fazına difüzyon
- İnorganik madde (adsorban) gözeneklerine difüzyon
- Adsorban-polimer ara yüzeyine difüzyon
- Adsorbanda yüzey difüzyonu

Zeolit kristalleri, zeolit membranlardan daha esnek ve çalışması daha kolay olan zeolit dolgulu polimerik membranları oluşturmak için polimer bir tabakada depolanmıştır. Zeolit-polimerik kompozit membranlar saf polimerik olanlarla karşılaştırıldığında yukarıda sayılan birkaç mekanizmadan dolayı benzersiz bir nüfuz etme davranışı gösterir [11].

Zeolit parçacıkları daha az geçirgen olan bileşenin hareketliliğini azaltırken, polimerde daha fazla geçirgen olan bileşenin hareketliliğini artırır. Zeolit eklenmesi genellikle seçicilikte çok az bir azalış veya hiç azalma olmadan pervaporasyon akısını artırır veya akıda çok az bir azalış ve ya hiç olmadan ayırma seçiciliği artırır. Zeolit eklenmesi bazı ayırımlar için hem akıyı hem de seçiciliği artırır [54], [58].



Şekil 5. 1 Katkılı membran hazırlanması[65]

Homojen ve zeolit dolgulu membranlar kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 Homojen ve zeolit dolgulı membranlarla elde edilen bazı sonuçlar [61]

Besleme	Membran	Seçicilik( $\alpha$ )	Akı( $\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	Sıcaklık( $^{\circ}\text{C}$ )	Referans
EtOH/ H <sub>2</sub> O (50:50)	PVA	100	0.25	45	(Huang vd., 1991)
EtOH/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	$\approx 115$	$\approx 0.12$	60	(Gimenes vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	77	0.095	30	(Rao vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	5134	0.087	30	(Rao vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/kitosan 20:80	17,991	0.113	30	(Rao vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/kitosan 40:60	8562	0.149	30	(Rao vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/kitosan 60:40	6419	0.214	30	(Rao vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Na-Alg/PVA 25/75	195.5	0.024	30	(Kurkuri vd., 2002)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Na-Alg/PVA 50/50	119.6	0.034	30	(Kurkuri vd., 2002)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Na-Alg/PVA 75/25	91	0.039	30	(Kurkuri vd., 2002)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	21	0.041	30	(Kurkuri vd., 2002)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Na-Alg	81.1	0.021	50	(Kurkuri vd., 2002)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Na-Alg/PVA 25/75	55.8	0.041	50	(Kurkuri vd., 2002)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Na-Alg/PVA 50/50	47.3	0.063	50	(Kurkuri vd., 2002)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Na-Alg/PVA 75/25	36.0	0.071	50	(Kurkuri vd., 2002)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	16.7	0.095	50	(Kurkuri vd., 2002)
EtOH/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Na-Alg/PVA	$\approx 30,000$	$\approx 0.12$	50	(Yeom vd., 1998)
EtOH/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Na-Alg	$\approx 500$	$\approx 0.1$	50	(Yeom vd., 1998)
EtOH/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	77.3	0.095	30	(Naidu vd., 2005)
EtOH/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Poliamid	$\approx 26$	$\approx 0.380$	25	(Wang vd., 2004)
EtOH/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Poliamid/SDS- kil	$\approx 12$	$\approx 0.280$	25	(Wang vd., 2004)
EtOH/ H <sub>2</sub> O (96.5:3.5)	q-Kitosan	726	$\approx 1.3 \times 10^{-6}$	40	(Uragami vd., 2004)
EtOH/ H <sub>2</sub> O (96.5:3.5)	qKitosan(% 10 mol TEOS)	3098	$\approx 1.1 \times 10^{-6}$	40	(Uragami vd., 2004)

Çizelge 5. 1 (devam) Homojen ve zeolit dolgulu membranlarla elde edilen bazı sonuçlar[61]

EtOH/ H <sub>2</sub> O (96.5:3.5)	q- Kitosan(%20m ol TEOS)	>35,500	$7 \times 10^{-7}$	40	(Uragami vd., 2004)
EtOH/ H <sub>2</sub> O (96.5:3.5)	q- Kitosan(%20m ol TEOS)	35,480	$8 \times 10^{-7}$	40	(Uragami vd., 2004)
EtOH/ H <sub>2</sub> O (96.5:3.5)	q- Kitosan(%20m ol TEOS)	30	$\approx 1.8 \times 10^{-6}$	40	(Uragami vd., 2004)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	5.3	0.145	30	(Durmaz vd., 2001)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	9	0.1	30	(Durmaz vd., 2001)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	11.61	0.0371	45	(Aminabhavi vd., 2003)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	6.17	0.0668	45	(Aminabhavi vd., 2003)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	5.63	0.0980	45	(Aminabhavi vd., 2003)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (85:15)	PAN	161	0.262	70	(Wang vd., 2000)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (85:15)	PAN	46	0.068	60	(Wang vd., 2000)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (97:3)	Polikarbonat	1.1	0.385	25	(Huang vd., 2001)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (97:3)	Polikarbonat	4.2	0.237	25	(Huang vd., 2001)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA	670	0.048	40	(Isiklan vd., 2005)
Asetik asit / H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/TEOS 2:1	36	0.113	30	(Kariduraganavar vd., 2005)
Asetik asit / H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/TEOS 1:1	441	0.07	30	(Kariduraganavar vd., 2005)
Asetik asit / H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/TEOS 2:3	741	0.048	30	(Kariduraganavar vd., 2005)
Asetik asit / H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/TEOS 1:2	1100	0.033	30	(Kariduraganavar vd., 2005)
Asetik asit / H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/TEOS 2:1	14	0.185	50	(Kariduraganavar vd., 2005)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/TEOS 1:1	171	0.122	50	(Kariduraganavar vd., 2005)
Asetik asit / H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/TEOS 2:3	351	0.081	50	(Kariduraganavar vd., 2005)
Asetik asit / H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/TEOS 1:2	441	0.053	50	(Kariduraganavar vd., 2005)
Asetik asit/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA/TEOS	1102	0.025	30	(Kulkarni vd., 2006)

Çizelge 5. 1 (devam) Homojen ve zeolit dolgulı membranlarla elde edilen bazı sonuçlar[61]

EtOH/H <sub>2</sub> O (95:5)	PVA/kil	112	0.039	-	(Yeh vd., 2003)
EtOH/H <sub>2</sub> O (70:30)	PDMS/silikat- 1	43.6	0.513	22	(Jia vd.,1992)
EtOH/H <sub>2</sub> O (70:30)	Polieterimid	13.6	0.527	22	(Jia vd.,1992)
EtOH/H <sub>2</sub> O (65:35)	Polieterimid	16	0.145	22	(Jia vd.,1992)
EtOH/H <sub>2</sub> O (51:49)	Polieterimid	33.5	0.150	22	(Jia vd.,1992)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%2 ZSM-5)	91.1	0.005	30	(Kittur vd., 2003)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%4 ZSM-5)	141.1	0.003	30	(Kittur vd., 2003)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	PVA (%6 ZSM-5)	216.2	0.003	30	(Kittur vd., 2003)
IPA/ H <sub>2</sub> O (95:5)	Kitosan	422	0.032	30	(Kittur vd., 2005)
IPA/ H <sub>2</sub> O (95:5)	Kitosan (%10 NaY)	729	0.048	30	(Kittur vd., 2005)
IPA/ H <sub>2</sub> O (95:5)	Kitosan (%20 NaY)	1105	0.066	30	(Kittur vd., 2005)
IPA/ H <sub>2</sub> O (95:5)	Kitosan (%30 NaY)	1740	0.089	30	(Kittur vd., 2005)
IPA/ H <sub>2</sub> O (95:5)	Kitosan (%40 NaY)	2620	0.115	30	(Kittur vd., 2005)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	171	0.048	30	(Kittur vd., 2005)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan (%10 NaY)	254.9	0.062	30	(Kittur vd., 2005)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan (%20 NaY)	345.3	0.079	30	(Kittur vd., 2005)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan (%30 NaY)	452.5	0.098	30	(Kittur vd., 2005)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan (%40 NaY)	603.2	0.123	30	(Kittur vd., 2005)
EtOH/H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA	15.5	0.183	50	(Gao vd., 1996)
EtOH/H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA (%11 KA)	15.5	0.235	50	(Gao vd., 1996)
EtOH/H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA (%11 NaA)	13.8	0.258	50	(Gao vd., 1996)

Çizelge 5. 1 (devam) Homojen ve zeolit dolgulu membranlarla elde edilen bazı sonuçlar[61]

EtOH/H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA (% 11 NaX)	8.5	0.376	50	(Gao vd., 1996)
IPA/ H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA	40	0.140	50	(Gao vd., 1996)
IPA/ H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA (% 11 KA)	40	0.164	50	(Gao vd., 1996)
IPA/ H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA (% 11 NaA)	36.6	0.172	50	(Gao vd., 1996)
IPA/ H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA (% 11 CaA)	22.3	0.194	50	(Gao vd., 1996)
IPA/ H <sub>2</sub> O (80:20)	PVA (% 11 NaX)	19.4	0.214	50	(Gao vd., 1996)
EtOH/H <sub>2</sub> O (92:8)	PAN	281	0.007	50	(Okumuş vd., 2003)
EtOH/H <sub>2</sub> O (91.3:8.7)	PAN (%25 zeolit X)	35.9	0.054	50	(Okumuş vd., 2003)
EtOH/H <sub>2</sub> O (91:9)	PAN (%32 zeolit X)	51.9	0.088	50	(Okumuş vd., 2003)
EtOH/H <sub>2</sub> O (93:7)	PAN (%40 zeolit X)	3.2	0.369	50	(Okumuş vd., 2003)
EtOH/H <sub>2</sub> O (91.5:8.5)	PAN (%50 zeolit X)	7.1	0.277	50	(Okumuş vd., 2003)
EtOH/H <sub>2</sub> O (92:8)	PAN	281	0.007	50	(Okumuş vd., 2003)
EtOH/H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	1791	0.472	60	(Ge vd., 2000)
EtOH/H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	127	0.201	50	(Zhang vd., 2007)
EtOH/H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	991	0.238	50	(Zhang vd., 2007)
EtOH/H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	105	0.250	60	(Zhang vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	634	0.300	60	(Zhang vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	337	0.169	50	(Zhang vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	491	0.178	50	(Zhang vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	196	0.197	60	(Zhang vd., 2007)
IPA/ H <sub>2</sub> O (90:10)	Kitosan	366	0.211	60	(Zhang vd., 2007)
EtOH/H <sub>2</sub> O (90:10)	Nylon-4	≈4.5	≈0.35	25	(Lee vd., 1992)



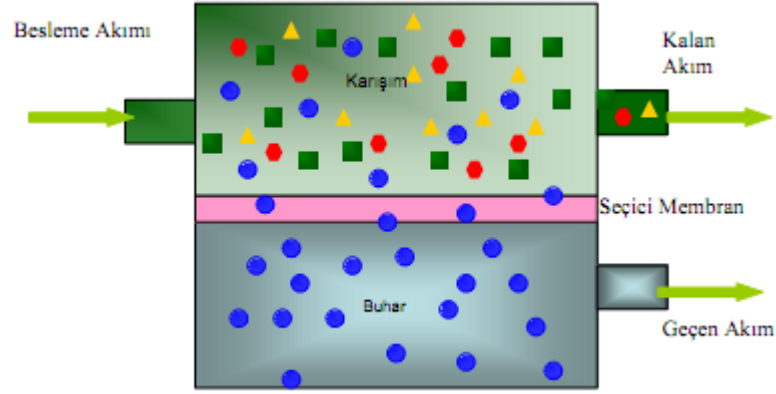
## BÖLÜM 6

---

### PERVAPORASYON

Geleneksel ayırma süreçlerin karmaşıklığı ve yüksek maliyetinden dolayı karışımların ayrılmasında veya karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında pervaporasyon oldukça etkin bir yöntem olarak bilinmektedir. Membranlı ayırma süreçlerinden biri olan pervaporasyonda sıvı ve gaz faz arasında, buhar fazına seçici kütle aktarımını gerçekleştiren membran bulunmaktadır. Membran, besleme karışımının bir bileşenini seçici olarak geçirme özelliğine sahiptir. Pervaporasyonda besleme karışımı, membranın bir yüzeyi ile temas durumundadır. Her bir bileşenin membran yüzeyi civarındaki kısmi buhar basıncının, doygunluk (saturation) buhar basıncı olduğu varsayılmaktadır. Besleme ve geçen akım arasındaki basınç farkı, geçiş için bir itici güç oluşturmaktadır. Geçen akım tarafına vakum uygulayarak buhar basıncı farkı yüksek bir değerde tutulmaktadır. Membrandan geçen akım, membranı buhar fazı olarak terk etmekte ve yoğunlaştırılarak sistemden sıvı olarak alınmaktadır. Buhar-sıvı dengesi, itici güç üzerinde doğrudan etkili olduğundan, ayırma özelliklerini de etkilemektedir. Membran boyunca uygulanmakta olan itici güç, sıvı fazda kimyasal potansiyel gradyeni oluşturmaktadır ve membran seçiciliği farklı bileşenlerin kütle akısında belirleyici faktör olmaktadır. Geçen akımın buharlaşması için gerekli ısı membrandan iletilmektedir ve bu enerji iletimi ile kütle iletimi bir arada olmaktadır. Buharlaşma entalpisi, sıvı besleme karışımının duyulur ısını (sensible heat) olarak besleme karışım sıcaklığının azalmasına neden olmaktadır. Bu da pervaporasyonu diğer membran süreçlerinden ayıran bir özelliktir [38], [48].

Pervaporasyon süreci şematik olarak Şekil 6.1' de [39] gösterilmektedir:



Şekil 6. 1 Pervaporasyon sürecinin şematik olarak gösterilmesi[39]

Pervaporasyon işleminin ayırma başarısı, besleme karışımındaki bileşenin membrandan geçiş hızı ile doğru orantılıdır. Böylece pervaporasyon, kaynama noktaları yakın ve /veya uçucu bileşenlerden oluşmuş karışımların, çözeltilerin veya geleneksel yöntemlerle ayrılması zor olan azeotropların ayrılması için uygun bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda azeotropik damıtmada kullanılan üçüncü bileşeni ortadan kaldırdığı için sorunsuz bir ayırma olanağı da sağlamaktadır. Membranın alt yüzeyine itici güç olarak uygulanan vakum nedeniyle de çok yüksek saflıkta ürün elde etmek mümkündür.

