

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAF VE ZEOLİT KATKILI SODYUM ALJİNAT VE POLİ(DİMETİL
SİLOKSAN) MEMBRANLARIN PERVAPORASYON UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS

Kimya Müh. Filiz UĞUR NİGİZ

**Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Danışman: Doç. Dr. Nilüfer D. Hilmioğlu**

KOCAELİ, 2011

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAF VE KATKILI SODYUM ALJİNAT VE POLİ(DİMETİL SİLOKSAN)
MEMBRANLARIN PERVAPORASYON UYGULAMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Filiz UĞUR NİGİZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 19 ARALIK 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 28 ARALIK 2011

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Nilüfer D. HİLMİOĞLU
(.....)

Üye
Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ
(.....)

Üye
Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT
(.....)

KOCAELİ, 2011

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜRLER

Çevre hassasiyeti, etkin enerji kullanımı ve düşük maliyet gibi birçok avantajı kanıtlanan Pervaporasyon, literatürde geniş kitlelerce araştırılan ve ticarileşen bir sistem haline gelmiştir. Türkiye’de henüz ticari Pervaporasyon ünitesi olmamakla beraber Kocaeli Üniversitesi’nin de içinde bulunduğu bir grup üniversitede bu konu araştırılmaktadır. Beni bu çalışma konusuna yönlendiren, araştırma ve deneylerimin her aşamasında bilgileri ile destekleyen danışmanım Doç. Dr. Nilüfer Durmaz Hilmioğlu’na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle membran hazırlama aşamasındaki içinden çıkılmaz durumlarda, yeni fikir ve önerileri ile bana yol gösteren Doç. Dr. Güralp Özkoç’a çok teşekkür ederim.

Benimle aynı sıkıntıları paylaşan, aynı yolu yan yana yürüdüğüm güzel arkadaşım ve dostum Merve Ercan Kalkan başta olmak üzere, manevi desteklerini hep hissettiğim güler yüzlü arkadaşlarım Bahar Gürkaya Kutluk, Şebnem Kemaloğlu Doğan, Nevin Gamze Karslı Yılmaz, Dilek Turan, Hümeysra Şirin, Melda Akbin ve Nurdan Öztemel’e çok teşekkür ederim.

Aldığım her kararda bana destek olan, bana güvenlerini hep hissettiren ve her zaman yanımda olan canım aileme, annem Perihan Uğur ve babam Mustafa Uğur’a, ailemin uzaklığını bana hissettirmeyen, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ikinci ailem olan Mualla Nigiz ve Erkan Nigiz’e çok teşekkür ederim.

Sabrı ve anlayışı ile bu zor dönemimi atlatmama yardımcı olan en büyük destekçim ve biricik eşim Murat Nigiz ise teşekkürlerin en büyüğünü hak ediyor.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER	vii
ÖZET	viii
İNGİLİZCE ÖZET.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. PERVAPORASYON	4
2.1 Pervaporasyon Tanımı ve Gelişimi	4
2.2 Sistem Karakteristiği	6
2.3. Pervaporasyonun Avantajları	7
2.4. Pervaporasyonun Kullanım Alanları	10
2.4.1. Biyoetanol susuzlaştırılmasında Pervaporasyon	12
2.5. Pervaporasyon Membranları.....	13
2.5.1. Polimerik Pervaporasyon membranları	14
2.5.1.1. Polimerik membranlarda çözünme ve difüzyon	15
2.5.1.2. Polimerik membranlarda madde geçişini etkileyen faktörler	16
2.5.2. İnorganik membranlar	17
2.5.2.1. Zeolitler	18
2.5.3. Karma membranlar	20
2.5.3.1. Zeolit-Polimer ara yüzey morfolojisi.....	20
2.6. Fizikokimyasal Parametreler	23
2.6.1. Membranlarda kütle aktarımı.....	24
2.6.2. Çözünme – difüzyon modelinin Pervaporasyona uygulanması.....	26
2.7. Pervaporasyon Performansına Etki Eden Genel Faktörler	30
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	32
3.1. Camsı Sodyum Aljinat Membranları	32
3.2. Kauçuksu Poli(dimetil siloksan) Membranları	36
4. MALZEME VE YÖNTEM.....	41
4.1. Malzeme	41
4.1.1. Deneylerde ve analizde kullanılan cihazlar.....	41
4.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar	45
4.2. Yöntem	46
4.2.1. Katkılı ve katkısız membran hazırlanması	46
4.2.1.1. Katkısız NaAlg membran hazırlanması	46
4.2.1.2. Zeolit 4A katkılı NaAlg membran hazırlanması	47
4.2.1.3. Nano boyutlu koloidal zeolit 4A katkılı NaAlg membran hazırlanması.....	48
4.2.1.4. İkleme tekniği ile zeolit 4A katkılı NaAlg membran hazırlanması	48
4.2.1.5. Katkısız PDMS membranlarının hazırlanması	48
4.2.1.6. Zeolit ZSM-5 katkılı PDMS membranlarının hazırlanması	49
4.2.2. Şişme testleri	50
4.2.3. Pervaporasyon deneyleri	50
4.2.3.1. NaAlg membranların pervaporasyon testleri	51
4.2.3.2. PDMS membranların pervaporasyon testleri	51
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	52
5.1. NaAlg Membranlar ile Etanol-Su Karışımlarının Ayrılması	52

5.1.1. Saf ve katkılı NaAlg membranların FTIR TGA ve SEM analizleri.....	53
5.1.2. NaAlg membranlarda besleme konsantrasyonunun akı ve seçiciliğe etkisi ...	56
5.1.3. NaAlg membranlarda zeolit 4A yükleme oranının akı ve seçiciliğe etkisi	58
5.1.4. NaAlg membranlarda çapraz bağlayıcı seçiminin akı ve seçiciliğe etkisi	61
5.1.5. NaAlg membranlarda zeolit 4A boyutunun akı ve seçiciliğe etkisi	63
5.1.6. NaAlg membranlarda sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi.....	66
5.1.7. NaAlg membranlarda ilkleme yönteminin kullanılmasının akı ve seçiciliğe etkisi	68
5.2. PDMS Membranlar ile Etanol-Su Karışımlarının Ayrılması	71
5.2.1. Saf ve katkılı PDMS membranların FTIR ve SEM analizleri	72
5.2.2. PDMS membranlarda besleme konsantrasyonu ve zeolit yükleme oranının akı ve seçiciliğe etkisi	74
5.2.3. PDMS membranlarda çapraz bağlayıcı seçiminin akı ve seçiciliğe etkisi.....	78
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	85
EKLER.....	91
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	94
ÖZGEÇMİŞ	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Etanol-su çözeltisinin Distilasyon ve PV prosesleri ile konsantrasyon eğrilerinin karşılaştırılması (GFT karma membran)	5
Şekil 2.2: Basit bir pervaporasyon ünitesi.....	6
Şekil 2.3: Membranda akım	7
Şekil 2.4: Azeotropik distilasyon (a), Ekstraktif distilasyon (b) ve Pervaporasyon (c) ile etanol susuzlaştırma işlemi (Kütlice % 99,5 saflıkta)	9
Şekil 2.5: Lignoselülozik maddelerden etanol üretim basamakları	13
Şekil 2.6: Morfolojik özelliklerine göre membran türleri.....	13
Şekil 2.7: CHA (a) , MFI (b) ve MOR (c) zeolitlerinin yapıları.....	18
Şekil 2.8: Polimer-zeolit etkileşimleri	20
Şekil 2.9: İkleme prosedürü	22
Şekil 2.10: Çözünme-difüzyon modeli	25
Şekil 2.11: Sorpsiyon ve desorpsiyon işlemi	25
Şekil 2.12: Çözünme-difüzyon sınır koşulları	27
Şekil 3.1: Aljinik asitin moleküler şekli	32
Şekil 3.2: Kahverengi yosundan membrana: Aljinat	32
Şekil 3.3: Poli(dimetil siloksan) 'ın moleküler yapısı	36
Şekil 4.1: Polimer çözeltisi hazırlama düzeneği.....	41
Şekil 4.2: Nüve EV 018 marka etüv.....	41
Şekil 4.3: Bandelin Sonorex marka ultrasonik karıştırıcı.....	42
Şekil 4.4: Pervaporasyon ünitesi.....	42
Şekil 4.5: DSM Xplore Micro Compounder marka eş yönlü ve çift vidalı ekstrüder ..	43
Şekil 4.6: Sıcak pres	43
Şekil 4.7: Krüss marka refraktometre	44
Şekil 4.8: Katkısız NaAlg membran.....	47
Şekil 4.9: Katkılı NaAlg membran.....	47
Şekil 4.10: Katkısız PDMS membranları	49
Şekil 4.11: Katkılı PDMS membranları	50
Şekil 5.1: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların FTIR analizi (M:Saf, M ₁ : %5 4A katkı, M ₂ : %7 4A katkı, M ₃ : %10 4A katkı, M ₄ : %10 nano 4A katkı NaAlg membranları).....	53
Şekil 5.2: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların TGA analizi (M:Saf, M ₁ : %5 4A katkı, M ₂ : %7 4A katkı, M ₃ : %10 4A katkı, M ₄ : %10 nano 4A katkı NaAlg membranları).....	54
Şekil 5.3: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların SEM analizi: %5 4A yükleme oranlı membranların kesit (a) ve (b) görüntüleri , % 10 4A yükleme oranlı membranların kesit (c) ve yüzey (d) görüntüleri	55
Şekil 5.4: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların beslemedeki su konsantrasyonlarına bağlı akı değişimi	56
Şekil 5.5: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların beslemedeki su konsantrasyonlarına bağlı seçicilik değişimi	57
Şekil 5.6: PA ile çapraz bağlanan katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yükleme oranlarına bağlı akı değişimi	58
Şekil 5.7: GA ile çapraz bağlanan katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yükleme oranlarına bağlı akı değişimi	58
Şekil 5.8: PA ile çapraz bağlanan katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yükleme oranlarına bağlı seçicilik değişimi.....	59

Şekil 5.9: GA ile çapraz bağlanan katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yüklem oranlarına bağlı seçicilik değişimi.....	60
Şekil 5.10: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yüklem oranları ve çapraz bağlayıcı türlerine bağlı akı değişimi.....	61
Şekil 5.11: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yüklem oranları ve çapraz bağlayıcı türlerine bağlı seçicilik değişimi	62
Şekil 5.12: %10 Nano ve mikro zeolit katkılı NaAlg membranların SEM analizi: Nano katkılı membranın yüzey görüntüsü (a), nano katkılı membranın kesit görüntüsü (b), mikro katkılı membranın kesit görüntüsü (c), nano katkılı membranın kesit görüntüsü (d)	63
Şekil 5.13: Zeolit boyutuna ve beslemedeki su konsantrasyonuna bağlı akı değişimi	64
Şekil 5.14: Zeolit boyutuna ve beslemedeki su konsantrasyonuna bağlı seçicilik değişimi	65
Şekil 5.15: Sıcaklık ve beslemedeki su konsantrasyonuna bağlı akı değişimi	66
Şekil 5.16: Sıcaklık ve beslemedeki su konsantrasyonuna bağlı seçicilik değişimi ..	67
Şekil 5.17: İkleme ve geleneksel yöntem ile hazırlanan %10 4A katkılı NaAlg membranların SEM analizi: Geleneksel yöntem (a), ilkleme yöntemi (b) .	68
Şekil 5.18: Membran hazırlama tekniğinin membran akısına etkisi	69
Şekil 5.19: Membran hazırlama tekniğinin membran seçiciliğine etkisi.....	70
Şekil 5.20: Düşük viskoziteli PDMS, HMS ve Ptk ile hazırlanan membran denemeleri: Katkısız membran (a), ZSM-5 katkılı membran (b)	71
Şekil 5.21: Katkılı ve katkısız PDMS membranların FTIR analizi.....	72
Şekil 5.22: PDMS membranların SEM analizleri: %10 ZSM-5 katkılı membran yüzey görüntüsü (a), %30 ZSM-5 katkılı membranın yüzey (b) ve kesit (c) görüntüsü, %60 ZSM-5 katkılı membranın yüzey (d) ve kesit (e) görüntüsü	73
Şekil 5.23: Zeolit yüklem oranına ve beslemedeki etanol konsantrasyonuna bağlı akı değişimi.....	74
Şekil 5.24: %60 ZSM-5 yüklemeli membranın SEM görüntüsü	75
Şekil 5.25: Zeolit yüklem oranına ve beslemedeki etanol konsantrasyonuna bağlı seçicilik değişimi	76
Şekil 5.26: %60 ZSM-5 yüklem oranlı membran	77
Şekil 5.27: Çapraz bağlayıcı çeşidinin akı (a) ve seçiciliğe (b) etkisi	78

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1: Farklı ayırma tekniklerinin maliyet analizi	10
Tablo 2.2: Pervaporasyon ile ayrılan bileşen grupları.....	11
Tablo 2.3: Biyoetanol hammaddelerinin CO ₂ emisyon azaltma oranları	12
Tablo 2.4: Küçük, orta ve büyük yapıdaki zeolitler ve boyutları	19
Tablo 2.5: Bazı zeolitlerin gözenek çap ve Si/Al oranları.....	19
Tablo 3.1: NaAlg membranları ile ilgili yapılan literatür araştırması	33
Tablo 3.2: PDMS membranları ile yapılan literatür araştırması	37
Tablo 6.1: Literatürdeki saf ve katkılı NaAlg membranlı PV çalışmalarının performans sonuçlarının bu çalışma ile karşılaştırılması	80
Tablo 6.2: Literatürdeki saf ve katkılı PDMS membranlı PV çalışmalarının performans sonuçlarının bu çalışma ile karşılaştırılması	83

SİMGELER

C	: konsantrasyon (mol/l)
D	: difüzyon katsayısı
H	: Henry yasası sabiti
J	: akı ($\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$)
K	: sorpsiyon katsayısı
L	: kimyasal potansiyele bağlı katsayı
m_k	: kuru membranın kütlesi (g)
m_s	: şişmiş membranın kütlesi (g)
p	: basınç (atm)
P	: geçirgenlik ($\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$)
PSI	: ayırma indeksi ($\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$)
R	: gaz sabiti ($\text{kJ/mol}\cdot\text{K}$)
s_d	: şişme yüzdesi (%)
T	: sıcaklık (K)
T_g	: camsı geçiş sıcaklığı (K)
μ	: kimyasal potansiyel (kJ)
α	: seçicilik
β	: ayırma faktörü
γ	: konsantrasyona bağlı aktivite katsayısı
ϑ	: molar hacim (l/mol)

Kısaltmalar

BP	: Benzoil (dibenzoil) peroksit
D	: Diyaliz
DCP	: Dikümil peroksit
ED	: Elektrodializ
FTIR	: Furrier kızılötesi spektrası
GA	: Gluteraldehit
GS	: Gaz ayırma
HCl	: Hidroklorik asit
HMS	: Poli(dimetil siloksan-ko-metilhidrosiloksan)
İPA	: İzopropanol
MF	: Mikrofiltrasyon
MMM	: Mixed Matrix Membrane (Karma membran)
NaAlg	: Sodyum aljinat
PA	: Fosforik asit
PAN	: Poli(akrilonitril)
PDMS	: Poli(dimetil siloksan)
Ptk	: Platinyum-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametilsilokzan
PVA	: Poli(vinil alkol)
RO	: Ters ozmos
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termo gravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrafuran
UF	: Ultrafiltrasyon
VOC	: Volatile Organic Compound (Uçucu organik bileşen)

SAF VE ZEOLİT KATKILI SODYUM ALJİNAT VE POLİ(DİMETİL SİLOKSAN) MEMBRANLARIN PERVAPORASYON UYGULAMASI

Filiz UĞUR NİGİZ

Anahtar Kelimeler: Pervaporasyon, Sodyum Aljinat, Poli(dimetil siloksan), Zeolit 4A, Zeolit ZSM-5.

Özet: Ayırma ve saflaştırma işlemleri kimyasal süreçlerin en önemli kısmını oluşturmaktadır çünkü ürünlerin diğer bileşenlerden bozunmadan ve yüksek saflıkta ayrılması gerekmektedir. Bu ayırma işlemleri bir dizi basamaklardan oluşmaktadır ve basamaklar arttıkça işlem maliyetleri de artmaktadır. Pervaporasyon, sıvı bileşenlerin yüksek saflıkta ayrıldığı düşük maliyetli bir membran prosesidir. Özellikle alkol ayırma alanında dünya çapında yüzlerce kurulu pervaporasyon tesisi bulunmaktadır. Pervaporasyonun performans ve verimi uygun membran seçimine bağlıdır. Bu tez çalışmasında, referans çözelti olarak etanol-su çözeltisi seçilmiştir. Bu çözeltiden suyu ayırmak için hidrofilik saf ve 4A zeolit katkılı Sodyum aljinat membranları, etanolü ayırmak için ise hidrofobik saf ve ZSM-5 zeoliti katkılı Poli(dimetil siloksan) membranları hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar ile yapılan pervaporasyon testleri sonucunda akı ve seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Akı ve seçicilik değerlerinin, besleme konsantrasyonlarına, zeolit yükleme oranlarına, çapraz bağlayıcı seçimlerine, zeolit boyutuna, membran hazırlama koşuluna bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Yapılan analizler ile membran yapısı belirlenmiştir. Deneyler sonucunda, membrana eklenen zeolit oranı arttıkça membran akı ve seçiciliğinin arttığı, membranın seçici olduğu bileşenin beslemedeki konsantrasyonunun artırılması ile membran akısının arttığı ancak seçiciliğinin düştüğü görülmüştür. Membrana eklenen zeolit boyutunun seçicilik değerine etki etmediği ancak membran hazırlama koşullarının ve çapraz bağlayıcı çeşidinin pervaporasyon performansını etkilediği görülmüştür. Besleme çözeltisinin sıcaklığının artması, akı değerlerini arttırmış ancak seçicilik değerlerini düşürmüştür.

PERVAPORATION APPLICATION OF PRISTINE AND ZEOLITE FILLED SODIUM ALGINATE AND POLY(DIMETHYL SILOXANE) MEMBRANES

Filiz UĞUR NİGİZ

Keywords: Pervaporation, Sodium Alginate, Poly(dimethyl siloxane), Zeolite 4A, Zeolite ZSM-5.

Abstract: Separation and purification operations are the most important part of chemical reactions since it is important to obtain high purity product without decomposition. These operations consist of serial expensive steps. Pervaporation is an efficient and cost effective membrane process which separate liquid components. It is known that over hundreds PV plants have been established around the world in the field of alcohol dehydration. Pervaporation performance is mainly depends on the selection of appropriate membrane materials. In this work, ethanol-water mixtures have been selected as reference feed. Pristine and 4A filled Sodium alginate membranes, pristine and ZSM-5 filled poly(dimethyl siloxane) membranes have been prepared to separate water and ethanol from the feed mixtures respectively. After the pervaporation tests, flux and selectivity values have been calculated. The effect of feed composition, zeolite loading, cross-linking agent type, zeolite size and membrane preparation condition have been investigated. The membrane morphologies and chemical properties have been evaluated according to the analysis. It is observed that both flux and selectivity increased as increasing zeolite content in membrane matrix. Flux values increased but selectivity values decreased as increasing the composition of component which is selected by the membrane. The pervaporation performance has not been affected by the size of zeolite as well but membrane preparation and cross-linking agent type selection have influenced the flux and selectivity.

1.GİRİŞ

1960'lı yılların başında Sourirajan tarafından geliştirilen asimetrik bir membran, bugünün teknolojisine kadar uzanan membran proseslerinin temelini oluşturmuştur (Nunes, 2006). O günlerden bugüne binlerce üretici, membran temelli proseslerle gıdadan tekstile, geri dönüşümden enerji üretimine ve tıbbaya kadar onlarca alanda gelişim sağlamış ve teknolojinin parçası haline gelmiştir (Ulbrich, 2006).

Membran proseslerini avantajlı kılan faktörler kısaca şunlardır:

- Membran malzemesi zararlı kimyasallardan oluşmaz,
- Membran prosesleri genellikle atmosferik koşullarda işletilir,
- Ek kimyasallar kullanılmaz,
- Tutuklanacağı maddeler için (enzim, protein, katalizör) toksik özelliği taşımaz,
- Yapı maddesi ve kullanım modülü çeşitliliğine sahiptir,
- Proseslerde kurulumu ve işletimi kolaydır,
- Reaksiyon sistemlerinde kullanımında, işlem verimi yüksektir,
- Maliyeti düşüktür (Strathmann, 1998, Ravanchi ve diğ., 2009).

Membran ayırma prensibi, genel olarak şöyle özetlenebilir; ayrılacak olan bileşenler ile temasta olan membranlar, konsantrasyon, basınç, elektriksel potansiyel gradientleri gibi itici kuvvetlerin etkisi ile maddelerden birini seçici olarak geçirirler (Khow ve Mitra, 2010). Bu geçiş membranın morfolojik yapısına (gözenekli, asimetrik, simetrik, gözeneksiz vs...), ayrılacak bileşenin moleküler boyutuna, membranın yapıldığı malzemeye ve membranın modülüne göre farklı prensiplerle açıklanabilmektedir (Slater, 1989).

Dünya çapında kullanılan membran proseslerinin % 80'ini mikrofiltrasyon (MF), diyaliz (D), ters ozmos (RO) ve ultrafiltrasyon (UF) oluştururken; elektrodiyaliz (ED), gaz ayırma (GS) ve pervaporasyon (PV) hala gelişmekte olan tekniklerdir (Drioli, 2004, Bhatia, 2008). Bu teknolojilerin gelişimi, enerji tüketim miktarı, ürün kalitesi, çevresel etmenler ve uygun membran üretimine bağlıdır. Seçilen prosesin

kullanılabilirliği ise proses ürün değerine ve alternatif proseslerden çok yönlü üstün olmasına bağlıdır.

Membran prosesleri içerisinde gelişimini hala sürdüren Pervaporasyon, hem ürün kalitesi hem de enerji tasarrufu konusunda son zamanlarda büyük yollar kat etmiştir. Pervaporasyonu diğer işlemlerden ayıran en önemli özellik, ayırım sırasında faz değişimi olmasıdır. İsmi 'permeation' (geçiş) ve 'evaporation' (buharlaştırma) terimlerinden almaktadır. Bu süreçte sıvı olarak membran ile temas eden madde, vakum basıncı etkisi ile membrandan geçerken buharlaşır (Khow ve Mitra, 2010).

Pervaporasyonun kullanıldığı ve ticarileştiği en yaygın alan, alkol saflaştırma prosesleridir. Özellikle yakıt etanol üretim tesislerinde ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda ortaya çıkan politikalar ve çevresel duyarlılık ilkelerinden dolayı fosil temelli yakıtların kullanımını azaltmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bulunan çözümlerden biri de bu yakıtlar yerine kentsel, evsel ve tarımsal atıklardan üretilen yakıt etanol kullanımınıdır. Dolayısıyla üretim safhasında sudan ayırımında problemler yaşanan etanol-su azeotropunu, pervaporasyon ile kırmak ticari, çevresel ve ekonomik açıdan önemlidir. Bu işlem ya hidrofilik bir membran kullanılarak suyu ürün olarak elde ederek ya da hidrofobik membran ile etanol ürün elde edilerek gerçekleştirilmektedir. Literatürde kullanılan membranlar genellikle hidrofilik yapıdadır. Bu membranlardan camsı özellikte olanları kullanmak nispeten daha zordur (Yeom ve Lee, 1998a, 1998b), Mahajan ve diğ., 2002).

Bu nedendir ki yapılan bu çalışmanın amacı, hem camsı hidrofilik bir membran seçilip, bu yapıyı kolaylaştırıp, performansı arttıracak çözümler üretmek hem de kauçuksu hidrofobik membran seçilerek iki tür arasındaki performans farklarını incelemektir. Her iki membran türüne zeolitler eklenerek kompozit (karma) membranlar oluşturulmuştur.

Bu çalışmada hidrofilik membran malzemesi olarak doğal polisakkaritler grubundan sodyum aljinat (NaAlg) uygun görülmüştür. Literatürde bu membran ile yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır. Çünkü NaAlg camsı bir polimer olmasına rağmen su ile teması geçen membranın mekanik özellikleri ve ısı kararlılığı çok yüksek değildir. NaAlg membranının suda çözünürlüğünü engellemek için gluteraldehit (GA) ve fosforik asit (PA) olmak üzere iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılmış ve bu bağlayıcıların performansa etkisi incelenmiştir. Farklı oranlarda zeolit katılan

membranların, saf hali ile performans farkları araştırılmış ve olası nedenler üzerinden çözümler geliştirilmiştir. Bu çözümlerden biri, katılan zeolit boyutunu küçültmek diğeri ise genellikle gaz ayırma membranlarını iyileştirmede kullanılan priming yani 'ilkleme' yöntemini uygulamaktır. NaAlg polimerlerinde kullanılan zeolit ise, yine hidrofilik yapıya sahip olan 4A'dır. Bu zeolitin moleküler kanalları su moleküllerini geçirip etanol moleküllerini geçirmeyecek kadar küçük boyuttadır. Hidrofobik membran malzemesi olarak seçilen polimer ise kauçuksu poli(dimetil siloksan) (PDMS)'dir. Literatürde hidrofobik PV membranı olarak oldukça fazla kullanılan bir malzemedir. PDMS malzemesini membran filmi haline getirmek için dikünil peroksit (DCP) ve dibenzoil peroksit (BP) olmak üzere iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Yine bu membranın kararlılığını arttırmak için polimer içine ZSM-5 zeoliti eklenmiştir. ZSM-5'in gözenek boyutu etanolü geçirmeye müsaittir. Katkılı ve katkısız PDMS membranları literatürde bahsedilen tekniklerden daha farklı hazırlanmış ve bu membranların PV performansına etkisi incelenmiştir.

Kısaca özetlemek gerekir ise bu tez çalışmasında; polimer türlerinin, hazırlama koşullarının, zeolit türlerinin ve çapraz bağlayıcı türlerinin pervaporasyon performansına etkileri incelenmiş ve karşılaştırmalar yapılmıştır. Ayrıca zeolit boyutunun, yükleme oranının, besleme çözeltisi derişimi ve sıcaklığın pervaporasyona etkisi incelenmiştir. İlk kez bu çalışmada 4A zeoliti nano boyuta indirgenmiş ve boyut etkisi incelenmiştir, dünya literatüründe pervaporasyon membranlarında ilkleme yönteminin uygulandığı ikinci, Türkiye'de ise ilk çalışmadır. Ayrıca hem hidrofilik hem de hidrofobik membranlarda çapraz bağlayıcı çeşitlerinin pervaporasyon performansına etkisinin incelendiği ilk çalışmadır.

Tezin bu bölümünde konuya giriş yapıldıktan sonra tezin ikinci bölümünde pervaporasyon hakkında genel bilgiler, kullanım alanları, avantajları, pervaporasyon membran türleri, geçiş mekanizması ve performans parametrelerinden bahsedilmiştir. Seçilen membran ve zeolitler ile ilgili literatürde yapılan çalışmalara üçüncü bölümde yer verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmada kullanılan malzeme ve cihazlar kısaca tanıtıldıktan sonra membran hazırlama, şişme testi ve pervaporasyon deney yöntemi dördüncü bölümde anlatılmıştır. Beşinci bölümde deneysel yöntem sonucu elde edilen bulgulardan bahsedilip yorumlamalar yapıldıktan sonra altıncı bölümde tez sonucunda elde edilen genel sonuçlardan ve bu çalışmanın literatüre katkısından bahsedilmiştir.

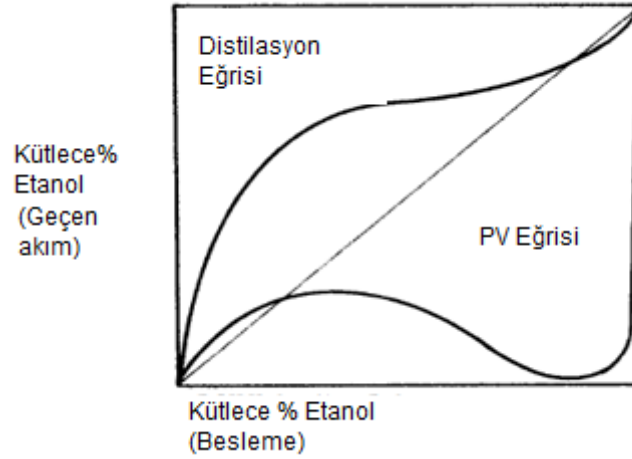
2. PERVAPORASYON

2.1. Pervaporasyon Tanımı ve Gelişimi

Kimya endüstrisinde özellikle üretim aşamasında enerji kullanımı, çevresel duyarlılıklar ve verim önemli araştırma konularının başında gelmektedir. Üretim tesislerin enerji sarfiyatlarının büyük bir kısmını ise saflaştırma prosesleri oluşturmaktadır. Sıvı-sıvı ürün ayıran tesislerde kullanılan yöntem, geleneksel distilasyon yöntemidir. Ancak bu teknolojinin de cevap veremediği bazı noktalar vardır. Azeotrop oluşturan bileşikler, ısı duyarlılıkları olan maddeler geleneksel yöntemlerle ayrılamamaktadır. Bu noktada devreye azeotropik distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, reaktif distilasyon, gibi yöntemler girmektedir. Ancak bu yöntemlerde kullanılan ek kimyasalların çoğu çevre için zararlı kimyasallardır. Ayrıca bu tekniklerin çoğunun kurulumu tasarım aşamasında olması gerektiği için tesis maliyetleri de artmaktadır.

Pervaporasyon, reaksiyon sonucu çıkan organik veya sulu bileşenleri yüksek verim, seçicilik ve düşük maliyet ile ayıran bir membran prosesidir. Membran proseslerinin en yenilerinden biri olmakla birlikte itici güç, basınç farkıyla elde edilen konsantrasyon gradientidir. 1917 yılında Kober tarafından keşfedilmiştir. 1935 yılında sistemin ne kadar avantajlı olduğu Farber tarafından telaffuz edilmiştir. Pratikteki ilk çalışma ise 1956 yılında selüloz membran kullanılarak etanol-su ayırmada gerçekleştirilmiştir. 1960 yılında Bining ve meslektaşları tarafından birçok çalışma yapılmıştır. 1980'lerin başında ise Alman GFT firması bu sistemde karma membran kullanarak sistemin ticarileşmesini sağlamıştır (Feng ve Huang,1997).

Ayırma işlemi distilasyondaki gibi sadece kaynama noktası farkı, yani maddenin uçuculuk farkına dayanmadığı için, yakın kaynama noktalı bileşenler ve azeotropik bileşenler için uygulanabilir bir yöntemdir. Ayırma sistemi sırasında ısısal bir işlem uygulanmadığı için ısı duyarlılığı olan çözeltilerin saflaştırılmasında da kullanımı uygundur (Ramana ve diğ., 2006).



Şekil 2.1: Etanol-Su çözeltisinin Distilasyon ve PV prosesleri ile konsantrasyon eğrilerinin karşılaştırılması (GFT karma membran)(Slater,1999)

Distilasyon ile Pervaporasyon buhar-sıvı denge eğrileri Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Distilasyon işleminde yüksek etanol noktalarında (kütlece % 96 etanol içeren sulu çözeltilerde) azeotrop oluşurken, PV bu noktalarda sorunsuz ayırım yapabilmektedir. Yani distilasyon düşük, hidrofilik membranların kullanıldığı pervaporasyon ise yüksek etanol konsantrasyonlarında avantajlı proseslerdir (Slater, 1999).

Son zamanlarda, özellikle biyoteknoloji alanında pervaporasyon yönteminin uygulanması enzim ve protein geri kazanımında oldukça faydalı olmuştur. İşlem düşük basınç ve sıcaklıkta gerçekleştiği için enerji sarfiyatı çok düşüktür. Ayırma işleminde ek kimyasala ihtiyaç duyulmadığından, işlem sonunda çözelti saflaştırma basamağına da gereksinim kalmaz.

Son yıllarda pervaporasyon ve distilasyonun hibrit olarak kullanıldığı sistemlerle yapılan fizibilite çalışmalarında bu tekniğin daha avantajlı olduğu görülmüştür (Hoof ve diğ., 2004).

