

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERVAPORASYON YÖNTEMİYLE ÇÖZÜCÜ GERİ
KAZANIMINA YÖNELİK ZSM-5 KATKILI
POLİDİMETİLSİLOKSAN MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ

Kübra TEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yavuz SALT

Kasım, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PERVAPORASYON YÖNTEMİYLE ÇÖZÜCÜ GERİ
KAZANIMINA YÖNELİK ZSM-5 KATKILI
POLİDİMETİLSİLOKSAN MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ**

Kübra TEKİN tarafından hazırlanan tez çalışması 27.11.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yavuz SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yavuz SALT, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Elif UZUN KART, Üye
Marmara Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Yavuz SALT sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Pervaporasyon Yöntemiyle Çözücü Geri Kazanımına Yönelik ZSM-5 Katkılı Polidimetilsiloksan Membran Geliştirilmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Kübra TEKİN

İmza



Aileme...

TEŐEKKÜR

Araştırmalarımındaki her aşamada bana yardımcı olan ve eğitim alanında dersleriyle bize vizyon katan değerli tez danışmanım Doç. Dr. Yavuz SALT'a, yüksek lisans eğitimim boyunca benden desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teőekkürlerimi sunarım.

Kübra TEKİN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	2
1.2 Tezin Amacı	7
2 MEMBRAN TEKNOLOJİSİ	8
2.1 Membran Tanımı.....	8
2.2 Membran Prosesleri	9
2.3 Membran Karakteristikleri	11
2.4 Membran Tipleri	13
2.4.1 Polidimetilsiloksan Membranlar.....	14
2.4.2 Zeolitler	17
2.4.3 Karışık Matris Membranlar	20
3 PERVAPORASYON	23
3.1 Pervaporasyon Tarihçesi ve Uygulamaları	24
3.2 Pervaporasyonda Taşınım ve Prosesler	25
3.3 Pervaporasyon İlkeleri.....	26
3.4 Pervaporasyon Sistemleri	28
3.4.1 Vakum ile Yürütülen Pervaporasyon	28
3.4.2 İnert Taşıyıcı Gaz (Süpürücü Gaz) ile Yürütülen Pervaporasyon (SGPV)	28
3.4.3 Termopervaporasyon (TPV).....	29
3.5 Pervaporasyon İşleminde Proses Koşullarının Etkisi	29
3.5.1 Besleme Konsantrasyonunun Etkisi	29
3.5.2 Besleme Basıncının Etkisi	29

3.5.3 Sıcaklığın Etkisi.....	30
3.5.4 Permeat Basıncının Etkisi.....	30
3.6 Pervaporasyonun Avantajları ve Dezavantajları.....	30
4 DENEYSEL ÇALIŞMA	32
4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	32
4.2 Membran Hazırlanması.....	32
4.3 Sorpsiyon Çalışmaları	34
5 DENEYSEL SONUÇLAR	36
5.1 PDMS Membranının Karakterizasyon Sonuçları ve İncelenmesi	36
5.1.1 FTIR Analizi.....	36
5.1.2 TGA Analizi	37
5.1.3 Temas Açısı Analizi	38
5.1.4 FESEM Analizi	39
5.2 Sorpsiyon Sonuçları ve İncelenmesi.....	40
6 SONUÇ	47
KAYNAKÇA	49
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	55

SİMGE LİSTESİ

J	Akı (kg/m ² h)
Al	Alüminyum
Å	Angstrom Uzunluk Birimi
ΔP	Basınç Farkı
c_i & c_j	Besleme Konsantrasyonu
i	Bileşen
β_{evap}	Buharlaştırma Ayırma Faktörü
ρ_s	Çözücü Yoğunluğu
ΔE	Elektriksel Potansiyel Farkı
J	Joule
cal	Kalori
K	Kelvin
kg	Kilogram
kPa	KiloPascal
ΔC	Konsantrasyon Farkı
Wd	Kuru Membran Ağırlığı
L	Litre
NaA	LTA Tip Na Zeoliti
MPa	MegaPascal
A	Membran Alanı (m ²)
β_{mem}	Membran Ayırma Faktörü
v_m	Membran Hacim Kesri
ρ_m	Membran Yoğunluğu
CH ₃	Metil
m	Metre
y_i & x_i	Mol kesri
W	Permeat Ağırlığı (kg)
$p_i^{''}$ & $p_j^{''}$	Permeat Tarafındaki Bileşenlerin Kısmi Basıncı