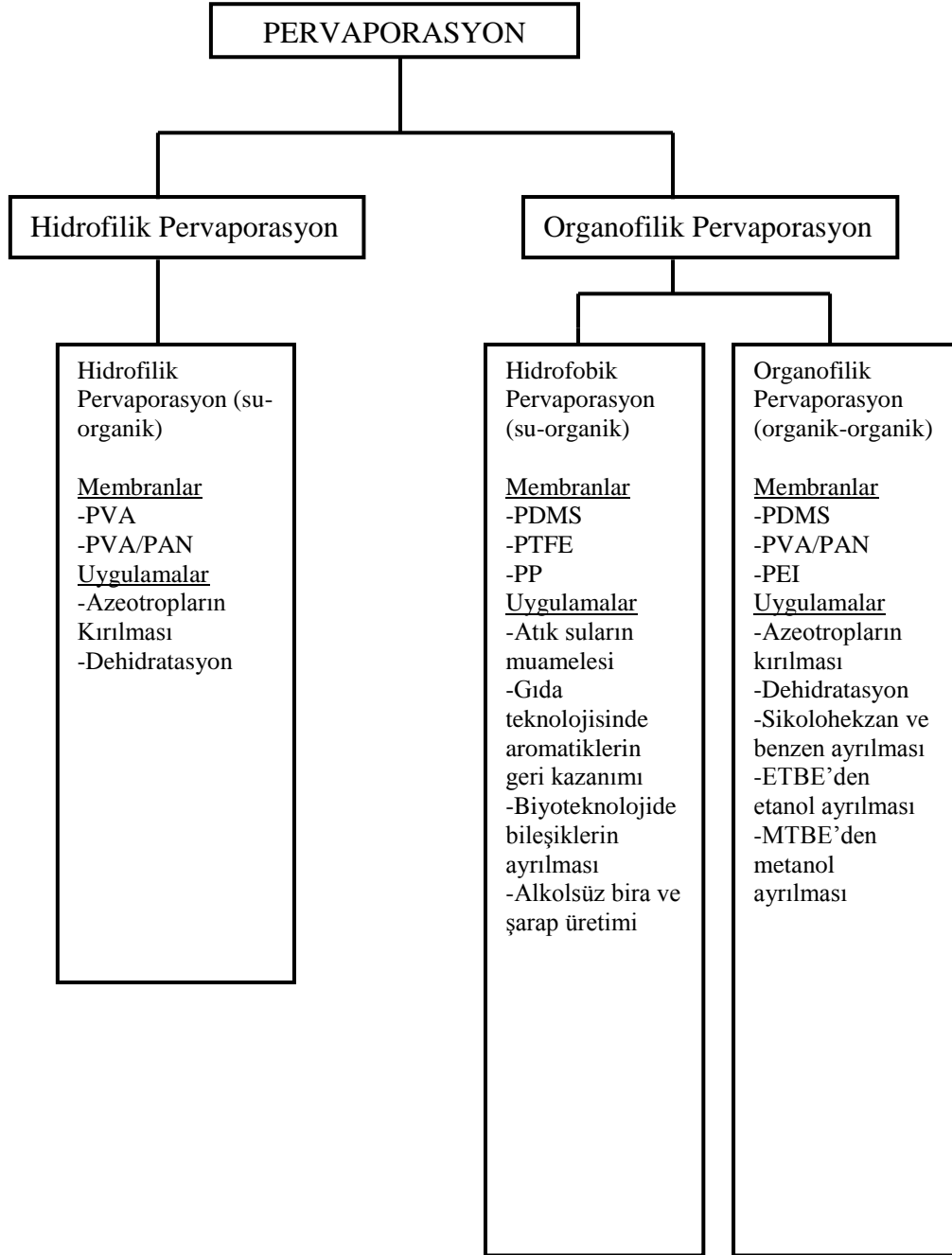
Pervaporasyonun genel olarak üç kullanım alanı bulunmaktadır:

1. Organiklerin susuzlaştırılması ( etanolden, izopropil alkolden ve dikloretilenden suyun alınması vb.)
2. Sudan organiklerin ayrılması ( etanolün, etil asetatın ve fenolün sudan ayrılması)
3. Organiklerin birbirinden ayrılması (metanolün oktan artırıcı metil tersiyer bütül eterden (MTBE), alkol-ester karışımların birbirinden ayrılması, vb.)

Şekil 6.2’de pervaporasyon türleri, kullanılan membranlar ve uygulama alanları topluca görülmektedir.

Pervaporasyon, ticari olarak son 15 yıldır özellikle alkollerin susuzlaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu işlem son yıllarda atık sulardan uçucu organik bileşiklerin (VOC) uzaklaştırılmasında da kullanılmaya başlandığı gibi; gıda sektöründe, aromatiklerin geri kazanılmasında veya ısıya duyarlı karışımların ayrılmasında; kimya, elektronik ve ilaç sektörlerindeki atık çözeltilerden çözücülerin geri kazanılmasında da kullanılmaktadır. Az enerji gereksinimi ve düşük maliyetli yüksek performansı, var olan tesislere

kolaylıkla uyarlanabilmesi gibi üstünlük nedeniyle kimyasal süreç işletmelerinde pervaporasyon tekniğinin kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır.



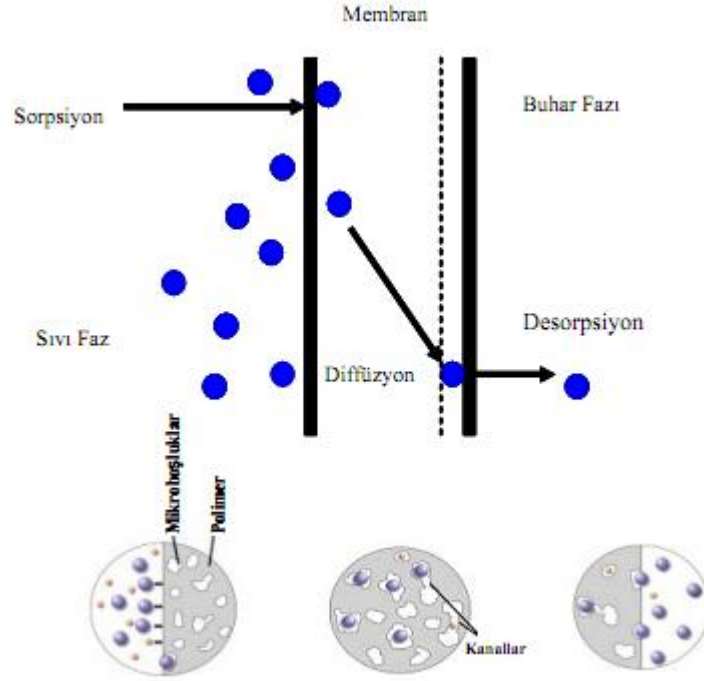
Şekil 6. 2 Pervaporasyon türleri, kullanılan membranlar ve uygulama alanları[39]

### 6.1. Pervaporasyon aktarım mekanizması

Pervaporasyondaki taşınım, çözünme-difüzyon mekanizmasına (Şekil 6.3) göre tanımlanmaktadır, seçicilik ise seçici sorpsiyon ve/veya seçici difüzyon ile

belirlenmektedir. Her bileşen, çözünme-difüzyon mekanizması sonucu membranda çözünerek difüzyonla diğer tarafa geçmektedir. Pervaporasyon sisteminde taşınım mekanizmasındaki adımlar aşağıda sıralanmaktadır.

1. Karışımı oluşturan bileşenlerin membran yüzeyinde seçici sorpsiyonu,
2. Membran boyunca difüzyon
3. Membranın diğer yüzeyinde desorpsiyon



Şekil 6. 3 Çözünme-difüzyon mekanizması[39]

Konsantrasyon farkından dolayı bileşenler membranda difüzyon yoluyla hareket etmekte ve membranın alt kısmına geçen buhar fazı ürün olarak alınmaktadır. Membran malzemesinde çözünürlüğü olmayan veya düşük çözünürlüğe sahip olan maddeler çözünmez veya çok az çözündüklerinden dolayı membranın taşınım hızı da düşük olmaktadır. Bu da membranın ayırma özelliğinin membranı oluşturan malzemedeki bileşenlerin farklı çözünürlükleri ile bağlantılıdır.

Tek bir bileşenin gözeneksiz membranda taşınımını kolaylıkla tanımlanabilmektedir.

Membranın her iki tarafında termodinamik dengenin varlığı kabul edilmesi durumunda, kararlı haldeki toplam akı değeri tek boyutlu difüzyon için Fick eşitliğine göre hesaplanabilmektedir. Buna göre geçen akımın hızı, çeşitli polimerlerde sıvı ve polimer etkileşimine göre tanımlanmaktadır. Ancak ikili karışımlarda kütle aktarımı, buhar

fazına geçen her bir bileşenin membran ile ve birbirleriyle etkileşimleri nedeniyle karmaşık bir durum oluşturmaktadır. İkili karışımlarda da toplam akı çözünürlük ve difüviziteye göre tanımlanmaktadır. Bir bileşenin çözünürlüğü sadece tek bir bileşene göre değil ikinci bileşene göre de belirlenmektedir. Membranda bileşen difüvizitesinde de diğer bileşenin etkisi söz konusudur. Bu nedenle çoklu bileşen taşınımı, iki duruma göre sınıflandırılmaktadır ve toplam akı aşağıda verilen eşitliğe göre belirlenmektedir.

$$J = f[(\text{Akış etkileşimi}), (\text{Seçici sorpsiyona neden olan termodinamik etkileşim})]$$

Sorpsiyon dengesi membranın her iki tarafında da oluşurken, membran iletiminin tüm hızı sadece difüzyon adımı ile belirlenmektedir.  $i$  bileşenin membran boyunca difüzyonel iletimini tanımlamak için Fick kanunu kullanılmaktadır:

$$J_i = D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (6.1)$$

$J_i$  = Bileşenin kısmi kütleli akısı

$D_i$  = Difüzyon katsayısı veya difüvizite

$dc_i/dx$  = Membran kalınlığı boyunca konsantrasyon gradyeni

Sıvıda veya polimerik filmde çözünmüş bir bileşenin difüvizitesi, bileşenin konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Çözünmüş bileşenin konsantrasyonu, membranın besleme tarafından geçiş tarafına doğru değişirken, yukarıdaki eşitlikte akının difüviziteye bağlılığı gösterilmektedir.

Termodinamik denge, ara yüzeylerde oluşmakta olup, besleme akımındaki ve membrandaki sıvının aktivitesi eşit olmaktadır. Geçen akım tarafındaki buhar basıncı çok düşük olduğunda, sıvının aktivitesi veya konsantrasyonu membranda önemli ölçüde değişir ve itici güç maksimum seviyede olur. Sonuç olarak, konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı membran boyunca değişir.

Besleme akımındaki bileşenlerin kısmi buhar basıncı, besleme akımının sıcaklığına, bileşimine ve bileşenlerin özelliklerine göre değişmektedir. Sıvı karışımının sıcaklığının artırılması ile besleme karışımının kısmi buhar basıncı artırılabilir. Bu nedenle membran boyunca maddenin iletimi için itici güç uygulanmakta ve geçen akım tarafında kısmi buhar basıncının azaltılması ile de bu itici güç muhafaza edilmektedir. Geçen akım tarafındaki düşük vakum muhafaza edilirse, geçen akımdaki bileşenin

kısmi buhar basıncı sifıra yakın tutulabilir ve besleme akımındaki basınç ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir.

Hem çözünürlük ve hem difüzivite, konsantrasyon ve sıcaklığa bağlıdır. Geçirgenlik hızı, membran kalınlığı ile ters orantılı ve membran boyunca kısmi basınç farkı ile doğru orantılıdır. Sistemin besleme akımı tarafında polimer membran şişmiş iken, permeat akımı tarafında hemen hemen tamamen kurudur. Bu koşullar altındaki, çözünürlük, besleme konsantrasyonuna bağlıdır ve sıvı faz sorpsiyonu ile açıklanabilir.

Polimer boyunca difüzivite ise geçen moleküllerin büyüklük ve şekline bağlıdır. Genel olarak yüksek çözünürlük, yüksek difüziviteye neden olmaktadır. En büyük çözünürlük ve en büyük difüzyon katsayısına bağlı olan bileşen, membrandan geçmektedir. Ancak bu davranıştan sapmaların olması da mümkündür.

Pervaporasyonun,

1. Düşük enerji tüketimi,
  2. Düşük yatırım maliyeti,
  3. Çok saf ürün elde edilebilmesi,
  4. Azeotropik ayırmaların başarılabilmesi,
  5. Sistemde sorun çıkarabilecek yardımcı maddelerin kullanımına ihtiyaç duymaması,
  6. Kirlilik içermeyen, kapalı devre işletim, minimum atık su ve "entrainer"sız işletim imkanı sağlaması,
  7. Küçük sıkıştırılmış birimler halinde olması,
  8. Var olan süreçlere ilave edilerek kolayca birleştirilebilmesi,
  9. Ölçek büyütmelemlerde kolaylık sağlaması
- gibi bir çok avantajı bulunmaktadır.

Pervaporasyon uygulamasının başarısı membran özelliklerinde yatmaktadır. Çünkü seçicilik ve akı, tümüyle membran tarafından kontrol edilmektedir. Bu kapsamda pervaporasyonda çeşitli polimerik membranlar veya inorganik katkılı polimerik membranlar kullanılmaktadır. Membranların yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerlerine sahip olması istenilmektedir. Bu özellikleri sağlayan membran malzemeleri, özel polimerik maddelerin sentezlenmesi, farklı polimer bileşenlerin birbirleriyle

karıştırılması, polimer faza bazı inorganik esaslı dolgu maddelerin ilavesi veya gözenekli bir yapı üzerinde inorganik maddelerden karma bir yapı oluşturulması sonucu elde edilmektedir. Polimer esaslı membranda bir bileşenin çözünmesi, membran ve geçen bileşen arasındaki kimyasal çekim etkisiyle gerçekleşmektedir. Bu mekanizma çözünme-diffüzyon mekanizması olarak adlandırılmaktadır. Bir karışımda ayrılacak bileşenlerin molekül ağırlıkları arasındaki farklılık fazla olduğunda, daha küçük moleküllerin membrandan geçişi daha kolay olmaktadır. Bu nedenle birçok membran, organik moleküllere göre su molekülünün çok küçük olması nedeniyle su geçişini sağlamaktadır. Polimerik esaslı membranalara zeolit gibi dolgu maddeleri ilave edildiğinde membran seçiciliğinin ve akı miktarının artırılması sağlanmaktadır. Bu tür membranların gaz ayırma ve pervaporasyon süreçlerinde kullanıldığına dair birçok araştırma çalışması mevcuttur.