Pervaporasyonun uygulamaları genel anlamda üç temel alana ayrılmaktadır:

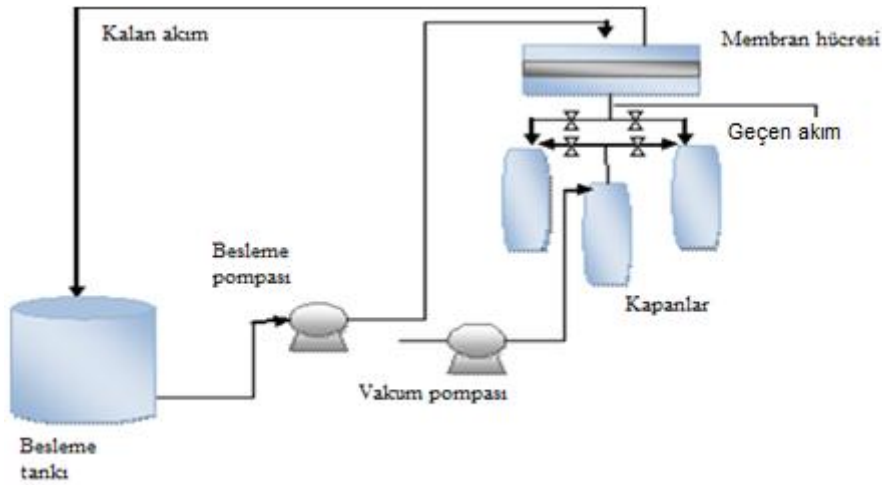
- i) sulu organik çözeltilerin susuzlaştırılması,
- ii) sulu organik çözeltilerden organik maddelerin geri kazanılması,
- iii) organik-organik bileşenlerin birbirinden ayrılması (Feng ve Huang,1997).

Bunlardan birkaçı, Amerika'da Membran Araştırma Merkezi tarafından ve Japonya'da Mitsui firması tarafından kurulan organik madde susuzlaştırma işlemi yapan ticari tesislerdir. Yine Amerika'da İ3 Nanotech firması tarafından kurulan bir tesiste ise sulu bileşenlerden organik maddeler ayrılmaktadır.

Bu teknik, organik-organik madde ayırım alanlarında çok fazla gelişmemiştir. Çünkü üretilen ve ticarileşen membranların tamamına yakını hidrofilik yapıdadır. Hidrofobik yapıda ticarileşen membranlar ise genellikle düşük seçicilik vermektedir çünkü PV ile ayırma maddenin kinetik boyutu ile de bağıntılıdır (Smitha ve diğ., 2004).

2.2. Sistem Karakteristiği

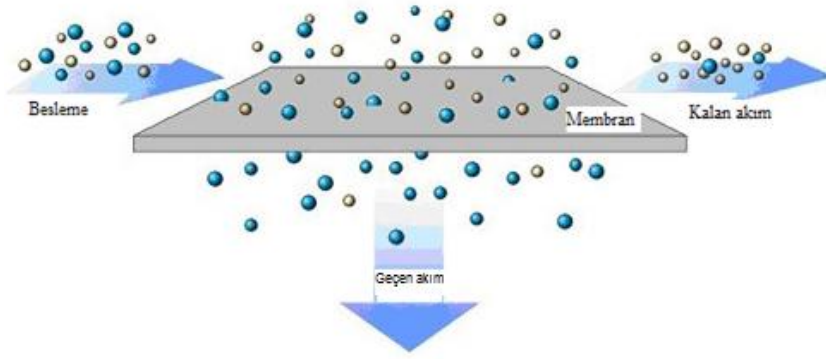
PV çalışma sistemi, ayrılacak çözeltiliye veya hibrit olarak kullanılacağı proses tasarımına göre değişiklik göstermektedir. Basit bir pervaporasyon sistemi Şekil 2.2' de gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Basit bir pervaporasyon ünitesi

Besleme tankında istenilen sıcaklıkta tutulan çözeltili, besleme pompası ile membran kısmına gönderilir. Membran hücreleri genellikle paslanmaz çelik veya teflon gibi çözeltilerin kimyasal bileşiminden ve sıcaklığından etkilenmeyecek malzemelerden yapılmıştır. Membranları arasında tutan bu hücreler arasında vakum veya sıvı kaçımasını engelleyecek contalar (o-ring) bulunmaktadır. Kullanılan membranın ilgisine göre çözeltideki bileşenlerden biri membran tarafından

yüzeyde çözünür, basınç farkıyla oluşturulan konsantrasyon gradientine bağlı olarak çözünen madde, membran boyunca difüze olur. Bu bileşene 'geçen akım' adı verilir. Çözünemeyen madde ise 'kalan akımı' oluşturarak tekrar beslemeye döner (Şekil 2.3). Membran çıkışında uygulanan vakum basıncı geçen akım buhar basıncından düşük olduğundan dolayı sıvı madde, membranı buhar olarak terk eder. Buharlaştıran akım kaparlarda yoğunlaştırularak tekrar sıvı olarak elde edilir. İşlem, proseslere bağlı olarak sürekli veya kesikli olarak yapılabilmektedir.



Şekil 2.3: Membranda akım (URL1)

Ticari olarak kullanılan iki tip pervaporasyon sistemi vardır. Vakum PV ve inert gaz süpürmeli PV (Vallieras ve Favre, 2004). Çalışmalarda çoğunlukla vakum PV sistemi kullanılır. Bu sistemde alt akımda düşük vakum basıncı sağlandığından itici güç artırılarak derişik ürün elde edilir. Diğer sistemde vakum uygulanmadığı için vakumlama enerjisine ihtiyaç duyulmaz ancak farklı bir gaz gönderildiğinden dolayı farklı maliyetler ortaya çıkmaktadır. Ürünün derişik istenildiği ayırma durumlarında pek kullanılan bir yöntem değildir (Brazinha ve diğ., 2009).

2.3. Pervaporasyonun Avantajları

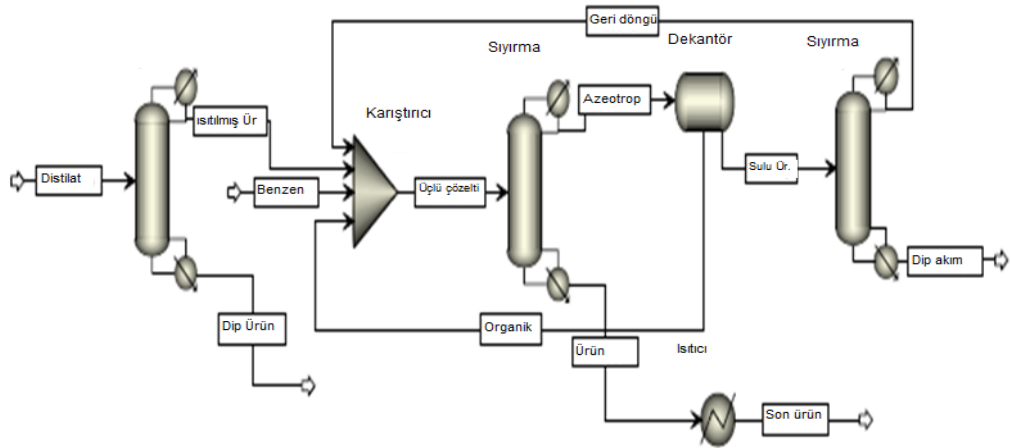
Kimyasal proseslerin en maliyetli kısmı ürün saflaştırma işlemidir. Değerli bir ürünü saflaştırırken ürünün bozulmaması, yan ürün çıkmaması, verimin yüksek olması yanında proses basamaklarının az olması ve maliyetin düşük olması önemlidir (Hoof ve diğ., 2004). Distilasyon, azeotropik distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon gibi geleneksel yöntemlerin pervaporasyona göre negatif yönleri mevcuttur (Lipnizki ve diğ., 1999). Bilinen geleneksel yöntemler ile hibrit olarak kullanılan Pervaporasyonun avantajları şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Yöntem oldukça basittir ve işletilmesi kolaydır böylece işgücü kazancı sağlanmaktadır.
- Azeotropik ve yakın kaynama noktalı bileşenleri ayırmak için ek kimyasala ihtiyaç duyulmaz, böylece ürün ve sistem bozunmaları minimuma indirgenir.
- Modülerdir ve diğer sistemlere kolayca eklenebilir.
- Isı temelli bir ayırma sistemi olmadığı için ısısal duyarlılığı olan organik çözeltilerin ayrılmasında kullanılabilir.
- Enerji sarfiyatı minimum düzeydedir. Kullanılan enerji, faz değişimini sağlayan vakum basıncından kaynaklanmaktadır.
- Membran temelli bir yöntem olduğu için malzeme üretimi ve geri dönüşümü kolaydır.
- Ürün ayırma aralığı oldukça fazladır. Asitler, esterler, yağlar, alkoller ve ketonlar bu yöntemle sudan veya birbirlerinden ayrılabilirler.
- Kullanılan membranlar ve kullanılmayan ek çözeltiler zararlı maddelerden oluşmadığı için ve enerji sarfiyatı düşük olduğu için çevre dostu bir prosesdir.
- Tüm bu sayılan avantajlardan dolayı düşük operasyon ve işletme maliyetli bir ayırma sistemidir (Roza ve Maus, 2006, Hoof ve diğ., 2004).

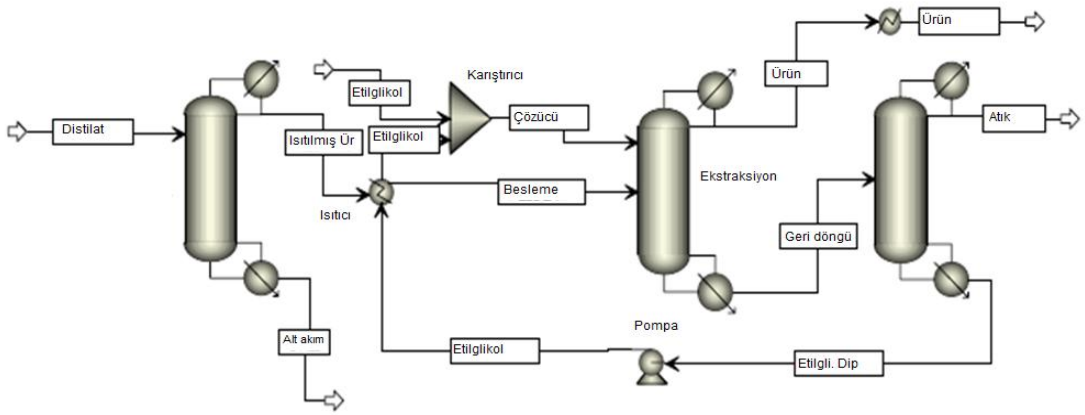
Dezavantajları:

- Membran gelişimindeki yetersizlikler, termal, kimyasal, mekanik açıdan uygun membran üretme zorluğu,
- Isısal işlemlerde organik membran bozunabilirliği,
- İşlem sırasında konsantrasyon polarizasyonunun oluşması,
- Düşük ürün akısı (Okumuş, 1990).

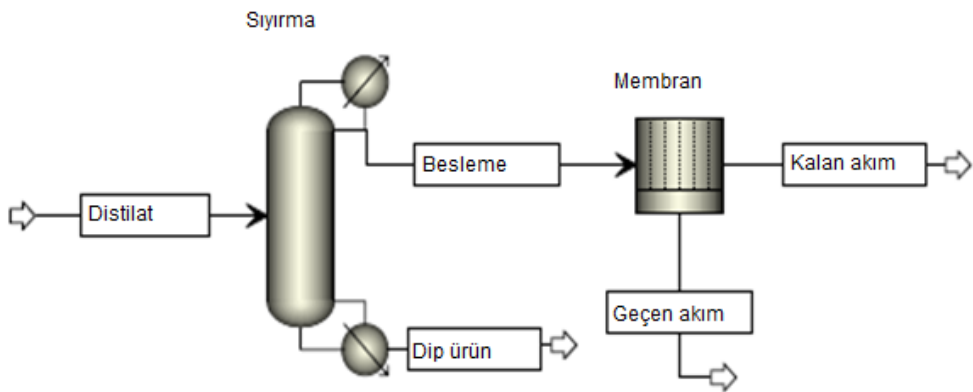
Sanchez ve çalışma arkadaşlarının (2005) yaptığı enerji analizi çalışmasında etanol-su çözeltilisinin ayrıldığı azeotropik distilasyon, ekstraktif distilasyon ve pervaporasyon çalışmalarının enerji sarfiyatı ve maliyet analizleri yapılmıştır. Sistem genel konfigürasyon bakımından incelenmiş ve Fick yasasından faydalanılıp membran modülü, sıcaklığı gibi parametreler atanarak modellenmeler yapılmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.4: Azeotropik distilasyon (a), Ekstraktif distilasyon (b) ve Pervaporasyon (c) ile etanol susuzlaştırma işlemi (Kütlece % 99,5 saflıkta) (Sanchez ve diğ., 2005)

Şekil 2.4a, 2.4b ve 2.4c'den anlaşılacağı gibi pervaporasyon diğer yöntemlerden çok daha basit bir sistemdir. Tablo 2.1' de pervaporasyon ve diğer proseslerin etanol üretimindeki harcanan enerji miktarları verilmiştir.

Tablo 2.1: Farklı ayırma tekniklerinin maliyet analizi
(Sanchez ve diğ., 2005)

Teknoloji	1 kg etanol üretmek için harcanan enerji (Kcal)
Azeotropik Distilasyon	2958,6
Ekstraktif Distilasyon	2555,3
Pervaporasyon	1732,5

2.4. Pervaporasyonun Kullanım Alanları

GFT firması tarafından geliştirilen PVA ve PAN polimerlerinden oluşan karma membranın etanol saflaştırılmasında kullanılmasından sonra PV prosesi ticari düzeyde kullanılmaya başlanmıştır. Başlıca kullanım alanları; organik çözeltili susuzlaştırması, çözeltilerdeki az miktardaki organik bileşenlerin susuzlaştırılması ve organik bileşenlerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu kullanım alanlarına göre dünya çapında GFT firmasının kurdukları tesisler aşağıda özetlenmiştir. 1982 yılından bu yana 100'den fazla etanol susuzlaştırma tesisi kurulmuştur.

- Organik madde susuzlaştırma (62 tesis)
 - Alkol ayırma tesisleri
 - Etanol (22 tesis): Almanya, Fransa, İtalya, Macaristan, Japonya, Slovakya, Malezya, Tayvan
 - İzopropanol (16 tesis): Almanya, Fransa, İrlanda, Japonya, Hollanda, USA
 - Çoklu ayırma tesisleri (12 tesis): Almanya, Fransa, Kanada, Büyük Britanya, Japonya, USA
 - Diğer çözeltili yada reaksiyon bileşenlerinin susuzlaştırılması
 - Esterler(4 tesis): Almanya, Hindistan

- Eterler (4 tesis): Fransa, Japonya
- Çözelti karışımları (3 tesis): Almanya, Japonya
- Trietilamin (1 tesis): Japonya
- Uçucu organik bileşenlerin (VOC) sudan ayrılması (1 tesis)
- VOC geri dönüşüm ve geri kazanımı
- Tetra kloro etilen

Pervaporasyonun diğer uygulama alanları ise organik bileşenlerin sudan ayrılmasıdır. Ayrılacak her bir çözelti için özelleştirilmiş membranlar geliştirilmiştir. Bunun için silikon temelli polimerler kullanılır ve benzen, toluen, kloroform gibi çözeltiler ayrılır.

Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında organik bileşenlerin ayrılması nispeten daha zordur. Bunun nedeni organik çözeltilere uzun süre dayanan uygun membran üretiminin zorluğudur (Smitha ve diğ., 2004). Tablo 2.2'de PV ile ayrılan bileşenler özetlenmiştir.

Tablo 2.2: Pervaporasyon ile ayrılan bileşen grupları (Fen, 2005)

Alkoller	Aromatikler	Esterler ve eterler	Alifatik ve organik asitler	Amin ve ketonlar
Metanol Etanol Propanol Bütanol Pentanol Sikloheksanol Benzil Alkol	Benzen Toluen Fenol	Metil asetat Etil asetat Bütül asetat Metilterbütülater Etilterbütülater Di-izopropileter Tetrahidrafuran Dioksan	Klorlu hidrokarbonlar Diklorometan Perkloroetilen Asetik asit	Trietilamin Pridin Anilin Aseton Bütanon Metil izobütül-keton

2.4.1. Biyoetanol susuzlaştırılmasında Pervaporasyon

Yakıt etanol, tarımsal ürün ve atıklar, kentsel atıklar gibi biyokütlelerin fermantasyonu ile elde edilen yenilenebilir ve temiz bir enerji kaynağıdır. Fosil temelli yakıtların tükenmesi, bu yakıtların zararlı gaz emisyonlarını artırması, gelişen teknoloji ile biyokütlelerden enerji eldesinin kolaylaşması, yakıt etanol üretiminin de artmasına olanak sağlamıştır (Vane, 2008a, 2008b, Hua Jiang ve diğ., 2008, Taherzadeh,1999).

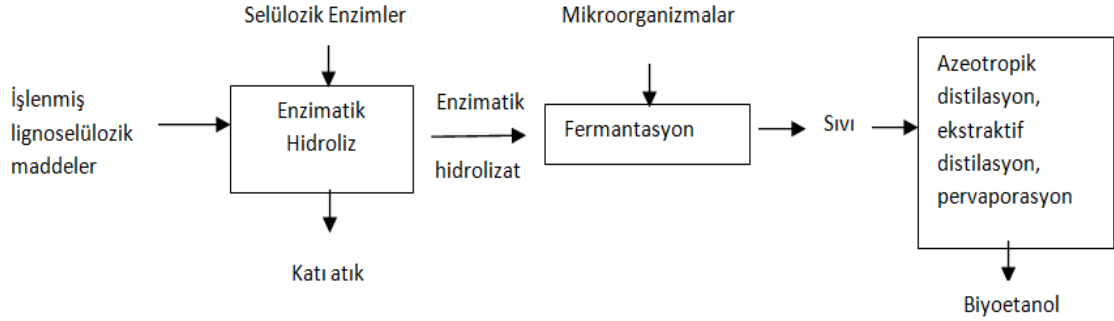
Etanol, nişasta gibi şekere dönüştürülebilir (karbonhidratlar) veya şeker ihtiva eden (tahıl tohumu gibi) her biyolojik kaynaktan üretilmektedir. Dünyada etanol öncelikle mısır tanesi ve tahıl gibi tohumlardan üretilmekte ve damıtma yöntemiyle (distilasyonla) saflaştırılmaktadır. Dünya çapında yılda yaklaşık $1,3 \times 10^{10}$ milyon ton bitki atığı üretilmektedir. Bu bitki kalıntılarının ve diğer selülozik atıkların hidrolizi ve biyoetanol gibi endüstriyel ürünlere dönüştürülmesi büyük bir ekonomik potansiyele sahiptir (Acaroğlu ve diğ., 2004, Sun ve Cheng, 2001).

Yapılan çalışmalarda atıklardan elde edilen etanolün, CO₂ salımını, şeker, nişasta ve tarımsal ürünlerden daha yüksek oranda azalttığı görülmüştür. Hatta petrol ürünleri ile karşılaştırınca bu oranın % 13-83 arasında değiştiği gözlenmiştir. En yüksek emisyon azaltma oranı % 85 civarında bulunan Brezilya şeker kamışına aittir. Tablo 2.3'te biyoyakıt hammaddelerinin CO₂ emisyon azaltma oranları görülmektedir. Birim kütle hammadde başına en yüksek salınım azaltan hammadde Brezilya şeker kamışı ve tarımsal atıklardır.

Tablo 2.3: Biyoetanol hammaddelerinin CO₂ emisyon azaltma oranları (Joanna ve Wladyslaw, 2008)

Hammadde	CO ₂ emisyon azaltma (g/km)	CO ₂ emisyon azaltma (mg/1000dm ³)
Şekerli ürünler	90	1,2
Niştastalı ürünler	30	0,4
Tarımsal ürünler	183	2,5
Tarımsal atıklar	191	2,6
Brezilya şeker kamışı	212	2,9

Fermentasyon sonucu açığa çıkan sulu çözeltiden etanolü ayırmak, fermentasyon prosesinin en pahalı adımındır. Geleneksel distilasyon prosesi ile kütlece % 96,4 etanol konsantrasyonlarına gelindiğinde etanol-su azeotropu oluşmaktadır. Bu noktadan sonra pervaporasyon kullanılmaktadır (Pacheco ve Marshall, 1997, Homelinch ve diğ., 2005). Şekil 2.5’de biyokütlelerin işlenmesinden sonraki basamakların akım şeması verilmiştir.



Şekil 2.5: Lignoselülozik maddelerden etanol üretim basamakları (Chovau ve diğ., 2010)

2.5. Pervaporasyon Membranları

Pervaporasyon; membranın yapısal özelliklerine ve morfolojisine bağlıdır. Membran proseslerinde kullanılan polimerik membranlar morfolojik olarak Şekil 2.6’da gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Morfolojik özelliklerine göre membran türleri (Wee ve diğ., 2008)

Gözenekli membranlar filtre şeklindedirler ve kullanılacağı proseslere göre 0,01 µm ile 10 µm arasında değişen gözenek çapına sahiptirler. Gözenekli membranlarda parçacık boyutuna göre ayırma işlemleri yapılmaktadır.

Yoğun membranlar genellikle tek tip polimerlerden oluşan gözeneksiz membranlardır. Yoğun membranlarda ayırmanın prensibi konsantrasyon, basınç veya elektriksel potansiyel gradientine dayanmaktadır. Ayırma maddeler arası transfer hız farkına göre gerçekleşmektedir.

Karma membranlarda ise gözenekli alt yapının üzerinde genellikle başka bir malzemedan yapılan gözeneksiz yoğun ince bir üst tabaka vardır ve bu tabaka madde seçiciliğini ve mekanik dayanımı sağlamaktadır (Baker, 2004).

Pervaporasyonda kullanılan membranlar yoğun veya inorganik madde katkılı gözeneksiz karma membranlardır.

Morfolojik olarak asimetric olarak adlandırılan membranlar gözeneklidir ancak üst tabakası yoğundur ve seçici kısım bu bölümdür.. İnorganik madde katkılı ya da karma membranlar, polimerik matris içine zeolit, kil gibi katkı maddeleri eklenerek oluşturulan ve bazı kaynaklarda kompozit olarak adlandırılan membranlardır (Khow ve Mitra, 2010).

Membranlar ilgilerine göre ise hidrofilik ve hidrofobik olarak ikiye ayrılırlar. Özellikle susuzlaştırma proseslerinde suyun kinetik çapının organik bileşenlerden küçük olması PV sorpsiyon ve difüzyon işlemini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle hidrofilik membranlarda daha iyi sonuçlar alınmaktadır.

Yapı malzemesine göre ise membranlar organik (polimerik), inorganik (zeolit) ve karma membranlar olarak üç ana başlık altında toplanmaktadır.

2.5.1. Polimerik Pervaporasyon membranları

Üretimi kolay ve ekonomik olduğundan dolayı PV proseslerinde yaygın olarak kullanılan membranlardır. Poli(vinil alkol), poli(akrilik asit), poli(üretan), poli(dimetil siloksan), kitosan, aljinat bu gruptaki membranlardan bazılarıdır (Wee ve diğ., 2008, Shao ve Huang, 2007). Polimerik membranlar kendi içinde camsı polimerik membranlar ve kauçuksu polimerik membranlar olmak üzere iki gruba ayrılırlar. PV işleminde amaç suyu organik maddelerden ayırmak ise camsı polimerik membranlar, organik maddeleri sudan veya birbirinden ayırmak ise kauçuksu membranlar uygundur. Çünkü camsı geçiş sıcaklığın yüksek olan camsı polimerler

pervaporasyonun kullanıldığı operasyon sıcaklığında daha sert ve zincir hareketleri daha sınırlıdır. Bu hareketlilik sadece camsı geçiş sıcaklığına yakın noktalarda olmaktadır. Bu nedenle PV işlem sıcaklığında su ayırma işlemlerinde membran daha kararlı bir davranış sergileyebilmektedir. Bu tür polimerlerin kullanıldığı membranlarda, membranın besleme ile temasta olduğu kısma doğru gidildikçe, kalınlık boyunca membranın plastik özelliği ve geçirgenliği artar (Yeom ve Lee, 1998a, 1998b). Çünkü membranın vakum ile temasta olan kısmında sürekli bir sıvı kaybı vardır ve bu da plastikleşme özelliğinin kaybolması demektir.

Kauçuksu polimerler ile zincir hareketi yoğun ve serbest hacmi çok olan membranlar oluşturmak mümkündür bu nedenle organik madde ayırımı için uygundur.

Polimerlerde hidrofobik ve hidrofilik denge oldukça önemlidir. Örneğin; su ilgisi düşük bir membran bazı modifikasyonlar ile su ilgisi artırılabilir. Bu dengeyi korumak için polimerik matriste çapraz bağlama, aşılama, plastikleştirici veya adsorbent madde ekleme gibi modifikasyonlar yapılmaktadır.

2.5.1.1. Polimerik membranlarda çözünme ve difüzyon

Çözünme difüzyon modeline (Bölüm 2.6.1’de detaylı açıklanacaktır) göre hidrofilik polimerik bir membranda suyun geçişi seçici sorpsiyon ve seçici difüzyon karakteristikleri ile belirlenmektedir. Suyun seçici sorpsiyonunu sağlayan en önemli faktör; su ve polimer arasındaki etkileşimdir. Su ile etkileşime giren aktif alan oranı ne kadar fazla ise seçicilik de o kadar iyi olmaktadır. Bu etkileşimler hidrojen etkileşimi, dipol-dipol veya iyon-dipol etkileşimi şeklinde olmaktadır.

Seçici difüzyon ise daha çok polimerin yapısal özelliklerine ve membranın çözelti ile karşılaştıktan sonraki kararlılığına bağlıdır. Polimerik zincirleri bir arada tutan bağların dipol-dipol, hidrojen, iyon-iyon veya kimyasal zincir bağ olması polimer yapısını değiştirmektedir. Bu bağların yapısı, polimerin düzenliliğini, difüzyon kanallarının çaplarını, dolayısı ile polimerin kimyasal yapısını belirlemektedir. Hidrojen bağı, polimer-su arasında kurulan en kuvvetli bağ iken, polimerin kendi zincirleri arasında kurduğu zayıf bağlardan biridir çünkü su ile kolayca kopabilmektedir. Bağların bu şekilde bozulmasına “plastikleşme” adı verilir. Polimerik zincirler arası kurulan en kararlı bağlar kimyasal bağlardır.

Tüm organik bileşikler sudan daha büyük kinetik çapa sahiptirler (Tablo Ek-A) ve difüzyon katsayıları da daha düşüktür. Difüzyon seçiciliği olan bir polimerin, aktif kanalları suyu geçirirken organik maddeleri geçirmemelidir. Polimerik zincir yapısı düzenli ve çözeltilerden etkilenmeyecek kadar kararlı olmalıdır. Aktif seçici kanalları su ile kolayca hidrojen veya iyon-dipol bağı oluşturarak moleküler elek gibi davranmalıdır. Polimerik membranlarda en çok karşılaşılan polimer-çözelti bağı, hidrojen bağlarıdır. Bu tür bağlar, içinde özellikle hidroksil grup bulunan polimerler ve su arasında oluşmaktadır. Pervaporasyonda seçiciliği kontrol eden en önemli faktör hidrojen bağıdır. Özellikle sulu-organik çözelti susuzlaştırma proseslerinde bu grupları içeren membranlar geçirgenlik ve seçiciliği arttırmaktadır.

Beslemedeki su içeriğinin azalması ile özellikle transfer kanallarının çevresinde daha kuvvetli bağlar oluşmasını sağlar. Bu da toplam geçirgenliği azaltırken su seçiciliğini artırır. Çünkü organik maddelerin hem difüzyon aktivasyon enerjisi hem de kinetik çapı sudan daha büyük olduğu için suların seçici difüzyonu artmış olur.

Bazı durumlarda ise beslemedeki su miktarının azalması ile seçicilik de azalır. Bunun nedeni karboksil asitler gibi su ile çok kuvvetli ve direk bağ kuran gruplar bulunan polimerlerde, su moleküllerinin geçerken bu bağların içine hapsolmesi ve geçirilememesidir (Semenova ve diğ., 1997, Chapman ve diğ., 2008).

2.5.1.2. Polimerik membranlarda madde geçişini etkileyen faktörler

a) Şişme derecesinin membran performansına etkisi

Şişme derecesi kuru ve şişmiş membranın kütleleri oranı ile belirlenmektedir (Nunes 2006).

$$\% S_d = (m_s - m_k) / m_k * 100 \quad (2.1)$$

S_d = Şişme derecesi (%)

m_s = Şişen membranın ağırlığı

m_k = Kuru membranın ağırlığı

Şişme derecesinin artması ile genellikle membran geçirgenliği artarken seçicilik azalmaktadır. Özellikle hidrofilik membranlarda beslemedeki su içeriği arttıkça şişme derecesi de artmaktadır bu nedenle şişme derecesinin büyüklüğü membranın o maddeye ilgisini göstermektedir.

b) Çapraz bağlamanın membrana etkisi

Polimerlerde çapraz bağlama oranı arttıkça şişme derecesi düşer çünkü çapraz bağlanan polimerin hem zincir hareketleri sınırlanır hem de serbest hacim yüzdesi azalır. Bu şekilde bileşenlerin hem çözünürlüğü azalır hem de difüzyon hızları düşer. Böylece geçirgenlik azalırken seçicilik artar (Semenova ve diğ., 1997).

c) Polimerik membranlarda madde geçişini etkileyen diğer faktörler

Polimerlerde madde geçişi polimerin serbest hacmine, yani polimerdeki aktif zincirlerin yapısal hareketlerine bağlıdır. Bu hareketler ise zincirin doymamışlık derecesine, çapraz bağlanma derecesine, kristal yapısına, camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve bağ yapısına bağlıdır.

- Camsı geçiş sıcaklığı azaldıkça polimerin zincir hareketi artar bu da serbest hacmi artırır ve sonuçta madde difüzyonu artar.
- Difüzyon hızı polimerdeki doymamışlık derecesi arttıkça azalır.
- Fazla metil grubu eklenen polimerlerde de difüzyon azalır.
- Polimer kütlesi arttıkça zincir sonu grupları azalır ve bu azalma zincir hareketlerini kısıtlayarak difüzyon hızını azaltır.
- Geçen molekülün boyutu arttıkça difüzyon hızı azalır.
- Polimere eklenen plastikleştiriciler polimerik membranda difüzyonu artırır.
- Polimere eklenen dolgu maddeler polimerin serbest hacmini azaltarak engebeli yollar oluştururlar böylece difüzyon hızı azalır (George ve Thomas, 2001).

2.5.2. İnorganik membranlar

İnorganik membranlar, organik membranlara göre daha kararlı ve dayanıklıdırlar. Polimerik membranların dayanamayacağı yüksek sıcaklıktaki işlemlerde kullanılmaktadırlar. Şişme eğilimi göstermedikleri için istenilen besleme

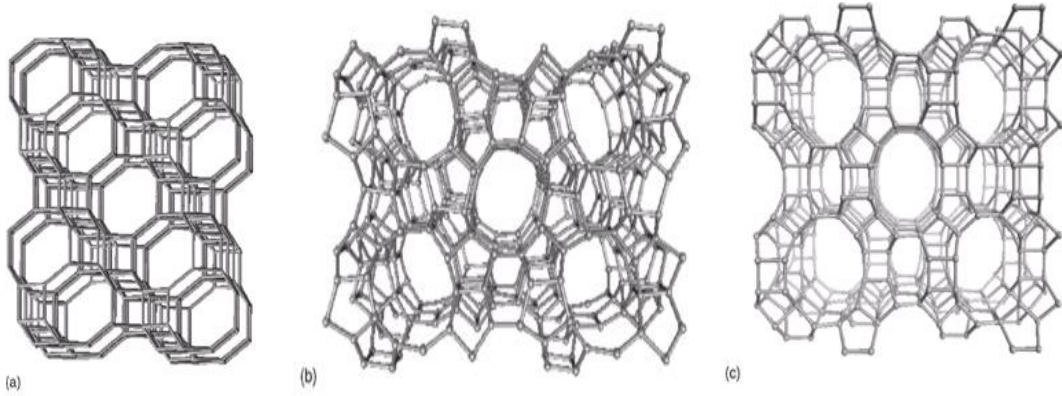
konsantrasyonlarında kullanılabilirler. Ancak bu membranları oluşturmak zordur çünkü kırılğandır ve bu nedenle üretim maliyeti yüksek membranlardır. En çok kullanılan türleri seramik ve zeolit membranlardır. Zeolitler de hidrofilik ve hidrofobik yapılı olmak üzere çeşitlilik göstermektedirler (Chapman ve diğ. 2008).