β_{pervap}	Pervaporasyon Ayırma Faktörü
h	Saat
s	Saniye
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat
cm	Santimetre
cm-Hg	Santimetre Civa
α	Seçicilik
ΔT	Sıcaklık Farkı
SiO_2	Silikon Dioksit
Si	Silisyum
W_s	Sorpsiyon Dengesine Ulaşan Membranın Ağırlığı
t	Zaman (h)

KISALTMA LİSTESİ

AcOH	Asetik asit
BuOH	Bütanol
CNT	Karbon Nanotüp
ED	Elektrodiyaliz
EMT	Etkin Ortam Teorisi
EtOH	Etanol
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi
GFT	Gesellschaft für Trenntechnik
GPU	Gaz Permeasyon Birimi
GS	Gaz Karışımlarının Ayrılması
IBE	İzopropil alkol+Bütanol+Etanol Sulu Karışımı
IPA	İzopropilalkol
LM	Sıvı membranlar
MD	Membran Distilasyonu
MF	Mikrofiltrasyon
MFI	Mordenite Framework Inverted
MMM	Karışık Matris Membran (Mixed Matrix Membrane)
NF	Nanofiltrasyon
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEBAX	Polieterblokamid
PEO	Polietilen oksit
PI	Poliimid
PV	Pervaporasyon
PVA	Poli(vinil alkol)
RO	Ters Osmoz

SGPV	Süpürücü Gaz ile Yürütülen Pervaporasyon
STP	Standart Basınç ve Sıcaklık
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
TPU	Termo Plastik Poliüretan
TPV	Termopervaporasyon
UF	Ultrafiltrasyon
VP	Buhar Permeasyonu



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Membran şematik gösterimi	12
Şekil 2.2	Polidimetilsiloksanın moleküler yapısı	15
Şekil 2.3	Küçük-a, orta-b ve geniş-c zeolitlerin yapıları	18
Şekil 2.4	Farklı yapıdaki zeolit grupları ve boyutları.....	18
Şekil 3.1	Pervaporasyon prosesinde membran şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.2	Çözünme-difüzyon modeli - Membranlarda moleküler taşımının şematik gösterimi	26
Şekil 3.3	Pervaporasyon işlem adımları	27
Şekil 3.4	Vakum ile yürütülen pervaporasyonu proses şeması.....	28
Şekil 3.5	İnert taşıyıcı gaz ile yürütülen pervaporasyonu proses şeması	28
Şekil 3.6	Termopervaporasyon proses şeması	29
Şekil 4.1	Membran hazırlama adımları	33
Şekil 4.2	Dolgunsuz ve %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının görüntüleri.....	34
Şekil 5.1	Dolgunsuz ve %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının FTIR analiz sonuçları.....	36
Şekil 5.2	Dolgunsuz ve %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının sıcaklığa karşı bozunma grafiği	37
Şekil 5.3	Dolgunsuz ve %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının temas açısı sonuçları	38
Şekil 5.4	Dolgunsuz ve %10 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının FESEM analiz sonuçları	39
Şekil 5.5	PDMS (a), PDMS / %5 ZSM-5 (b), PDMS / %10 ZSM-5 (c) ve PDMS / %15 ZSM-5 (d) sorpsiyon sonuçları.....	41
Şekil 5.6	Farklı tip membranların saf madde içinde ve IBE karışımındaki 30°C’de elde edilen sorpsiyon sonuçları	42
Şekil 5.7	Farklı tip membranların saf madde içinde ve IBE karışımındaki 40°C’de elde edilen sorpsiyon sonuçları	42
Şekil 5.8	Farklı tip membranların saf madde içinde ve IBE karışımındaki 50°C’de elde edilen sorpsiyon sonuçları	43
Şekil 5.9	IPA’nın 30°C, 40°C ve 50°C’deki sorpsiyon sonuçları	43
Şekil 5.10	Suyun 30°C, 40°C ve 50°C’deki sorpsiyon sonuçları	44

Şekil 5.11 BuOH'ın 30°C, 40°C ve 50°C'deki sorpsiyon sonuçları	44
Şekil 5.12 EtOH'ın 30°C, 40°C ve 50°C'deki sorpsiyon sonuçları	45
Şekil 5.13 IBE'nin 30°C, 40°C ve 50°C'deki sorpsiyon sonuçları	45



TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Farklı % dolgu oranları ile hazırlanan dolgulu ve dolgunsuz PDMS membranlarının seçicilik ve akı değerleri.....	6
Tablo 2.1	Membran proseslerinde itici kuvvet farkları.....	10
Tablo 2.2	Membran çeşitleri	13
Tablo 5.1	Farklı sıcaklıklarda membran hacim kesirleri, membran ve saf bileşen arasındaki etkileşim parametreleri (1: izopropanol, 2: bütanol, 3: etanol, and 4: su).....	46

Pervaporasyon Yöntemiyle Çözücü Geri Kazanımına Yönelik ZSM-5 Katkılı Polidimetilsiloksan Membran Geliştirilmesi

Kübra TEKİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yavuz SALT

Etanol, bütanol ve izopropil alkol birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılan alkoller arasındadır. Bu çözücülerin üretim veya uygulamalar sırasında kullanımında, sulu ikili veya çoklu karışımlar oluşabilmektedir. Bu sulu karışımların ekonomik ve verimli bir şekilde ayrılması gerekmektedir. Pervaporasyon, organik-organik veya organik-su gibi sıvı karışımların ayrılmasında kullanılabilecek enerji etkin bir membran ayırma prosesidir. Kauçuk benzeri bir polimer olan polidimetilsiloksan (PDMS), esnek bir zincir yapısına ve hidrofobik bir özelliğe sahiptir ve organik çözücülere karşı yüksek seçicilik gösterir. Ancak, PDMS'nin termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Zeolitler, hidratlı alüminasilikatlardır ve moleküler elek özelliklerine sahip olmaları nedeniyle, polimer matrisine katıldığında polimer membranın ayırma performansını iyileştirebilir. Bu çalışmada, membran malzemesi olarak polidimetilsiloksan kullanılmış ve yapısal özelliklerini iyileştirmek için polimer matrisine ZSM-5 katılmıştır. Çözelti döküm tekniği ile PDMS ve %5, %10 ve %15 ağırlık oranında ZSM-5 içeren PDMS/ZSM-5

membranları hazırlanmıştır. Pervaporasyon prosesinde membran boyunca taşınım mekanizması, sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarından oluşan çözünme-difüzyon modeline dayandığından, hazırlanan membranların sorpsiyon davranışının belirlenmesi, membranın ayırma performansının açıklanmasında önemlidir. Bu nedenle, hazırlanan membranların saf etanol, bütanol, izopropil alkol, su ve izopropil alkol-bütanol-etanol karışımı (İBE) içindeki sorpsiyon davranışları 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Sonuç olarak, PDMS bazlı membranların organik maddeleri, suyu ve karışımı şu azalan sırada sorbe ettiği sonucuna varılmıştır: organikler>su İBE karışımı>su. Elde edilen membranlar, FTIR, FESEM, TGA ve temas açısı analizleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polidimetilsiloksan, zeolit ZSM-5, membran, pervaporasyon, sorpsiyon.

Development of ZSM-5 Additive Polydimethylsiloxane Membrane for Solvent Recovery by Pervaporation

Method

Kübra Tekin

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yavuz SALT

Ethanol, butanol and isopropyl alcohol are widely used in many industrial applications. During the production of these solvents or applications, aqueous binary or multiple mixtures are formed. These aqueous mixtures need to be separated economically and efficiently. Pervaporation is an energy efficient membrane separation process that can be used to separate liquid mixtures such as organic-organic or organic-water. Polydimethylsiloxane (PDMS), a rubbery polymer, has a flexible chain structure and hydrophobic property, and shows high selectivity toward organic solvents. However, the thermal and mechanical properties of PDMS need to be improved. Zeolites are hydrated aluminasilicates and zeolites, which have molecular sieving properties, can improve the separation performance of the polymer membrane when incorporated into the polymer matrix. In this study, polydimethylsiloxane was used as the membrane material, and ZSM-5 was incorporated into the polymer matrix to improve its structural properties. PDMS and PDMS/ZSM-5 membranes containing 5, 10 and 15 wt.% ZSM-5 were prepared by solution casting technique. Since the transport mechanism across the

membrane in the pervaporation process is based on the dissolution-diffusion model consisting of sorption, diffusion and desorption steps, the determination of the sorption behavior of the prepared membranes is important to explain the separation performance of the membrane. Therefore, the sorption behaviour of the prepared membranes in pure ethanol, butanol, isopropyl alcohol, water, and aqueous mixture of isopropyl alcohol-ethanol-butanol was investigated at 30°C and 40°C temperatures. As a result, the PDMS-based membranes sorbed the organics, water, and the mixture in the following descending order: organics>aqueous mixture>water. The membranes prepared were characterised by FTIR, TGA, contact angle, and FESEM.