## **6.2. Pervaporasyon membranları ve karakterizasyonları**

Membranlar yapı ve ayırma özelliklerine göre üç genel kısma ayrılmaktadır.

- Gözenekli membranlar (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon)
- Gözenekli olmayan membranlar (pervaporasyon, gaz ayırma)
- Taşıyıcı membranlar

Pervaporasyon sisteminde anizotropik morfolojili, asimetric yapılı gözenekli olmayan (sık) membranlar tercih edilmektedir. Polimerik esaslı pervaporasyon membranları 80'li yılların başlarında geliştirilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan birçok pervaporasyon membranları polimerik tiptedir. Polimerik membranlar caziptir çünkü onlar nispeten ekonomik olarak imal edilirler. Polivinilalkol, poliviniliden diflorür, poliakrilik asit ve poliüretan gibi polimerler alkol ve diğer çözücülerin dehidrasyonu için polimerik pervaporasyon membranların hazırlanmasında kullanılan malzemelerden bazılarıdır. Bu polimerik membranlar su seçici geçirgenliği ve yüksek geçirgenlik akıları nedeniyle iyi bir adaydır. Yoğun (dense) membran malzemesi, verilen bir ayırma sistemi için uygun hidrofilik/hidrofobik denge kriterini koruma özelliğine sahip olmalıdır. Hidrofilik membranlar, genellikle organik çözeltilerden suyun uzaklaştırılmasında suyun geçişini sağlayan membranlardır. Ayrıca küçük alkol moleküllerinin (metanol ve/veya etanol) uzaklaştırılmasında da hidrofilik membranlar kullanılmaktadır.

Organofilik membranlar, sulu ve gaz akımlardan uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde polar olmayan bileşiklerin geçişini sağlayan membranlardır.

Membran malzemesinin seçimi çözünme veya difüzivitesindeki farklılığa göre yapılmaktadır. Polimerik malzemenin seçimi ise uygulama türüne bağlı olmaktadır.

Sık, hatasız, hidrofilik membranlar suya eğilimi yüksek olan farklı polimerlerden yapılmaktadır. Bu polimerler; hidroksil, ester ve eter veya karboksil gibi oksijen fonksiyonları veya –imino, imido grupları olarak azot içermektedir. Bu membranların çözünürlüğünü engellemek için kaplama işleminden sonra çapraz bağlama işlemi yapılmaktadır. Tercih edilen hidrofil polimerler; polivinilalkol, polimidler, doğal polimerler, selüloz asetat ve alginat olarak verilmektedir.

Organofilik membranlar, çoğunlukla polidimetilsiloksan (PDMS) veya polimetiloktilsiloksan'ın (PMOS) çapraz bağlanmış silikonlarından oluşmaktadır.

Pervaporasyon sürecini karakterize etmek için genellikle iki parametre kullanılmaktadır. Bunlar, geçen bileşenlerin toplam akı değeri ve bileşen için membran seçiciliğidir. Pervaporasyon sürecinde seçicilik ( $\alpha_p$ ), besleme ile geçen akımdaki sıvı bileşiminden hesaplanmaktadır.

$$\alpha_p = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \quad (6.2)$$

$y_i, y_j$  = geçen buhar karışımındaki i ve j bileşenlerin konsantrasyonu

$x_i, x_j$  = besleme karışımındaki i ve j bileşenlerin konsantrasyonu,

Akı(J) değeri ise, birim zamanda birim alandan geçen akım miktarı olarak hesaplanmaktadır [39], [59].

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \quad (6.3)$$

m-kütle, gr

A-membran alanı, m<sup>2</sup>

t-zaman, saat



### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada pervaporasyona yönelik olarak, uygun miktarlarda farklı tip zeolit dolgular (Klinoptilolit, 3A, 4A, 5A, 13X) içeren polimerik membranlar (PVA, PDMS) hazırlanarak bu tip membranların farklı maddelerdeki ve karışımlardaki akı ve seçicilik davranışları çalışılmıştır.

#### 7.1 Kullanılan Madde ve Malzemeler

Kullanılan malzemeler şu şekildedir:

- % 99 hidrolize edilmiş yüksek molekül ağırlıklı Polivinil alkol, Sigma Aldrich
- Polidimetil siloksan
- Tartarik asit ( $C_4H_6O_6$ ), Merck
- Doğal zeolit, Klinoptilolit, Gördes-Manisa
- Sentetik zeolit UOP Type 5A, Alfa Aesar
- Sentetik zeolit 4A, Alfa Aesar
- Sentetik zeolit 3A, Alfa Aesar
- Sentetik zeolit 13X, Alfa Aesar
- Analitik saflıkta olan etil asetat Lab-Scan, etanol J.T. Baker markadır.

#### 7.2 Membranların Hazırlanması

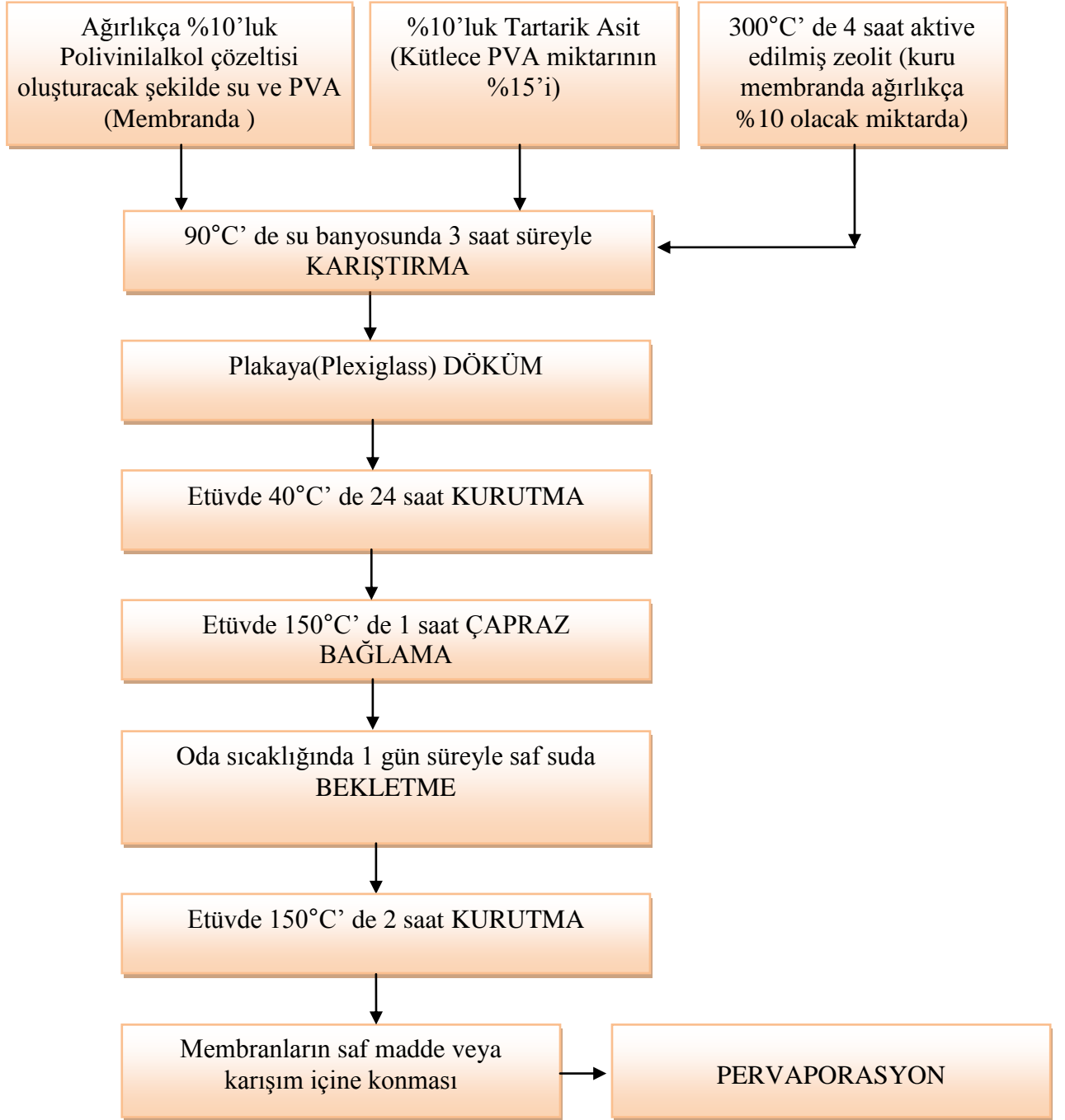
Dolgulu PVA membran ve dolgulu PDMS membran hazırlama adımları Şekil 7.1 ve Şekil 7.2' de gösterilmiştir. Dolgulu PVA membran hazırlanmasında, öncelikle %10' luk PVA çözeltisi, 90°C' ye set edilmiş su banyosu içerisinde bulunan reaktörde 2 saat boyunca orta dereceli karıştırma hızı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Reaktör içinde elde edilen PVA çözeltisine daha önceden belirlenen 300°C' de 4 saat aktive edilmiş zeolit

katılarak 30 dk. daha karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu karışım su banyosundan çıkarılarak içerisine çapraz bağlayıcı (tartarik asit) ilave edilerek oda sıcaklığında 30 dk. karıştırılmıştır. Oluşan çözelti döküm için hazır hale gelmiştir. Çözelti cam plakalar üzerine ince filmler şeklinde dökülmüş ve etüvde 40°C’ de 1 gün bekletilmiştir. Daha sonra membranlar plakalar üzerinden sıyrılarak etüvde 150°C’de 1 saat çapraz bağlama yapıldıktan sonra saf suyun içinde oda sıcaklığında 1 gün bekletilmiştir. Saf sudan çıkarılan membranlar etüvde 150°C’ de 2 saat süre ile kurutulduktan sonra ilgili çözücüye daldırılarak sorpsiyon ve pervaporasyon için hazır hale getirilmiştir.

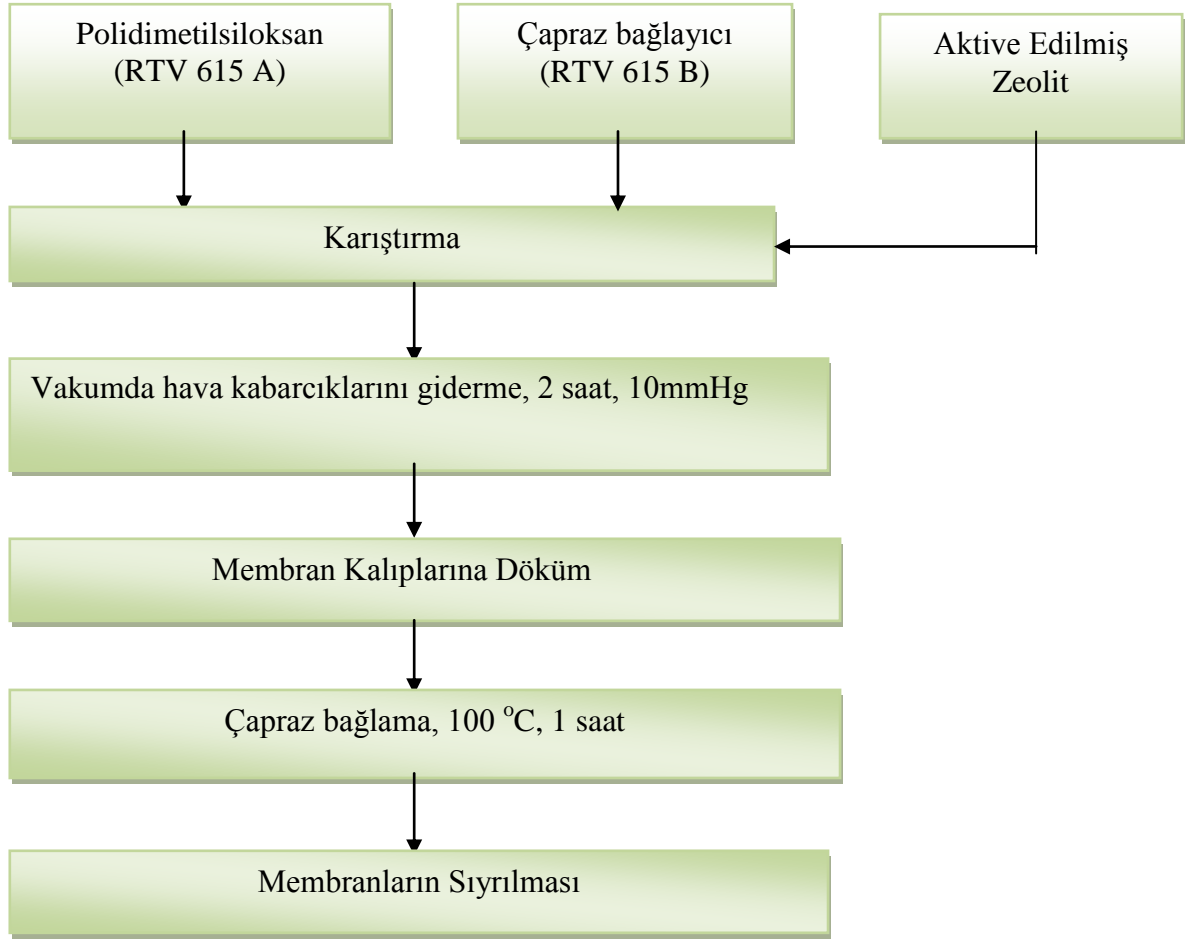
Dolgu PDMS hazırlamasında ise, PDMS ve çapraz bağlayıcı ağırlıkça 10:1 oranında daldırılmış ve oda sıcaklığında düşük hızda yarım saat karıştırılmıştır. Yarım saatin sonunda hesaplanan miktarda zeolit katılmıştır. PDMS oldukça viskoz bir yapıya sahip olduğu için karıştırma sonucu hava kabarcıkları meydana gelmektedir. Bu problemi ortadan kaldırmak için karışım vakumda 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra membran kalıplarına döküm gerçekleştirilmiştir. 1 saat 100 °C’de ısıtılarak tabi tutularak çapraz bağlanmıştır ve daha sonra kalıptan sıyrılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Ayrıca homojen ve %10 zeolit dolgu polimerik membranların SEM görüntüleri şekilde gösterilmiştir. Ayrıca Çizelge 7.1’ de PVA ve PDMS polimerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 7. 1 PVA ve PDMS’ nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