2.5.2.1. Zeolitler

Zeolitler farklı moleküler gözeneklere sahip inorganik ve düzenli yapılar olarak bilinmektedir. Ticari olarak katalizör, adsorban veya iyon değıştirici olarak kullanılmaktadırlar. Son yıllarda bu özelliklerinden faydalanılarak gözenekli bir destek üzerine yerleştiren zeolitler, membran olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Zeolitler tetrahedral yapılardan oluşmaktadır ve bu yapıların içinde Si, Al gibi atomlar bulunmaktadır. Zeolitlerin hidrofobik veya hidrofiliklik derecesini Si ve Al atomlarının oranları belirlemektedir. Bu oran küçüldükçe zeolitin hidrofilitesi artmaktadır.

Yapısal özelliklerine göre zeolitler kendi aralarında CHA, MFI, LTA, MOR, FAU gibi gruplara ayrılmışlardır. Hazırlama kolaylığı ve gözenek boyutunun ortalama değıerlerde olması açısından en çok kullanılan zeolit türü silikalit-1 ve ZSM-5 zeolitlerinin de içinde bulunduğu MFI türleridir. Şekil 2.7 ve tablo 2.4'te zeolit grupları ve yapısal özellikleri hakkında bilgi verilmektedir.



Şekil 2.7: CHA (a) , MFI (b) ve MOR (c) zeolitlerinin yapıları (Bowen ve diğ., 2004)

Tablo 2.4: Küçük, orta ve büyük yapıdaki zeolitler ve boyutları (Bowen ve diğ., 2004)

Yapı	Bu yapıdaki zeolitler	Gözenek boyutu	Gözenek çapı(nm)
CHA (küçük)	SSZ-13, SAPO-34	3 boyutlu	0,38
MFI (orta)	ZSM-5 Silikalit-1	2 boyutlu	0,51-0,55
Mor (geniş)	Mordenit	1 boyutlu	0,65-0,70

Pervaporasyon prosesi boyunca zeolitlerden madde geçişi; bileşenin zeolit kafesine fiziksel adsorpsiyonu, kafesten kafese difüzyon ve desorpsiyon şeklinde gerçekleşmektedir. Zeolitlerde madde geçişi hem zeolitin gözenek çapına hem de zeolitin maddeye ilgisine bağlıdır.

Susuzlaştırma proseslerinde kullanılan hidrofilik zeolitler A tip zeolitlerdir. Yani Si/Al oranı çok düşük ve gözenek çapı organik maddeleri geçirmeye müsait olmayan zeolitlerdir. Hem hidrofilik ilgi hem de su molekülünün kinetik çapının zeolit gözenek çapından düşük olması seçicilik değerlerinin yüksek olmasını sağlamaktadır.

Az miktarda organik maddenin sudan ayrıldığı durumlarda kullanılan membranlar ise genellikle ZSM-5 ve silikalit-1 zeolitlerinden oluşmaktadır. Ancak yüksek hidrofobik zeolitler kullanılmasına rağmen elde edilen seçicilik değerleri çok düşüktür. Çünkü zeolitlerin gözenek çapları suyu kolaylıkla geçirebilecek kadar büyüktür.

Organik-organik madde ayırma proseslerinde kullanılan zeolitler ise genellikle maddelerden birinin polaritesine göre seçilmektedirler. Ayrılmak istenen az miktardaki daha polar bileşen ise NaX, NaY gibi Al oranı yüksek zeolitler seçilmektedir. Tablo 2.5'te sulu organik bileşen ayırmada kullanılan zeolitlerin Si/Al oranları ve gözenek çapları verilmektedir. Buna göre A tip zeolitler az miktarda suyu etanolden ayırmada, ZSM-5 ve silikalit-1 tipi zeolitler ise az miktarda organik bileşeni sudan ayırmada kullanımı uygundur (Shah ve diğ., 2000, Caro ve Noack, 2008, Bowen ve diğ., 2004).

Tablo 2.5: Bazı zeolitlerin gözenek çap ve Si/Al oranları (Okumuş, 1990)

Zeolit	Gözenek çapı (nm)	Isıl bozunma sıcaklığı (°C)	Si/Al oranı
Zeolit A	0,42	700	1
Zeolit X	0,74	772	1,23
Zeolit Y	0,74	793	2,43
Mordenit	0,7	1000	5
Zeolit ZSM-5	0,56	-	>10
Silikalit -1	0,54	-	-
Tip L	0,71	850	2,6-3

2.5.3. Karma membranlar

Karma membranlar diğ er bir deyiş ile karma matrisli membranlar (MMM) veya kompozit membranlar; polimer matrisin içine inorganik madde (zeolitler, adsorbanlar, killer) katkısı ile oluşmaktadır. Eklenen bu katkı maddeleri polimerik membranın kimyasal, mekanik ve termal kararlılığını arttırırken, inorganik membrana göre maliyetini düşürmektedir.

Yüksek seçici ve geçirgen bir karma membranda polimer ve inorganik madde seçilirken iki bileşeninde aynı maddeye seçici olması gerekmektedir. Ancak bazen membranın şişmesini engellemek için de hidrofilik bir membrana hidrofobik dolgu malzemesi eklenebilmektedir (Chung ve diğ., 2007).

2.5.3.1. Zeolit-polimer ara yüzey morfolojisi

İnorganik-organik karma membran hazırlarken bu iki farklı yapının uyumu ve hazırlama koşulu önemlidir. Özellikle camsı polimerlere eklenen inorganik madde ve polimer arasında adhezyon (yapışma) problemi oluşur ve bu iki yüzey arası boşluklara neden olur. Çoğu zaman çözelti hazırlama ve dökme yöntemi ile hazırlanan karma membranlarda, çözeltinin buharlaşması yavaş ise inorganik parçacıklar kümeleşerek çöker ve homojen yapıyı engeller (Boom ve diğ., 1998).

Şekil 2.8'de zeolit-polimer arasındaki farklı etkileşimler görülmektedir. Bu etkileşim çeşidine göre polimer ve madde arasındaki uyum yorumlanmaktadır.



Şekil 2.8: Polimer-zeolit etkileşimleri

Birinci durum ideal bir durumdur. Polimer ve inorganik madde mükemmel bir şekilde temas halindedir. İkinci durumda ise polimer ile inorganik madde arasında boşluklar vardır. Üçüncü durum polimer-inorganik madde arası etkileşim olduğunu göstermektedir. Dördüncü durumda ise zeolitin yapısal gözeneklerini polimer doldurmuştur.

Polimerik bir malzemenin içine inorganik bir madde eklendiğinde bu iki farklı yapı arasında yapışma problemi oluşmaktadır. Zayıf temas ve tam ıslatılamayan bölgeler nedeniyle ara yüzey boşlukları oluşmaktadır. Bu durum olası bir işlemde seçiciliğin azalıp membran akısının artması anlamına gelmektedir.

Camsı bir polimerden karma bir membran hazırlarken üç faz meydana gelmektedir: Polimer fazı, inorganik madde fazı ve ara yüzey boşlukları. Özellikle karma membran hazırlarken çözelti buharlaştırma yolu izleniyor ise bu risk artmaktadır. Çünkü polimerik malzeme buharlaşırken malzemede yüksek stres oluşur ve bu inorganik yüzey ile temassızlık sorununa neden olur. Bunun nedenleri ise bazı kaynaklarda inorganik-organik madde arası itme kuvvetinin olmasına dayandırılırken, bazı kaynaklar ise bu problemin maddeler arası genişleme katsayı farkından kaynaklandığını savunmaktadır (Chung ve diğ, 2007).

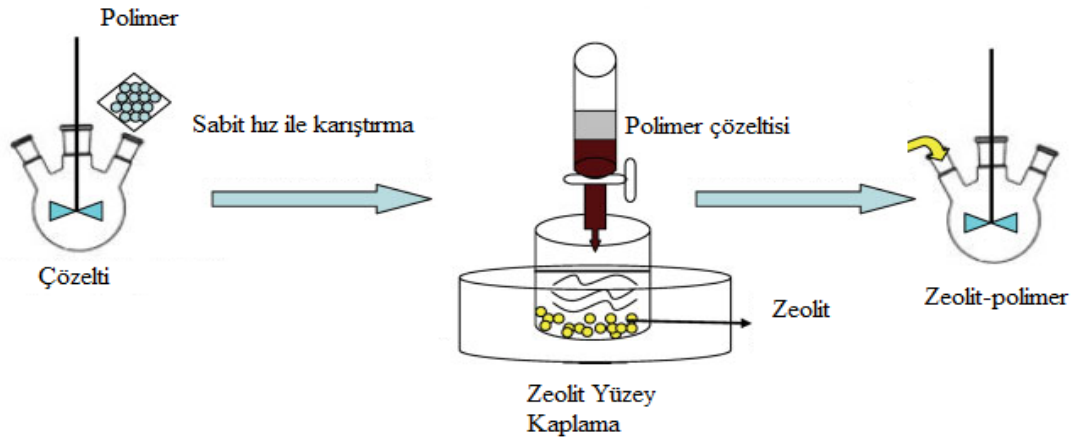
Silikon kauçuk malzemelerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) düşük olmasından dolayı bu malzemeler oda sıcaklığında daha esnek durumdadırlar. Bu nedenle uygun bir karma membran polimerleridirler. Yüksek T_g 'li malzemeler kullanılarak yapılan karma membranın buharlaşma basamağında oluşan stresi engellemek için bu tür işlemlerin T_g sıcaklığı yakınlarında veya üzerinde yapılması önerilmektedir. Çünkü T_g noktası üzerinde, polimerlerin zincirleri daha hareketli ve parçacık kavrama kabiliyetleri yüksektir (Boom, 1994, Duval, 1993).

Ara yüzey morfolojisini iyileştirmek için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Yapılan çalışmaların amacı inorganik-organik madde arası yapışmayı iyileştirmektir. Bu işlem için silan ajanları, zincir bağlayıcılar, plastikleştiriciler kullanılmış veya "priming" yani "ilkleme" işlemi uygulanmıştır. Zeolit yüzeyindeki hidroksil gruplarla, polimere eklenecek iyileştirici maddedeki gruplar etkileşime girerek ara yüzey boşluğunu engellemektedirler. Bu amaç ile yapılan birçok çalışmada amino silanlar kullanılmaktadır. Silanlar, zeolitin hidroksil grupları ile etkileşirken amino gruplar ise

polimerin bazı grupları ile reaksiyona girerek inorganik madde ile arada bağ doku oluştururlar (Husain ve Koros, 2007, Mahajan ve diğ., 2002).

Mahajan ve diğ. (2002) yaptığı çalışmada silanlama işleminden sonra maddeler arası yapışmanın arttığı gözlenmiş ancak akı ve seçicilik değerleri silanlanmayan membrandan daha düşük çıkmıştır. Buna göre yapılan yorumda, kimyasal bağ oluşumunun (silanlama) daha iyi yapışma sağladığı ancak bunun, membranın seçici olmayan bölgelerinin varlığını ortadan kaldırmadığı belirtilmiştir.

Ara yüzey iyileştirmede kullanılan bir diğer yöntem ise "İkleme" yöntemidir. Şekil 2.9'da gösterilen bu prosedür ile, inorganik parçacıklar ince bir polimerik tabaka ile kaplanarak, ana çözeltiliye katılmadan önce uyumlarının artırılması amaçlanmıştır. Genellikle gaz ayırma membranı çalışmalarında başvurulan yöntemlerden biridir (Li ve diğ, 2007, Mahajan ve Koros, 2000).



Şekil 2.9: İkleme prosedürü (Li ve diğ, 2007)

Karma membran yapılırken göz önünde bulundurulması gereken üç temel uyum faktörü vardır; geçecek olan madde-polimer etkileşimi, madde -inorganik parçacık etkileşimi ve parçacık-polimer etkileşimi. Eğer camsı bir polimerik malzeme kullanılıyorsa, bu malzemenin, buharlaşmada oluşan stres ve polimerin çözücü buharlaşırken bağların sıkışması nedeni ile inorganik madde ile etkileşimi kopmaktadır. Zeolit parçacıklarının bu polimerik malzeme ile kaplanması polimer-zeolit arası temassızlık faktörünü ortadan kaldırır.

Buharlaşma esnasında tüm yüzeyi polimer tarafından ıslatılarak kaplanan zeolit ile polimer arasında daha az stres oluşmakta böylece seçiciliği düşüren kanallar ortadan kaybolmaktadır (Mahajan ve diğ, 2002).

Qiao ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada, hazırlanan camsı membranların yüksek sıcaklıkta tutularak polimer-zeolit uyumunun gerçekleştirildiği karakterizasyon yöntemleri ile kanıtlanmıştır.

Shu ve çalışma arkadaşları (2007) eklenen 'thionyl chloride' maddesi ile yüzey pürüzlülüğü yaratıp iki maddenin daha iyi yapışmasını sağlamışlardır. Yaptıkları bu çalışmada SEM fotoğraflarında herhangi bir boşluk gözlememişlerdir. Ara yüzey iyileştirmek için kullanılan plastikleştiricilerin amacı ise T_g noktasını düşürerek polimerin daha esnek davranmasını sağlamaktır.

2.6. Fizikokimyasal Parametreler

Pervaporasyon difüzyon kontrollü bir ayırma prosesidir. Pervaporasyonun performansı kullanılan membranının aşağıdaki üç temel özelliğine bağlıdır:

- Membranın üretkenliği
- Membranın seçiciliği
- Membranın kararlılığı

Membran üretkenliği birim zamanda membranın birim alanından geçen ürün miktarı ile tanımlanır ve buna membran akısı ($J(\text{kg}/\text{m}^2.\text{h})$) denir. Akı membranın geçirgenliğine ve kalınlığına bağlı bir parametredir (Feng ve Huang, 1997).

Seçicilik ise buhar ve beslemedeki ürün mol kesri oranlarıdır ve birimsizdir. Genellikle α ile gösterilen seçicilik aşağıdaki şekilde formüllendirilmiştir (Baker, 2004).

$$\alpha = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} \quad (2.2)$$

x ve y, A ve B sıvı bileşenlerinin molar yüzdeleridir. α değerinin "1" olması ayırımın gerçekleşmiyor olduğunu, bu değerin sonsuz " ∞ " olması ise membranın mükemmel

yarı geçirgen bir karakteristiği olduğunu göstermektedir. Yukarıdaki basit seçicilik formülasyonunda membranda konsantrasyon polarizasyonunun oluşmadığı varsayılmaktadır. Seçicilik bazı kaynaklarda ayırma faktörü (β) olarak da verilmektedir. Membran performansı arttırmada genellikle seçicilik ve akı arasında ters bir ilişki mevcuttur. Bir birimdeki artış diğerindeki azalmaya neden olabilmektedir. Membranın ayırma yetisini tanımlamak için araştırmacılar bazı birimler tanımlamışlardır. Bunlara PV ayırma indeksleri (PSI)($\text{kgm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) adı verilmektedir. Ancak bu indeks akı yüksek seçicilik düşük ve akı düşük seçicilik yüksek noktalarında aynı sonucu verebilmektedir. Bu nedenle yanıltıcı olabilmektedir (Chapman ve diğ., 2008).

Membran kararlılığı ise; sistem koşullarına ve operasyon saatlerine bağlı olarak, membrandaki akı ve seçicilik kararlılığı olarak da tanımlanabilmektedir. Bu kararlılık membranın kimyasal, mekanik ve termal özelliklerine bağlıdır.

2.6.1. Membranlarda kütle aktarımı

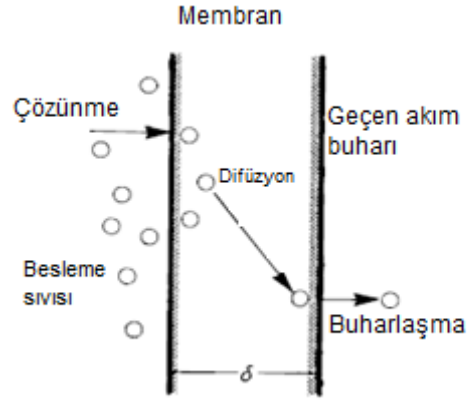
Membranda ayırma mekanizmasını tek bir formülasyon ile açıklamak mümkün değildir. Bununla ilgili genel olarak iki farklı yaklaşım vardır:

- Çözünme – difüzyon yaklaşımı
- Gözenek akış yaklaşımı

Çözünme difüzyon yaklaşımı Baker tarafından kabul edilmiştir (Wijmans ve Baker 1995).

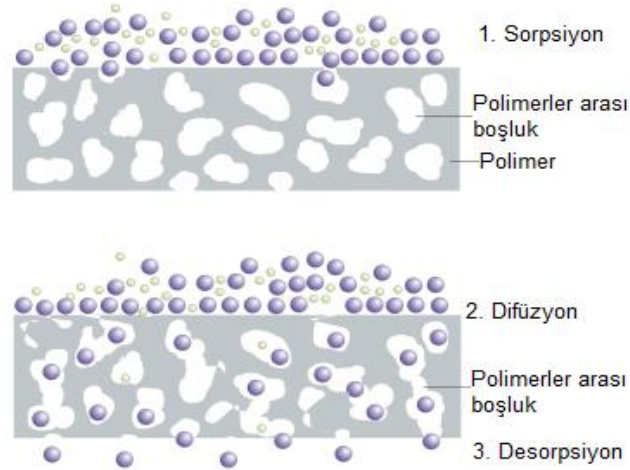
Şekil 2.10 ve 2.11'de görüldüğü gibi çözünme-difüzyon modeline göre pervaporasyon üç adımda gerçekleşir:

- i) membran yüzeyinde madde çözünümü,
- ii) membran içinde çözünen madde difüzyonu,
- iii) buhar fazındaki maddenin alt akıma desorpsiyonu.



Şekil 2.10: Çözünme-difüzyon modeli (Feng ve Huang, 1997)

Bu yasaya göre ayırma işlemi, membran tarafından çözünen maddelerin miktarına ve maddelerin difüzyon hızına bağlıdır (Şekil 10). Fick yasası kullanılarak formülasyonlar geliştirilmiştir. Tekli bileşenler için bu formülasyonları geliştirmek de uygulamak da daha kolaydır, ancak söz konusu iki bileşen olunca kütle geçişi hem iki bileşen arasındaki etkileşime, hem de bileşenlerin membran ile etkileşimine bağlıdır. Kısacası; difüzyon, özellikle membranın da yüksek ilgisi olduğu ürün konsantrasyonlarından etkilendiği için, basit lineer bir model bunları açıklamak için yeterli olamayabilmektedir (Feng ve Huang, 1997).



Şekil 2.11: Sorpsiyon ve desorpsiyon işlemi (URL1)

İkinci modelde ise akış, basıncın etkisi ile membran içindeki ince gözeneklerden olmaktadır. Çözünme difüzyon modelinde, membranın her noktasında basıncın sabit olduğu ve kimyasal potansiyelin konsantrasyon gradienti ile değiştiği varsayarken, gözenek-akış modelinde, konsantrasyonun sabit olduğu ve kimyasal potansiyelin basınç gradienti ile değiştiği varsayılmaktadır.

2.6.2. Çözünme – difüzyon modelinin Pervaporasyona uygulanması

Membran proseslerinde kimyasal potansiyel işlemden işleme değişkenlik göstermektedir. Kimyasal potansiyel bazı proseslerde basınç, sıcaklık, konsantrasyon gradientine bağlı iken bazı durumlarda bunların birkaçından oluşabilmektedir. Kimyasal potansiyele bağlı akı değeri genel bir şekilde formüllendirilecek olur ise;

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.3)$$

Bu denklemde $d\mu_i/dx$ 'i' bileşenin kimyasal potansiyel gradientini temsil etmektedir. L_i kimyasal potansiyele bağlı olan akıyla ilgili bir katsayıdır. Bu genel formül kimyasal potansiyelin konsantrasyon ve basınca bağımlılığı bilinen bir proses üzerine formüllendirilecek olur ise şu şekilde düzenlenir:

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i \cdot c_i) + \theta_i dp \quad (2.4)$$

c_i 'i' bileşenin molar konsantrasyonu (mol/l), γ_i konsantrasyona bağlı aktivite katsayısı, p basınç, θ_i ise 'i' bileşenin molar hacmidir. Bastırılmayan fazlarda molar hacim basınç ile değişmez. Sınırları bilinen basınç ve konsantrasyonda denklem (2.4) şu şekilde düzenlenir:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i \cdot c_i) + \theta_i (p - p_i^0) \quad (2.5)$$

μ_i^0 saf 'i' bileşenin p_i^0 referans basıncındaki kimyasal potansiyelidir.

Bastırılabilen gazlarda molar hacim basınçla değişir (2.4) no'lu denkleme ideal gaz verileri uygulanır ise;

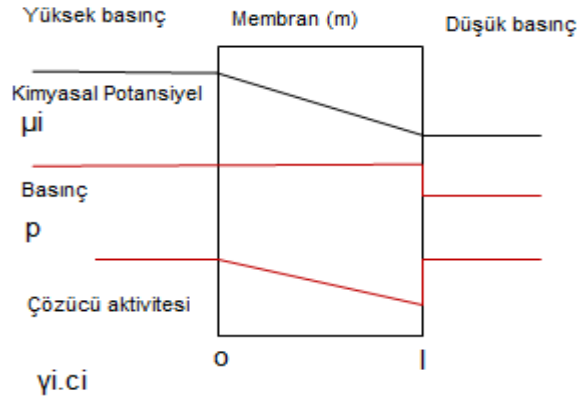
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i \cdot c_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^0} \quad (2.6)$$

Saf 'i' maddesinin referans basıncının doyma basıncı olduğu varsayılır ise (2.5) ve (2.6) no' lu denklem düzenlenir.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i \cdot c_i) + \theta_i (p - p_{i,sat}) \quad (2.7)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i \cdot c_i) + RT \ln \frac{p}{p_{i,sat}} \quad (2.8)$$

Herhangi bir modeli kabul etmek için bazı yaklaşımlar ve kabuller yapmak gereklidir. Bunlardan biri, sıvının membrandan geçişi sırasında bir taraftan diğer tarafa sürekli kimyasal potansiyel gradientinin var olduğudur ve bu kabule göre membrana maddenin adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı membran içinde maddenin difüzyon hızından daha büyüktür. Bu kabul, içerisinde kimyasal reaksiyonların oluştuğu ve difüzyon hızı düşük olan metal içi gaz difüzyon prosesleri dışında tüm membran işlemlerinde uygulanabilmektedir.



Şekil 2.11: Çözünme-difüzyon sınır koşulları

Şekil 2.11'de çözünme–difüzyon model göstergesine göre başlangıç noktasındaki iç ve dış kimyasal potansiyeller birbirine eşittir.

$$\mu_{i_0} = \mu_{i_{0(m)}} \quad (2.9)$$

$$= \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_0} \cdot c_{i_0}) + \theta_i (p_0 - p_{i,sat})$$

$$= \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i_{0(m)}} \cdot c_{i_{0(m)}}) + \theta_i (p_0 - p_{i,sat}) \quad (2.10)$$

O halde;

$$\ln(\gamma_{i_0} \cdot c_{i_0}) = \ln(\gamma_{i_{0(m)}} \cdot c_{i_{0(m)}}) \quad (2.11)$$

$$c_{i_o(m)} = \frac{Y_{i_o}}{Y_{i_o(m)}} c_{i_o} \quad (2.12)$$

Aktivite katsayılarının oranı $Y_{i_o}/Y_{i_o(m)}$ sorpsiyon katsayısını K_i 'yi vermektedir.

$$c_{i_o(m)} = K_i \cdot c_{i_o} \quad (2.13)$$

Geçen akım bölümüne de yukarıdaki denklemler uygulanır ise;

$$\mu_i = \mu_{i(m)} \quad (2.14)$$

$$= \mu_i^o + RT \ln(Y_{i_l} \cdot c_{i_l}) + \theta_i (p_o - p_{i_{sat}})$$

$$= \mu_i^o + RT \ln(Y_{i(m)} \cdot c_{i(m)}) + \theta_i (p_o - p_{i_{sat}}) \quad (2.15)$$

$$c_{i_l(m)} = K_i \cdot c_{i_l} \quad (2.16)$$

Membran her iki tarafındaki konsantrasyon sınır koşulları Fick yasasına yerleştirilir ise;

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad J_i = D_i \frac{(c_{i_o(m)} - c_{i_l(m)})}{l} \quad (2.17a)$$

$$J_i = D_i \frac{K_i \cdot c_{i_o} - K_i \cdot c_{i_l}}{l} \quad J_i = \frac{D_i \cdot K_i}{l} (c_{i_o} - c_{i_l}) \quad (2.17b)$$

$D_i \cdot K_i$ geçirgenlik katsayısı (P_i) olarak adlandırılmaktadır. Konsantrasyon gradientine bağlıdır.

$$P_i = D_i \cdot K_i \quad (2.18)$$

Pervaporasyon işleminde ayırım işlemi sıvı fazda başlayıp buhar fazında devam etmektedir. Pervaporasyon basınç farkı ile konsantrasyon gradienti oluşturmaya dayalı bir proses olduğu için, membran girişinde basınç p_o iken çıkışında p_l dir. Membran girişinden membran kalınlığı boyunca madde sıvı formülasyonuna göre

değerlendirilirken (denklem 2.10 ve 2.15), çıkış bölümünde buhar formülasyonuna göre değerlendirilir. Buna göre denklem (2.6) şu şekilde düzenlenir:

$$=\mu_i^o + RT \ln(\gamma_i \cdot c_i) + RT \ln \frac{p_i}{P_{i,sat}} \quad (2.19)$$

$$=\mu_i^o + RT \ln(\gamma_{i(m)} \cdot c_{i(m)}) + \theta_i(p_o - p_{i,sat}) \quad (2.15)$$

(2.19) ve (2.15) numaralı denklemler birleştirildiğinde;

$$c_{i(m)} = \frac{\gamma_i}{\gamma_{i(m)}} \cdot \frac{p_i}{P_{i,sat}} \cdot c_{i,l} \cdot \exp\left(\frac{-\theta_i(p_o - p_{i,sat})}{RT}\right) \quad (2.20)$$

Yukarıdaki denklemde exp kısmı 1'e yakındır bu nedenle ihmal edilir. $c_i \cdot p_i$ çarpımı 'i' maddesinin kısmi basıncı olarak (p_i) değiştirilir.

$$c_{i(m)} = \frac{\gamma_i}{\gamma_{i(m)}} \cdot \frac{p_i}{P_{i,sat}} = K_i^G \cdot p_i \quad (2.21)$$

K^G gaz faz sorpsiyon katsayısıdır.

(2.21) ve (2.16) no'lu denklem (2.17a) no'lu denkleme uygulanır ise buradan akı katsayılarına bağlı olarak bulunabilmektedir.

$$J_i = D_i \frac{(K_i \cdot c_i - K_i^G \cdot p_i)}{l} \quad (2.22)$$

Bu iki sorpsiyon katsayısı birbirine dönüştürülerek alternatif akı hesap işlemleri de yapılabilmektedir. Bunun için buhar sıvı denge formülasyonları yapılır.

$$=\mu_i^o + RT \ln(\gamma_i^L \cdot c_i^L) + \theta_i(p_o - p_{i,sat}) \quad (2.23)$$

$$=\mu_i^o + RT \ln(\gamma_i^G \cdot c_i^G) + RT \ln \frac{p_o}{P_{i,sat}} \quad (2.24)$$

(2.23) ve (2.24) no'lu denklemler birleştirildiği takdirde;

$$c_{i_0} = \frac{Y_{i_0}^G}{Y_{i_0}^L \cdot p_{i_{sat}}} p_{i_0} = K_i^G \cdot p_{i_0} \quad (2.25)$$

Denklem (2.25) ve (2.21) no'lu denklemler (2.17a)'a uygulanır ise;

$$J_i = \frac{P_i^G}{l} (p_{i_0} - p_{i_l}) \quad (2.26)$$

$$= \frac{P_i^G}{l} (c_{i_0} \cdot Y_{i_0}^L \cdot \frac{p_{i_{sat}}}{Y_{i_0}^G} - p_{i_l})$$

$$Y_{i_0}^L \cdot \frac{p_{i_{sat}}}{Y_{i_0}^G} = H_i \quad (2.27)$$

H_i Henry yasa sabiti olarak verilmektedir.

$$J_i = \frac{P_i^G}{l} (c_{i_0} \cdot H_i - p_{i_l}) \quad (2.28)$$

$$P_i = P_i^G \quad (2.29)$$

$$J_i = \frac{P_i}{l} (c_{i_0} - p_{i_l} / H_i) \quad (2.30)$$

Bu denklem pervaporasyon işleminde basınç ve konsantrasyonun PV performansında birlikte rol oynadığını göstermektedir. Bu formülasyona göre geçen akım bölümündeki basınç (p_{i_l}) arttıkça akı düşecektir (Wijmans ve Baker 1995).

2.7. Pervaporasyon Performansına Etki Eden Genel Faktörler

- Üst akım basıncının etkisi

Yapılan çalışmalar incelendiğinde alt akımda yeterli vakum basıncı sağlanıldığı durumlarda üst akım basıncının performansa etkisinin olmadığı görülmüştür.

- Alt akım basıncının etkisi

Alt akım basıncı itici gücü oluşturan faktördür. Bu basıncın artması akının azalmasına neden olmaktadır. Eğer bu basınç, geçen sıvının buhar basıncına eşitlenir ise akı da "0" olur. Bu bağlamda yapılan çalışmaların çoğunda alt akım basıncının artması ile seçiciliğin, ayrılan maddenin yapısına göre değiştiği gözlenmiştir.

- Membran kalınlığının etkisi

Yapılan çalışmalar incelendiğinde membran kalınlığı artışından, akının negatif seçiciliğin ise pozitif yönde etkilendiği görülmüştür.

- Besleme konsantrasyonunun etkisi

Pervaporasyon konsantrasyon temelli bir ayırma işlemidir dolayısı ile membran tarafından ayrılacak olan bileşenin konsantrasyonunun artması membran akısını arttırmaktadır. Ancak polimerik membranlarda meydana gelen şişme, konsantrasyon arttıkça seçiciliği düşürmektedir.

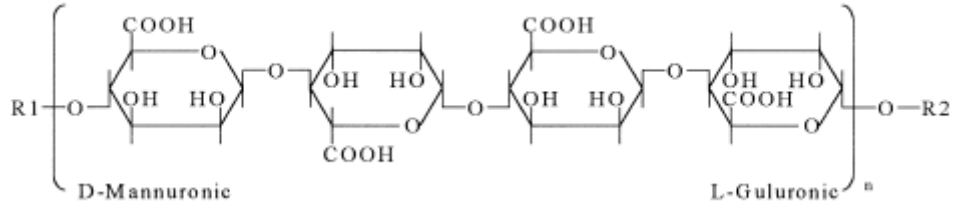
- Sıcaklığın etkisi

İşlem sıcaklığının değişmesi membran yapısını değiştirdiği için performans da bundan etkilenmektedir. Örneğin polimerik membranlarda sıcaklığın artması zincir hareketlerinin ve dolayısıyla serbest hacmin artmasına neden olur böylece akı artarken seçicilik azalır. Ancak seçiciliğin arttığı sınırlı sayıda çalışma da olmuştur (Mulder, 1984).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Camsı Sodyum Aljinat Membranları

Sodyum aljinat (NaAlg), aljinik asitin sodyum tuzu olarak bilinmektedir. Aljinik asit ise kahverengi deniz yosununun hücre çeperinden elde edilen bir tür polisakkarittir. Kimyasal formülü Şekil 3.1'de verilen sodyum aljinat manuronik ve gluronik grupların farklı dizilişleri ile meydana gelen bir heteropolimerdir.