Keywords: Polydimethylsiloxane, zeolite ZSM-5, membrane, pervaporation, sorption.

1 GİRİŞ

Membran spesifik bir bileşenin aktarımına izin veren ince bir bariyerdir. Bu malzeme, sıvı ve gaz olmak üzere farklı fazların taşınmasını sağlamak üzere kullanılmaya başlanmıştır. 1831 yılında, J.K. Mitchell, kauçuk bir balon üzerinde gazların farklı hızlarla geçişini inceleyerek ilk membran gözlemlerini yapmıştır. 1846 yılında ise, ilk polimerik membran Schönbein tarafından hazırlanmıştır [1], [2]. 1866 yılında ilk çözünme-difüzyon modelini ortaya atan kişi Sir Thomas Graham'dir [1]. 1950'li yıllara kadar üzerinde çok çalışmalara rastlanmayan membran prosesleri, o yıllar içerisinde ufak ölçekli ve spesifik çalışmalarda değerlendirilmiştir [3], [4]. 1958'den 1960'a kadar asimetrik selüloz asetat membranlar kullanılarak suyun desalinasyonu üzerinde çalışılmış ve bu çalışma membranların kullanım alanlarının geliştirilmesinde önemli bir kilit noktası olmuştur [5].

Tarihsel olarak sürekli olarak gelişen bu teknoloji, yenilikçi membranlar ile oldukça gelişme göstermiştir. Karışık matris membranlar, bu araştırmalar kapsamında öncelikli olarak ele alınan ve dikkate değer membran türleri arasında yer almaktadır [6], [7]. Chen ve arkadaşlarının 1960'ların başlarında yaptıkları çalışmalarla yüksek geçirgenliğe sahip ince film membranlar üretilmiş ve bu membranların geliştirmiştir [8]. Günümüze doğru, inorganik madde dolgulu karışık matris membranlar üzerinde çalışmalar artmış ve bu çalışmalar ile çözücü geri kazanımına yönelik gelişmelere ön ayak olunmuştur [9].

Membranlar, çeşitli organik ve inorganik materyallerden üretilebilmektedir. Organik malzemeler arasında polimerler, inorganik malzemeler arasında ise zeolitler örnek olarak verilebilir [10]. Polimerik membranlar, düşük konsantrasyondaki alkol çözeltileri ayrılmasında tercih edilmeyebilir [11]. Bu

nedenle, inorganik malzemelerden elde edilen karışık matris membranlar (MMM'ler) üzerine araştırmalar yapılmıştır [12].

Pervaporasyon, organik-su ve organik-organik karışımların ayrılmasında etkili bir yöntemdir [13]. Bu işlem, karışımda bulunan bileşenlerden birinin veya birkaçının geri kazanılmasına olanak tanır [14]. Membran temelli olan bu yöntem, ayırma işlemi gözeneksiz membran matrisi boyunca oluşan sorpsiyona ve difüzyona bağlıdır. Membran hazırlanmasında kullanılan malzemeler membran performansını etkilemektedir. Pervaporasyonda kullanılan membranların hidrofobik veya hidrofilik olmasına göre, su ya da organik maddelerin daha iyi ayrılması sağlanmaktadır [15]. Son dönemlerde, pervaporasyon gibi membran tabanlı yöntemler, çeşitli sıvı karışımlarını seçici bir şekilde ayırmadaki avantajları sayesinde büyük bir ilgi görmüştür [16].

Bu tez çalışması kapsamında, sulu karışımlardan alkollerin pervaporasyonla geri kazanılmasına yönelik olarak dolgusuz PDMS ve ZSM-5 dolgulu PDMS membranlar hazırlanmış ve FTIR, TGA, temas açısı ve FESEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan dolgusuz PDMS ve ağırlıkça %5, %10 ve %15 ZSM-5 ieren PDMS membranların saf etanol, izopropanol, bütanol ve su ve sulu İBE karışımındaki sorpsiyon davranışı incelenmiştir.