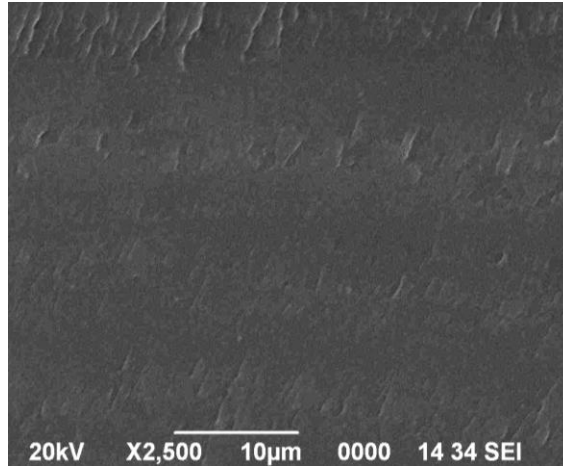
<b>Polimer Malzemesi</b>	<b>Polivinilalkol (PVA)</b>	<b>Polidimetilsiloksan (PDMS)</b>
<b>Formülü</b>	$(C_2H_4O)_n$	$(C_2H_6OSi)_n$
<b>Erime Noktası</b>	220-267°C	<-60°C
<b>Kaynama Noktası</b>	228°C	>315°C
<b>Yoğunluk</b>	1.19-1.31 g cm <sup>-3</sup>	965 kg m <sup>-3</sup>
<b>Camsı geçiş sıcaklığı (Tg)</b>	85°C	-123 °C
<b>Renk</b>	Renksiz	Renksiz
<b>Koku</b>	Kokusuz	Kokusuz



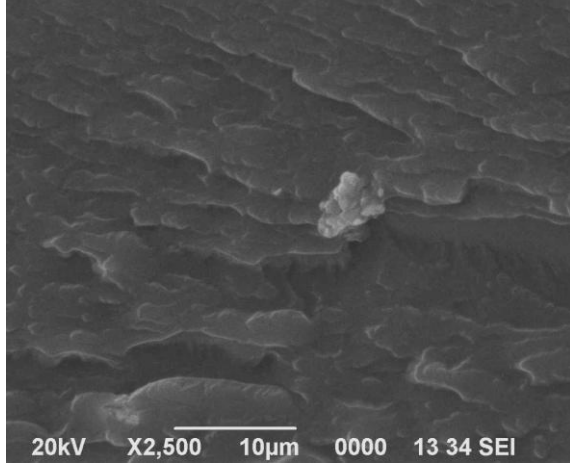
Şekil 7. 1 Zeolit Dolgulu PVA Membran Hazırlama Adımları



Şekil 7. 2 Zeolit dolgulı PDMS membran hazırlama adımları



Şekil 7. 3 Homojen PVA membranın SEM görüntüsü



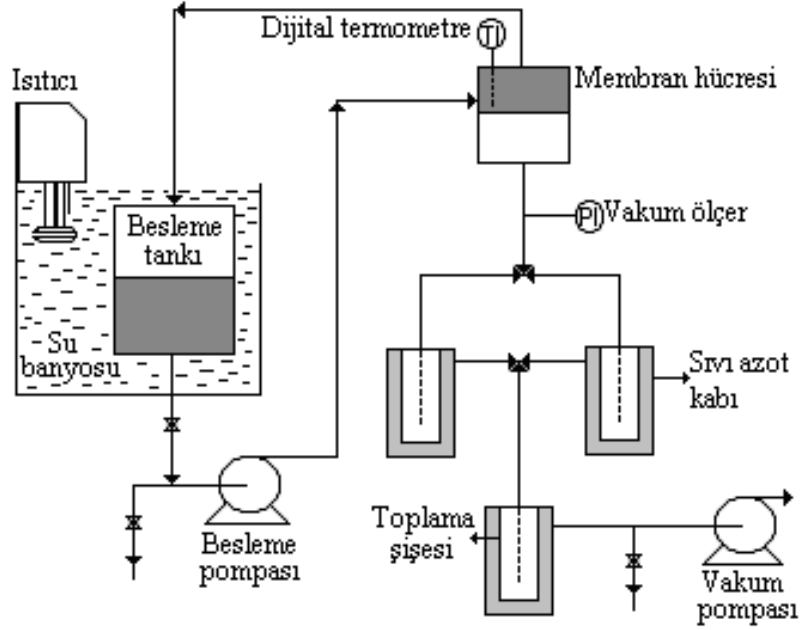
Şekil 7. 4 %10 zeolit dolgulu PVA membranın SEM görüntüsü

### DENEYSEL SONUÇLAR

#### 8.1 Pervaporasyon Yöntemi ve Deneysel Çalışma

##### 8.1.1 Pervaporasyon Yöntemi

Bir polimerik membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği PV, ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. PV için proses akış diyagramı Şekil 8.1'de[63] gösterilmiştir. PV prosesinde besleme karışımı, besleme bileşenlerinden birini seçici olarak geçiren membranın bir yüzüyle temas halinde tutulmaktadır. Membranın alt tarafına vakum uygulanmaktadır. Permeat buharı yoğunlaştırılır ve ürün akımı olarak geri kazanılır. Bileşenin kısmi basıncı denge buhar basıncının altına düştüğünden bileşen membrandan geçer ve bundan dolayı membrandan buhar olarak ayrılır. Gerçekleşen ayırma, membrandan geçen karışım bileşenlerinin permeasyon hızıyla orantılıdır. Başarılı bir pervaporasyonda polimerik membran anahtar konumundadır [60].



Şekil 8. 1 Pervaporasyon Düzenegi [63]

### 8.1.2 Pervaporasyon Deneyleri

Çalışma kapsamında hazırlanan dolgulu membranların pervaporasyonu Şekil 8.1'de [63] gösterilen düzenekte gerçekleştirilmiştir. Deneysel düzenek sürekli çalışan bir sistem sağlayacak şekilde; besleme tankı, besleme tankının içinde bulunduğu ısıtma banyosu, besleme pompası (peristaltik pompa), vakum pompası, paslanmaz çelikten yapılan membran hücresi ve dewar kapları ana kısımlarından oluşmaktadır. Membran hücresi ve ısıtma banyosunda istenen sıcaklığı temin etmek için gerekli izolasyon ve sıcaklık kontrolü sağlanmış ve değişen debi ve basınçlarda çalışmak amacıyla ayarlanabilir sıvı (peristaltik) ve vakum pompaları kullanılmıştır. Permeatın tutulması dewar kaplarında sıvı azotla gerçekleştirilmiştir.

Pervaporasyon sisteminde 3 adet soğuk tuzak bulunmaktadır. Deneylerin kesintisiz olarak gerçekleşebilmesi için bu tuzakların iki tanesi paralel bağlı olup, pompa güvenliği ve sistemde bir kayıp olmaması amacıyla bunlara üçüncü bir tuzak seri olarak bağlanmıştır. Pervaporasyon sonucu elde edilen permeat, Shimadzu marka gaz kromatografisi cihazında gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı 170, enjeksiyon ve TCD sıcaklıkları 200°C' dir.

Pervaporasyonun performansı akı ve seçicilikle belirlenmektedir. Akı (J), denklem 8.1'de gösterildiği gibi membrandan geçen soğuk tuzakta toplanan madde miktarının membran alanıyla maddenin geçme süresine bölünmesiyle denklem bulunur. Diğer

tarafından deney kapsamında elde edilen sonuçlar istenilen membran kalınlığına (100µm) normalize edilmiştir [64]

$$J = \frac{m}{A * t} \quad (8.1)$$

$$J = \frac{m}{A * t} \frac{l}{li} \quad (8.2)$$

Burada  $l$ , deneyde kullanılan membran kalınlığı;  $li$  ise istenilen membran kalınlığıdır. Diğer bir önemli parametre olan seçicilik( $\alpha$ ) ise tuzaklarda toplanan permeatın gaz kromatografisi ile analizi sonucu elde edilen konsantrasyon değerleri ile beslemede aynı maddelerin konsantrasyonlarının oranına bölümünden hesaplanır. Etil asetat-su karışımı için seçicilik (8.3), etil asetat-etanol karışımı için seçicilik (8.4), su-etanol karışımı için seçicilik (8.5) denklemlerinden hesaplanır;

$$\alpha_{EtAc/Su} = \frac{y_{EtAc}/y_{Su}}{x_{EtAc}/x_{Su}} \quad (8.3)$$

$$\alpha_{EtAc/Su} = \frac{y_{EtAc}/y_{EtOH}}{x_{EtAc}/x_{EtOH}} \quad (8.4)$$

$$\alpha_{EtAc/Su} = \frac{y_{Su}/y_{EtOH}}{x_{Su}/x_{EtOH}} \quad (8.5)$$

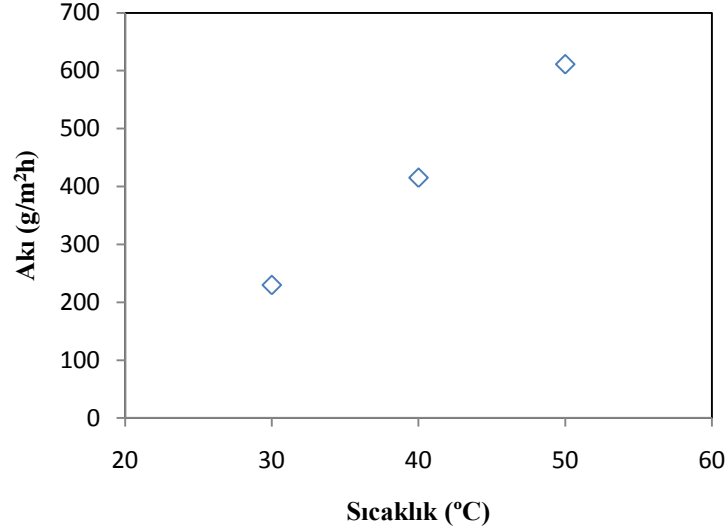
Bu denklemlerde  $y$  permeatı,  $x$  ise beslemeyi göstermektedir.

### 8.1.2.1 Homojen Membranın Saf Maddedeki ve Klinoptilolit Dolgulu PVA

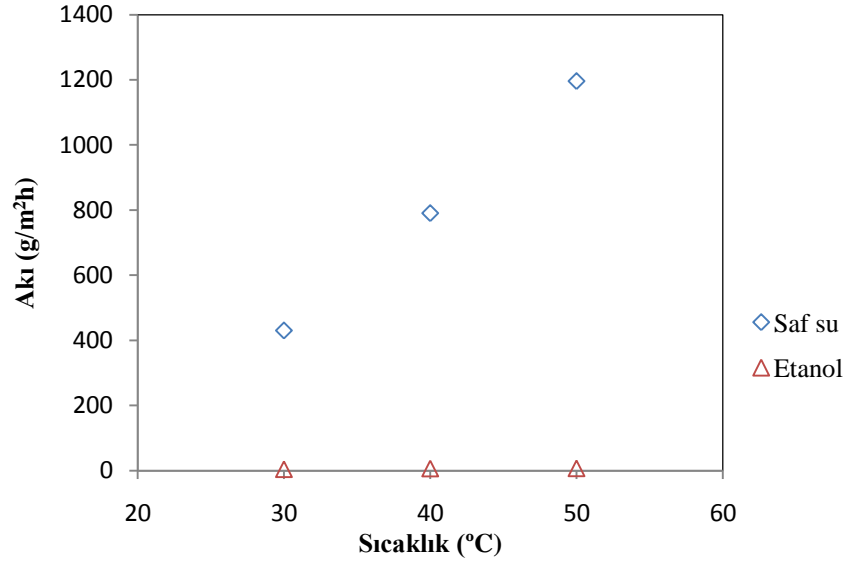
#### Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Pervaporasyon Sonuçları

Pervaporasyon deneyleri su-etanol karışımından suyun ayrılmasına yönelik olup, saf su, saf etanol ve %20, %40, %60, %80 su içerikli beslemeler için 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Kullanılan membran 100µm kalınlığındadır. Şekil 8.2-8.7' de su-etanol karışımı ile yapılan pervaporasyon deneylerinin sonuçları verilmektedir.