Şekil 3.1: Aljinik asitin moleküler şekli (Bhat ve Aminabhavi, 2006a)

Yüksek su tutma kapasitesi ve kolayca film olabilme özelliğinden dolayı membran yapımında da kullanılmaktadır (Şekil 3.2) (Bhat ve Aminabhavi, 2006a, Bhat ve diğ., 2006, Bhat ve Aminabhavi., 2006b). Su ile etkileşiminde membran şişmesi ve mekanik dayanımının azalması sorunu ile karşılaşıldığından, genellikle gluteraldehit ve Ca^{+} gibi maddeler ile çapraz bağlanarak kullanılmaktadır (Huang ve Moon, 1999).



Şekil 3.2: Kahverengi yosundan membrana: Aljinat

Son yıllarda saf ve modifiye NaAlg membran yapımı artmış ve PV çalışmalarında kullanılabilirlikleri geliştirilmiştir. Literatürde birçok çapraz bağlı, zeolitli, harmanlanmış ve hibrit olarak kullanılan NaAlg çalışmaları mevcuttur. Bu modifikasyonların amacı tamamen membranın ısıl, kimyasal ve mekanik dayanımını arttırmaya yöneliktir. Bu membranda en yaygın ayrılan çözeltiler; etanol, izopropanol, 1,4-dioksan, THF bileşiklerinin sulu çözeltileridir. Bu bileşenler su ile farklı noktalarda azeotrop oluştururlar. Moleküler boyutu suya en yakın ve oluşturduğu azeotropu ayırmak en güç olan bileşen etanoldür. Kütlece % 4 su konsantrasyonunda azeotrop oluşmaktadır. Tablo 3.1'de katkılı sodyum aljinat membranlı pervaporasyon çalışmalarına yer verilmiştir.

Tablo 3.1: NaAlg membranları ile ilgili yapılan literatür araştırması

Membran ve katkı yüzdeleri	Ayrılan çözelti	Çözelti yüzdesi (kütlece % su)	Sıcaklık (°C)	Seçicilik α	Akı J(kg/m ² h)	Kaynak
NaAlg+%10 ALPO ₄ -5	Etanol/su	%4	30	39	0,047	Bhat ve diğ., (2006)
NaAlg+%10 Zeolit Beta	Etanol/su	%10	30	256	0,052	Susheelkumar ve diğ., (2008)
Katkısız NaAlg	Etanol/su	%5	30	535	0,035	Kalyani ve diğ., 2008
NaAlg+%10 4A	Etanol/su	%10	30	1334	0,137	Bhat ve Aminabhavi, (2009)
NaAlg+%20 AI-MCM-41	Etanol/su	%10	30	1090	0,645	Bhat ve Aminabhavi (2007)
NaAlg+ Selüloz	Etanol/su	%10	30	1175	0.17	Bhat ve Aminabhavi (2007)
NaAlg+%30 NaY	İPA/su	%5	30	614	0,15	Kariduraganavar ve diğ., (2004)
NaAlg+%10 Na ⁺ MMT	İPA/su	%10	30	∞	0,050	Bhat ve Aminabhavi (2006b)
NaAlg+%20 ALPO ₄ -5	İPA/su	%12,6	30	69358	0,386	Bhat ve diğ., (2006)

Tablo 3.1 (Devam): NaAlg membranları ile ilgili yapılan literatür araştırması

NaAlg+%15 MAS	İPA/su	%10	30	17991	0,056	Bhat ve Aminabhavi (2007)
NaAlg+%20 Al MCM-41	İPA/su	%10	30	∞	1,07	Bhat ve Aminabhavi (2007)
NaAlg+ Kitosan	İPA/su	%10	30	2010	2,77	Bhat ve Aminabhavi (2007)
NaAlg+PAA	İPA/su	%10	30	891	0,129	Bhat ve Aminabhavi (2007)
NaAlg+%10 Na ⁺ MMT	1,4-Dioksan/su	%10	30	∞	0,445	Bhat ve Aminabhavi (2006b)
NaAlg+%20 ALPO ₄ -5	1,4-Dioksan/su	%18,1	30	45000	0,517	Bhat ve diğ., (2006)
NaAlg+HEC	1,4-Dioksan/su	%10	30	60	0,424	Naidu ve diğ., (2005)
NaAlg+%10 Na ⁺ MMT	THF/su	%10	30	∞	0,59	Bhat ve Aminabhavi (2006b)
NaAlg+%20 ALPO ₄ -5	TTHF/su	%6,7	30	20000	0,55	Bhat ve diğ., (2006)
NaAlg+HEC	THF/su	%10	30	1500	0,732	Naidu ve diğ., (2005)

Aminabhavi ve çalışma arkadaşları sodyum aljinat membranları farklı katkı maddeleri ve modifikasyonlarla hazırlayarak birçok pervaporasyon denemeleri yapmışlardır. Literatürdeki NaAlg ile yapılan çalışmaların çoğu bu araştırmacılara aittir.

Çalışmaların birinde Bhat ve çalışma arkadaşları (2006), NaAlg membranının içine AlPO₄-5 katkı maddesi ekleyerek ve GA ile çapraz bağlayarak membran hazırlamışlardır. Bu pervaporasyon membranı ile izopropanol (Kütlece % 12,6 su), etanol (Kütlece % 4 su), THF (Kütlece % 6,7 su) ve 1,4- dioksan (Kütlece % 18,1 su) azeotrop noktalarında, susuzlaştırma işlemi 30, 40, 50, 60 ve 70 °C sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda bu işlemler farklı katkı maddesi oranı eklenerek de denenmiştir. Buna göre 30 °C sıcaklıktaki tüm membranlarda, membrandaki AlPO₄-5 oranı arttıkça akı ve seçicilik değerleri artmıştır. En yüksek seçicilik değeri izopropanol azeotropunda görülmüşken, en yüksek akı değeri dioksan ve THF azeotropunda görülmüştür. Seçicilik ise THF ve etanol azeotroplarında düşük iken, izopropanol ve dioksanda daha yüksektir.

Başka bir çalışmada Susheelkumar ve diğ. (2008), % 2,5 % 5 ve % 7,5 oranında zeolit beta ekledikleri ve GA ile çapraz bağladıkları NaAlg membranlarını kullanarak 30, 40, 50, 60 °C sıcaklık koşullarında, etanol ve asetik asit sulu çözeltilerini PV ile susuzlaştırmışlardır. Yine aynı membranlarla esterleşme reaksiyonu da gerçekleştirilmiştir. Zeolit yükleme oranı arttıkça tüm membranlarda akı ve seçicilik artmıştır

Kalyani ve çalışma arkadaşlarının (2008) yaptıkları bir çalışmada saf NaAlg, fosforik asit (H₃PO₄) ile çapraz bağlanarak hazırlanmış ve 30 °C sıcaklık koşullarında etanol susuzlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. İçeriğinde kütlece % 3 polimer bulunan membranın en ideal membran olduğu ve en yüksek akı ve seçicilik değerlerini verdiğini görmüşlerdir. Beslemedeki su konsantrasyonu arttıkça akı artmış ancak seçicilik azalmıştır. Ayrıca bu çalışmada membran kalınlığı, konsantrasyon, basınç gibi faktörlerin membran performansına etkisi incelenmiştir

Bhat ve Aminabhavi'nin (2009) yaptığı başka bir çalışmada farklı oranlarda 4A eklenen karma NaAlg membran ile asetik asit-etanol esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir aynı zamanda bileşenlerin her birinin sulu çözeltisi de bu membranlarla PV da susuzlaştırılmıştır. İşlemler 30 °C'den 70 °C sıcaklığa kadar aralıklarla gerçekleştirilmiştir. Buna göre tüm çözeltilerde yükleme oranı arttıkça akı ve seçicilik artmıştır. Etanol-su çözeltisi ayrılırken sıcaklık arttırıldıkça akı artmış ancak seçicilik azalmıştır.

Patil ve çalışma arkadaşlarının 2006'da yaptığı bir çalışmada ise NaAlg membrana Al-MCM-41 parçacıkları eklenerek karma membran oluşturulmuş ve bu çalışma etanol ve izopropanol susuzlaştırılmasında kullanılmıştır. Membran yine GA ile çapraz bağlanmış ve 30 °C sıcaklıkta ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Her iki çözeltilerde de parçacık yükleme oranı arttıkça seçicilik ve akının eş zamanlı arttığını görmüşlerdir. İzopropanol çözeltisini susuzlaştırırken kullanılan % 20 zeolit dolgululu membranda sonsuz seçicilik değerine ulaşıldığını görmüşlerdir (Bhat ve Aminabhavi, 2007)

Yang ve çalışma arkadaşları 2000 yılında selüloz içeren harman bir membran geliştirmişler ve bunu Ca²⁺ ile çapraz bağlamışlardır. Yapılan bu membran ile 30 °C sıcaklıkta ve % 10 su konsantrasyonunda etanol-su çözeltisinin susuzlaştırılmıştır.

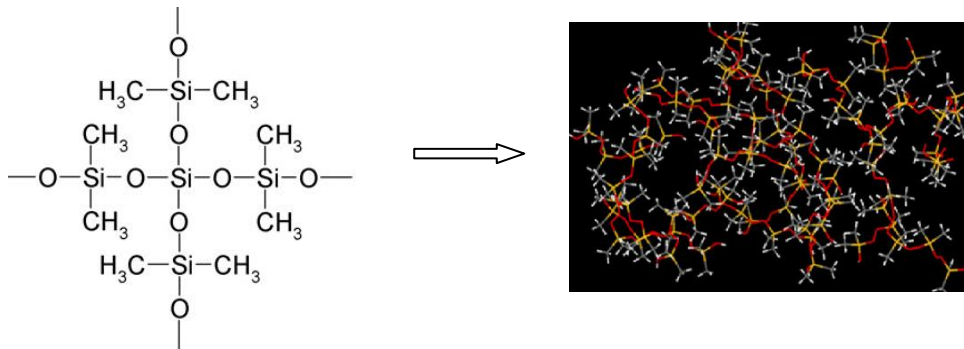
Yüksek akı ve seçicilik değerlerinin yanı sıra aynı zamanda bu membranın iyi bir mekanik dayanıma sahip olduğu görülmüştür (Bhat ve Aminabhavi, 2007)

Kariduraganavar ve çalışma arkadaşlarının (2004) yaptığı çalışmada NaAlg membrana NaY zeoliti katılmış ve izopropanol susuzlaştırılması işleminde bu membran kullanılmıştır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da yükleme oranı arttıkça hem akı hem de seçicilik artış eğilimi göstermiştir. Bunun nedeni zeolitin hidrofilik yapısı ile açıklanmıştır. En iyi ayırma sonucu ise % 30 zeolit yüklenerek yapılan membranın kullanıldığı ve % 5 konsantrasyonda suyun bulunduğu izopropanol çözeltisinin ayrıldığı çalışmada alınmıştır. Aynı çalışmada yine sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

Bhat ve diğ. (2006b) yaptıkları çalışmada, sodyum aljinat membrana sodyum montmorlonit (Na^+MMT) kili ekleyerek izopropanol, 1,4-dioksan ve THF sulu bileşenlerini PV ile susuzlaştırmışlardır. İşlemler yine 30 °C sıcaklıkta ve kütlece % 5 ve % 10 kil yükleme oranı ile gerçekleşmiştir. Kilin polimer içine dağılılabildiği ve katyon etkisi ile suyun kolayca kile nüfuz edilebileceği görülmüştür. Tüm çözeltilerde % 10 yüklenen kil ile sonsuz seçicilik değerleri elde edilmiştir.

3.2. Kauçuksu Poli(dimetil siloksan) Membranları

Poli(dimetil siloksan), T_g noktası düşük apolar bir polimerdir. Kauçuksu bir yapısı olduğundan dolayı inorganik malzemelerle uyumlu ve membran film olabilme yapısına sahiptir. Özellikle alkol susuzlaştırma alanında kullanılan sayılı ticari hidrofobik membranlardan biridir. PDMS polimerinin zincirleri düşük sıcaklıkta bile sürekli hareket halindedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Poli(dimetil siloksan)'ın moleküler yapısı

Bu hareket difüzyonu kolaylaştıracak kanalların açılmasını sağlamaktadır (Shah, 2001). Organik çözeltilerin kinetik moleküler boyutu sudan daha büyüktür. Dolayısıyla bu molekülleri sudan ayıran hidrofobik membranlarda seçici difüzyon hızı düşük olduğundan önemli olan seçici sorpsiyon yapabilme özelliğidir. Bu da ayrılan organik bileşenin hidrofilitésinin düşüklüğüne veya apolarlığına bağlıdır. Alkollerin içinde hidrofilitésini ve polarlığı en yüksek olanlar metanol ve etanoldür. Bu bileşenlerin ayrıldığı proseslerde seçicilik her zaman düşüktür. Bu nedenle seçiciliği arttıracak silikalit, ZSM-5 gibi hidrofobik dolgu malzemeleri kullanılmaktadır (Fahmy, 2002).

Literatürde farklı dolgu malzemeleri ile hazırlanan PDMS membranlarının PV prosesinde kullanıldığı birçok çalışma vardır. Bunların tamamına yakınında PDMS, çözeltilerden dökme, buharlaştırma ve çapraz bağlama prosedürü ile hazırlanmıştır (Hasanoğlu ve diğ., 2007, Vane ve diğ., 2008). Uygun çözeltiler ve zeolit seçimi PV performansı etkileyen faktörlerdendir. Tablo 3.2’de saf ve katkılı PDMS ile yapılan literatür araştırmalarına yer verilmiştir.

Tablo 3.2: PDMS membranları ile ilgili yapılan literatür araştırmaları

Membran ve katkı yüzdeleri	Ayrılan çözeltiler	Kütlece % bileşen	Sıcaklık (°C)	Seçicilik α	Akı J(kg/m ² .h)	Kaynak
PDMS+%50 silikalit	Asetik asit/su	%25 asetik asit	45	2,45	0,110	Lu ve diğ., (2000)
PDMS	Etanol/su	%5 etanol	50	8,4	0,38	Nasiri ve Aroujalian, (2010)
PDMS+%65 ZSM-5	Etanol/su	%5 etanol	50	3	0,128	Vane ve diğ., (2008)
PDMS+%50 ZSM-5	Etanol/su	%5 etanol	30	14	0,046	Adnadjevid ve diğ., (1997)
PDMS+%50 ALPO-5	Etanol/su	%5 etanol	30	5.2	0,02	Adnadjevid ve diğ., (1997)
PDMS+CA kaplama	Etanol/su	%5 etanol	40	8,5	1,3	Lia ve diğ., (2004)
PDMS+%40 ZSM-5	Etanol/su	%5 etanol	40	13,8	0,52	Liu ve diğ., (2011)
PDMS CA	Etanol/su	%5 etanol	40	9,3	1,139	Luo ve diğ., (2008)
PDMS CA	Metanol/su	%5 metanol	40	7	1,142	Luo ve diğ., (2008)

Tablo 3.2 (Devam) : PDMS membranları ile yapılan literatür araştırması

PDMS CA	Aseton/su	%5 aseton	40	42,2	2,592	Luo ve diğ., (2008)
PDMS+%3 calixarene	Benzen/su	%0,14 benzen	60	5604	0,126	Wu ve diğ., (2006)
PDMS+%50 silikalit	Butanol/ ABE	% 10 küt/hac	78	70	0,119	Qureshi ve diğ., (1999)
PDMS+%50 silikalit	Etanol/ ABE	%1 küt/hac	78	5,2	0,119	Qureshi ve diğ., (1999)
PDMS+%50 silikalit	Aseton/ ABE	%3 küt/hac	78	44	0,119	Qureshi ve diğ., (1999)
PDMS+%50 silikalit	Asetik asit/ ABE	%1 küt/hac	78	0	0,119	Qureshi ve diğ., (1999)
PDMS+%50 silikalit	Bütrik asit/ ABE	%1 küt/hac	78	9,8	0,119	Qureshi ve diğ., (1999)

Lu ve çalışma arkadaşlarının (2000) yaptığı çalışmada; farklı yüzdeler ile silikalit yüklü PDMS membranların 25 °C ve 50 °C sıcaklıkta, asetik asitin sudan ayrıldığı proseste akı ve seçicilik değerleri incelenmiştir. Buna göre silikalit oranının artması hem akı hem de seçiciliği arttırmıştır. % 70 oranında yüklenen zeolit akı ve seçiciliği düşürmüştür. En iyi akı ve seçicilik değeri 45 °C sıcaklık ve % 50 silikalit yükleme oranında gerçekleşmiştir.

Etanol susuzlaştırması PDMS membranların kullanıldığı en yaygın PV işlemidir. Bu çalışmaların birinde membran kalınlığı, moleküler kümeleşme ve basıncın, sistem karakteristiğini nasıl etkilediği farklı modellerle ele alınmıştır. Buna göre, beslemede etanol konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça hem bileşenlerin akısı hem de toplam akı artmıştır. Ancak alt akım basıncının artması seçiciliği negatif yönde etkilemiştir. Optimum değerler % 5 etanol konsantrasyonunda ve 50 °C sıcaklıkta elde edilmiştir (Nasiri ve Aroujalian, 2010).

Alkol-su ayırmada kullanılan yaygın karma membranlardan biri de ZSM-5 katkılı PDMS membranlardır. Vane ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada ZSM-5 zeolitini kullanarak PV performansını arttırmayı amaçlamışlardır. Yükleme oranının, kullanılan çözücü tipinin pervaporasyona etkisini incelemişlerdir. Buna göre zeolit yükleme oranı arttıkça hem akı hem de seçicilik artmıştır. En yüksek seçicilik değeri % 65 yüklemede gerçekleşmiştir.

Adnadjevid ve diğ. (1997) yaptığı etanol susuzlaştırma işleminde ise ZSM-5 zeolitine ek olarak ALPO-5 zeoliti de kullanılmıştır. Zeolit tipi ve konsantrasyonunun akı ve seçiciliği nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Buna göre her iki türde de zeolit oranı arttıkça hem seçicilik hem de akı değeri artmıştır. Ancak ZSM-5 türü daha iyi sonuçlar vermiştir. Her iki zeolit türünde de membran kalınlığı arttıkça seçicilik artmış, ancak toplam membran akısı azalmıştır. Sıcaklık ise seçiciliği olumsuz, akıyı olumlu yönde etkilemiştir.

Lia ve diğ. (2004) yaptığı çalışmada PDMS membranı, selüloz asetat ile kaplanarak geçirgenlik parametreleri ve PV performansının artırılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada % 5 etanol konsantrasyonundaki çözelti susuzlaştırılmıştır ve 40 °C sıcaklıkta 8,5 seçicilik değeri elde edilmiştir.

ZSM-5 zeolitinin kullanıldığı bir diğer çalışmada ise karma PDMS membran zeolit yüzey iyileştirme metodu ile hazırlanmıştır. Böylece zeolit ve polimer arası uyum artırılmıştır. Yapılan bu çalışma sonucu yüzey kaplama yapılan ve yapılmayan karma membranların aktivasyon enerjileri ölçülmüş ve kaplamalı membranın aktivasyon enerjilerinin düştüğü ve geçirgenliğinin arttığı ve işlem sonucu homojen bir zeolit dağılımının gerçekleştiğini gözlenmiştir. Sonuçta % 40 ZSM-5 dolgulu membranın seçicilik değeri 13,8 olarak hesaplanmıştır (Liu ve diğ., 2011).

Luo ve çalışma arkadaşlarının (2008) selüloz asetat ile kaplanan PDMS membranları kullanarak yaptığı çalışmada ise etanol, metanol ve aseton susuzlaştırılmıştır. Tüm bileşenlerin su ile % 5 organik içeren besleme çözeltileri 40 °C sıcaklıkta PV'de ayrılmıştır. Buna göre polaritesi en yüksek olan metanolden oluşan çözelti ile en düşük seçicilik değeri elde edilirken asetondan oluşan çözeltinin ayrılması ile elde edilen seçicilik değeri 42,2'dir. Tüm bileşenlerde akı değeri membran kalınlığının düşük olmasından dolayı oldukça yüksektir.

PDMS ile yapılan farklı çalışmalardan biri ise 'calixarene' isimli dolgu maddesi kullanılan karma membran ile yapılan çalışmadır. Benzenin sudan ayrıldığı bu çalışmada, katkısız ve katkılı PDMS membranları karşılaştırılmıştır. Buna göre katkı malzemesi, membranın benzen akısını ve seçiciliğini arttırmıştır. Beslemede benzen konsantrasyonunun ve sıcaklığın artışı akının artmasına, alt akım basıncının artması ise düşmesine neden olmuştur. Sıcaklık artışı ise seçiciliği düşürmüştür (Wu ve diğ., 2006).

Qureshi ve diğ. (1999) yaptıkları çalışma ile, fermantasyon ile üretilen aseton, bütanol ve etanolü fermantasyon çözeltisinden ayırmayı amaçlamışlardır. Yapılan reaksiyon sonucu, ürün çözeltisinde aseton, bütanol, etanol, asetik asit ve btrik asitin bulunduğu bildirilmiştir. Silikalit ve PDMS ile oluşturulan membranın kullanıldığı PV çalışmasında farklı yüzdelerde bulunan bu çözeltiler ayrılmıştır. Buna göre asetik asitin membrandan geçmediği diğer bileşenlerin de seçiciliğinin 5,8 ile 70 arasında değiştiği gözlenmiştir.

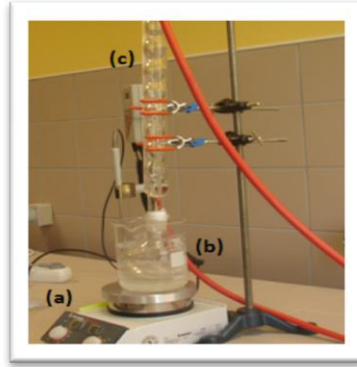
4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Malzeme

4.1.1. Deneylerde ve analizde kullanılan cihazlar

a) Polimer çözelti hazırlama düzeneği

Hem NaAlg hem de PDMS membran çözeltileri Şekil 4.1'de gösterilen düzeneğe ile hazırlanmıştır. Çözeltileri (a) sabit hız ve sıcaklıkta karıştırmak için ısıtıcı manyetik karıştırıcı (b), çözücü kayıplarını engellemek için geri soğutucu (c) kullanılmıştır.



Şekil 4.1: Polimer çözeltisi hazırlama düzeneği

b) Nüve EV 018 marka etüv

Hazırlanan membranları kurutma ve çapraz bağlama işlemleri için Şekil 4.2'deki etüv kullanılmıştır. Ayrıca zeolit içindeki suların giderilmesi ve zeolitlerin aktifleştirilmesi için de etüvden faydalanılmıştır.



Şekil 4.2: Nüve EV 018 marka etüv

c) Bandelin Sonorex marka ultrasonik karıştırıcı

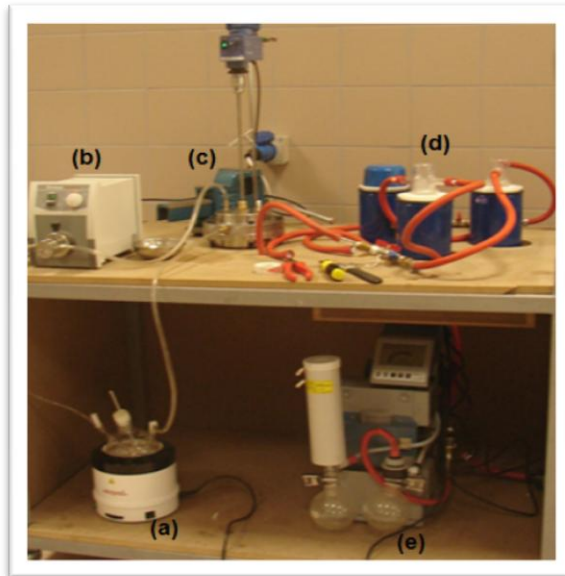
Zeolit taneciklerinin polimer içinde homojen dağılımını sağlamak için Şekil 4.3'teki ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 4.3: Bandelin Sonorex marka ultrasonik karıştırıcı

d) Pervaporasyon ünitesi

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi Pervaporasyon sistemi; besleme çözeltisinin sabit sıcaklıkta tutulduğu besleme bölümü (a), beslemeyi membran hücreesine taşıyan besleme pompası (b), membran ile ayırımın gerçekleştiği membran hücresi (c), geçen buhar ürünün yoğunlaştırıldığı kapanlar (d) ve sistemi vakum altında tutan vakum pompasından (e) oluşmaktadır.



Şekil 4.4: Pervaporasyon ünitesi

e) DSM Xplore Micro Compounder marka eş yönlü ve çift vidalı ekstrüder

İçerisine çapraz bağlayıcısı ve zeolit eklenen PDMS polimeri 50 °C sıcaklık ve 50 rpm hız ile Şekil 4.5'teki ekstrüderde homojen olarak karıştırılmıştır. Tüm polimerler eşit hız, sıcaklık ve eşit besleme sürelerinde ekstrüdere beslenmiştir.



Şekil 4.5: DSM Xplore Micro Compounder marka eş yönlü ve çift vidalı ekstrüder

f) Sıcak Pres

Elde edilen PDMS, çapraz bağlayıcı ve zeolit karışımları Şekil 4.6'daki sıcak pres ile basılarak sıcaklık ve basınç altında çapraz bağlanarak film haline getirilmiştir. Sıcak presin alt ve üst tabakaları 200 °C sabit sıcaklıkta tutulmuş ve basma işlemi 100 pa basınç altında 2 dk süre ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6: Sıcak pres

g) Krüss marka refraktometre

Pervaporasyon testleri sonucunda membrandan geçerek kaparlarda toplanan tüm örnekler, refraktometre ile analiz edilmiştir ve hazırlanan kalibrasyon eğrilerine göre konsantrasyon değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.7: Krüss marka refraktometre

h) Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Membranların SEM analizleri JEOL JSM-6335 F “Field Emission Scanning Electron” model mikroskop ile TÜBİTAK'ta yaptırılmıştır. Örnekler sıvı azot ile kırılarak ve altın kaplanarak hazırlanmıştır.

i) Termo gravimetrik analiz (TGA)

Membranların termal kararlılıkları, Perkin Elmer PYRIS 1 TGA cihazı ile TÜBİTAK'ta analiz ettirilmiştir. Örnekler 150 °C sıcaklıktaki azot altında ısıtılmış ve içeriğindeki nemi tamamen bertaraf etmek için 1,5 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Daha sonra 80 °C'ye kadar soğutulan örnekler 10 °C /dk hız ile 900 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır.

j) Fourier kızılötesi spektrasi (FT-IR)

FTIR analizleri Perkin Elmer Pyris 1 FTIR spektrofotometresi ile TÜBİTAK'ta yaptırılmıştır. NaAlG membran örnekleri KBr pelletler içinde analiz edilmiştir.

4.1.2. DeneYlerde kullanılan kimyasallar

- Sodyum aljinat (NaAlg): Aldrich Chemistry firmasından temin edilmiştir. Viskozite değerlerine göre farklılık göstermektedir. Bu çalışmada 20000-40000 cps viskozite aralığındaki NaAlg kullanılmıştır.
- Dibenzoil peroksit veya benzoil peroksit (BP): Fluka firmasından temin edilmiştir. % 98 saflıktadır.
- Poli(dimetil siloksan) (PDMS): Yüksek molekül ağırlıklı PDMS, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- NaA zeoliti (4A): Sigma Aldrich firmasında temin edilmiştir.
- ZSM-5 zeoliti: Acros Chemical firmasından temin edilmiştir.
- Gluteraldehit (GA): % 70 derişiklikteki GA, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Dikümüperoksit (DCP): Sigma Aldrich firmasından temin edilen DCP'nin saflığı % 98'dir.
- Fosforik asit (PA): % 99,5 saflıktaki orto-fosforik asit Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Toluen: % 99 saflıktaki toluen Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Hidroklorik asit (HCl): % 37 derişiklikteki HCl, JT Baker firmasından temin edilmiştir.
- Aseton: % 99,5 saflıktaki aseton, JT Baker firmasından temin edilmiştir.
- İzopropanol (İPA): % 99,5 saflıktaki İPA, JT Baker firmasından temin edilmiştir.
- Etanol (EtOH): % 99,9 saflıktaki etanol Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.

4.2. Yöntem

4.2.1. Katkılı ve katkısız membran hazırlanması

4.2.1.1. Katkısız NaAlg membran hazırlanması

Gluteraldehit ile çapraz bağlanan membran hazırlamak için şu işlemler yapılmıştır:

(a) 1,5 g NaAlg polimeri ve 40 ml su ile oluşturulan çözelti oda koşullarında 24 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti, hava kabarcıklarından arınması için iki saat bekletilmiştir (Bhat ve Aminabhavi, 2009).

(b) Bekletilen çözelti, 12 cm çapındaki petri kabına dökülerek oda koşullarında üç gün kurutulmuştur.

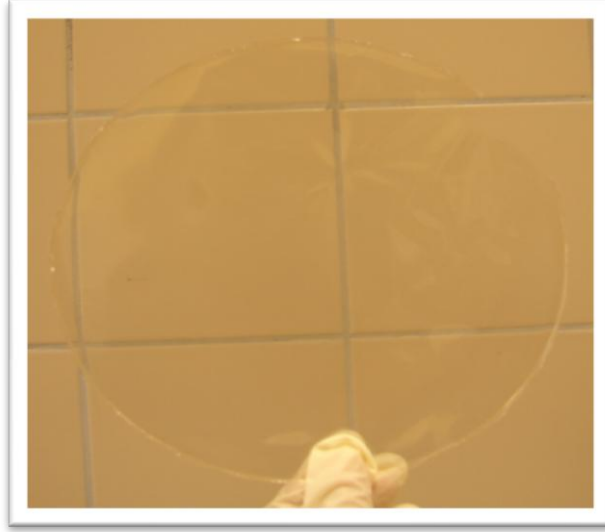
(c) Hacimce % 75 aseton, % 25 su, % 1 HCl ve % 1 GA içeren çapraz bağlama banyosu hazırlandıktan sonra kuruyan membran bu banyoda 12 saat bekletilmiştir.

(d) 12 saat sonunda banyodan alınan membran hızlı bir şekilde saf su ile yıkanmış ve içeriğindeki asit kalıntılarından ve sudan arındırılmak için 50 °C sıcaklıkta etüvde kuruyana kadar bekletilmiştir.

Fosforik asit çapraz bağlı membran hazırlamak için yukarıda anlatılan (a) ve (b) prosedürü tekrarlanmış ve devamında aşağıdaki işlemler yapılmıştır:

(e) Film halinde elde edilen membran hacimce % 90 İPA, % 10 su ve % 4 PA içeren çözeltide 10 saat bekletildikten sonra saf su ile yıkanıp 50 °C sıcaklıkta etüvde kuruyana kadar bekletilmiştir (Kalyani ve diğ., 2008).

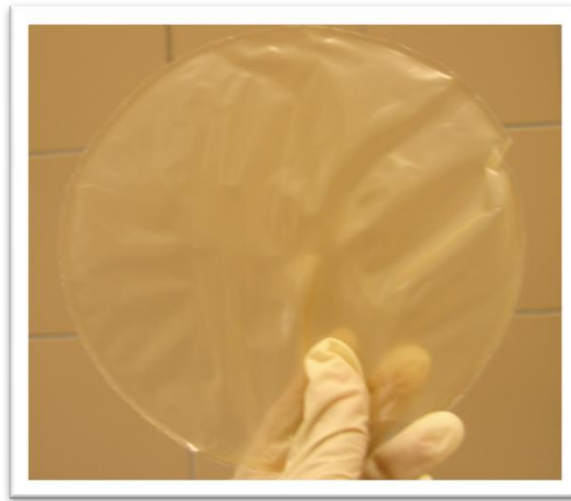
Şekil 4.8'de film haline getirilen saf NaAlg membranı görülmektedir.