1.1 Literatür Özeti

Wee ve arkadaşlarının gerçeletirdiği bir çalışmada, MMM'de zeolit yüzeyinin çapraz bağlayıcı ajanlarla modifikasyonu ile polimer matrisi ve zeolit arasındaki uyumluluğun iyileştirilebileceği ifade edilmiştir [17]. Maxwell modeli ile Etkin Ortam Teorisi (EMT) karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda, polimer ile katkı malzemesi arasındaki boşlukların olmadığı kabul edilirse, membranın ayırma özelliğini güçlendiren etmenin katkı maddesi ve polimer matrisinin uyumu olduğu sonucuna varılmıştır [12]. Ayırma performansını güçlendiren ana yapılardan biri; zeolitın moleküler elek özelliğinin yüksek olması diğeri ise zeolitın adsorpsiyon ile seçiciliği yükseltmesidir [18], [19]. Literatürde bu iki etki, birbirinden kesin çizgilerle ayrılmadığı gibi, hangisinin daha etkili olduğu açık değildir [20].

Zeolitlerin polimer içine homojen bir şekilde dağıtılmasıyla ilgili yapılan çalışmalarda, polimerin sertleşerek kırılma eğilimine ve istenmeyen boşlukların polimer yüzeyinde oluşmasına dikkat çekilmiştir [21]. Zeolit dolgulu MMM'lerin elde edilmesindeki en önemli husus, zeolit ve polimerin birbirine bağlanma durumu veya polimerin zeolite yapışması gerekliliğidir [22]. Polimer ve zeolit arasındaki olası boşluklar, bileşenlerin knudsen difüzyonu ile taşınmasına yol açabilir, bu da seçiciliklerin azalmasına sebep olabilir. Literatürde, camsı polimerle zeolit katkılı membranların hazırlanamamasının temel nedeni olarak zeolit/polimer ara yüzeyindeki bağlanma eksikliği problemine dikkat çekilmiştir [11].

Zhang ve arkadaşları, ZSM-5 dolgulu matrimid 5218 membran hazırlamışlardır. Hazırlanan membranların ZSM-5 dolgusu ile yüksek mekanik dayanıklılık ve termal dayanım gösterdiği saptanmıştır [23]. Kamelian ve arkadaşları ise silikalit-1 dolgulu PDMS bazlı MMM olan bir membran geliştirmiş ve izopropil alkol-su ayırma faktörünü 17.24 ve toplam akışı 3,64 kg /m²h olarak elde etmişlerdir [24]. Beiragh ve arkadaşları tarafından 2016 yılında MMM kullanarak izo-bütanolün sulu çözeltisinden ayrılması, saflaştırması ve akış hızının pervaporasyon üzerindeki etkisinin incelenmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır.

Çalışmada %2 konsantrasyona sahip izo-bütanol su çözeltisinin, %99,7 konsantrasyona ulaşması sağlanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda PDMS karışık matriks membranların yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahip olduğu belirlenmiştir [10].

Liu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, %0,6 ağırlıkça aseton, %1,2 ağırlıkça bütanol ve %0,2 ağırlıkça etanolden oluşan model çözelti, fermantasyon suyunun üst sıvısını simüle etmek için hazırlanmıştır. %20 ağırlıkça ZIF-71/PEBA dolgulu MMM'lerin pervaporasyon performansı 37°C'de incelenmiştir. Membranın ayırma faktörü ve kısmi akısı n-bütanol>aseton>etanol sırasını takip etmektedir. Bu, model çözeltideki ve fermantasyon karışımındaki ABE'nin ayırma performansı (akı ve ayırma faktörü) uyumludur. 40°C'de ikili n-bütanol-su karışımındaki toplam akı 550,0 g/m²h ile karşılaştırıldığında, ABE-su model çözeltisindeki akı, 37°C'lik daha düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle toplam akı 520,0 g/m²h olarak elde edilmiştir [22].

Beiragh ve arkadaşları, ZSM-5'i polieter-blok-amid (PEBAX) matrisine dahil ederek MMM'lar hazırlamışlardır. PEBAX'ın, ZSM-5 ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. ZSM-5'in %5'ten %15'e artırılmasının polimer ve zeolit arayüzündeki boşluk miktarını azalttığı ortaya konmuştur [10].