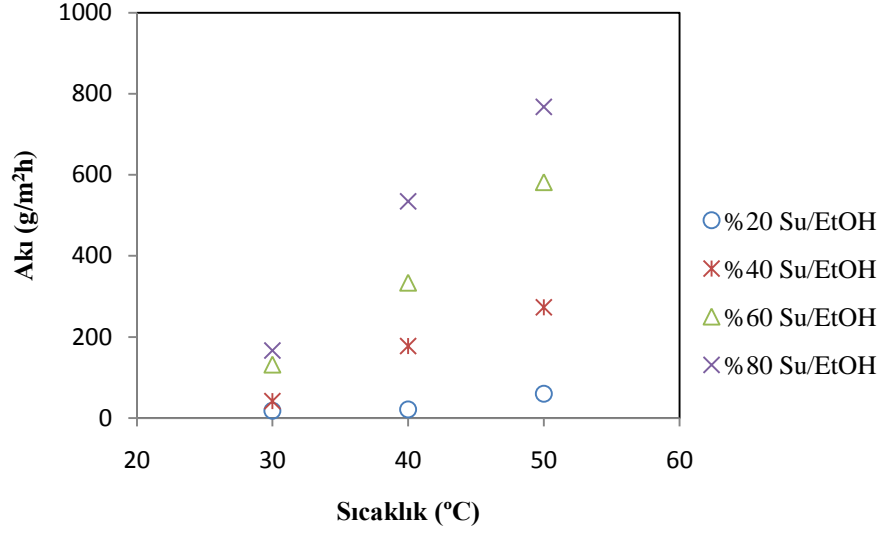
Şekil 8. 2 Homojen PVA membranın saf su akılarının sıcaklıkla değişimi



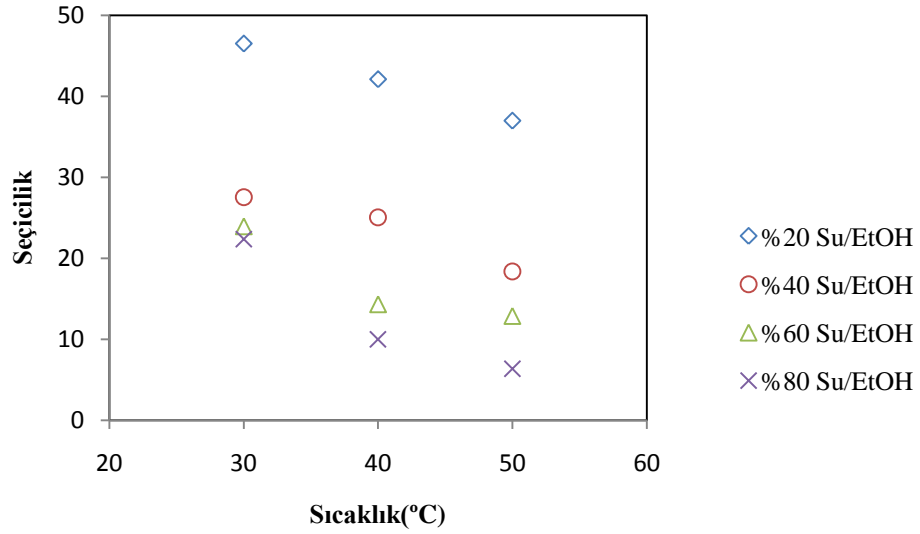
Şekil 8. 3 Klinoptilolit dolgulu PVA membranın saf su ve saf etanolün pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 8,2'den [44] görüldüğü gibi homojen membranın saf sudaki akı değerleri sıcaklık artışıyla birlikte yükselmiştir. Şekil 8.3'ten görüldüğü gibi saf su ve saf etanol akılarının sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Su ve etanolün bu davranışı, sorpsiyon davranışlarıyla benzerlik göstermektedir. Sıcaklık artışıyla suyun ve etanolün akısındaki artış, suyun ve etanolün sorpsiyonunda da gözlenmektedir. Membran suyu etanole göre daha fazla seçmiştir. Fakat elde edilen akı değerleri klinoptilolit dolgulu membranın akı

değerlerinden daha düşük çıkmıştır. Membrana zeolit ilavesiyle membrandan geçen madde miktarının arttığı sonucuna varılmıştır.



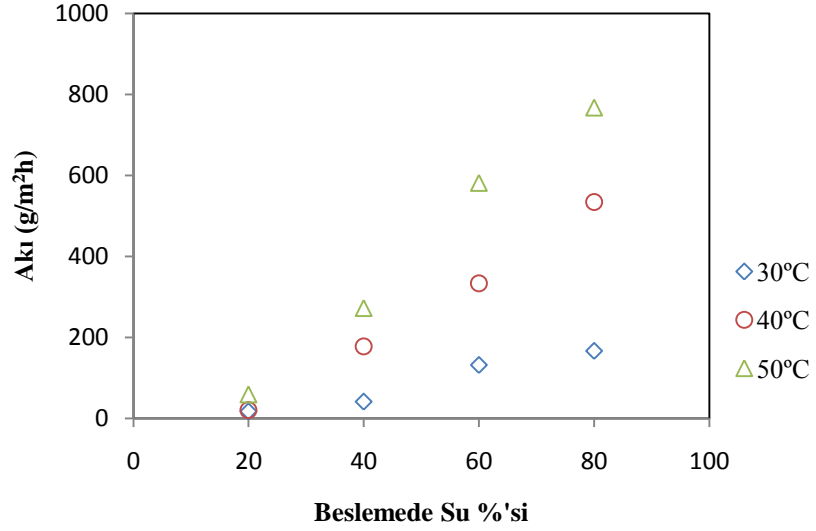
Şekil 8. 4 Klinoptilolit dolgulu PVA membranın su-etanol karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi



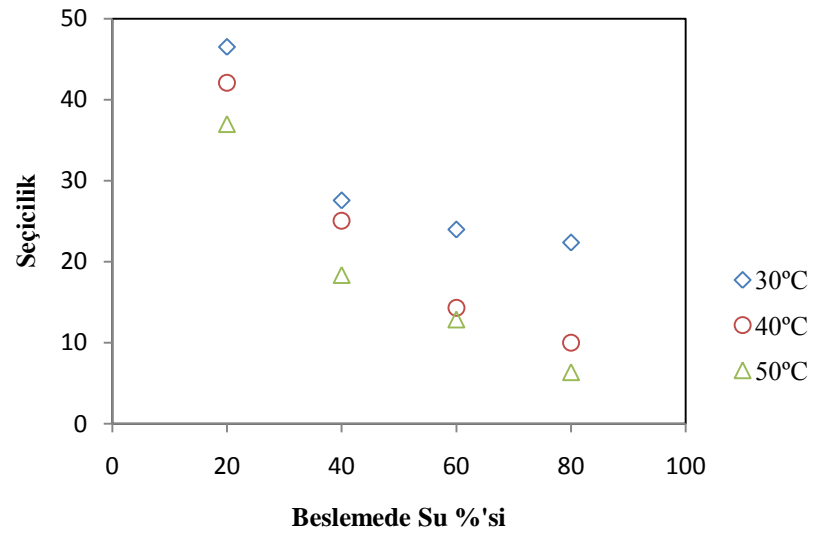
Şekil 8. 5 Klinoptilolit dolgulu PVA membranın su-etanol karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın seçicilik üzerine etkisi

Yapılan pervaporasyon deneyleri sonucu sıcaklığın akı ve seçicilik üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla akıda artış, seçicilikte de düşüş saptanmıştır. Akıdaki artış sıcaklığa bağlı olarak maddelerin difüzyon hızlarının artmasına bağlıdır.

Seçicilikteki azalma ise maddelerin difüzyon hızlarının artışına bağlı olarak suyun beraberinde daha fazla etanolü taşıması ve etanolün difüzyon hızını artırması sonucunda ortaya çıkmaktadır.



Şekil 8. 6 Klinoptilit dolgulu PVA membranının su-etanol karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun akı üzerine etkisi



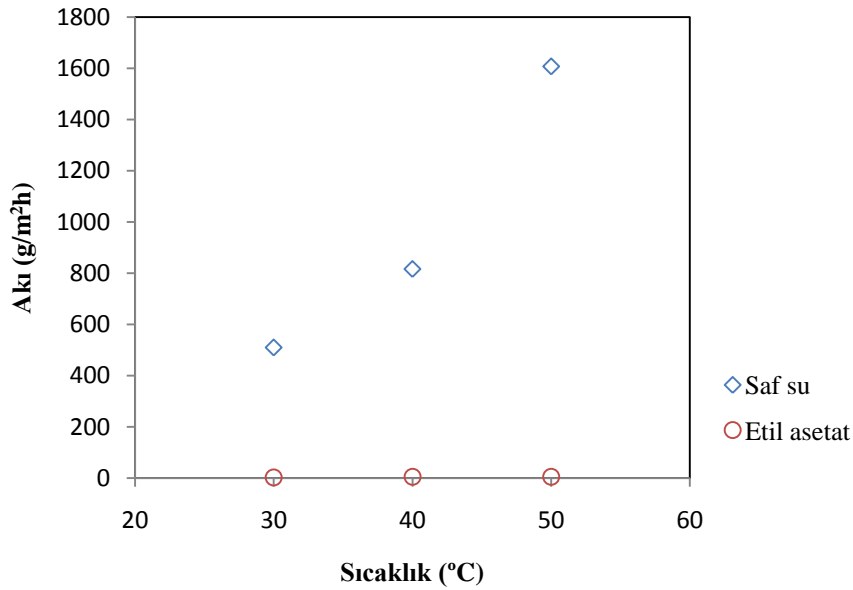
Şekil 8. 7 Klinoptilit dolgulu PVA membranının su-etanol karışımının pervaporasyonunda besleme konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi

Şekil 8.6 ve şekil 8.7'de su-etanol karışımı için besleme konsantrasyonu ve sıcaklığın seçicilik ve akı üzerine etkisi görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi beslemedeki su konsantrasyonu arttıkça akıda artış görülmektedir. Bununla beraber seçicilik ise

azalmaktadır. Beslemedeki su miktarının artışı ile membranın sorpsiyonu artmaktadır. Besleme konsantrasyonunun artışıyla membran yapısında daha fazla suyu tutarak akıda artışa yol açmıştır. Fakat suyun miktarı arttıkça beraberinde çözünen etanol miktarında da artış olduğu için seçicilikte düşme gözlenmiştir.

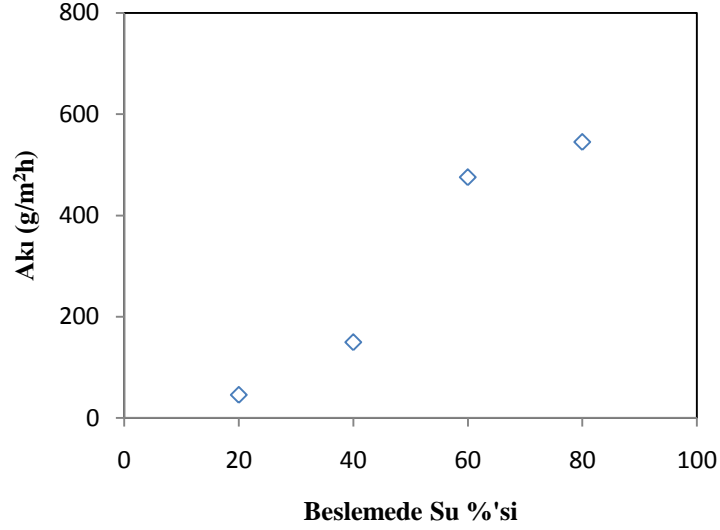
### 8.1.2.2 3A Zeolit Dolgulu PVA Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Pervaporasyon Sonuçları

3A zeolit dolgulu PVA membran için pervaporasyon deneyleri su-etanol karışımından suyun ayrılmasına yönelik olup, saf su ve saf etil asetat için 30, 40, 50°C sıcaklıklarda ve saf etanol, %20, %40, %60, %80 su-etanol içerikli beslemeler için 30°C sıcaklığında yapılmıştır. Kullanılan membran 100µm kalınlığındadır. Yapılan pervaporasyon deneylerinin sonuçları Şekil 8.8-8.10' da verilmiştir.

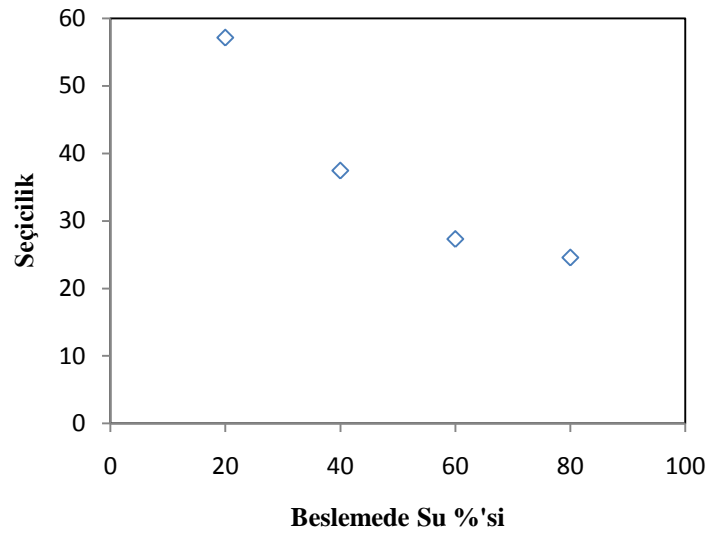


Şekil 8. 8 3A dolgulu PVA membranın saf su ve saf etil asetatın pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla saf su ve saf etil asetatın akı miktarı artmıştır. Pervaporasyon akılarındaki bu artış sorpsiyon davranışlarında da gözlenmektedir. Yapılan deney sonucunda 3A zeolit dolgulu PVA membran saf suyu saf etil asetata göre daha fazla seçmiştir.



Şekil 8. 9 3A dolgulu PVA membranın su-etanol karışımı için 30°C sıcaklıkta besleme konsantrasyonunun akı üzerine etkisi

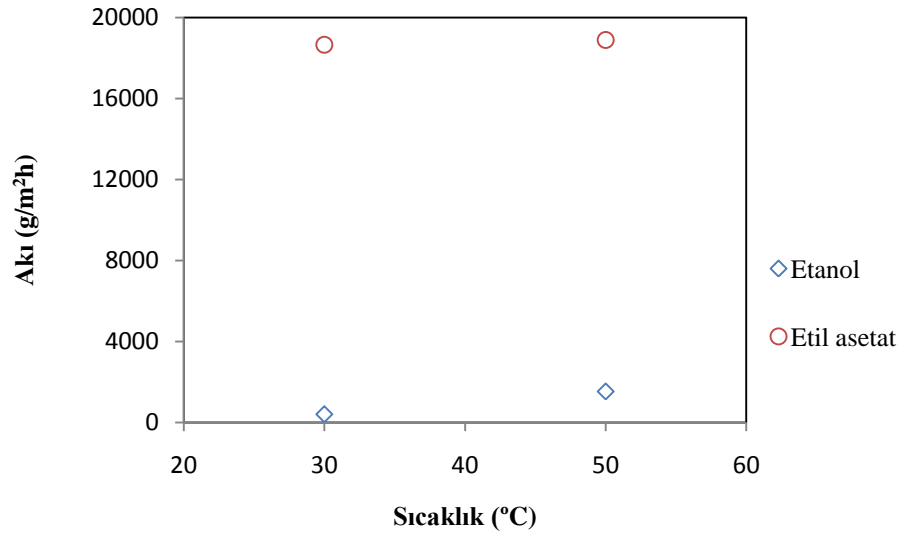


Şekil 8. 10 3A dolgulu PVA membranın su-etanol karışımı için 30°C sıcaklıkta besleme konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi

Şekil 8.9 ve Şekil 8.10'da besleme konsantrasyonunun seçicilik ve akı üzerindeki etkisi görülmektedir. Besleme konsantrasyonu arttıkça akıda önemli miktarda artış gözlenmiştir. Aynı zamanda seçicilikte de düşüş olmuştur. Besleme konsantrasyonunun artışıyla membran yapısında daha fazla suyu tutarak akıda artışa yol açmıştır. Fakat suyun miktarı arttıkça beraberinde çözünen etanol miktarında da artış olduğu için seçicilikte düşme gözlenmiştir.