Şekil 4.8: Katkısız NaAlg membran

4.2.1.2. Zeolit 4A katkılı NaAlg membran hazırlanması

4A katkılı karma membranları hazırlamak için öncelikle bölüm 4.2.1.1'deki (a) prosedürü tekrarlanmıştır. NaAlg polimer kütesine göre % 5 zeolit katkılı membran için 0,075 g zeolit 10 ml su ile bir saat ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Zeolit çözeltisi, NaAlg çözeltisinin içine dökülüp, bu çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. % 7, 10 ve 15'lik zeolitli polimer çözeltileri de aynı şekilde hazırlanmıştır. Membran çözeltileri hazırlanıp kurutulduktan sonra her iki çapraz bağlayıcı ile bağlanma ve kurutulma prosedürleri (Bölüm 4.2.1.1'deki (c), (d) ve (e)) tekrarlanmıştır. Şekil 4.9'da 4A katkılı NaAlg görülmektedir.



Şekil 4.9: Katkılı NaAlg membran

4.2.1.3. Nano boyutlu kolloidal zeolit 4A katkılı NaAlg membran hazırlanması

Nano boyutlu 4A hazırlamak için; 10 g 4A zeoliti 20 ml suda 24 saat karıştırılmış ve iki gün boyunca ikişer saat aralıklarla çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çöktürülen kütle miktarı sıfıra yaklaştığında kolloidal çözeltinin katı madde içeriği hesaplanmış ve NaAlg miktarının % 10'u olacak şekilde kolloidal çözelti saf NaAlg çözeltisine dökülerek 24 saat karıştırılıp bölüm 4.2.1.1'deki (b), (c) ve (d) prosedürleri tekrarlanmıştır.

4.2.1.4. İkleme tekniği ile zeolit 4A katkılı NaAlg membran hazırlanması

İkleme işlemi uygulanan membran için bölüm 4.2.1.1'deki (a) prosedürü ile hazırlanan membran çözeltisinden 5 g alınmış ve 0,15 g ve 10 ml saf sudan oluşan zeolit çözeltisine eklenerek ultrasonik karıştırıcıda iki saat karıştırılarak zeolitler polimer çözeltisi ile kaplanmıştır. Hazırlanan bu kaplamalı çözelti, kalan NaAlg çözeltisine dökülerek 24 saat karıştırılıp bölüm 4.2.1.1'deki (b), (c), (d) prosedürleri tekrar edilmiştir.

4.2.1.5. Katkısız PDMS membranlarının hazırlanması

Literatürdeki PDMS membranı hazırlamak için önerilen yöntem ve kimyasallarla yapılan denemelerin başarısız olmasının ardından membran hazırlama yöntemi ve kimyasalları değiştirilmiştir. Katkısız PDMS için iki farklı peroksit çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Çözelti hazırlama, dökme ve basınç altında şekillendirme yöntemi ile hazırlanan PDMS membranında BP çapraz bağlayıcısı kullanılırken ekstrüderde karıştırılıp basınç altında şekillendirilen PDMS membranda DCP çapraz bağlayıcısı kullanılmıştır.

- Çözelti halinde hazırlanan PDMS membranları

(a) Kütlece % 25 PDMS içeren toluen-PDMS çözeltisi hazırlanmış ve viskoz PDMS polimeri çözünene kadar 40 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Karıştırılan çözeltiye polimer kütlelerinin % 4 ü kadar BP katılmış ve altı saat sabit hızda karıştırılmıştır.

(b) Elde edilen çözelti petri kabına dökülmüş ve tüm toluen uçana kadar bekletilmiştir. Polimer karışımı tamamen toluenden arandıktan sonra petriden

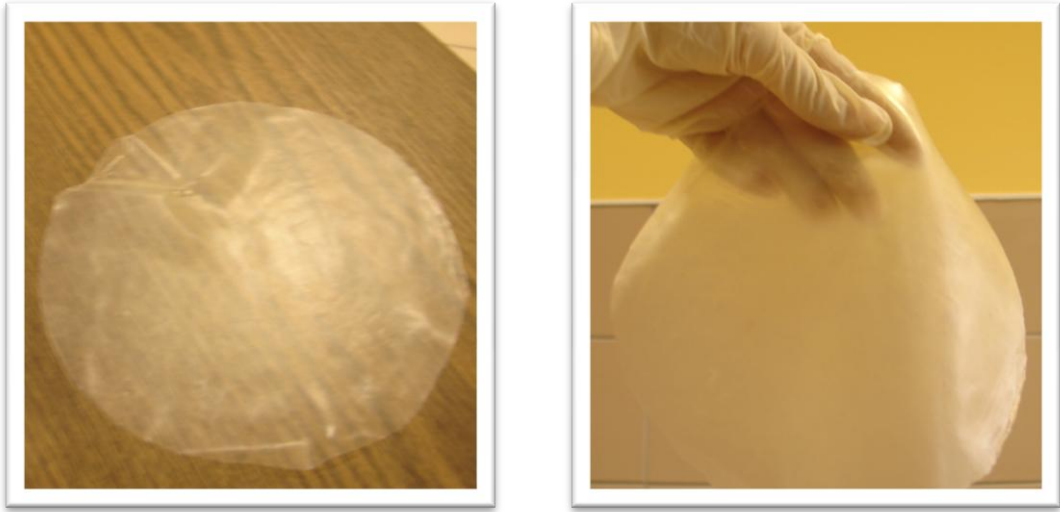
kazınarak film oluşturmak ve çapraz bağlanmak üzere 200 °C sıcaklık ve 100 pa basınç altında basılmıştır.

(c) Film haline gelen membran içeriğindeki peroksitlerden arındırılmak için bir gece 80 °C sıcaklıkta bekletilmiştir.

- Ekstrüderde karıştırılarak hazırlanan PDMS membranları

(d) Bu yöntemde viskoz PDMS'ler çözelti halinde hazırlanmadan film haline getirilmiştir. Belli miktarda alınan PDMS polimerine kütlece %4 oranında DCP çapraz bağlayıcısı eklenmiş ve yoğrulmuştur.

(e) Elde edilen karışım ekstrüdere beslenmiş ve homojen karışım sağlanmıştır. Çapraz bağlama ve film yapma işlemi için bu karışım 100 pa basınç ve 200 °C sıcaklık koşulları altında film haline getirilmiş ve bölüm 4.2.1.5'teki (c) basamağı tekrar edilmiştir. Şekil 4.10'da katkısız PDMS membranları görülmektedir.

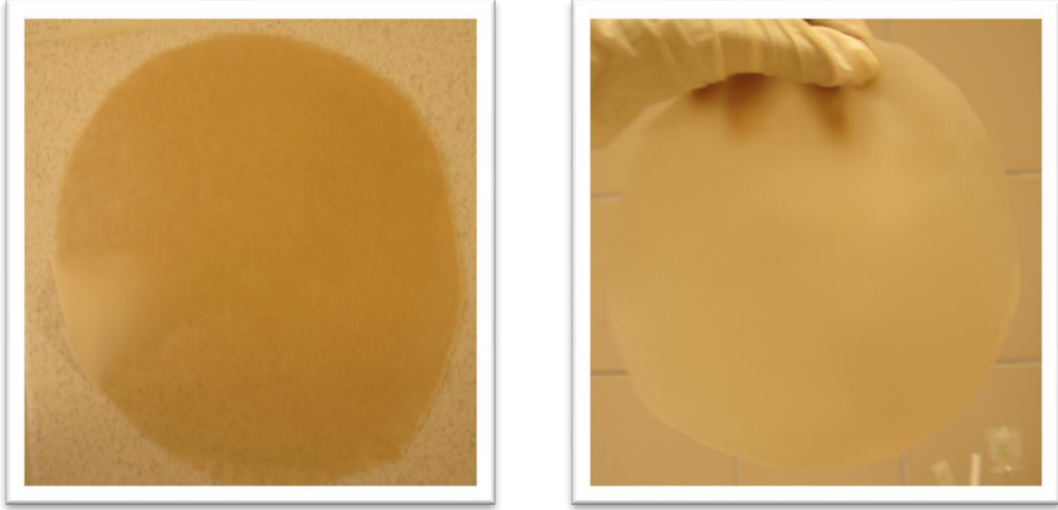


Şekil 4.10: Katkısız PDMS membranları

4.2.1.6. Zeolit ZSM-5 katkılı PDMS membranlarının hazırlanması

ZSM-5 zeolitleri membrana katılmadan önce 550 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş ve soğutulmuştur.

Farklı oranlarda zeolit içeren PDMS membranları hazırlamak için öncelikle bölüm 4.2.1.5'teki (d) prosedürü uygulanmıştır. Bu aşamada yoğrulan karışıma polimer kütlesinin % 10, 20, 30, 40 ve 60'ı oranında ZSM-5 zeoliti katılarak yoğrulmaya devam edilmiş ve film haline getirmek için bölüm 4.2.1.5'teki (e) işlemi uygulanmıştır. Şekil 4.11'de ZSM-5 katkılı PDMS membranlar görülmektedir.



Şekil 4.11: Katkılı PDMS membranları

4.2.2. Şişme testleri

Membranın şişme dereceleri belirlenmek üzere ilk ağırlıkları alınan 4A katkılı membran örnekleri hacimce % 5 sulu etanol çözeltisinde 10 saat bekletilmiş ve bu süre sonunda tekrar tartılmıştır.

4.2.3. Pervaporasyon deneyleri

Tüm PV deneyleri altı saat sürdürülmüştür. İşlemin kısa sürede kararlı hale gelmesi için membranlar ayıracağı çözeltide beş saat bekletilmiştir. İşlemde biri vakum için olmak üzere üç adet kapan kullanılmıştır. Birer saat ara ile geçen akım örneği alınacağından dolayı işlemin kesikli hale gelmemesi için kaparlardan biri yedek olarak kullanılmıştır.

4.2.3.1. NaAlg membranların pervaporasyon testleri

Hidrofilik yapıdaki NaAlg membranlarıyla etanol-su çözeltilisinden suyun ayrılması amaçlanmıştır. Her bir membran, 25 °C sıcaklıktaki, hacimce % 2, 5 ve 10 su konsantrasyonundaki etanol çözeltilisinden suyu ayırmak için kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucunda en yüksek performansı veren % 10 zeolit katkı oranlı membran ile yine hacimce % 2, 5 su konsantrasyonundaki çözeltiler 30, 40 ve 50 °C sıcaklıkta PV ile ayrılmıştır.

4.2.3.2. PDMS membranların pervaporasyon testleri

Hidrofobik yapıdaki PDMS membranlar, çözeltildeki az miktardaki etanolü ayırmak için kullanılmıştır. Bunun için polimer kütesine göre % 10, 20, 30, 40 ve 60 ZSM-5 yüklemeli PDMS membranlar hazırlanmıştır ve 25 °C sıcaklıkta hacimce % 5, 10 ve 15 etanol konsantrasyonlarındaki çözeltili ile PV testleri yapılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. NaAlg Membranlar ile Etanol-Su Karışımlarının Ayrılması

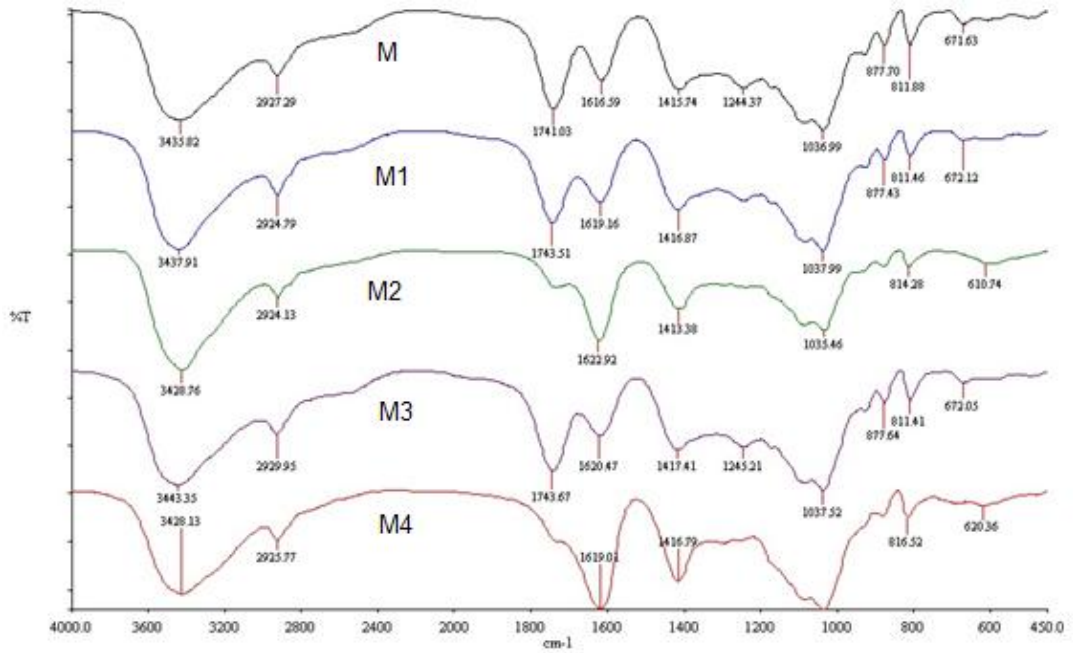
NaAlg membranlar çözelti dökme, buharlaştırma ve çapraz bağlama yöntemi ile hazırlanmıştır. NaAlg membranların bu yöntemle kolayca film olabilme özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Ancak zeolit yükleme oranının % 10'u geçtiği durumlarda membranın kırılğan olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle katkı yüzdeleri bu noktaya kadar arttırılmıştır.

Hazırlanan tüm membranların ortalama kalınlıkları 50 µm'dir. Membranların termal, kimyasal yapılarını belirlemek için TGA ve FTIR, polimer-zeolit uyumunu belirlemek için ise SEM analizleri yapılmıştır. Deneyler sonucu, geçen akımdan alınan örneklerin refraktometrik analizleri yapılmıştır. Performans değerleri akı ve seçiciliğin fonksiyonu olarak değerlendirilmektedir. Bu değerlendirmeler besleme çözeltisi konsantrasyonunun, çapraz bağlayıcı seçiminin, zeolit yükleme oranının, zeolit boyutunun ve sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi olarak farklı parametreler ile yapılmıştır.

Öngörülen yapısal problemler ise literatürde polimerler-zeolit ara yüzeyini iyileştirdiği kanıtlanan ilkleme yöntemi ile engellenmeye çalışılmıştır.

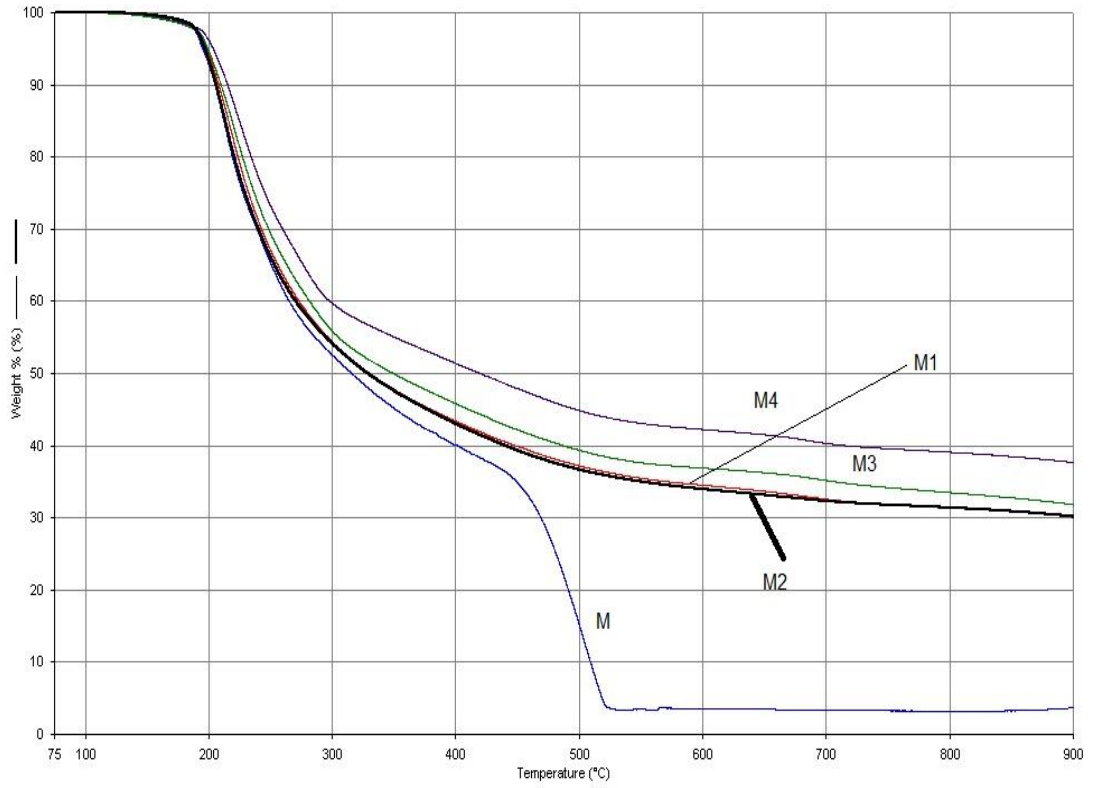
5.1.1. Saf ve katkılı NaAlg membranların FTIR TGA ve SEM analizleri

Zeolit katkılı ve katkısız NaAlg membranların FTIR spektrası şekil 5.1'de gösterilmektedir. 3435 cm^{-1} bölgesinde meydana gelen pikler, aljinat içindeki hidroksil gruplara aittir. 2925 cm^{-1} ve 1740 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler aldehitlerin karakteristik pikleridir. 1415 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} bölgesindeki pikler simetrik ve asimetric karboksil gruplarını temsil etmektedir. 1245 cm^{-1} alanında görülen ufak pikler ise aljinat polimerindeki hidroksil gruplar ile GA çapraz bağlayıcısının aldehit grupları arasında meydana gelen çapraz bağlanmayı göstermektedir (Şekil Ek-B.1). 1035 cm^{-1} bölgesinde meydana gelen pikler ise hem aljinattaki poligluronik ve polimanuronik bağların varlığını, polimerdeki COO^- bağın yapısını hem de zeolitteki SiOO^- bağ yapılarını temsil etmektedir. $1035\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ arası meydana gelen pikler yine zeolitteki AlOO^- bağ yapısına bağlı meydana gelmiştir (Patil ve diğ., 2006, Veerapur ve diğ., 2008).



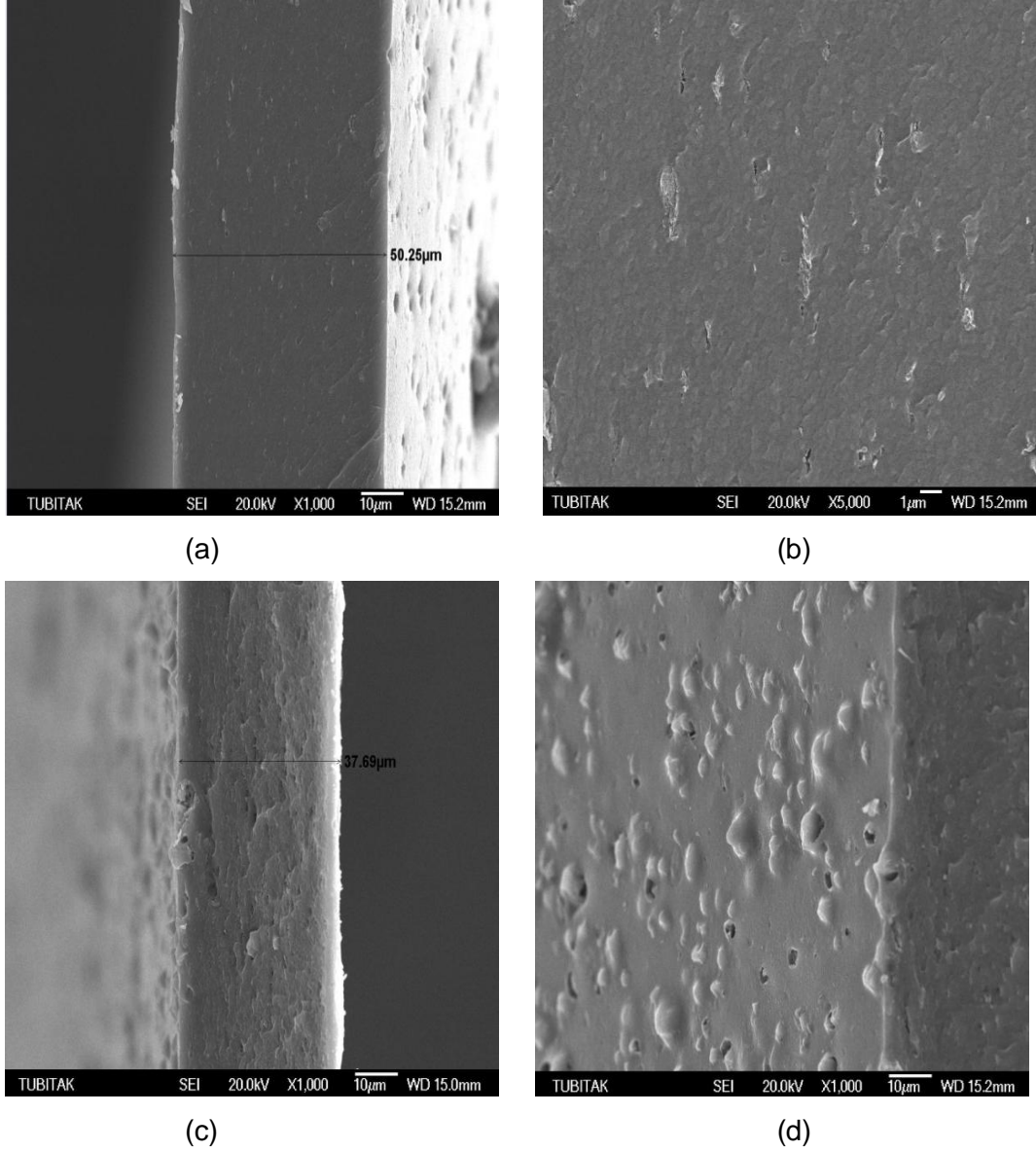
Şekil 5.1: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların FTIR analizi (M:Saf, M₁: %5 4A katkılı, M₂: %7 4A katkılı, M₃: %10 4A katkılı, M₄: % 10 nano 4A katkılı NaAlg membranları)

Şekil 5.2’de katkılı ve katkısız membranın TGA sonuçları görülmektedir. Buna göre grafiğin genel görünümünden saf polimere eklenen katkı maddelerinin termal kararlılığı arttırdığı görülmektedir. Çapraz bağlanmış saf NaAlg membranının iki noktada yapısının değiştiği gözlenmektedir. 180 °C sıcaklıkta kütle kaybı % 4 iken 520 °C sıcaklıkta bu kayıp % 97 oranlarına gelmektedir. Ancak tüm katkılı membranlarda bu oran % 70’in üzerine çıkmamıştır ve yükleme oranı arttıkça bu oran düşmektedir. TGA sonuçları, zeolit dolgulu membranın yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirliğinin arttığını göstermektedir (Kalyani ve diğ., 2008).



Şekil 5.2: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların TGA analizi (M:Saf, M₁: %5 4A katkılı, M₂: %7 4A katkılı, M₃: %10 4A katkılı, M₄: %10 nano 4A katkılı NaAlg membranları)

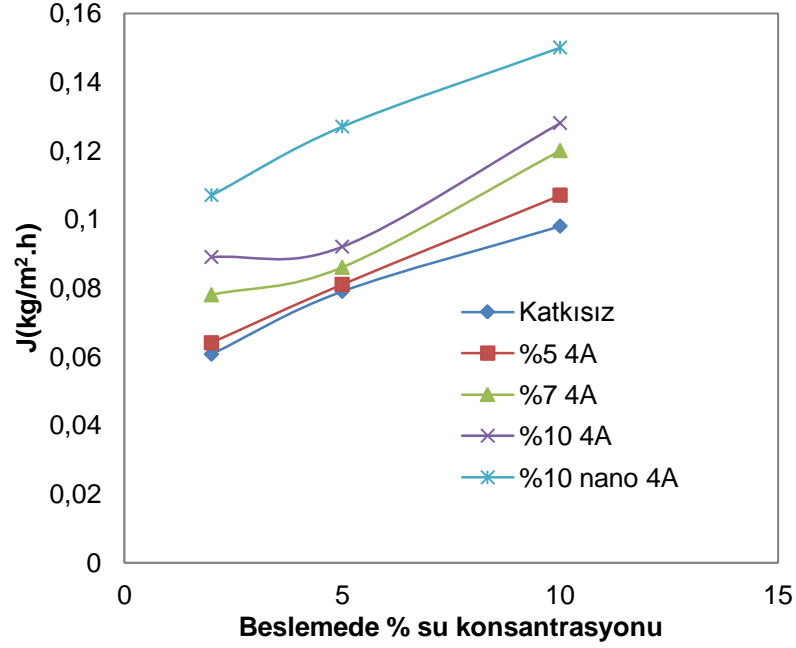
SEM analizleri % 5 ve % 10 zeolit 4A yükleme oranlı membranlardan alınan örneklerle gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3'te görüldüğü gibi farklı parçacık boyutundaki zeolitler, membran yüzeyine toplanmış olup membran içi dağılımı kısmen homojendir. Ancak daha önceki konularda bahsedildiği gibi zeolit-polimer ara yüzeyinde boşluklar oluşmuştur ve bu boşluklar olası akı ve seçicilik değer kaybının nedenleri arasında yer almaktadır.



Şekil 5.3: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların SEM analizi: %5 4A yükleme oranlı membranların kesit (a) ve (b) görüntüleri , % 10 4A yükleme oranlı membranların kesit (c) ve yüzey (d) görüntüleri

5.1.2. NaAlg membranlarda besleme konsantrasyonunun akı ve seçiciliğe etkisi

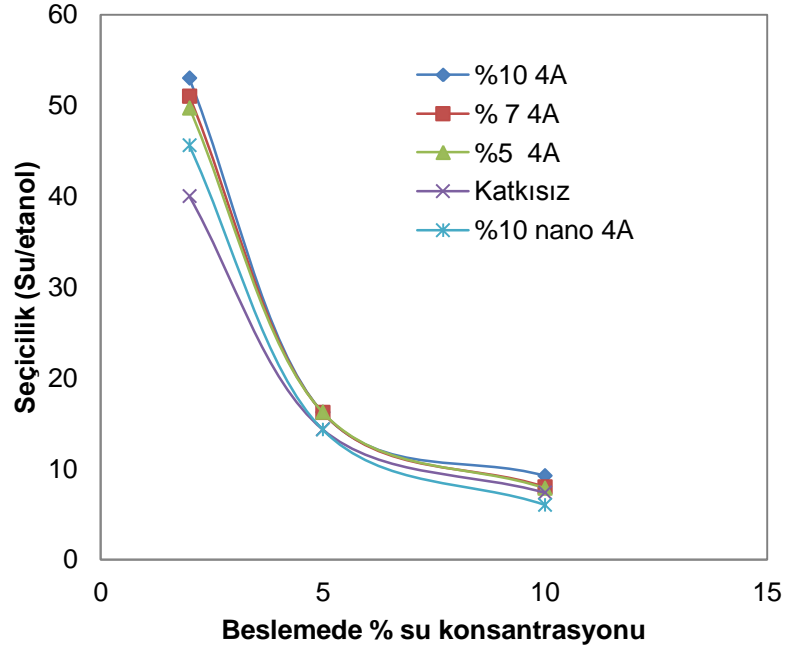
Pervaporasyon testlerinde etanol-su karışımı farklı besleme oranları ile ayrılmıştır. Tüm zeolit yükleme oranlarında, beslemedeki su konsantrasyonu arttıkça akının arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların beslemedeki su konsantrasyonlarına bağlı akı değişimi

Hem aljinatın hem de 4A zeolitinin hidrofilitesi yüksektir. Dolayısıyla beslemedeki su miktarı arttıkça membranın birim alanı başına ayıracağı su miktarı da artmıştır. Aslında akı artışının temel nedeni su miktarının artması ile membran boyunca itici gücün artması ve hidrofilik yapılı polimerin bu oran arttıkça serbest hacminin artmasıdır. Serbest hacim arttıkça bileşenlerin difüzyonu da artar. Ayrıca, eğer etanol sürüklenmesi yoksa su akısı daha hızlı artar. Çünkü su molekülü daha küçük boyutludur ve üründeki miktarı daha hızlı artmaktadır. Dolayısıyla akının artması, beklenen ve literatürde çok karşılaşılan bir durumdur (Bhat ve Aminabhavi, 2007). En yüksek akı değeri 0,15 kg/m².h ile nano zeolit yüklemeli membran ile elde edilmiştir.

Beslemedeki su konsantrasyonunun artması membranın daha çok su ile temasa geçeceği anlamına gelmektedir. Artan operasyon süresi de hesaba katıldığında, polimerik membranın şişmesi kaçınılmaz bir sonuçtur.

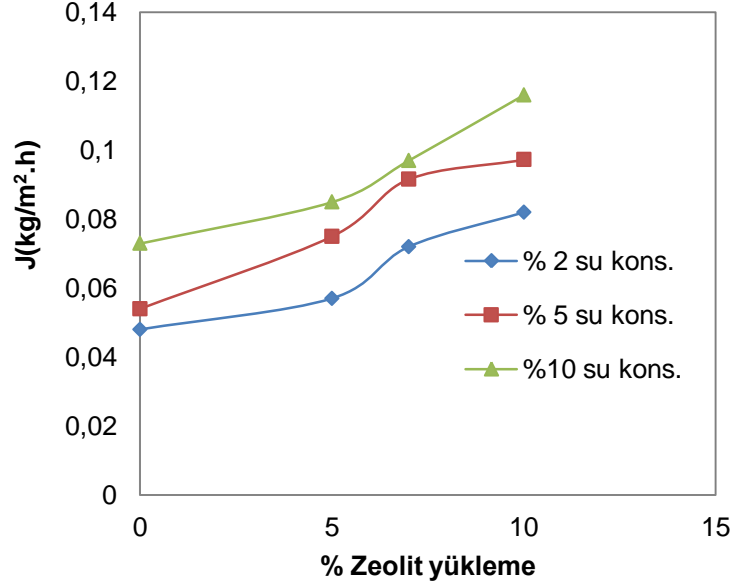


Şekil 5.5: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların beslemedeki su konsantrasyonlarına bağlı seçicilik değişimi

Şekil 5.5'te görüldüğü gibi % 10 zeolit yükleme oranında, besleme çözeltisinin su konsantrasyonunun % 2'den % 10'a çıkarılması seçiciliği 53'ten 9,21'e düşürmüştür. Çünkü şişen membran kanallarından küçük moleküler boyutlu su ile beraber geniş boyutlu etanol molekülleri de geçebilmiştir. Bu da seçiciliği olumsuz yönde etkilemiştir. Aynı zamanda su ve etanol arasında hidrojen bağ etkileşimin meydana gelmesi de su ile birlikte etanol sürüklenmesini gerçekleştirmiştir. Ayrılan alkolün moleküler kütlelerinin düşük olması bu etkiyi arttırmaktadır. Bu etki izopropanol-su karışımında daha düşükken metanol-su karışımında daha fazladır. Bu nedenle metanol ve etanol susuzlaştırma işlemi daha güç bir hal almaktadır (Shah, 2001).

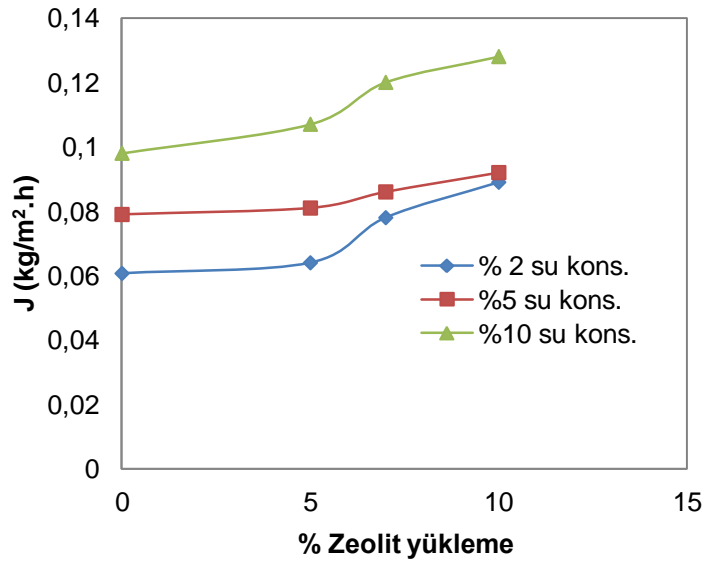
5.1.3. NaAlg membranlarda zeolit 4A yükleme oranının akı ve seçiciliğe etkisi

Yapılan deneylerde iki tür çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Her iki çapraz bağlayıcı türü ile hazırlanan membranlar ile PV testleri yapılmıştır.



Şekil 5.6: PA ile çapraz bağlanan katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yükleme oranlarına bağlı akı değişimi

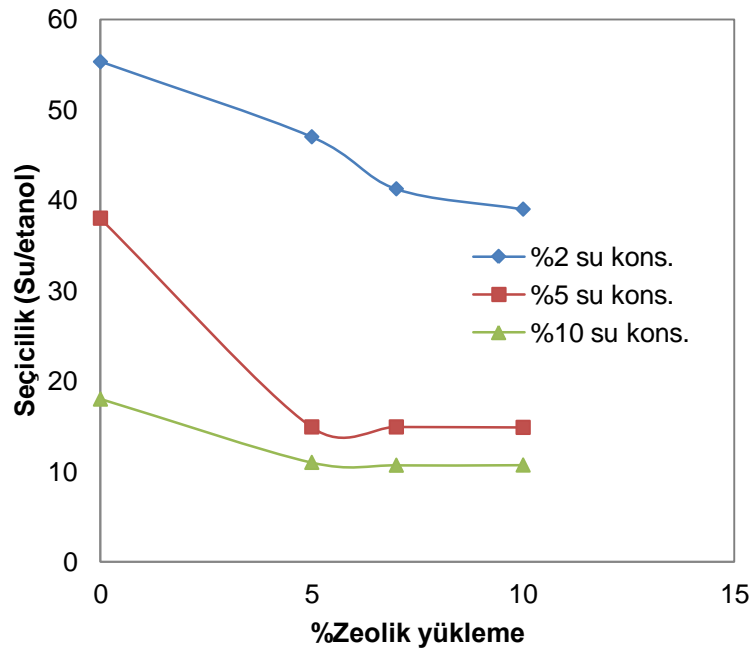
Şekil 5.6 ve 5.7'de çapraz bağlanan membranların akı değerleri, zeolit yükleme oranının artışına bağlı olarak görülmektedir. Buna göre her iki membranda da yükleme oranının artması, akı değerlerini arttırmaktadır.



Şekil 5.7: GA ile çapraz bağlanan katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yükleme oranlarına bağlı akı değişimi

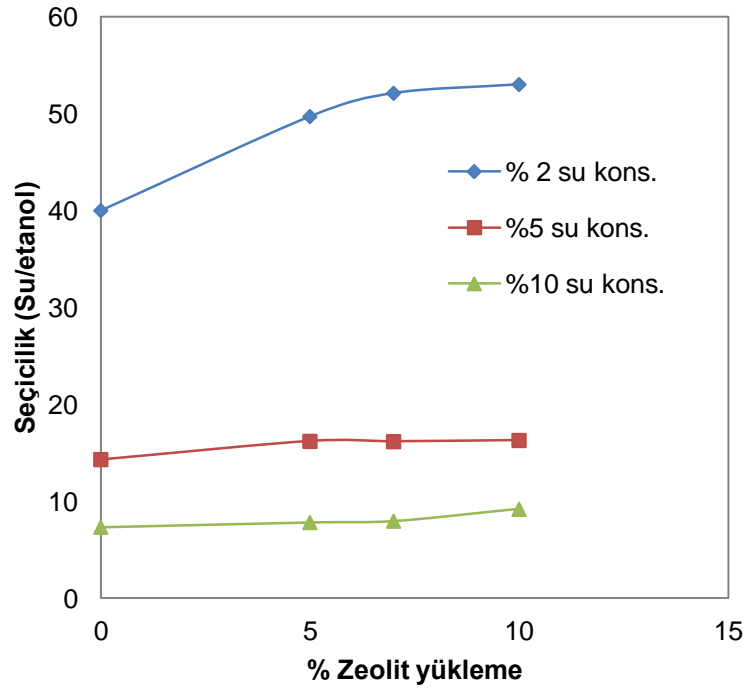
4A zeoliti bilinen en iyi su adsorplayıcı zeolitlerden biridir. Dolayısı ile akı değeri zeolit oranının artması ile artmaktadır. Ancak yükleme artıkça, akının düştüğü durumlar da mevcuttur (Mahajan, 2000). Bu durum ancak polimerin zeolitin aktif su kanallarını tıkaması ile gerçekleşmektedir. Ayrıca katılan bu zeolitlerin homojen dağılımı da oldukça önemlidir.

Şekil 5.8 ve 5.9'da zeolit yükleme oranının seçiciliğe etkisi görülmektedir. PA ile bağlanan membranlar ile yapılan testlerde genel eğilim yükleme oranı ile seçiciliğin azaldığı yönündedir.



Şekil 5.8: PA ile çapraz bağlanan katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yükleme oranlarına bağlı seçicilik değişimi

Ancak PA çapraz bağlayıcısının saf membranda daha iyi sonuç verdiğini söylemek mümkündür. GA ile bağlanan membran ise literatür ile benzer sonuçlar vermiştir (Bhat ve diğ., 2006, Susheelkumar ve diğ., 2008). Zeolit, membran içinde moleküler elek gibi davrandığından su geçişini kolaylaştırmaktadır. Ancak; bu çalışmada zeolitin seçicilik üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.



Şekil 5.9: GA ile çapraz bağlanan katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yükleme oranlarına bağlı seçicilik değişimi

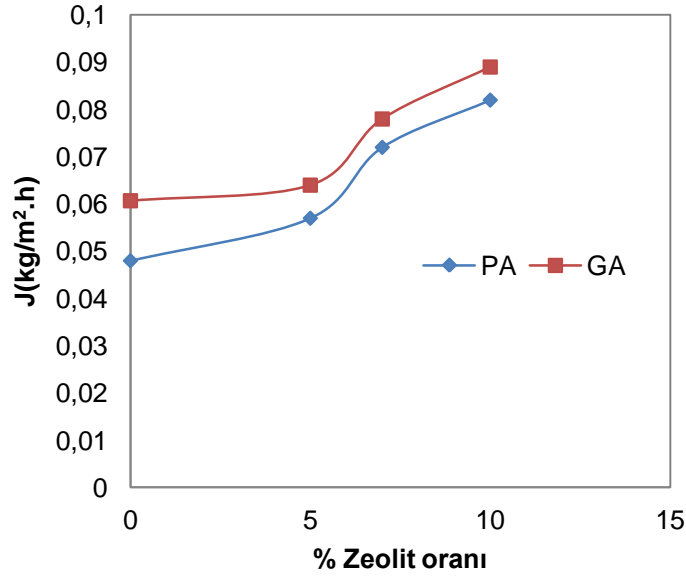
Bunun nedeni polimer-zeolit arası oluşan boşluklardan etanol geçişinin olabileceği görüşüdür (Mahajan ve diğ., 2002). Zeolit yükleme oranı artmasına rağmen seçiciliğin iyileşmemesi, zeolitler ile birlikte artan ara yüzey boşluğu ile açıklanabilir.

NaAlg camsı olarak bilinen ve oda koşullarında katı halde bulunan bir membrandır ve bu tür membranların zeolit ile uyumu düşüktür (Yeon ve Lee, 1998a ve 1998b). Bunu arttırmak için silanlama, plastikleştirme gibi modifikasyonlar yapılmaktadır (Husain ve Koros, 2007, Mahajan ve diğ., 2002). Azeotrop noktasında GA ile bağlanan membranın seçicilik değerleri; saf membranda 14,33 iken % 10 katkılı membranda bu değer 16,3'tür (Şekil 5.9).

5.1.4. NaAlg membranlarda çapraz bağlayıcı seçiminin akı ve seçiciliğe etkisi

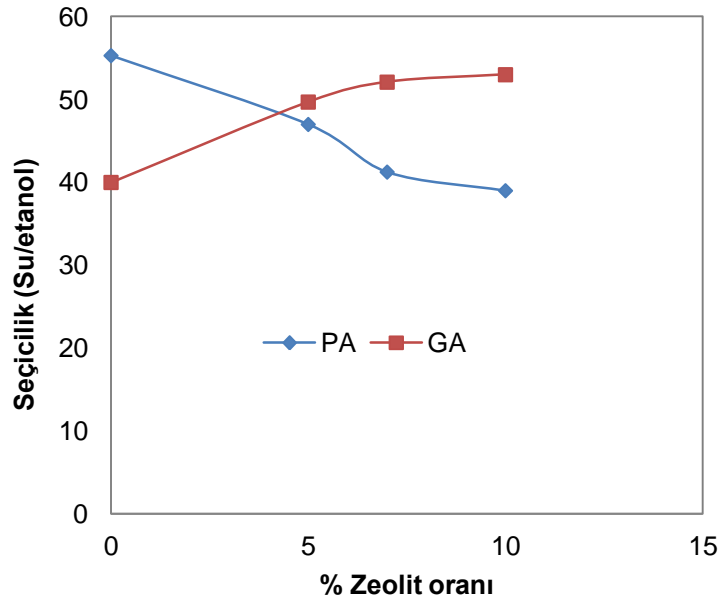
Her iki çapraz bağlayıcı türü ile bağlanan membranlar kısmen başarılı sonuçlar vermiştir. Literatürde PA'nın NaAlg çapraz bağlamada kullanıldığı çalışmalar vardır (Kalyani ve diğ., 2008, Kalyani ve diğ., 2006) ancak bunlar katkısız membran ile yapılmıştır. Bu çalışma çapraz bağlayıcının etkisinin incelendiği nadir çalışmalardan biridir. Hem GA hem de PA çapraz bağlama prosedürü ile NaAlg membranın suda çözünürlüğü engellenmiştir.

Şekil 5.10 % 5 su içeren etanol-su çözeltisi ile çalışılan PV çalışması sonucunu elde edilen akı değerlerini vermektedir.



Şekil 5.10: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yükleme oranları ve çapraz bağlayıcı türlerine bağlı akı değişimi

Buna göre hem katkılı hem de katkısız membranda GA daha iyi sonuç vermiştir. GA ile çapraz bağlanan membranlarda akı değerleri yükleme oranına göre 0,067 kg/m².h ile 0,089 kg/m².h arasında değişmekte iken PA ile çapraz bağlanan membranlarda 0,048 kg/m².h ile 0,082 kg/m².h arasında değişmektedir.



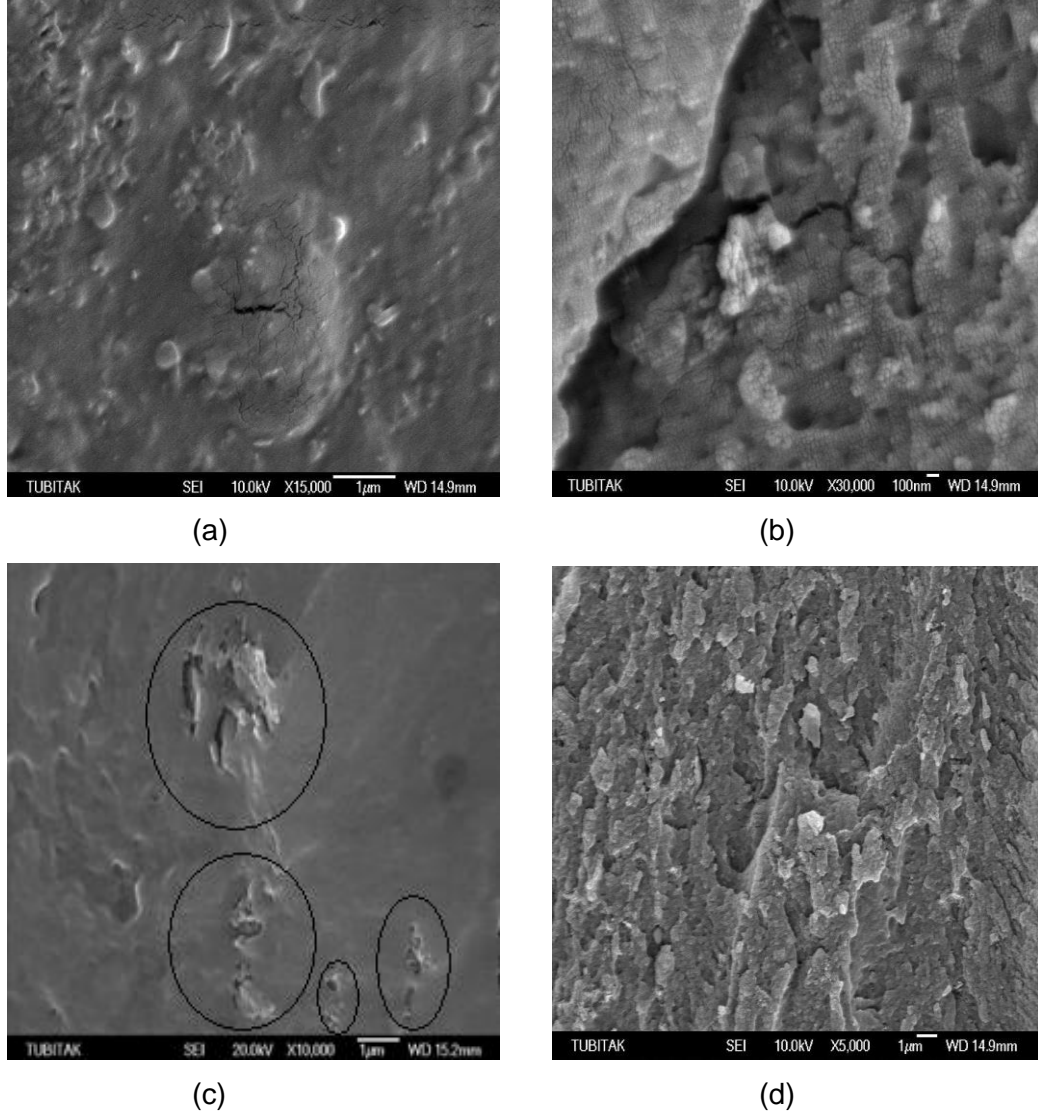
Şekil 5.11: Katkılı ve katkısız NaAlg membranların zeolit yükleme oranları ve çapraz bağlayıcı türlerine bağlı seçicilik değişimi

Seçicilik için daha farklı durumlar söz konusudur. PA ile çapraz bağlanan membranlarda seçicilik değeri yükleme oranı ile azalmakta iken GA ile çapraz bağlanan membranlarda seçicilik değeri yükleme oranı ile artmaktadır. Şekil 5.11'de görüldüğü gibi, % 2 konsantrasyonda su içeren çözelti ile yapılan PV testleri sonucunda GA ile çapraz bağlanan katkısız membranda seçicilik değeri 40 iken bu değer PA ile çapraz bağlanan katkısız membranda 55,3'tür ancak katkı oranı arttıkça durum tersine dönmüştür.

Çapraz bağlanma prosedüründe PA'nın hidroksil grupları NaAlg'ın asetat grupları ile etkileşime girerken, GA'nın aldehit grupları NaAlg'ın hidroksil grupları ile etkileşime girmektedir (Bhat ve Aminabhavi, 2009) ve çapraz bağlanma reaksiyonlarında NaAlg'ın asetat gruplarının hidroksil gruplarından daha etkin olduğu bilinmektedir (Kalyani ve diğ., 2008). Bu açıdan saf NaAlg membranının PA ile çapraz bağlanmasının daha başarılı olduğu savunulabilir ancak zeolit ekleme prosedürü çapraz bağlama basamağından daha önce olduğu için katkılı membranın PA ile çapraz bağlanmasında etkinliğinin azaldığı düşünülebilir. Dolayısı ile bu çalışmada alınan sonuçlara göre, katkılı membranlarda GA kullanımının daha uygun olduğu kanısına varmak mümkündür.

5.1.5. NaAlg membranlarda zeolit 4A boyutunun akı ve seçiciliğe etkisi

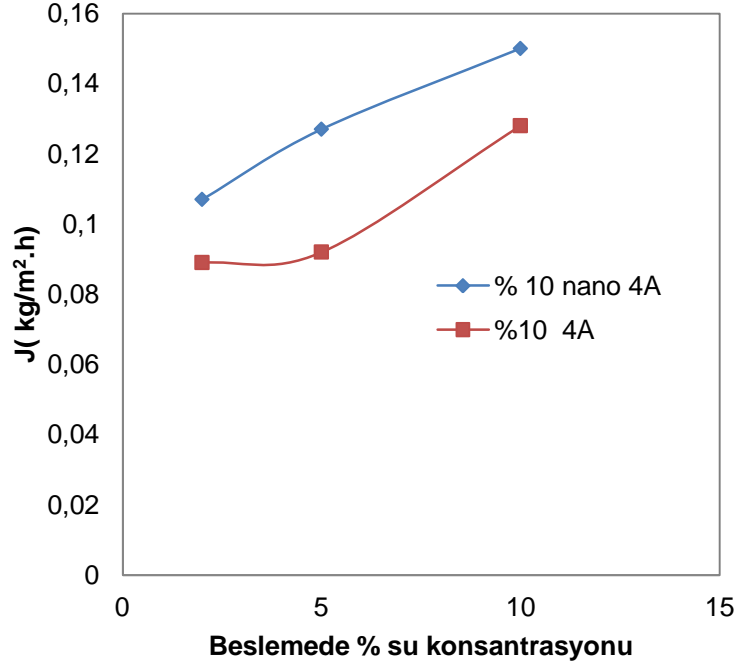
Membranlarda kullanılan nano boyutlu zeolitler, polimer içi zeolit kümeleşmesini engelleyerek ve homojen bir yapı sağlayarak daha kararlı performans değerleri vermektedir (Li ve diğ., 2007, Chung ve diğ., 2007). Şekil 5.12a ve 5.12b'de zeolit boyutunun 100 nm civarında olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 5.12: %10 Nano ve mikro zeolit katkılı NaAlg membranların SEM analizi: Nano katkılı membranın yüzey görüntüsü (a), nano katkılı membranın kesit görüntüsü (b), mikro katkılı membranın kesit görüntüsü (c), nano katkılı membranın kesit görüntüsü (d)

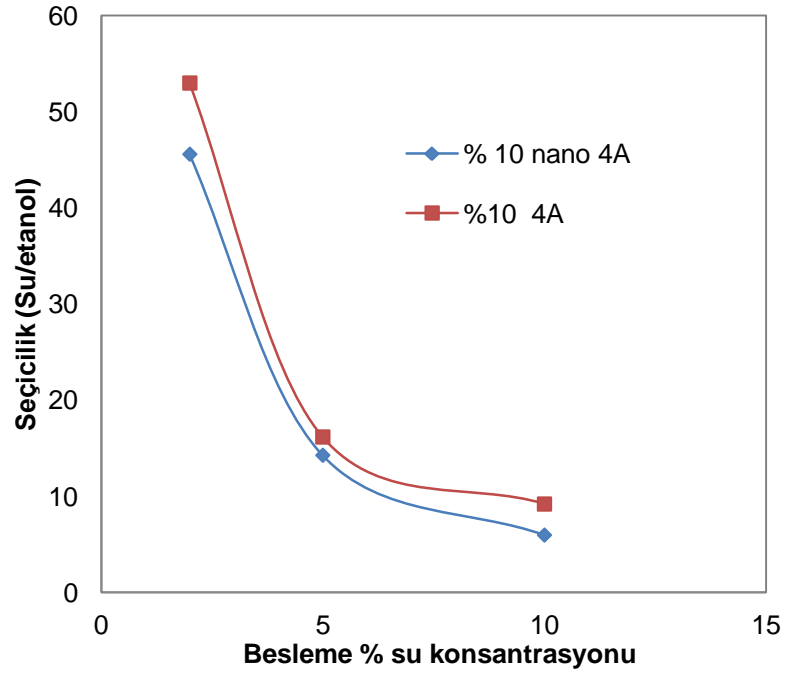
Şekil 5.12c ve 5.12d'de ise zeolitin nano ve mikro boyutların membran morfolojisi üzerine etkisi görülmektedir. Buna göre nano boyuta indirgenmiş zeolitlerde zeolit kümeleşmesine neredeyse hiç rastlanmamıştır.

Şekil 5.13 ve şekil 5.14'te zeolit boyut farkının akı ve seçiciliğe etkisi görülmektedir.



Şekil 5.13: Zeolit boyutuna ve beslemedeki su konsantrasyonuna bağlı akı değişimi

Nano boyuttaki zeolitlerin aktif yüzey alanı genişleyerek su ile temas oranı artmaktadır. Dolayısıyla akının zeolitinin nano boyutu ile artması beklenen bir durumdur. Yapılan bu tez çalışmasında da zeolit boyutunun küçültülmesi ile membran akısının arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.13). Su konsantrasyonu ile artan akı nano boyutlu membranda 0,15 kg/m².h iken diğer membranda 0,128 kg/m².h'dir. Bu sonuç membran akısını iyileştirmek için zeolit boyut küçültme işleminin gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 5.14: Zeolit boyutuna ve beslemedeki su konsantrasyonuna bağlı seçicilik değişimi

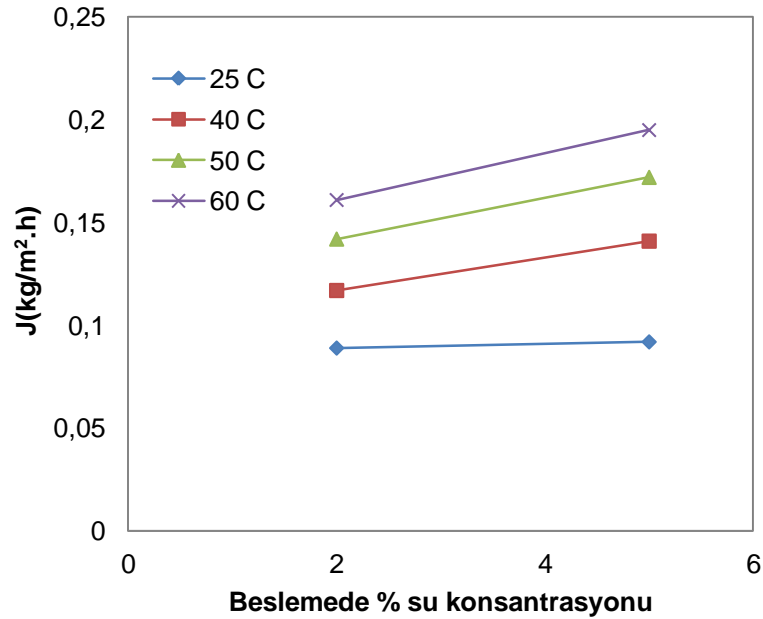
Ancak şekil 5.14'te görüldüğü gibi, zeolitin boyutunun küçülmesi, seçiciliğin de azalmasına neden olmuştur. Literatürde zeolit ile yapılan membranların PV performansında, genel durum nano boyuta indirgenen katkı maddesi ile hem akı hem de seçiciliğin olumlu yönde etkilendiğidir (Bhat ve Aminabhavi, 2007). Ancak, boyut karşılaştıran çok fazla çalışma olmadığından bu durumu karşılaştıracak benzer bir çalışma bulunmamaktadır.

Şekil 5.14'te gözlenen duruma dayanarak, artan zeolit yüzeyi ile birlikte polimer-zeolit ara yüzey oranının arttığı, buna bağlı olarak yüzeyler arası boşlukların da arttığı düşünülebilir. Bu sonuç da seçiciliğin belirgin bir artış göstermemesine veya düşmesine neden olabilmektedir. Dolayısıyla akı ve seçiciliği iyileştirmek için öncelikle zeolit-polimer ara yüzey iyileştirici yöntemlere başvurulması gerekmektedir. Bu yöntemlerle iyileştirme yapıldıktan sonra zeolit boyutunun küçültülmesi hem akı hem de seçiciliği eş zamanlı arttırabilecektir.

5.1.6. NaAlg membranlarda sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi

Pervaporasyon işleminde sıcaklık, membrandan geçen madde ile direk ilişkilidir. Membranın geçirgenliğini sıcaklığa bağlayan Arrhenius ilişkisine göre sıcaklık arttıkça geçirgenlik artmaktadır (Fen, 2005).

Sıcaklık artışı ile birlikte bileşenlerin difüzyon hızı da artmaktadır. Bununla birlikte sıcaklık ile polimerin yapısal hareketliliğinin artması serbest hacmi arttırmakta ve buna bağlı da bir akı artışı olmaktadır (Shah, 2001). Nitekim şekil 5.15'te görüldüğü gibi oda koşullarında, % 10 zeolit dolgulı membran ile yapılan PV çalışmasında akı $0,092 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ iken operasyon $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde bu değer $0,195 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ olmaktadır.

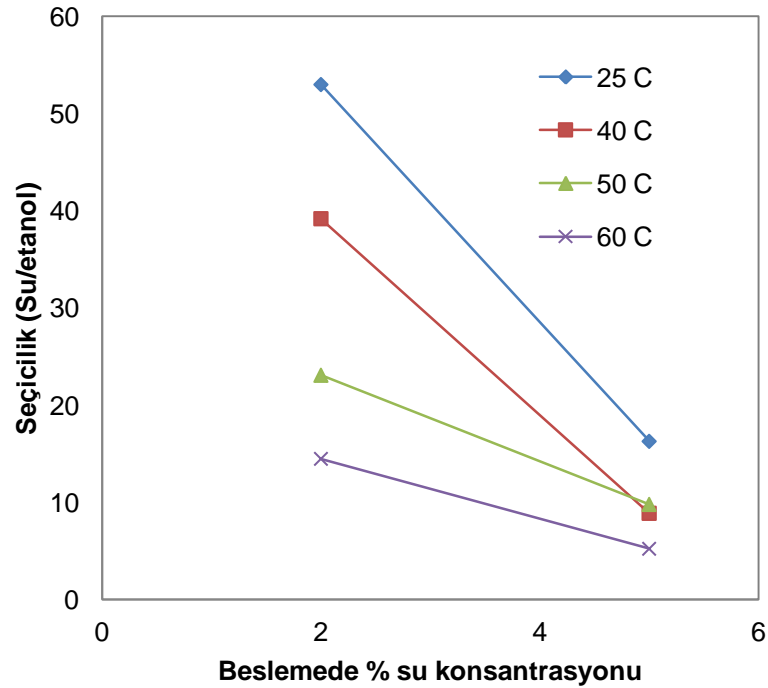


Şekil 5.15: Sıcaklık ve beslemedeki su konsantrasyonuna bağlı akı değişimi

Yine sıcaklık ile birlikte polimer zincir hareketliliğinin artarak difüzyon kanallarını genişletmesinden ve bileşenlerin difüzyon hızının artmasından dolayı su ile birlikte etanol geçişinin kolaylaşması seçiciliği düşürmüştür.

Besleme bölümündeki etanolün buhar basıncı, sıcaklık artışı ile suya oranla daha fazla yükselmiştir çünkü etanolün kaynama noktası daha düşüktür. Bu artış, alt akım bölümündeki basıncın sabit olmasından dolayı itici gücü arttırmış bu da toplam akı ile birlikte etanol akısının artmasına neden olmuştur. Sıcaklığa bağlı seçicilik düşmesi oranının, hacimce % 98 etanol bulunan besleme konsantrasyonunda daha fazla olması da bu durumun kanıtıdır. Etanol konsantrasyonunun düşerek su konsantrasyonunun artması, bu etkiyi azaltmış ve sıcaklığa bağlı seçicilik farkları da azalmıştır.

Sonuç itibari ile şekil 5.16'da görüldüğü gibi sıcaklığın 25 °C' den 60 °C'ye çıkarılması, hacimce % 2 su konsantrasyonundaki çözeltinin ayrıldığı PV'de, su seçiciliği değerinin 53'ten 14,5'e düşmesine, hacimce % 5 su konsantrasyonunda ise su seçiciliği değerinin ise 16,3'ten 5,25'e düşmesine neden olmuştur.



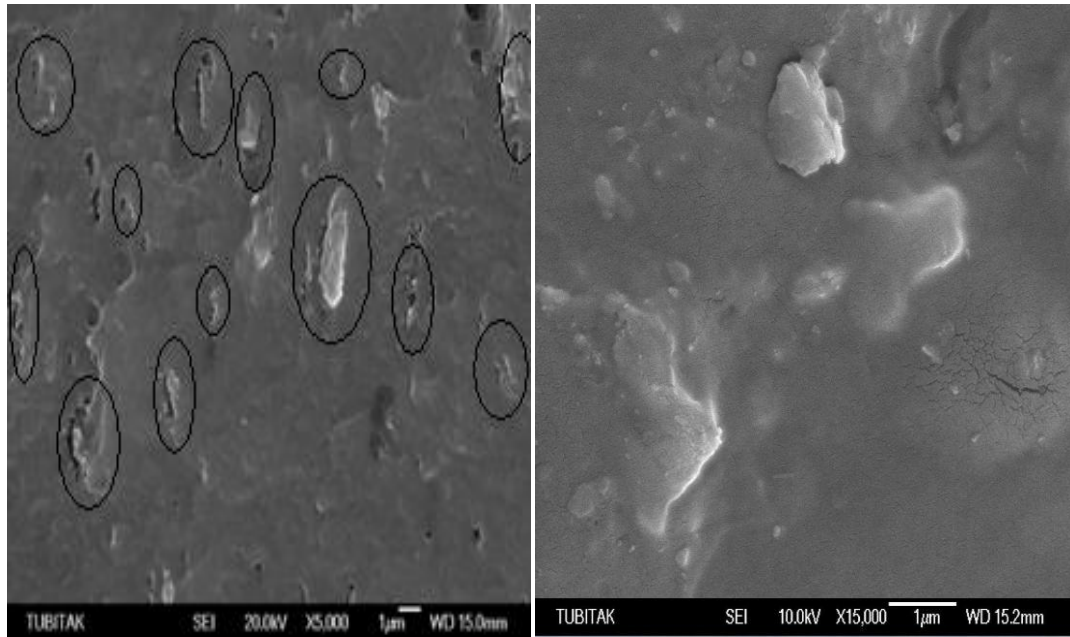
Şekil 5.16: Sıcaklık ve beslemedeki su konsantrasyonuna bağlı seçicilik değişimi

5.1.7. NaAlg membranlarda ilkleme yönteminin kullanılmasının akı ve seçiciliğe etkisi

Bölüm 2.5.3.1'de bahsedildiği gibi özellikle gaz ayırma proseslerinde ilkleme yönteminin uygulanması polimer-zeolit ara yüzey boşluklarının azalmasına, dolayısıyla seçiciliğin artmasına neden olmaktadır. Ancak pervaporasyon işleminde bu yöntem çok fazla başvurulmamıştır (Qiao ve diğ., 2006).

Bu tez çalışmasında ilkleme yönteminin kullanılmasının akı ve seçiciliğe etkisini incelemek için bu yöntemle hazırlanan membranın kullanıldığı PV sonuçları, aynı çapraz bağlayıcı ve zeolit oranlı fakat ilkleme yöntemi ile hazırlanmayan membranın sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.17a'da geleneksel yöntem ile hazırlanan % 10 zeolit 4A yüklemeli membran görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, zeolitlerin bulunduğu tüm bölgelerde zeolit-polimer temas yüzeylerinde boşluklar bulunmaktadır.