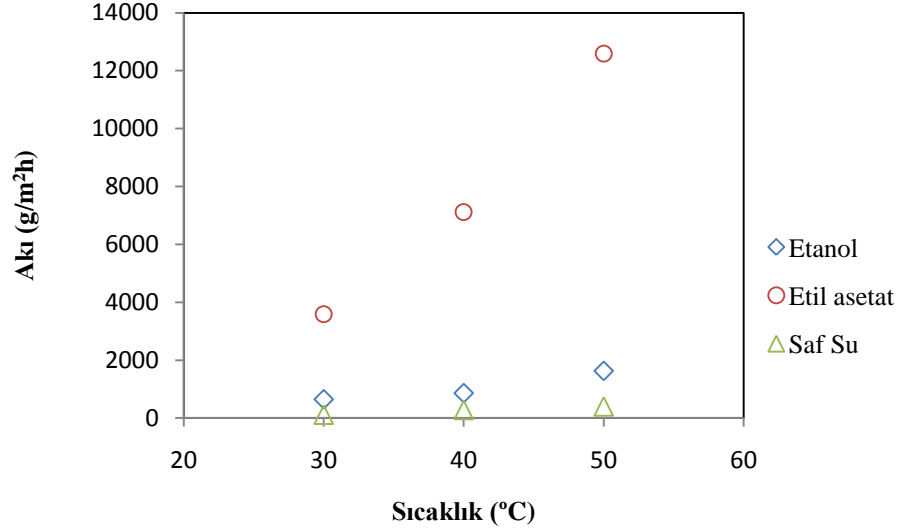
### 8.1.2.3 13X Zeolit Dolgulu PDMS Membranın Saf Maddelerdeki ve Karışımlardaki Pervaporasyon Sonuçları

3A zeolit dolgulu PVA membran için pervaporasyon deneyleri su-etanol karışımından suyun ayrılmasına yönelik olup, saf su, saf etil asetat ve saf etanol için 30, 40, 50°C sıcaklıklarda, %20, %40, %60, %80 su-etanol içerikli beslemeler için 30°C sıcaklığında yapılmıştır. Kullanılan membran 100µm kalınlığındadır. Şekil 8.11-8.14'te yapılan pervaporasyon deneylerinin sonuçları verilmiştir.

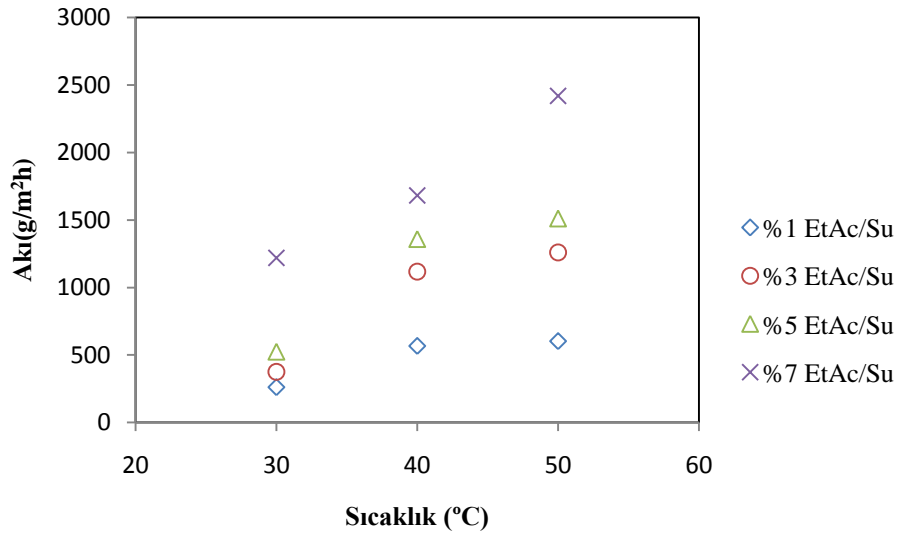


Şekil 8. 11 Homojen PDMS membranın saf etanol ve saf etilasetat pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi[13]

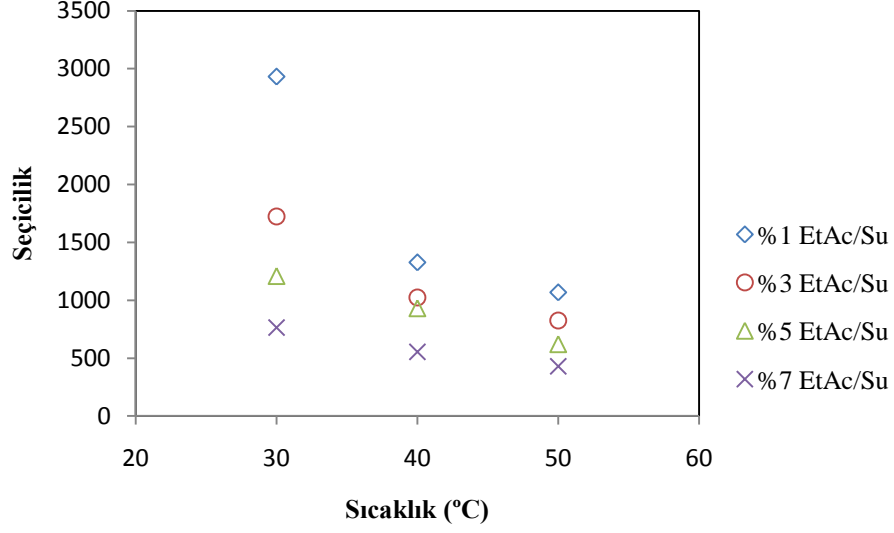
Homojen PDMS membranlarla yapılan saf etanol ve etilasetat çalışmalarının akı değerleri sıcaklıkla karşılaştırılmıştır. Şekil 8.11'den[13] görüldüğü gibi etilasetatın akı değeri sıcaklıkla çok fazla değişmezken, etanolun akısında belirgin bir artış olmuştur. Ayrıca homojen PDMS membran etilasetatı daha çok seçmiştir. Aşağıda şekil 8.12'den de görüldüğü gibi 13X zeolit dolgulu PDMS membranın saf etil asetatı daha çok seçtiği görülmüştür. Sıcaklık arttıkça akıda artış gözlenmiştir. Akıdaki artış sıcaklığa bağlı olarak maddelerin difüzyon hızlarının ve membranın şişme oranının artmasına bağlıdır. Saf su, saf etil asetat ve saf etanolun sıcaklığa bağlı bu davranışı sorpsiyon sonuçlarını doğrulamaktadır.



Şekil 8. 12 13X dolgulu PDMS membranın saf su, saf etil asetat ve saf etanolun pervaporasyon akılarının sıcaklıkla değişimi



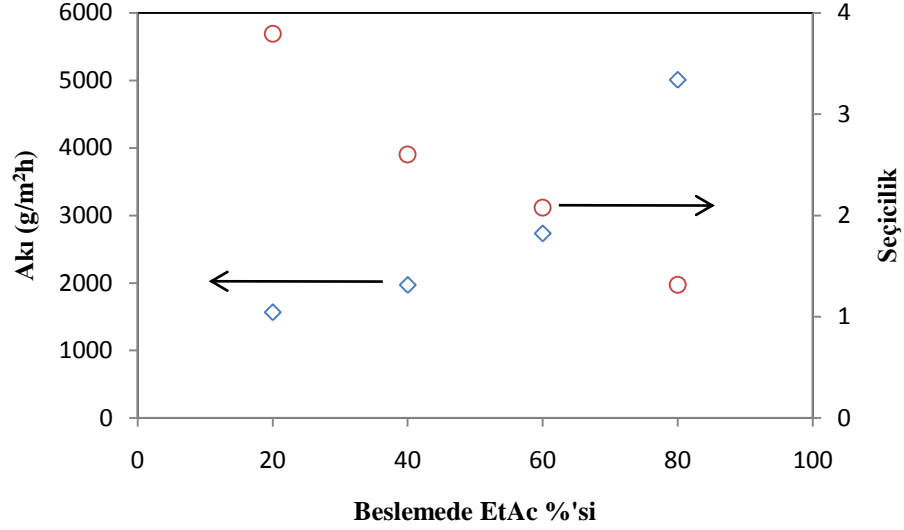
Şekil 8. 13 13X dolgulu PDMS membranın etil asetat-su karışımının pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi



Şekil 8. 14 13X dolgulu PDMS membranın etil asetat-su karışımının pervaporasyonda sıcaklığın seçicilik üzerine etkisi

Şekil 8.13 ve Şekil 8.14'te 13X zeolit dolgulu PDMS membranın farklı besleme konsantrasyonlarında sıcaklığa bağlı akı ve seçicilik grafikleri verilmiştir. Beslemede etil asetat konsantrasyonu arttıkça akıda artış, seçicilikte düşüş saptanmıştır. Ayrıca sıcaklıktaki artış ile PDMS membranın zincir hareketliliğinin ve elastikliğinin artması bunda etkindir. Membranın daha fazla şişmesine bağlı olarak akıda artış görülmektedir. Seçicilikteki azalma ise membranın şişme derecesinin artışı ile etil asetatın beraberinde daha fazla su taşınması ve suyun difüzyon hızını artırması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle besleme konsantrasyonunda etil asetat miktarının artmasıyla suyun daha fazla geçişi sağlanır ve seçicilikte düşme görülür.

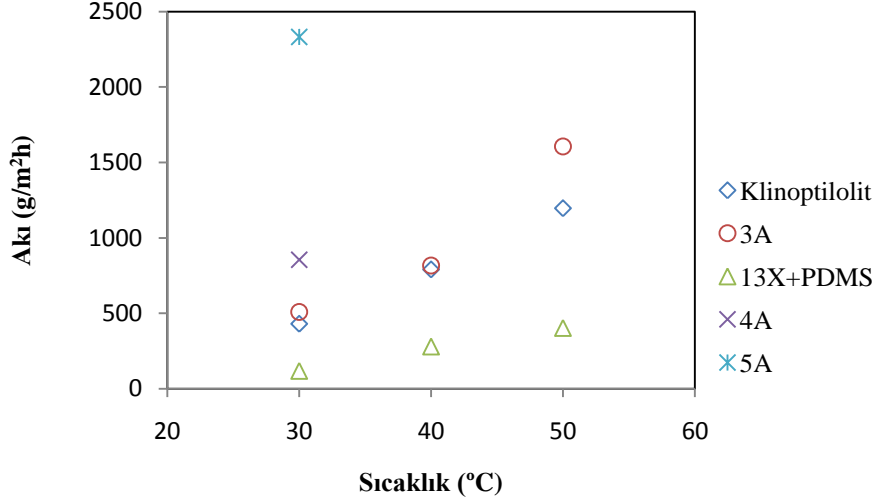




Şekil 8. 15 13X dolgulu PDMS membranının etil asetat-etanol karışımının ayrılmasında 30°C sıcaklıkta besleme konsantrasyonunun akı ve seçicilik üzerine etkisi

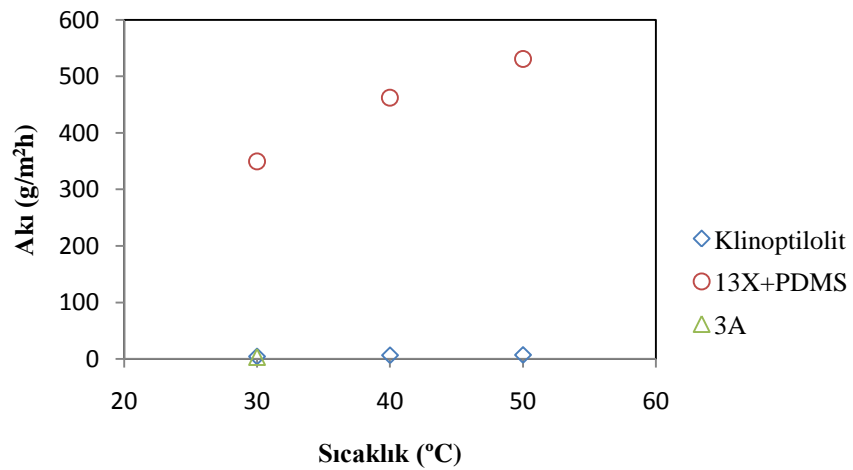
Etil asetat-etanol karışımı için yapılan pervaporasyon deneyleri sonucu, besleme konsantrasyonunun akı ve seçicilik üzerine etkisi incelendiğinde, beslemedeki etil asetat konsantrasyonundaki artış ile akıda artış, seçicilikte düşüş gerçekleşmektedir. 13X zeolit dolgulu PDMS membranının esas olarak tercih ettiği etil asetat konsantrasyonu arttıkça membran daha fazla şişer ve sorpsiyon miktarı da artar. Bunun sonucu olarak da akı artar. Sorpsiyondaki artış ile membran içerisinde etil asetatla çözünen etanol miktarı da arttığı için seçicilikte düşme gerçekleşir.