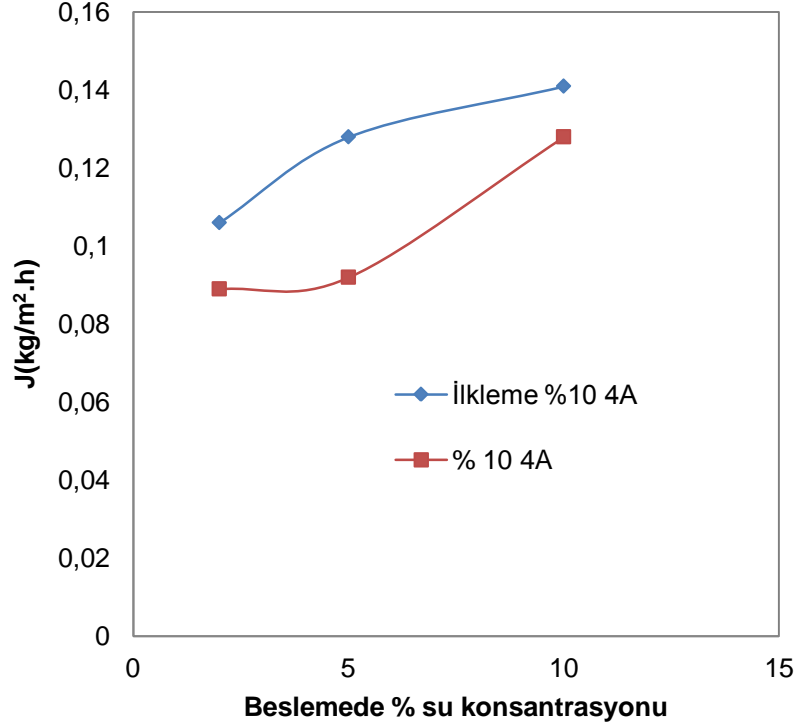
(a)

(b)

Şekil 5.17: İlkleme ve geleneksel yöntem ile hazırlanan %10 4A katkılı NaAlg membranların SEM analizi: Geleneksel yöntem (a), ilkleme yöntemi (b)

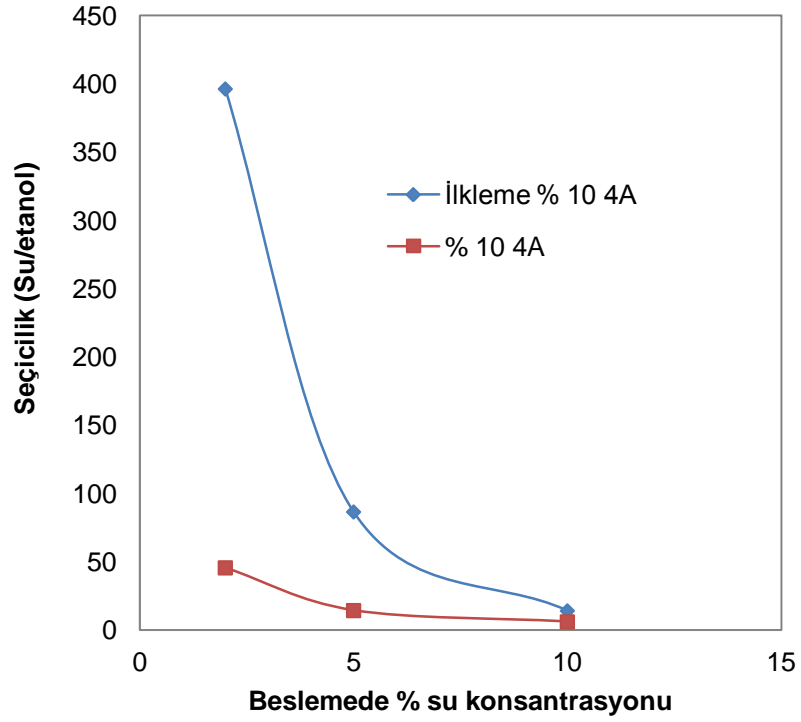
Şekil 5.17b'de ilkleme işlemi uygulanan membrandaki zeolitli bölgelerde ara yüzey boşluklarının oluşmadığı ve zeolit-polimer uyumunun çok iyi olduğu gözlenmektedir.

Şekil 5.18'de ilikleme yöntemi kullanılan membran akısının diğer membrana göre yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.18: Membran hazırlama tekniğinin membran akısına etkisi

Bu sonuca iki farklı yönden bakmak mümkündür. Birinci durumda, polimer-zeolit ara yüzey boşluklarının engellenmesi ile bu boşluklardan istenmeden geçen bileşenlerin azalması, dolayısıyla akı değerinin düşük olması beklenebilir. İkinci durumda ise, ilikleme yöntemi ile polimer matrisinde zeolitlerin homojen dağılımı sağlanmış ve zeolit kümeleşmeleri engellenmiş olmaktadır (Chung ve diğ., 2007). Dolayısıyla mükemmel dağılım sağlanan membranda seçici difüzyon karakteristiği artacağı için akının artması beklenebilir. Bu membranda akının artması ikinci durumun daha baskın olduğunu göstermektedir (Mahajan ve Koros, 2000).



Şekil 5.19: Membran hazırlama tekniğinin membran seçiciliğine etkisi

Şekil 5.19, her iki yöntemle hazırlanan membranlarda elde edilen seçicilik sonuçlarını göstermektedir. Klasik yöntemle hazırlanan membrandaki seçicilik değerleri 9,21 ile 53 arasında değişmekte iken bu değerler ilkleme yöntemi ile hazırlanan membranda 14,11 ile 397 arasında değişmektedir. En yüksek fark azeotrop noktaları yakınlarında görülmektedir. Beslemedeki su konsantrasyonu azaldıkça aradaki fark da artmaktadır. Bu yöntem membranın seçici sorpsiyon karakteristiğini de pozitif yönde etkilemiştir. Zeolit-polimer ara yüzey boşluklarının azalması ile etanol sürüklenmesinin azalması, seçiciliğin belirgin bir şekilde artmasını sağlamıştır.

5.2. PDMS Membranlar ile Etanol-Su Karışımlarının Ayrılması

Tez çalışmasının bu kısmında hidrofobik yapılı membranlar oluşturularak etanol-su karışımının ayrılması amaçlanmıştır. Bunun için öncelikle düşük viskoziteli PDMS, bu polimerin çapraz bağlayıcısı poli(dimetil siloksan-ko-metil hidrosiloksan)(HMS) ve bu reaksiyon için Platinyum-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametilsiloksan (Ptk) katalizörü kullanılmıştır. Ancak bu karışım film haline getirilememiş, tam bir çapraz bağlama sağlanamamıştır (Şekil 5.20). Bu nedenle daha viskoz ve ortalama molekül ağırlığı yüksek olan PDMS kullanılmıştır.

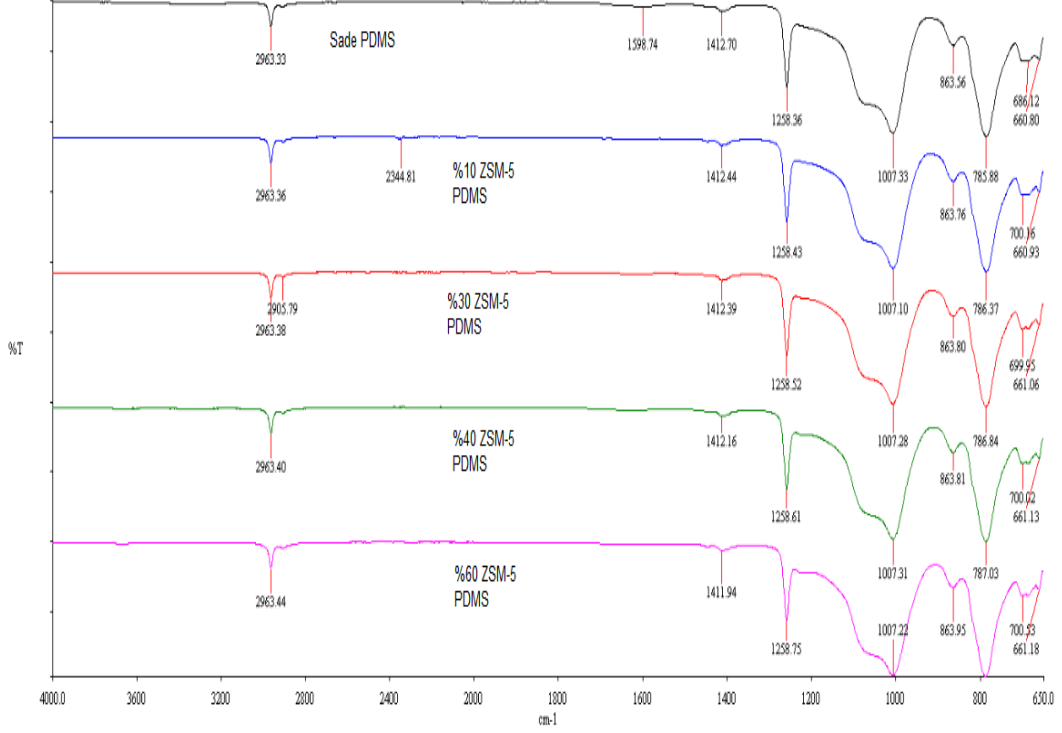


Şekil 5.20: Düşük viskoziteli PDMS, HMS ve Ptk ile hazırlanan membran denemeleri: Katkısız membran (a), ZSM-5 katkılı membran (b)

Membran çapraz bağlama işlemi için DCP ve BP kullanılmıştır (Hazırlama detayı bölüm 4.2.1.6'da anlatılmıştır). DCP çapraz bağlı karma PDMS membran hazırlamak için ise polimer kütlesine göre % 10, 20, 30, 40 ve 60 oranlarda ZSM-5 katılmıştır. Bu membranlarla yapılan PV testleri sonucunda zeolit yükleme oranının akı ve seçiciliğe etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda en yüksek performansı gösteren % 30 ZSM-5 yüklemeli membran BP çapraz bağlama prosedürü ile de hazırlanmıştır. Böylece eşit koşullarda çapraz bağlayıcı çeşidinin akı ve seçiciliğe etkisi gözlenmiştir. Tüm membranlar hazırlanırken eşit karıştırma hızında, eşit sürede besleme ve basınç altında tutma ve kurutma koşullarında işlem gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan tüm membranlar hacimce % 5, 10 ve 15 etanol içeren çözeltileri ayırmak için kullanılmıştır. Bu membranlar yaklaşık altı saat ayıracağı çözeltilerde bekletilmişlerdir. Ancak testler sonucu seçicilik değerlerinin hacimce %15 etanol çözeltisinde 1'e yakın olduğu gözlenmiştir. Sadece % 30 yüklemeli membranda bu noktadaki seçicilik değeri gözlenebildiği için % 15 etanol konsantrasyonlarındaki akı ve seçicilik değerlerine yer verilmemiştir.

5.2.1. Saf ve katkılı PDMS membranların FTIR ve SEM analizleri

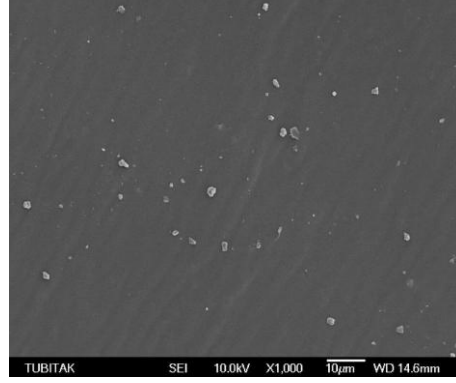
Şekil 5.21'de DCP ile çapraz bağlanan sade ve katkılı PDMS membranların FTIR analiz sonucu görülmektedir.



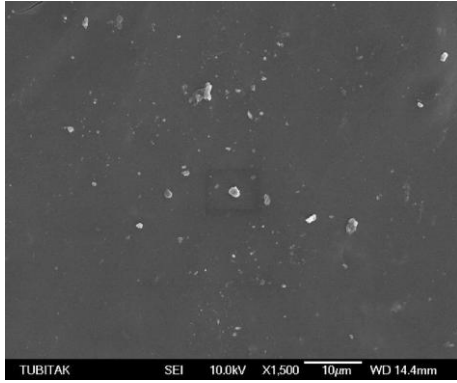
Şekil 5.21: Katkılı ve katkısız PDMS membranların FTIR analizi

Buna göre 2940 cm⁻¹ bölgesinde görülen pikler simetrik, 1400 cm⁻¹ bölgesinde görülen pikler ise asimetrik CH₃ gruplarına aittir. Si-O-Si bağ pikleri 1007 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir. Si-CH₃ bağ pikleri 860 cm⁻¹ bölgesinde iken CH₃-Si-CH₃ bağları 785 cm⁻¹ bölgesindedir. Şekil Ek-B.2'de görülen PDMS ve peroksit çapraz bağlanma reaksiyonu temsil eden C-H deformasyon piki 699 cm⁻¹ bölgesindedir (Ahmed ve diğ., 2011).

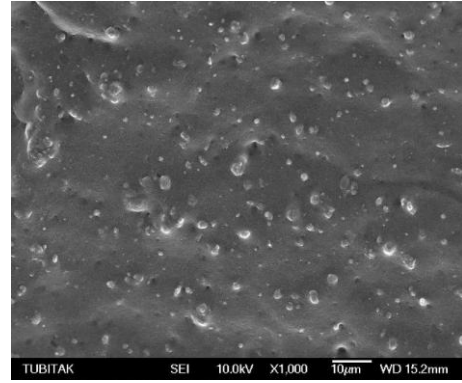
Şekil 5.22'de görüldüğü gibi hem yüzey hem de kesit görüntülerinde zeolit dağılımının %30 ve 60 ZSM-5 yüklemeli membranlarda daha homojen olduğu gözlenmiştir. Ayrıca polimer-zeolit arasındaki uyumun camsı polimerden çok daha iyi olduğu da açıkça görülmektedir.



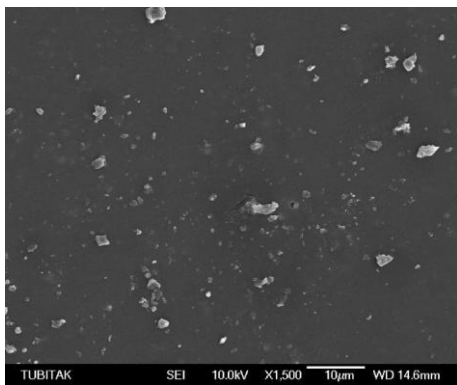
(a)



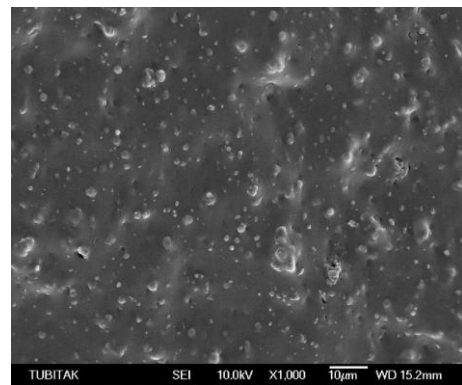
(b)



(c)



(d)

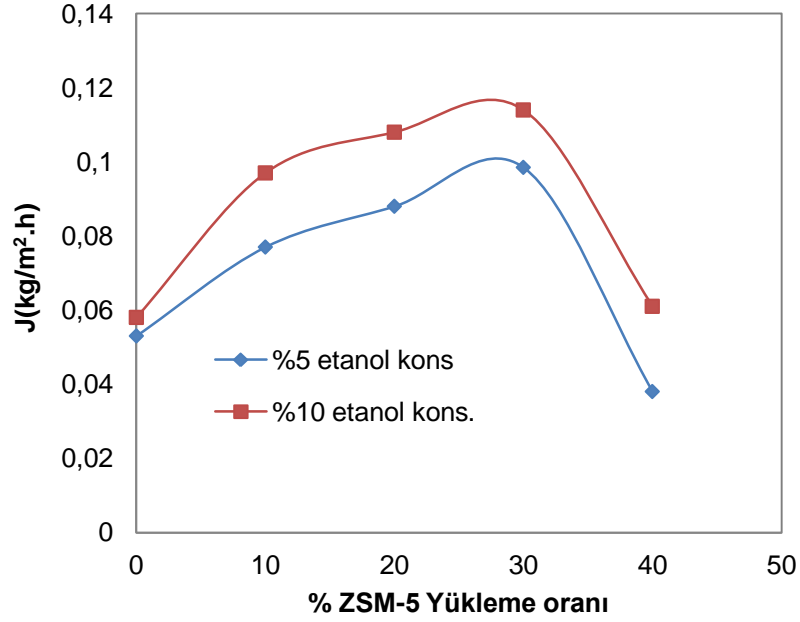


(e)

Şekil 5.22: PDMS membranların SEM analizleri: %10 ZSM-5 katkılı membran yüzey görüntüsü (a), %30 ZSM-5 katkılı membranın yüzey (b) ve kesit (c) görüntüsü, %60 ZSM-5 katkılı membranın yüzey (d) ve kesit (e) görüntüsü

5.2.2. PDMS membranlarda besleme konsantrasyonu ve zeolit yükleme oranının akı ve seçiciliğe etkisi

Şekil 5.23 ve 5.25'te DCP ile çapraz bağlanan ZSM-5 katkılı PDMS membranının hem beslemedeki etanol konsantrasyonuna hem de artan zeolit yüzdesine bağlı olarak akı ve seçicilik değerleri görülmektedir.

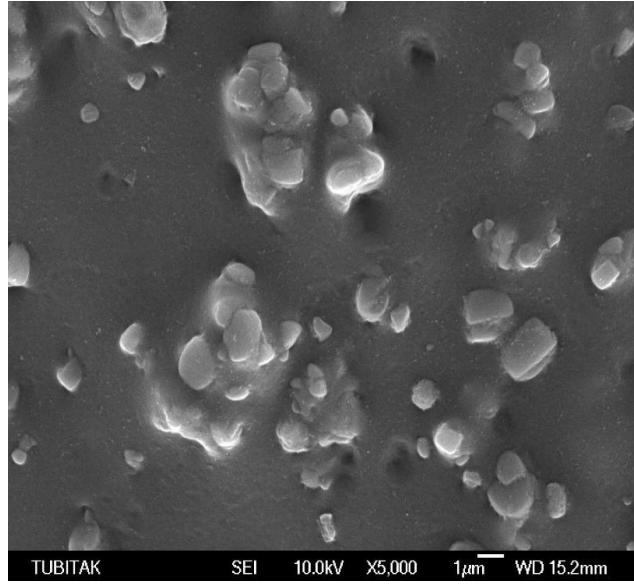


Şekil 5.23: Zeolit yükleme oranına ve beslemedeki etanol konsantrasyonuna bağlı akı değişimi

Şekil 5.23'de tıpkı hidrofilik membranda olduğu gibi, hidrofobik membranda da, membran tarafından seçilen maddenin beslemedeki konsantrasyonu arttıkça membran akısının arttığı gözlenmiştir.

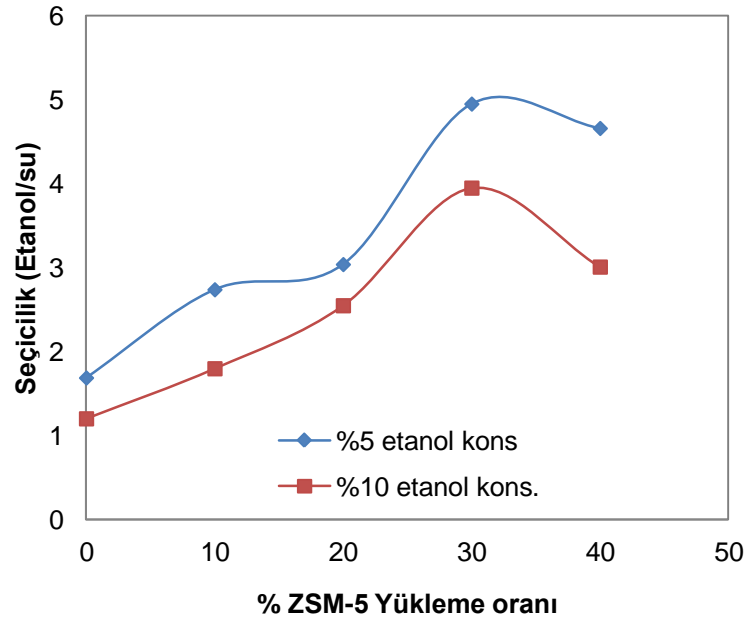
PDMS polimerinin esnek zincirleri etanolü geçirmek için idealdir ve hidrofobik yapısı ise su moleküllerinin geçişini kısmen engellemiştir. Hidrofobik membranda elde edilen akı değerleri hidrofilik membranda elde edilen değerler kadar yüksek değildir. Çünkü PDMS membranın film kalınlığı daha fazla olduğu için akı değeri düşük olmaktadır. Ayrıca her ne kadar membran hidrofobik olsa da etanolün PDMS içinde difüzyonu yavaştır (Fahmy, 2002, Shah, 2001). Bu nedenle % 10 etanol içeren karışımın akısı daha yüksektir.

Zeolit eklenen membranlarda genel görüŖ zeolit eklendikçe madde akısının arttığı yönündedir. ZSM-5 ile yapılan çalışmalarda yükleme oranının % 70 oranlarına kadar çıkarıldığı görölmektedir (Vane ve diğ., 2008). Ancak bu tez çalışmasında en iyi sonuç % 30 yükleme oranında elde edilmiştir. Oran % 40'a çıkarıldığında akının düştüğü gözlenmiştir. % 60 yükleme oranında ise membrandan hiçbir madde geçişinin olmadığı görölmüştür.



Ŗekil 5.24: %60 ZSM-5 yüklemeli membranın SEM görüntüsü

Ŗekil 5.24'te göröldüğü gibi bunun muhtemel nedeni fazla yüklenen zeolitlerin sürekli zeolit fazı oluşturarak kümeleşmesidir. Bu sayede polimerik fazın zincir hareketleri kısıtlanmakta ve madde geçişi engellenmektedir. Yükleme oranı artıkça bu geçişin azalmış ve maksimum yüklemede 'sıfır' olmuş olması bunun kanıtıdır (Ŗekil 5.23). En yüksek akı değerleri, % 5 etanol konsantrasyonunda 0,099 kg/m².h, % 10 etanol konsantrasyonunda ise 0,114 kg/m².h olarak elde edilmiştir.



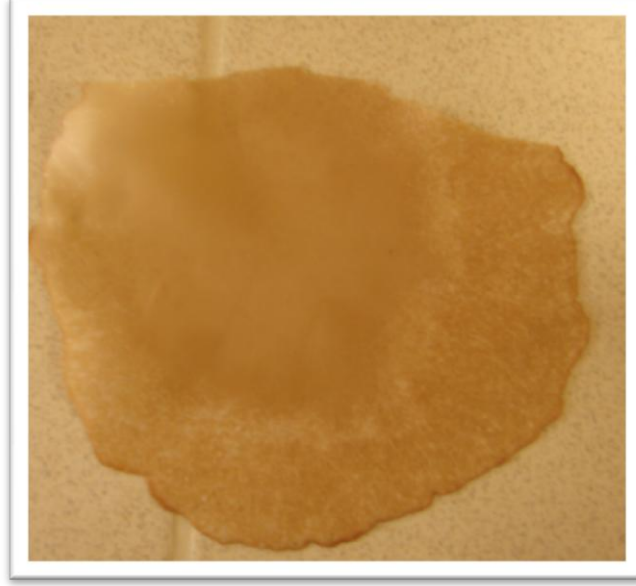
Şekil 5.25: Zeolit yükleme oranına ve beslemedeki etanol konsantrasyonuna bağlı seçicilik değişimi

Şekil 5.25'te görüldüğü gibi, beslemedeki etanol yüzdesi arttıkça seçicilik azalmıştır. Bunun nedeni beslemedeki etanol artışına bağlı olarak hidrofobik membran şişmesinin artması ile küçük kinetik çaplı suyun da etanol ile birlikte sürüklenmesidir. Hatta bu sürüklenme olasılığı hidrofilik membranlardan daha fazladır çünkü büyük kinetik çaplı organik bileşenlerin su ile sürüklenme ve hidrofilik membrandan geçebilme olasılığı daha düşüktür. Bu nedenle, literatürde de görüldüğü gibi organik madde ayırma işlemleri düşük seçicilik ile gerçekleşmektedir.

ZSM-5 yükleme oranı ise % 30 zeolit yükleme oranına kadar akıyı etkilediği gibi seçiciliği de olumlu yönde etkilemiştir. % 5 etanol içeren çözeltilerde ve % 30 ZSM-5 yükleme oranlı membran ile yapılan PV testlerinde 4,95 seçicilik değeri elde edilmiştir. Yükleme oranı arttıkça seçicilik değeri düşmeye başlamıştır. Çünkü zeolitler kümeleşmeye başlayınca polimerin de seçici sorpsiyon ve difüzyon yapma etkinliği de azalmıştır. Polimerik zincir hareketlerinin kısıtlanarak serbest hacmin azalması her ne kadar polimer hidrofobik olsa da etanol molekül geçişini engellemiş böylece seçicilik düşmüştür. % 60 ZSM-5 yüklemeli membranda madde geçişi sağlanamadığı için seçicilik değerleri hesaplanamamıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda yüksek zeolit yükleme oranlı membran hazırlanmış ve bu membranlar yüksek akı ve performans değerleri verebilmişlerdir. Ancak bu

çalışmada yüksek zeolit oranlı membranlar hazırlanamamış, belli bir yükleden sonra membran performansının düştüğü görülmüştür. Şekil 5.26'da görüldüğü gibi % 60 zeolit oranlı ilk membran denemelerinde membranın bozulduğu gözlenmiştir.

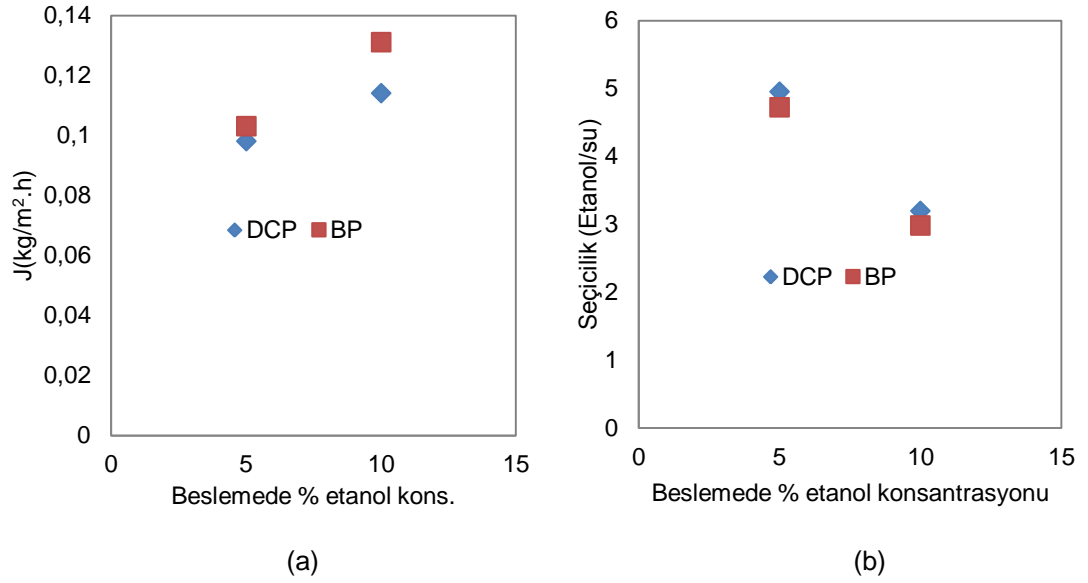


Şekil 5.26: %60 ZSM-5 yükleme oranlı membran

Bunun olası nedeninin literatür ile farklılık gösteren hazırlama koşullarının olduğu düşünülebilir. PDMS polimerinin PV membranı haline getirildiği çalışmaların tamamına yakını bazı özelleşmiş polimer ve çapraz bağlayıcısı ile çözüldüden film haline getirme prosedürü ile hazırlanmıştır. Ancak bu çalışmada DCP ile çapraz bağlanan membranlar ekstrüderde zeolit ile beraber karıştırılmış ve sıcaklık ve basınç altında basılmıştır. Dolayısıyla hem hazırlama koşulunun hem de çapraz bağlayıcı yapısının membran akı ve seçiciliğini düşürdüğü sanılmaktadır.

5.2.3. PDMS membranlarda çapraz bağlayıcı seçiminin akı ve seçiciliğe etkisi

Şekil 5.27a ve 5.27b'de görüldüğü gibi çapraz bağlayıcı çeşitlerinin akı ve seçicilik değerleri üzerine etkisi çok düşüktür. % 5 etanol konsantrasyonunda yapılan analizlerde DCP ile hazırlanan membran ile 0,098 kg/m².h akı değeri elde edilirken, BP ile çapraz bağlanan membrandaki akı değeri 0,103 kg/m².h'tir (Şekil 5.27a).



Şekil 5.27:Çapraz bağlayıcı çeşidinin akı (a) ve seçiciliğe (b) etkisi

Şekil 5.27b'de ise yine akı gibi seçicilik değerlerinde de belirgin bir fark görülmemiştir. Seçicilik değerleri DCP ile çapraz bağlanan membranda 4,95 iken BP ile çapraz bağlanan membranda 4,72 olarak elde edilmiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, hem hidrofilik hem de hidrofobik saf ve karma membranlar hazırlanmış, besleme konsantrasyonunun, sıcaklığın, zeolit boyutunun, yükleme oranının, çapraz bağlayıcı çeşidinin ve karma membran hazırlama çeşidinin akı ve seçiciliğe etkisi incelenmiştir. Membran hazırlama ve PV uygulama sonuçlarından elde edilen sonuçlar aşağıda değerlendirilmektedir:

NaAlg membranları ile yapılan PV testlerinin sonuçları:

- Yapılan SEM analizlerinde NaAlg membranı içine eklenen zeolitlerin dağılımı gözlenmiştir. Buna göre zeolit dağılımının homojen olduğu ancak zeolit-polimer ara yüzey boşluklarının olduğu SEM fotoğraflarında açıkça görülmüştür.
- Yapılan TGA analizlerinde katkılı membranlarda termal dayanımın daha yüksek olduğu ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirliğinin arttığı görülmüştür.
- FTIR analiz sonuçlarına göre membran ve zeolitlerin karakteristik pikleri ve çapraz bağlandığı görülmüştür.
- Sabit sıcaklık ve basınç altında hem katkılı hem de katkısız membranlar ile yapılan PV testlerinde, besleme çözeltisindeki su konsantrasyonu arttıkça hidrofilik membranın akı değerleri artmış ancak su seçicilik değerleri azalmıştır.
- Sabit sıcaklık ve basınç koşulları altında membrana eklenen hidrofilik zeolit oranı arttıkça membranın akı ve seçiciliğinin eş zamanlı olarak arttığı gözlenmiştir.
- Sabit yükleme oranı ve besleme su konsantrasyonu ile farklı sıcaklıklarda yapılan PV testlerinde, sıcaklık arttıkça akının arttığı ancak seçiciliğin azaldığı görülmüştür.

- Eşit koşullar altında ve eşit zeolit katkı oranlarıyla hazırlanan membranlar, PA ve GA ile çapraz bağlanmış ve bu membranlarla PV testleri yapılmıştır. GA ile çapraz bağlanan katkılı membranlar ile daha yüksek akı ve seçicilik değerleri elde edilirken, PA ile çapraz bağlanan membranlardan sadece saf membranda daha yüksek seçicilik değerleri elde edilmiştir.
- Eşit koşullar altında ve eşit zeolit katkılı fakat nano ve mikro boyutlu olmak üzere farklı boyutta zeolitlerle hazırlanan iki membrandan nano katkılı ile daha yüksek akı değerleri elde edilmesine karşın, seçicilik değerleri zeolit boyutundan pek etkilenmemiştir.
- Eşit şartlar altında ilkleme yöntemi ile hazırlanan membran ile elde edilen akı ve seçicilik değeri, eş koşullar ve eş yükleme oranlı hazırlanan membran ile elde edilen akı ve seçicilik değerinden belirgin bir şekilde yüksektir. Seçicilik değerinin ilkleme yöntemi ile hazırlanan membranda yaklaşık sekiz misli arttığı gözlenmiştir.