#### 8.1.2.4 Farklı Tip Zeolitlerin Farklı Sıcaklıklarda Saf Maddelerdeki Pervaporasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması



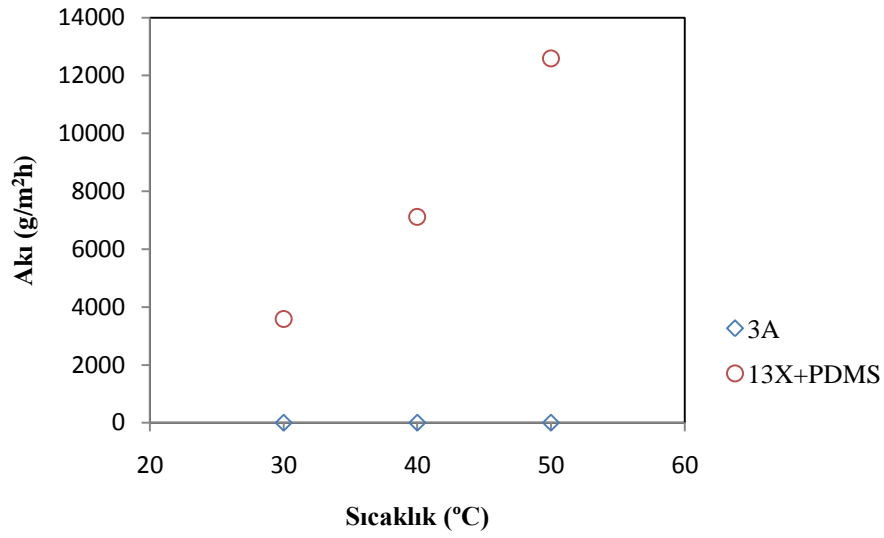
Şekil 8.16 Farklı tip zeolit dolgulu membranların saf su geçirgenliğinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 8.16'dan da görüldüğü gibi zeolitlerin saf sudaki akı miktarı sıcaklık artışıyla artmaktadır. Burada en düşük akı miktarı 13X dolgulu PDMS membrana ait olup, en yüksek akı miktarı 30°C' deki 5A dolgulu PVA membrana aittir. Sıralama yapılırsa; 13X<klinoptilolit<3A<4A<5A şeklindedir. Sıcaklık artışıyla da akı miktarında artış gözlenmiştir.



Şekil 8.17 Farklı tip zeolit dolgulu membranların saf etanol pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi

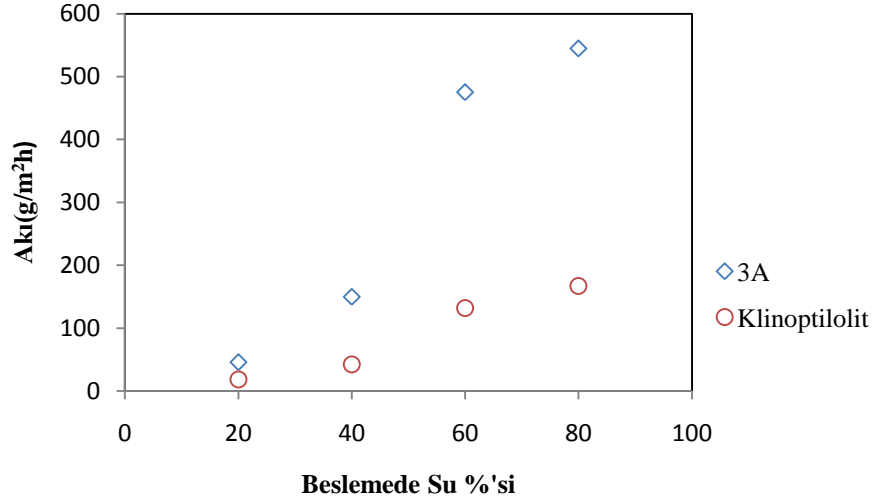
Şekil 8.17’de klinoptilolit, 3A dolgulu PVA ve 13X dolgulu PDMS membranın saf etanol için pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Sonuçlara göre membranların performansları karşılaştırıldığında en az akı miktarı 3A dolgulu membrana ait olup, klinoptilolit dolgulu membranla aralarında belirgin bir fark görülmemiştir. Çünkü 3A ve klinoptilolit dolgulu PVA membranlar hidrofilik karakterde olup suya karşı eğilim göstermektedir. 13X dolgulu PDMS membranın saf etanol akı miktarı en yüksek çıkmıştır. Sıcaklık artışıyla akı miktarında artış olduğu gözlenmiştir.



Şekil 8. 18 Farklı tip zeolit dolgulu membranların saf etil asetat pervaporasyonunda sıcaklığın akı üzerine etkisi

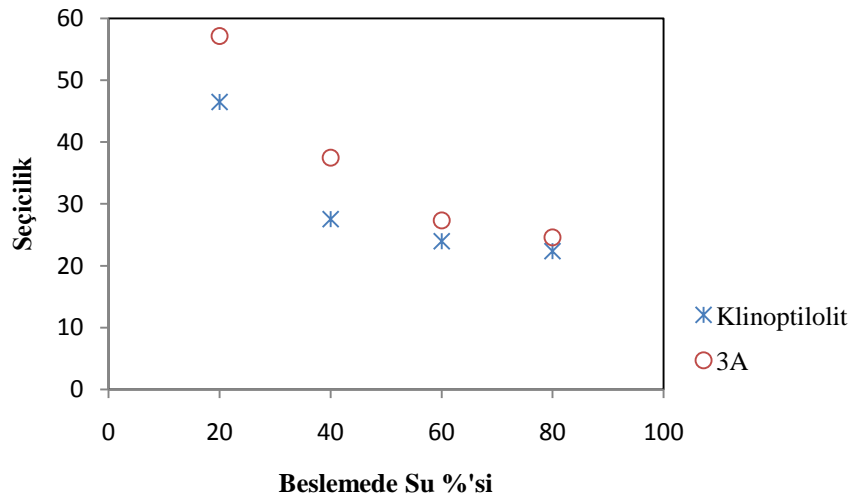
Şekil 8.18’ de 3A dolgulu PVA ve 13X dolgulu PDMS membranların saf etil asetat akı miktarlarının sıcaklıkla değişimi gözlenmiştir. Burada sıcaklık artışıyla beraber akı miktarlarında artış gözlenmiştir. 13X dolgulu PDMS membranın saf etil asetat akısı diğer membrana göre daha yüksek bulunmuştur. Membran etil asetatı tercihli olarak geçirmiştir. Bu yüzden etil asetat içerikli karışımların ayrılmasında 13X dolgulu PDMS membranının kullanımının uygun olacağı görülmektedir.

### 8.1.2.5 3A ve Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranların Farklı Besleme Konsantrasyon Karışımlarındaki Pervaporasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması



Şekil 8. 19 Farklı tip zeolit dolgulu PVA membranlarla su-etanol karışımının 30°C sıcaklıktaki ayrılmasında besleme konsantrasyonunun akı üzerine etkisi

Şekil 8.19'da 3A ve klinoptilolit dolgulu PVA membranların farklı besleme konsantrasyonlarındaki akı miktarları 30°C'de gözlenmiştir. Beslemedeki su konsantrasyonu arttıkça akıda artış saptanmıştır. 3A dolgulu membranın akı miktarı klinoptilolit dolgulu membrandan daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 8. 20 Farklı tip zeolit dolgulu PVA membranlarla su-etanol karışımının 30°C sıcaklıktaki ayrılmasında besleme konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi

Şekil 8.20’de 3A ve klinoptilolit dolgulu PVA membranların farklı besleme konsantrasyonlarındaki seçicilik miktarları gözlenmiştir. Besleme konsantrasyonu arttıkça seçicilikte düşme saptanmıştır. Beslemedeki su konsantrasyonu arttıkça suyla birlikte çözünen etanol miktarı da arttığı için seçicilikte düşme gerçekleşir.

Çizelge8. 1 Su-etanol karışımının klinoptilolit dolgulu PVA membranla yapılan pervaporasyon sonuçları

PVA membran (100µm)						
Karışım	30°C		40°C		50°C	
	Akı (g/m <sup>2</sup> h)	Seçicilik	Akı (g/m <sup>2</sup> h)	Seçicilik	Akı (g/m <sup>2</sup> h)	Seçicilik
Saf Su	430,5	-	790,8	-	1196,2	-
Saf EtOH	4,4	-	6,6	-	7,1	-
%20Su/EtOH	18,1	46,5	21,2	42,1	59,9	36,9
%40Su/EtOH	42,0	27,5	177,9	25,1	272,9	18,4
%60Su/EtOH	132,1	23,9	333,9	14,3	581,8	12,9
%80Su/EtOH	166,7	22,3	534,3	10,0	767,5	6,4

Çizelge8. 2 Su-etanol karışımının 3A dolgulu PVA membranla yapılan pervaporasyon sonuçları

PVA membran (100µm)						
Karışım	30°C		40°C		50°C	
	Akı (g/m <sup>2</sup> h)	Seçicilik	Akı (g/m <sup>2</sup> h)	Seçicilik	Akı (g/m <sup>2</sup> h)	Seçicilik
Saf Su	509,8	-	816,0	-	1606,8	-
Saf EtAc	3,1	-	6,2	-	6,1	-
Saf EtOH	3,5	-				
%20Su/EtOH	45,9	57,1				
%40Su/EtOH	149,9	37,4				
%60Su/EtOH	475,4	27,3				
%80Su/EtOH	544,9	24,6				

Çizelge8. 3 EtAc-su, EtAc-EtOH karışımlarının 13X dolgulu PDMS membranla yapılan pervaporasyon sonuçları

PDMS membran (100µm)						
Karışım	30°C		40°C		50°C	
	Akı (g/m <sup>2</sup> h)	Seçicilik	Akı (g/m <sup>2</sup> h)	Seçicilik	Akı (g/m <sup>2</sup> h)	Seçicilik
Saf Su	118,0	-	279,5	-	402,7	-
Saf EtOH	649,2	-	862,2	-	1630,5	-
Saf EtAc	3585,2		7115,4		12588,3	
%1EtAc/Su	262,5	2931,8	567,0	1326,89	602,7	1067,9
%3EtAc/Su	376,6	1722,6	1116,7	1023,27	1259,5	824,1
%5EtAc/Su	524,7	1209,3	1359,2	931,22	1511,5	621,3
%7EtAc/Su	1219,6	763,7	1680,4	554,261	2418,5	429,6
%20EtAc/EtOH	1565,9	3,8				
%40EtAc/EtOH	1970,5	2,6				
%60EtAc/EtOH	2734,1	2,0				
%80EtAc/EtOH	5009,5	1,3				

## BÖLÜM 9

### SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada organik karışımlardan su gidermeye ve organik bileşenlerin birbirinden ayrılmasına yönelik olarak çapraz bağlı zeolit dolgulu polivinilalkol ve polidimetilsiloksan membranlar hazırlanmıştır. Uçucu organik bileşenlerin sulu çözeltilerinden organik bileşenin geri kazanımına yönelik etil asetat-su, etanol-su, organik bileşenlerin birbirinden ayrılmasına yönelik etil asetat-etanol karışımı ele alınmıştır. Organik karışımlardan suyun ayrılmasında hidrofilik polimer kullanılması uygundur. Polivinilalkol bu alanda kullanılan en uygun polimerlerdendir. Polivinilalkoldeki hidroksil grupları suya yüksek yakınlık gösteren molekül içi ve moleküller arası hidroksil grupları arasında güçlü hidrojen bağları oluşturur. Bu yüzden polivinilalkol membranlar suyu seçici olarak geçirirler. Sudan organiklerin uzaklaştırılmasında ve organik-organik karışımların ayrılmasında hidrofobik membranlar uygundur. Bu amaçla kullanılan en yaygın membranlardan birisi polidimetilsiloksandır. PDMS membranlar organik bileşenleri seçici olarak sorplar ve geçirir ve aynı zamanda yüksek akı değerleri gösterirler.

Klinoptilolit dolgulu PVA membranın saf su ve etanol pervaporasyon çalışmalarında etanolün akı miktarında önemli bir artış olmamakta fakat suyun akısında önemli bir artış gerçekleşmektedir. Çünkü burada polivinilalkol membran tercihli olarak suyu seçmektedir. Ayrıca klinoptilolit yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olduğu için suyu seçici olarak yapısına daha fazla almaktadır. Diğer taraftan 3A dolgulu PVA membranın saf su, etanol ve etil asetat pervaporasyon çalışmalarında da saf suyun akısında klinoptilolit dolgulu PVA membrana göre daha fazla artış olmuştur. Bunun sebebi ise 3A zeolitinin sentetik olması ve gözenek çapının daha büyük olmasıdır. Sentetik zeolit 3A, doğal bir zeolit olan klinoptilolite göre maksimum iyon değiştirme

kapasitesine sahip olduğu için yapısına daha fazla suyu sorplamıştır ve buna bağlı olarak da suyu daha fazla geçirmiştir ve etanol-su karışımının seçiciliğinde ise daha yüksek performans göstermiştir. Burada membran suyu tercihli olarak daha fazla seçtiği için sulu organik karışımların ayrılmasında 3A dolgulu PVA membranın kullanılabilceği uygun görülmüştür ve yüksek sıcaklıklarda iyi bir ayırma işleminin olacağı düşünülebilir.

13X dolgulu PDMS membranın, yapılan pervaporasyon çalışmasında etil asetatı dikkate değer bir şekilde daha fazla seçtiği gözlenmiştir. Literatürde yapılan araştırmalara göre PDMS membran etil asetatı tercihli olarak seçmektedir. Bu yüzden organik-organik karışımların ayrılmasında veya sulu organik karışımlarından organiklerin ayrılmasında PDMS en çok tercih edilen hidrofobik bir membrandır. 13X sentetik zeolitın katılmasının sebebi ise PDMS' nin sorplama kapasitesini geliştirerek daha fazla miktarda etil asetatı bünyesine almasının sağlanmasıdır. Böylece membran tercihli olarak istenen etil asetatı karışımdan yüksek performansla ayırabilir. Yapılan pervaporasyon çalışmasında 13X dolgulu PDMS membran hazırlanarak istenilen sonuca ulaşılmıştır. Sulu organik karışım olan etil asetat-su ikilisinden tercihli olarak etil asetatın ayrılmasında başarı gözlenmiştir. Buradan çıkarılan sonuç; etil asetat-su karışımından etil asetatın geri kazanımı için 13X dolgulu PDMS membran, karışımdaki etil asetat yüzdesi çok az bile olsa etil asetat-su karışımlarını ayırmada iyi bir performans göstereceğini kanıtlamaktadır. Organik-organik karışımların ayrılmasını test etmek için etil asetat-etanol ikilisinin pervaporasyon çalışması yapılmıştır. Burada membran etil asetatı tercihli olarak yüksek miktarda seçmiştir ve böylece ayırma başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan yola çıkarak, etil asetat-etanol karışımından etil asetatın ayrılması için 13X dolgulu PDMS membranın kullanılabilceği söylenebilir.

Sonuç olarak, elde edilen tüm pervaporasyon deneyleri, hazırlanan 3A dolgulu polivinilalkol membranın etanol-su karışımından suyun uzaklaştırılmasında, 13X dolgulu PDMS membranın ise etil asetat-su karışımından suyun ve etil asetat-etanol karışımından etil asetatın uzaklaştırılmasında kullanılabilceğini göstermektedir.



## KAYNAKLAR

---

- [1] Ulbricht, M., (2006). “Advanced Functional Polymer Membranes”, *Polymer*, 47: 2217–2262
- [2] Dobrak, A., Figoli, A., Chovau, S., Galiano, F., Simone, Vankelecom, S. I.F.J., Drioli, E. ve Van der Bruggen, B., (2010). “Performance of PDMS Membranes in Pervaporation: Effect of Silicalite Fillers and Comparison with SBS Membranes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 346:254–264
- [3] Zhang, L., Yu, P. ve Luo, Y., (2006). “Separation of Caprolactam–Water System by Pervaporation Through Crosslinked PVA Membranes”, *Separation and Purification Technology*, 52:77–83
- [4] Devi, D.A., Smitha, B., Sridhar, S. ve Aminabhavi, T.M., (2006). “Novel Crosslinked Chitosan/poly(vinylpyrrolidone) Blend Membranes for Dehydrating Tetrahydrofuran by the Pervaporation Technique”, *Journal of Membrane Science*, 280:45–53
- [5] Hasanoğlu, A., (2003). PDMS Membran İle Sorpsiyon ve Pervaporasyon, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [6] Mohammadi, T., Aroujalian, A. ve Bakhshi, A., (2005). “Pervaporation of Dilute Alcoholic mixtures Using PDMS Membrane”, *Chemical Engineering Science*, 60:1875-1880
- [7] Baelen, D., Bruggen,B., Dungen,K., Degreve, J. ve Vandecasteele, C., (2005). “Pervaporation of Water–Alcohol Mixtures and Acetic Acid–Water Mixtures”, *Chemical Engineering Science*, 60: 1583 – 1590
- [8] Huang, Z., Guan, H., Tan, W., Qiao, X. ve Kulprathipanja, S., (2006). “Pervaporation Study of Aqueous Ethanol Solution Through Zeolite-Incorporated Multilayer Poly(vinyl alcohol) Membranes: Effect of zeolites”, *Journal of Membrane Science*, 276: 260-271
- [9] Xia, S., Dong, X., Zhu, Y., Wei, W., Xiangli, F. ve Jin W., (2010). “Dehydration Of Ethyl Acetate–Water Mixtures Using PVA/Ceramic Composite Pervaporation Membrane”, *Separation and Purification Technology*, 77:53-59

- [10] Jian, C., Junqi, H., Jiding L., Xia, Z. ve Cuixian C., (2010). “Mass Transport Study of PVA Membranes for the Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixtures”, *Desalination*, 256:148-153
- [11] Huang, Z., Shi, Y., Guo, Y., Su, J. ve Matsuura, T., (2006). “Multilayer Poly(vinyl alcohol)–Zeolite 4A Composite Membranes for Ethanol Dehydration by Means of Pervaporation”, *Separation and Purification Technology*, 51:126-136
- [12] Guan, H., Chung, T., Huang, Z., Chng, M. ve Kulprathipanja, S., (2006). “Poly(vinyl alcohol) Multilayer Mixed Matrix Membranes For the Dehydration of Ethanol–Water Mixture”, *Journal of Membrane Science*, 268:113-122
- [13] Hasanoğlu, A., Salt, Y., Keleşer, S., Özkan, S. ve Dinçer, S., (2005). “Pervaporation Separation of Ethyl Acetate–Ethanol Binary Mixtures Using Polydimethylsiloxane Membranes”, *Chemical Engineering and Processing*, 44:375-381
- [14] Huang, R.Y.M., ve Yoem, C.K., (2001). “Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Crosslinked Poly(vinyl alcohol)(pva). II. Permeation of Ethanol–Water Mixtures”, Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Canada
- [15] Mohammadi, T.,Aroujalianb, A. ve Bakhshi, A., (2005). “Pervaporation of Dilute Alcoholic Mixtures Using PDMS Membrane”, *Chemical Engineering Science*, 60:1875-1880
- [16] Maa, Y., Wangb, J. ve Tsurub, T., (2009). “Pervaporation of Water/Ethanol Mixtures through Microporous Silica Membranes”, *Separation and Purification Technology*, 66:479-485
- [17] Kima, J.H., Lee, K.H. ve Kim, S.Y., (2000). “Pervaporation Separation of Water from Ethanol Through Polyimide Composite Membranes”, *Journal of Membrane Science*, 169:81-93
- [18] Xia, S., Dong, X., Zhu, Y., Wei, W., Xiangli, F. ve Jin, W., (2011). “Dehydration of Ethyl Acetate–Water Mixtures Using PVA/Ceramic Composite Pervaporation Membrane”, *Separation and Purification Technology*, 77:53-59
- [19] Gimenes, M.L.,Liu, L. ve Feng, X., (2007). “Sericin/Poly(vinyl alcohol) Blend Membranes for Pervaporation Separation of Ethanol/Water Mixtures”, *Journal of Membrane Science*, 295:71–79
- [20] Şener, T., Okumuş, E., Gürkan, T. ve Yılmaz, L., (2010). “The Effect of Different Solvents on the Performance of Zeolite-Filled Composite Pervaporation Membranes”, *Desalination*, 261:181–185
- [21] Vane, L.M., Namboodiri, V. ve Bowen, T.C., (2008). “Hydrophobic Zeolite–Silicone Rubber Mixed Matrix Membranes for Ethanol–Water separation: Effect of Zeolite and Silicone Component Selection on Pervaporation Performance”, *Journal of Membrane Science*, 308:230–241

- [22] Ahn, H., Lee, H., Lee, S.B. ve Lee, Y., (2006). "Pervaporation of An Aqueous Ethanol Solution Through Hydrophilic Zeolite Membranes", *Desalination*, 193:244–251
- [23] Kuhn, J., Yajima, K., Tomita, T., Gross, J. ve Kapteijn, F., (2008). "Dehydration Performance of A Hydrophobic DD3R Zeolite Membrane", *Journal of Membrane Science*, 321:344–349
- [24] Shaban, H.I., (1997). "Pervaporation Separation of Water from Organic Mixtures", *Separation and Purification Technology*, 11:119-126
- [25] Alghezawi, N., Sanlı, O., Aras, L. ve Asman, G., (2005). "Separation of Acetic Acid–Water Mixtures Through Acrylonitrile Grafted Poly(vinyl alcohol) Membranes by Pervaporation", *Chemical Engineering and Processing*, 44:51–58
- [26] Guo, R., Fang, X., Wu, H. ve Jiang, Z., (2008). "Preparation and Pervaporation Performance of Surface Crosslinked PVA/PES Composite Membrane", *Journal of Membrane Science*, 322:32–38
- [27] Zhao, Q., Qian, J., An, Q., Zhu, M., Yin, M. ve Sun, Z., (2009). "Poly(vinyl alcohol)/Polyelectrolyte Complex Blend Membrane for Pervaporation Dehydration of Isopropanol", *Journal of Membrane Science*, 343:53–61
- [28] Sullivan, D.M. ve Bruening, M.L., (2005). "Ultrathin, Cross-Linked Polyimide Pervaporation Membranes Prepared from Polyelectrolyte Multilayers", *Journal of Membrane Science*, 248:161–170
- [29] Guo, R., Hu, C., Li, B. ve Jiang, Z., (2007). "Pervaporation Separation of Ethylene Glycol/Water Mixtures Through Surface Crosslinked PVA Membranes: Coupling Effect and Separation Performance Analysis", *Journal of Membrane Science*, 289:191–198
- [30] Ahn, H., Lee, H., Lee, S.B. ve Lee, Y., (2007). "Dehydration of TFEA/Water Mixture Through Hydrophilic Zeolite Membrane by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 291:46–52
- [31] Bowen, T.C., Kalipcilar, H., Falconer, J.L. ve Noble, R.D., (2003). "Pervaporation of Organic/Water Mixtures Through B-ZSM-5 Zeolite Membranes on Monolith Supports", *Journal of Membrane Science*, 215:235–247
- [32] Shah, D., Kissick, K., Ghorpade, A., Hannah, R. ve Bhattacharyya, D., (2000). "Pervaporation of Alcohol–Water and Dimethylformamide–Water Mixtures Using Hydrophilic Zeolite NaA Membranes: Mechanisms and Experimental Results", *Journal of Membrane Science*, 179:185–205
- [33] Teli, S.B., Calle, M. ve Li, N., (2011). "Poly(vinyl alcohol)-H-ZSM-5 Zeolite Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Separation of Methanol–Benzene Mixture" *Journal of Membrane Science*, 268:312-320
- [34] Yoshida, W. ve Cohen, Y., (2003). "Ceramic-Supported Polymer Membranes for Pervaporation of Binary Organic/Organic Mixtures", *Journal of Membrane Science*, 213:145–157

- [35] Lee, K.R., Teng, M.Y., Lee, H. ve Lai, J.Y., (2000). “Dehydration of Ethanol/Water Mixtures by Pervaporation with Composite Membranes of Polyacrylic Acid and Plasma-Treated Polycarbonate”, *Journal of Membrane Science*, 164:13-23
- [36] Dede, Ö., (2007). Pervaporation of Organic/Water Mixtures by MFI Type Zeolite Membranes Synthesized in a Flow System, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [37] Şafak, M., (2003). Gaz Ayırma İşlemleri için Modifiye Poliimid Membran Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [38] Mulder, M., (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands
- [39] Doğan, H., (2007). Zeolit Katkılı Polimerik Membranların Pervaporasyon Uygulamaları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli
- [40] Breck, D.W., (1974). *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York
- [41] Değirmenci, E., (2006). Poli(vinil alkol) Membranlara İtakonik Asit Aşılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [42] Demirciyeva, F., (2006). Membran Yöntemi Kullanarak Metan – Karbondioksit Gaz Karışımından Metanın Ayırıştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- [43] Xu, T., (2005). “Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective”, *Journal of Membrane Science*, 263:1–29
- [44] Arçevik, E., (2010). Dehidrasyona Yönelik Zeolit Dolgulu Membranların Saf Çözücülerdeki Sorpsiyon Davranışının ve Pervaporasyon Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [45] Ravanchi, M.T., Kaghazchi, T. ve Kargari, A., (2009). “Application of Membrane Separation Processes in Petrochemical Industry: A Review”, *Desalination*, 235:199–244
- [46] Hong, S. ve Elimelech, M., (1997). “Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes”, *Journal of Membrane Science*, 132:159-18
- [47] Blanco, J.F., Nguyen, Q.T. ve Schaetzel, P., (2001). “Novel Hydrophilic Membrane Materials: Sulfonated Polyethersulfone Cardio”, *Journal of Membrane Science*, 186:267–279
- [48] Li, N., Fane, A.G., Ho, W.S. ve Matsuura, T., (2008). *Advanced Membrane Technology and Applications*, Wiley, United States of America
- [49] Business Network-XING,  
<http://www.xing.com/net/turkishmarblenaturalstones/madencilik-forum-276490/zeolite-nedir-16599259/16735193/>, 16 Nisan 2011
- [50] Aktel, F., (2005). Batı Anadolu Klinoptilolitinin Sodyum ve Amonyum Formlarında Kobalt ve Nikel İyonları ile İyon Değişimi ve Termodinamik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

- [51] Bowen, T.C., Li, S., Noble, R.D. ve Falconer, J.L., (2003). "Driving Force for Pervaporation Through Zeolite Membranes", *Journal of Membrane Science*, 225:165–176
- [52] Bahceselforum,  
<http://www.bahcesel.com/forumsel/gubre-bilgisi/9846-zeolit-nedir/>,  
05 Mayıs 2011
- [53] Tok, S., (2009). Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [54] Lindmark, J., Hedlund, J., Wirawan, S.K., Creaser, D., Li, M., Zhang, D. ve Zou. X., (2010). "Impregnation of Zeolite Membranes for Enhanced Selectivity", *Journal of Membrane Science*, 365:188–197
- [55] Navarrete-Casas, R., Navarrete-Guijosa, A., Valenzuela-Calahorro, C., López-González, J.D. ve García-Rodríguez, A., (2007). "Study of Lithium Ion Exchange by Two Synthetic Zeolites: Kinetics and Equilibrium", *Journal of Colloid and Interface Science*, 306:345–353
- [56] Tantekin-Ersolmaz, S.B., Şenorkyan, L., Kalaonra, N., Tatlier, M. ve Şenatalar, A.E., (2001). "n-Pentane/i-Pentane Separation by Using Zeolite-PDMS Mixed Matrix Membranes", *Journal of Membrane Science*, 189:59–67
- [57] Trifunovic, O. ve Tragardh, G., (2006). "Mass Transport of Aliphatic Alcohols and Esters Through Hydrophobic Pervaporation Membranes", *Separation and Purification Technology*, 50:51–61
- [58] Bowen, T.C. Noble, R.D. ve Falconer, J.L., (2004). "Fundamentals and Applications of Pervaporation Through Zeolite Membranes", *Journal of Membrane Science*, 245:1–33
- [59] Ge, J., Cui, Y., Yan, Y., Jiang, W., (2000). "The Effect of Structure on Pervaporation of Chitosan Membrane", *Journal of Membrane Science*, 165, 75-81
- [60] Salt, Y., ve Dinçer, S., (2006). An Option for Special Separation Operations: Membrane Processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, İstanbul
- [61] Chapman, P.D., Oliveira, T., Livingston, A.G. ve Li, K., (2008). "Membranes for the Dehydration of Solvents by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 318:5–37
- [62] Julbe, A., (2007). *Zeolite Membranes, Zeolite Science and Practice*, France
- [63] Salt, Y., (2002). İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [64] Korkmaz, S., Salt, Y., Hasanoğlu, A., Özkan, S., Salt, İ. ve Dinçer, S., (2009). "Pervaporation Membrane Reactor Study for the Esterification of Acetic Acid and İsobutanol Using Polydimethylsiloxane Membrane", *Applied Catalysis*, 366:102-107

- [65] Erpek, E., (2009). Zeolit Katkılı Poliimid Membranlar ile Doğalgazın Saflaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Buket EKİNCİ  
**Doğum Tarihi** : 11.04.1987  
**Doğum Yeri** : Üsküdar/İSTANBUL  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : Buket\_Ekinci@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lisans	Kimya Mühendisliği	Gazi Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Beyoğlu Fındıklı (Y.D.A.) Lisesi	2005