Tablo 6.1: Literatürdeki saf ve katkılı NaAlg membranlı PV çalışmalarının performans sonuçlarının bu çalışma ile karşılaştırılması

Membran ve katkı yüzdeleri	Ayrılan çözelti	Çözelti yüzdesi (kütlece % su)	Sıcaklık (°C)	Seçicilik α	Akı $J(kg/m^2 \cdot h)$	Kaynak
NaAlg+%10 ALPO ₄ -5	Etanol/su	%4	30	39	0,047	Bhat ve diğ., (2006)
NaAlg+%10 Zeolite Beta	Etanol/su	%10	30	256	0,052	Susheelkumar ve diğ., (2008)
Katkısız NaAlg	Etanol/su	%5	30	535	0,035	Kalyani ve diğ., (2008)
NaAlg+%10 4A	Etanol/su	%10	30	1334	0,137	Bhat, Aminabhavi, (2009)
NaAlg+%20 AI-MCM-41	Etanol/su	%10	30	1090	0,645	Bhat ve Aminabhavi, (2007)
NaAlg+%10 4A	Etanol/su	%2,5	25	53	0,089	Bu çalışma
NaAlg+%10 4A (nano)	Etanol/su	%2,5	25	45,6	0,15	Bu çalışma
NaAlg+%10 4A (ilkleme)	Etanol/su	%2,5	25	397	0,106	Bu çalışma

Saf ve katkılı NaAlg membranlarının kullanıldığı literatür çalışmaları incelendiğinde çalışmaların tamamında beslemedeki su konsantrasyonunun artması seçiciliği azaltıp akıyı arttırmıştır. Eklenen zeolit oranının artması ise hem akı hem de seçiciliği arttırmıştır. Dolayısı ile yapılan bu çalışmada çıkan deneysel sonuçların niteliği literatürü desteklemektedir. Tablo 6.1’de bu çalışma ve literatür değerleri karşılaştırılmaktadır. Literatürde benzeri olan çalışma ile bu çalışma karşılaştırıldığında elde edilen akı ve seçicilik sonuçlarının düşük olduğu görülmektedir.

Hazırlanan membranların SEM fotoğrafları ile zeolitlerin kümeleştiği ve NaAlg-4A arasında yüzey yapışma problemi olduğu görülmüştür. Bu nedenle pervaporasyon performansını arttırmak için zeolitlerin homojen dağılımını sağlamak ve zeolit-polimer ara yüzeyini iyileştirmek için bazı düzenlemeler yapılmıştır. İlk önce zeolitler nano boyuta indirgenerek kümeleşmeler engellenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan membranlar ile yapılan testler sonucunda, membran akısının arttığı ancak seçiciliğin iyileşmediği görülmüştür. Seçicilik değerlerini iyileştirmek için zeolit-polimer ara yüzey yapışmasını sağlayan ilkleme yöntemi ile yeni membran hazırlanmış ve PV uygulamaları yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde seçiciliğin sekiz misli arttığı görülmüştür. Bu tür çalışmalarda genel eğilim seçicilik artarken akının azalmasıdır ancak ilkleme yapılan membranda seçicilik ile birlikte akı değeri de artmıştır. Yapılan bu düzenlemeler bazı yönleri ile literatür için bir ilki temsil etmektedirler. Bu tez çalışmasının ilk aşamasını oluşturan NaAlg membranlı PV çalışmasının literatüre katkıları şunlardır:

- Bu çalışma, NaAlg membrana 4A zeolitinin katıldığı ikinci çalışmadır ancak 4A zeoliti ilk kez nano boyuta indirgenip membrana eklenmiştir. Dolayısıyla zeolit boyutunun NaAlg membrana etkisi ilk kez incelenmiştir.
- Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi ilkleme yöntemi gaz ayırma membranlarına uygulanan bir yöntemdir. Bu çalışma ile bu yöntem pervaporasyon membranlarına ikinci kez, NaAlg membrana ise ilk kez uygulanmıştır. Bu yöntemle özellikle seçicilik değerlerinde büyük bir artış görülmüştür.

- NaAlg membran genellikle GA çapraz bağlayıcısı ile bağlanmaktadır. Bu membranı PA ile çapraz bağlayan iki çalışma daha vardır ancak PA çapraz bağlayıcı ilk kez zeolit katkılı bir membranda denenmiştir.
- Membran yapımında kullanılan çözeltilerin membran morfolojisine etkisi, çapraz bağlayıcının miktarının akı ve seçiciliğe etkisi daha önce araştırılan konulardandır fakat çapraz bağlayıcı çeşidinin performansına etkisi ilk kez incelenmiştir.

PDMS membranları ile yapılan PV testlerinin sonuçları şunlardır:

- Yapılan SEM analizleri ile zeolit dağılımının homojen olduğu ancak zeolit yükleme oranı arttıkça zeolitlerin kümeleştiği gözlenmiştir. Ayrıca kauçuk polimer-zeolit arası uyumun da iyi SEM fotoğraflarından görülmektedir.
- FTIR analizleri ile PDMS membranların karakteristik pikleri ve çapraz bağlanma reaksiyonunu temsil eden pikler görülmüştür.
- Hazırlanan PDMS membranlar ile yapılan PV testlerinde, beslemedeki etanol konsantrasyonu arttıkça membranda akı artmış ancak etanol seçiciliği azalmıştır.
- PDMS membrana eklenen ZSM-5 zeolit miktarı arttıkça membran akı ve seçiciliği artmıştır. Bu artış % 30 oranında ZSM-5 yükleme de maksimum olmuş ve zeolit oranı arttıkça değerler düşmüştür. Yükleme oranı polimerin % 60'ı olduğunda ise membrandan hiçbir madde geçişi gözlenmemiştir.
- % 30 oranında ZSM-5 yüklemeli PDMS membran, iki farklı çapraz bağlayıcı ve farklı karıştırma tekniği ile hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı çeşidinin ve hazırlama koşullarının akı ve seçicilik değerlerini belirgin bir şekilde etkilemediği görülmüştür.

Tablo 6.2: Literatürdeki saf ve katkılı PDMS membranlı PV çalışmalarının performans sonuçlarının bu çalışma ile karşılaştırılması

Membran ve katkı yüzdeleri	Ayrılan çözelti	Çözelti yüzdesi (kütlece % su)	Sıcaklık (°C)	Seçicilik α	Akı J(kg/m ² . h)	Kaynak
PDMS	Etanol/su	%5 etanol	50	8,4	0,38	Hadi ve diğ. ,2009
PDMS+%65 ZSM-5	Etanol/su	%5 etanol	50	3	0,128	Vane ve diğ., 2007
PDMS+%50 ZSM-5	Etanol/su	%5 etanol	30	14	0,046	Adnadjevi d ve diğ., (1997)
PDMS+%50 ALPO4	Etanol/su	%5 etanol	30	5.2	0,02	Adnadjevi d ve diğ., 1997
PDMS+CA kaplama	Etanol/su	%5 etanol	40	8,5	1,3	Lia ve diğ., (2004)
PDMS+%40 ZSM-5	Etanol/su	%5 etanol	40	13,8	0,52	Liu ve diğ., (2011)
PDMS+CA	Etanol/su	%5 etanol	40	9,3	1,139	Lou ve diğ., (2007)
PDMS+%30 ZSM-5	Etanol/su	%5,5 etanol	25	4,95	0,099	Bu çalışma

Tablo 6.2'de bu çalışma ve literatürdeki katkılı PDMS membranların pervaporasyon akı ve seçicilik değerleri karşılaştırılmıştır. Buna göre bu çalışmada elde edilen akı ve seçicilik değerlerinin kabul edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir. Hidrofobik membranlarda, esnek polimer zincirlerinden etanol ile birlikte su da geçmekte bu nedenle seçicilik değerleri düşük olmaktadır. Bu nedenle ticarileşen membranların çoğu hidrofilik membranlardır.

Bu çalışmada, literatürdeki PDMS membran hazırlama yöntemine göre yapılan membranlar film haline getirilememiştir. Bu nedenle membran hazırlamada farklı yöntemler izlenmiştir. Membranlar ekstrüderde çapraz bağlayıcısı ve zeolit ile homojen karıştırılmış ve sıcak preste basınç altında çapraz bağlanarak film haline getirilmiştir. Farklı oranlarda zeolit eklenen PDMS membranlarda optimum yükleme oranı bulunmuştur. Optimum oranları belirlenen PDMS farklı koşul ve çapraz bağlayıcı ile bağlanıp PV testleri yapılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci kısmını oluşturan PDMS membranlar ile PV uygulamalarının literatüre katkıları şunlardır:

- Çapraz bağlayıcı çeşidinin PV performansına etkisinin incelendiği ilk çalışmadır. Çapraz bağlayıcı olarak peroksitler seçilmiştir. Her iki peroksitin de akı ve seçicilik üzerine benzer etkisi olduğu görülmüştür.
- Hazırlama koşullarının PV performansına etkilerinin karşılaştırıldığı ilk çalışmadır. Toluenli PDMS çözeltisi halinde karıştırma işlemi yapılan ve ekstrüderde karıştırılan membranlar yine benzer akı ve seçicilik değerleri vermiştir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, özellikle alkol susuzlaştırma işlemlerinde hidrofilik membranların PV membranı olarak seçilmesinin nedeni açıkça görülmektedir. Bu tez çalışmasının ikinci basamağı olan PDMS membran hazırlanması ve PV performansına etkisi arasındaki farkın anlaşılması açısından önemlidir.

PDMS, PV performansı kanıtlanmış mekanik açıdan dayanıklı, ticarileşmiş bir hidrofobik membrandır. NaAlg ise henüz ticarileşmemiş, suya karşı yüksek ilgisinden dolayı kararlı olmayan bir membrandır. Bu tez çalışması ile NaAlg membranlarının modifikasyon yapılarak pervaporasyon performansının artırılacağı, dolayısı ile ticarileşebileceği kanıtlanmıştır. Bunun için eklenecek zeolitin nano boyutta olması ve membran hazırlamada ilkleme prosedürünün izlenmesi sonuçları olumlu yönde etkileyecektir.

KAYNAKLAR

Acaroğlu, M., Oğuz, H., Ünalı, M., “Türkiye İçin Alternatif Bir Yakıt: Biyoetanol, Yakıt Olarak Kullanımı Ve Emisyon Değerleri”, ***Biyoenerji 2004 Sempozyumu***, İzmir, (2004).

Adnadjevid, B., Jovanovid, J., Gajinov, S., “Effect of different physicochemical properties of hydrophobic zeolites on the pervaporation properties of PDMS-membranes”, ***Journal of Membrane Science***, 136, 173-179, (1997).

Ahmed, I., Che, Pa, N., F., Nawawi, M., G., M., Rahman, W., A., W., “Modified Polydimethylsiloxane/Polystyrene Blended IPN Pervaporation Membrane for Ethanol/Water Separation”, ***Journal of Applied Polymer Science***, 122, 2666–2679, (2011).

Baker, R., W., “Membrane Technology and Applications”, Second edition, ***Wiley***, 212, (2004).

Bhat, S., D., Mallikarjuna, N., N., Aminabhavi, T., M., “Microporous aluminophosphate (AlPO₄-5) molecular sieve-loaded novel sodium alginate composite membranes for pervaporation dehydration of aqueous–organic mixtures near their azeotropic compositions”, ***Journal of Membrane Science***, 282, 473–483, (2006).

Bhat, S., D., Aminabhavi, T., M., “Novel sodium alginate composite membranes incorporated with SBA-15 molecular sieves for the pervaporation dehydration of aqueous mixtures of isopropanol and 1,4-dioxane at 30 °C”, ***Microporous and Mesoporous Materials***, 91, 206–214, (2006a).

Bhat, S., D., Aminabhavi, T., M., “Novel sodium alginate–Na+MMT hybrid composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, 1,4-dioxane and tetrahydrofuran”, ***Separation and Purification Technology***, 51, 85–94, (2006b).

Bhat, S., D., Aminabhavi, T., M., “Pervaporation Separation Using Sodium Alginate and Its Modified Membranes—a Review”, ***Separation & Purification Reviews***, 36, 203–229, (2007).

Bhat, S., D., Aminabhavi, T., M., “Pervaporation-Aided Dehydration and Esterification of Acetic Acid with Ethanol Using 4A Zeolite-Filled Cross-linked Sodium Alginate-Mixed Matrix Membranes”, ***Journal of Applied Polymer Science***, 113, 157–168, (2009).

Boom, J., P., Print, I., G., M., Zwijnenberg, H., Boer, R., Bargeman, D., Smolders, C., A., Strathmann, H., “Transport through zeolite filled polymeric membranes”, ***Journal of Membrane Science***, 138, 237-258, (1998).

Boom, J., P., “Transport through zeolite filled polymeric membranes”, PhD Thesis, ***University of Twente, Netherland***, 27-95, (1994).

Bowen, T., C., Noble, R., D., Falconer, J., L., “Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes”, **Journal of Membrane Science**, 245, 1–33, (2004).

Brazinha, C., Alves, V., D., Viegas, R., M., C., Crespo, J., G., “Aroma recovery by integration of sweeping gas pervaporation and liquid absorption in membrane contactors”, **Separation and Purification Technology**, 70, 103–111, (2009).

Caro, J., Noack, M., “Zeolite membranes – Recent developments and progress”, **Microporous and Mesoporous Materials**, 115, 215–233, (2008).

Chapman, P., D., Oliveira, T., Livingston, A., G., Li, K., “Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation”, **Journal of Membrane Science**, 318, 5–37, (2008).

Chovau, S., Gaykawad, S., Straathof, A., J., J., Bruggen, B., V., “Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation”, **Bioresource Technology**, Article in Press, (2010).

Chung, T., S., Jiang, L., Y., Li, Y., Kulprathipanja, S., “Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation”, **Prog. Polym. Science**, 32, 483–507, (2007).

Drioli, E., Fontananova E., “Membrane Technology And Sustainable Growth”, **Chemical Engineering Research and Design**, 82, 1557–1562, (2004).

Duval, J., M., “Adsorbent filled polymeric membranes : Application to pervaporation and gas separation”, PhD Thesis, **University of Twente, Netherland**, 131, (1994).

Fahmy A., “Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds”, PhD Thesis, **University of Hannover**, 10-18, (2002).

Fen, G., W., “Pervaporation Study of Butanol/Water Mixtures by PVA and Polyimide Membranes”, PhD Thesis, **National University of Singapore**, 1-75, (2005).

Feng, X., and Huang R., Y., M., “Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36, 1048-1066, (1997).

George, S., C., Thomas, S., “Transport Phenomena Through Polymeric Systems”, **Prog. Polym. Science**, 26, 985-117, (2001).

Hamelinck, C., N., Hooijdonk, G., V., Faaij, A., P., “Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short, middle and long term”, **Biomass and Bioenergy**. 28, 384–410, (2005).

Hasanoğlu, A., Salt, Y., Keleşer, S., Özkan, S., Dinçer, S., “Pervaporation separation of organics from multicomponent aqueous mixtures”, **Chemical Engineering and Processing**, 46, 300–306, (2007).

Hoof, V., V., Abeele, L., V., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Leysen, R., “Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol”, **Separation and Purification Technology**, 37, 33–49, (2004).

Hua, Jiang, H., Shri, R., Tschirner, U., W., Ramarao, B., V., "A review of separation technologies in current and future biorefineries", **Separation and Purification Tech.**, 62,1-21, (2008).

Huang, R., Y., M., Pal, R., Moon, G., Y., "Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol-water and isopropanol-water mixtures", **Journal of Membrane Science**, 160, 101-113, (1999).

Husain, S., Koros, W., J., "Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation", **Journal of Membrane Science**, 288, 195–207, (2007).

Joanna M., Wladyslaw K., "Environmental Impact of Bioethanol Production", **Proceedings of ECOpole**, (2008).

Kahya, S., Solak, E., K., Şanlı, O., "Sodium alginate/poly(vinyl alcohol) alloy membranes for the pervaporation, vapour permeation and vapour permeation with temperature difference separation of dimethylformamide/water mixtures: A comparative study", **Vacuum**, 84, 1092–1102, (2010)

Kalyani, S., Smitha B., Sridhar, S., Krishnaiah, A., "Blend membranes of sodium alginate and hydroxyethylcellulose for pervaporation-based enrichment of t-butyl alcohol", **Carbohydrate Polymers**, 64, 425–432, (2006).

Kalyani, S., Smitha, B., Sridhar, S., Krishnaiah, A., "Pervaporation separation of ethanol–water mixtures through sodium alginate membranes", **Desalination**, 229, 68–81, (2008).

Kariduraganavar, M., Y., Kittur, A., A., Kulkarni, S., S., Ramesh, K., "Development of novel pervaporation membranes for the separation of water–isopropanol mixtures using sodium alginate and NaY zeolite", **Journal of Membrane Science**, 238, 165–175, (2004).

Khow, O., S., Mitra, S., "Pervaporation in chemical analysis", **Journal of Chromatography**, 1217, 2736–2746, (2010).

Li, Y, Krantz, W., B., Chung, T., S., "A Novel Primer to Prevent Nanoparticle Agglomeration in Mixed Matrix Membranes", **AIChE Journal**, 53, 2470-2475, (2007).

Lia, L., Xiao, Z., Tan, S., Pu, L., Zhang, Z., "Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation", **Journal of Membrane Science**, 243, 177–187, (2004).

Liu, G., Xiangli, F., Wei, W., Liu, S., Jin, W., "Improved performance of PDMS/ceramic composite pervaporation membranes by ZSM-5 homogeneously dispersed in PDMS via a surface graft/coating approach", **Chemical Engineering Journal**, Article in press, (2011).

Lipnizki, F., Field, R., W., Ten, P., K., "Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics", **Journal of Membrane Science**, 153,183-193, (1999).

Lu, S., Y., Chiu, C., P., Huang, H., Y., "Pervaporation of acetic acid/water mixtures through silicalite filled polydimethylsiloxane membranes", **Journal of Membrane Science**, 176,159–167, (2000).

Luo, Y., Tan, S., Wang, H., Wu, F., Liu, X., Li, L., Zhang, Z., "PPMS composite membranes for the concentration of organics from aqueous solutions by pervaporation", **Chemical Engineering Journal**, 137, 496–502, (2008).

Mahajan, R., Koros, W., J., "Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation Materials", **Ind. Eng. Chem. Re.**, 39, 2692-2696, (2000).

Mahajan, R., Burns, R., Schaeffer, M., Koros, W., "Challenges in Forming Successful Mixed Matrix Membranes with Rigid Polymeric Materials", **Journal of Applied Polymer Science**, 86, 881–890, (2002).

Mulder, M., "Pervaporation: Separation of ethanol-water and of isomeric xylenes", PhD Thesis, **University of Twente, Netherland**, 26, (1984).

Naidu, B., V., K., Krishna, K., S., V., Aminabhavi T., M., "Pervaporation separation of water + 1,4-dioxane and water + tetrahydrofuran mixtures using sodium alginate and its blend membranes with hydroxyethylcellulose — A comparative study", **Journal of Membrane Science**, 260,131–141, (2005).

Nasiri, H., Aroujalian, A., "A novel model based on cluster formation for pervaporation separation of polar components from aqueous solutions", **Separation and Purification Technology**, 72, 13-21, (2010).

Nunes, S., P., Peinemann, K., V., "Membrane Technology in the Chemical Industry", Second Edition, **Wiley-VCH**, 5-7, (2006).

Okumuş, E., " Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation", Master Thesis, **Middle East Technical University**, Ankara, (1990).

Pacheco, M., A., Marshall, C., L., "Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive", **Energy Fuels**, 11, 2–29, (1997).

Patil, M., B., Veerapur, R., S., Patil, S., A., Madhusoodana, C., D., Aminabhavi, T., M., "Preparation and characterization of filled matrix membranes of sodium alginate incorporated with aluminum-containing mesoporous silica for pervaporation dehydration of alcohols", **Separation and Purification Technology**, 54, 34–43, (2007).

Qiao, X., Chung, T., S., Rajagopalan, R., "Zeolite filled P84 co-polyimide membranes for dehydration of isopropanol through pervaporation process", **Chemical Engineering Science**. 61, 6816 – 6825, (2006).

Qureshi, N., V., Meagher, M., M., Hutkins, R., W., "Recovery of butanol from model solutions and fermentation broth using a silicalite/silicone membrane", **Journal of Membrane Science**, 158, 115-125, (1999).

Ravanchi, M., T., Kaghazchi, T., Kargari, A., "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review", **Desalination**, 235,199–244, (2009).

Ramana, K., V., Ganesan, K., Singh, L., "Pervaporation performance of a composite bacterial cellulose membrane: dehydration of binary aqueous–organic mixtures", **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, 22, 547–552, (2006).

Roza, M., Maus, E., "Industrial Experience with Hybrid Distillation –Pervaporation or Vapor Permeation Applications", **ICHEME**, 619-627, (2006).

Sanchez, O., J., Moncada J., A., Cardona, C., A., "Modeling and Simulation of Ethanol Dehydration by Pervaporation and Energy Analysis of Separation Schemas for Fuel Ethanol Production", **9th Conference of Process Integration, Modeling and optimization**, (2005).

Semenova S., Ohya H., Soontarapa, K., " Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review", **Desalination**, 110, 251-286, (1997).

Shah, D., Kissick, K., Ghorpade, A., Hannah, R., Bhattacharyya, D., "Pervaporation of alcohol–water and dimethylformamide–water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results", **Journal of Membrane Science**, 179, 185–205, (2000).

Shah, S., D., "Pervaporation of solvent mixtures using polymeric and zeolitic membranes: Separation studies and modeling", PhD Thesis, **University of Kentucky**, 21-24, (2001)

Shao, P., Huang, R., Y., M., "Polymeric membrane pervaporation", **Journal of Membrane Science**, 287, 162–179, (2007).

Shu, S., Husain, S., Koros, W., J., "Formation of nanoscale morphology on zeolite surface for enhanced interfacial interaction in mixed matrix membranes", **Chicago, IL: North American Membrane Society**, (2006).

Slater, C., S., "Membrane Technology For Energy Conservation in Traditional and Emerging Engineering Fields", **IEEE**, 1731-1736 (1989).

Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., Ramakrishna, M., "Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review", **Journal of Membrane Science**, 241, 1–21, (2004).

Strathmann, H., "Membrane processes for sustainable industrial growth", **Membrane Technology**, 113, 9-11, (1999).

Sun, Y., Cheng, J., "Hydrolysis of lignocellulosic Materials for Ethanol Production: a review", **Biosource Technology**, 83, 1-11, (2002)

Susheelkumar, G., Adoor, Lata, S., Manjeshwar, Bhat, S., D., Aminabhavi T., M., "Aluminum-rich zeolite beta incorporated sodium alginate mixed matrix membranes for pervaporation dehydration and esterification of ethanol and acetic acid", **Journal of Membrane Science**, 318, 233–246, (2008).

Taherzadeh M., J., " Ethanol from lignocellulose: Physiological effects of inhibitors and fermentation strategies", PhD Thesis, **Chalmers University of Technology, Department of Chemical Reaction Engineering**, Sweden, (1999).

Ulbricht, M., "Advanced functional polymer membranes", *Polymer*, 47, 2217–2262, (2006).

URL1:http://www.chemie.uniduesseldorf.de/Faecher/Organische_Chemie/OC2/staudt/ENGLISCH/forschung/Membranebased%20Separations/Pervaporation%20and%20gaspermeation/index_html?pp_druck=1 (**Ziyaret tarihi: 17 Ağustos 2011**)

Vallieres C., Favre, E., "Vacuum versus sweeping gas operation for binary mixtures separation by dense membrane processes", *Journal of Membrane Science*, 244,17–23, (2004).

Vane, L., M., Namboodiri, V., V., Bowen, T., C., "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, (2008).

Vane, L., M., "A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80,603-629, (2008a).

Vane, L., M. "Seperation Technologies for the recovery and dehydration alcohols from fermentation broths", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2, 553-588, (2008b).

Veerapur, R., S., Gudasi, K., B., Aminabhavi, T., M., "Sodium alginate–magnesium aluminum silicate mixed matrix membranes for pervaporation separation of water–isopropanol mixtures", *Separation and Purification Technology*, 59, 221–230, (2008).

Wee, S., L., Tye, C., T., Bhatia, S., "Membrane separation process—Pervaporation through zeolite membrane", *Separation and Purification Technology*, 63, 500–516, (2008).

Wijmans, J., G., Baker, R., W., "The solution-diffusion model: a review", *Journal of Membrane Science*, 107, 1-21, (1995).

Wu, H., Liu, L., Pan, F., Hu, C., Jiang, Z., "Pervaporative removal of benzene from aqueous solution through supramolecule calixarene filled PDMS composite membranes", *Separation and Purification Technology*, 51, 352–358, (2006).

Yeom, C., K., Lee, K., H., "Characterization of Sodium Alginate and Poly (vinyl alcohol) Blend Membranes in Pervaporation Separation", *Journal of Applied Polymer Science*, 67 , 949–959, (1998a).

Yeom, C., K., Lee, K., H., "Characterization of Sodium Alginate Membrane Crosslinked with Glutaraldehyde in Pervaporation Separation", *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 209–219 (1998b).

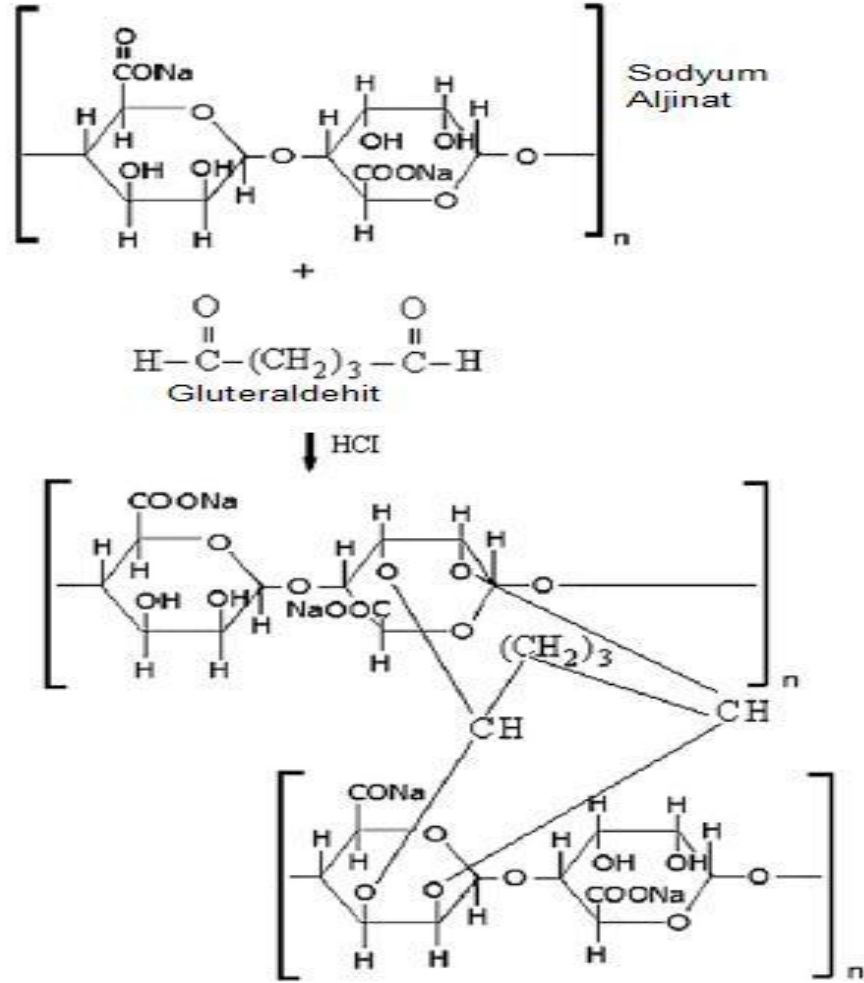
EKLER

Ek-A: Bazı organik bileşenlerin kinetik çapları

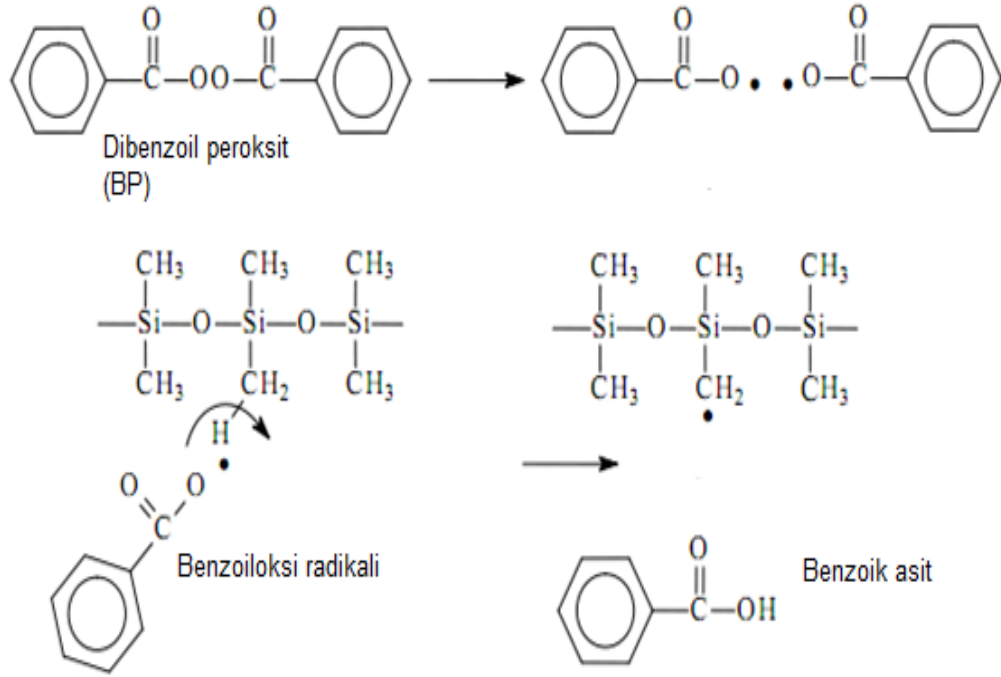
Tablo Ek-A: Bazı organik bileşenlerin kinetik çapları

Bileşen	Kinetik çap (nm)
Su	0,296
Metanol	0,380
Etanol	0,430
Asetik asit	0,436
Aseton	0,469
2-Propanol	0,470
Metil asetat	0,473
Triklorometan	0,480
THF	0,486
Pridin	0,496
2-Bütanol	0,504
Metil eter keton	0,504

Ek-B: NaAlg ve PDMS membranların çapraz bağlanma reaksiyonları



Şekil Ek-B.1: Sodyum Aljinat ve glutaraldehit arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu (Kahya ve diğ., 2010)



Şekil Ek-B.2: Poli(dimetil siloksan) ve benzoil peroksit arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

Uğur, Nigiz, F., Durmaz, Hilmioğlu, N., "Efficient bioethanol dehydration process: Pervaporation", **10th International Conference on Sustainable Energy Technologies**, İstanbul, (2011)

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

Uğur, Nigiz, F., Bayazıtlı, E., Türkmen, İ., D., Durmaz, Hilmioğlu, N., "Pervaporasyon Membran Reaktörler ile Kimyasal Proseslerde Enerji Verimliliği", **4. Enerji Verimliliği ve Kalitesi Sempozyumu**, Kocaeli, (2011)

Uğur, Nigiz, F., Ünlü, D., Durmaz, Hilmioğlu, "Tarım Atıklarından Üretilen Biyoetanölün Saflaştırılmasında Enerji Ekonomisi: Pervaporasyon", **VI. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu**, Kayseri, (2011)

Uğur, Nigiz, F., Durmaz Hilmioğlu, N., "Sodyum alginat membranların hazırlanması ve pervaporasyon uygulaması", **II. Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu**, İstanbul, (2011)

Berk, H., Hamamcıoğlu, P., Uğur, F., Durmaz, Hilmioğlu, N., "Kitosan membranda sorpsiyon", **3. Ulusal polimer bilim ve teknoloji kongresi**, Kocaeli, (2010)

Uğur, F., Durmuş, M., T., Yaman, P., Güler, T., Durmaz, Hilmioğlu, N., "Yakıt etanolün selüloz asetat membran kullanılarak pervaporasyon ile susuzlaştırılması", **3. Ulusal polimer bilim ve teknoloji kongresi**, Kocaeli, (2010)

Uğur, F., Durmaz, Hilmioğlu, N., "Biyoyakıt saflaştırılmasında çevre dostu membran prosesinin uygulanabilirliğinin araştırılması", **Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu VI**, Kocaeli, (2009)

ÖZGEÇMİŞ

Filiz Uğur NİGİZ, 1986 yılında Gaziantep'te doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladıktan sonra 2004 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans öğrenimine halen devam etmekte ve iki yıldır bu bölümde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.