Başka bir çalışmada, %30 ZSM-5 zeoliti dolgulu PDMS membranları hazırlanmış ve daha sonra pilot tesis kullanılarak pervaporasyon (PV) yoluyla etanol-su karışımından etanol geri kazanımı için uygulanmıştır. Besleme sıcaklığı ve besleme akış hızının pilot ölçekli PV sisteminin performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Artan besleme sıcaklığıyla birlikte akının arttığı, ayırma performansının ise önce arttığı, ardından hızla azaldığı tespit edilmiştir. Besleme akış hızı arttıkça hem permeasyon akısı hem de ayırma faktörü artmıştır. Optimum proses koşulları altında, pilot tesis 60°C besleme sıcaklığında, 3,2 cm/s besleme akış hızında ve ağırlıkça %10 etanol besleme konsantrasyonu ile yaklaşık 2300 Pa permeat tarafı basıncında ağırlıkça %60 etanol konsantrasyonu ile 1170 g/m²h toplam akı değeri elde edilmiştir [25].

Rosenthal ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada, ZSM-5/termo-plastik poliüretan (TPU) membranları hazırlanarak ZSM-5/PDMS membranları ile kıyaslanması amaçlanmıştır. %0-30 değerleri arasında ZSM-5 ile dolgulanmış olan bu membranlar ile n-bütanol-su ve etanol-su ikili çözeltilerinin pervaporasyonla ayrılması test edilmiştir. Deneysel sonuçlar, ağırlıkça %20 ZSM-5/TPU MMM en iyi seçiciliği ve ayırma faktörü sonucunu göstermiştir. n-bütanol akısının suya kıyasla sıcaklık değişikliklerine daha duyarlı olduğu da belirlenmiştir. n-bütanol-su karışımının pervaporasyon ile ayrılması çalışmalarından elde edilen maksimum seçicilik ve ayırma faktörü sırasıyla 2,24 ve 12,77'dir. Etanol-su karışımı için maksimum seçicilik ve ayırma faktörü sırasıyla 0,20 ve 2,27 olarak elde edilmiştir [26].

Diğer bir çalışmada, ZSM-5/Matrimid karışık matris membranlarının, polimer segmentlerinin ZSM-5'e daha iyi nüfuz etmesi sonucunda seçici olmayan boşlukları azaltarak boyut ve şekil açısından seçiciliği artırabileceği öne sürülmüştür. ZSM-5/Matrimid bileşiminin CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçicilik değerleri sırasıyla 34,7 ve 17,8 olarak rapor edilmiştir. PDMS dolgulu ZSM-5 membranlar, dolgusuz membranlara kıyasla CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçiciliğini sırasıyla %47,9 ve %118,8 oranında artırmıştır [27].

Pervaporasyon, bütanol dehidrasyonu gibi enerji yoğun ve maliyetli ayırma işlemleri için etkili bir alternatif olmuştur. Pervaporasyon, enerji tasarrufu ve çevresel uyumluluğu ile distilasyon, ekstraksiyon ve adsorpsiyon gibi klasik yöntemlere kıyasla çeşitli faydalar sunmaktadır [23]. 2016 yılında Çakar'ın yaptığı bir çalışmada, nanopartikül dolgulu PDMS membranlarının pervaporasyon ve sorpsiyon davranışı incelenmiştir. Sorpsiyon deneyleri 30oC'de %10, %15 ve %20 dolgulu poliimid (PI) destekli PDMS membranları ile bütanol ve saf suda gerçekleştirilmiştir. PDMS-PI membranları, sorpsiyon deneylerinde destek tabakasının artışı ile bütanol sorpsiyon değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. En yüksek bütanol sorpsiyon sonucu %10 derişim ile hazırlanan PI tabakasında gerçekleşmiştir [21].

Tsai ve Lin'nin yaptığı bir çalışmada, MRE membranında 333 K sıcaklığında %40 ağırlıkça IPA/su karışımını ayırmak pervaporasyon yöntemi kullanılmıştır. Toplam akı 104 kg/m²h olarak belirtilmiştir [28].

Van Baelen ve arkadaşları, Pervap 2201 membran ile %85 ağırlıkça IPA/su karışımının ayrılmasında yaklaşık 220 g/m²h akı ve su-IPA ayırma faktörü yaklaşık 400 olarak edilmiştir. Smuleac ve arkadaşları ise CMS-3 membranın %98,7 ağırlıkça IPA/su karışımını etkili bir şekilde ayırdığını, yaklaşık 50 g/m²h akı ve yaklaşık 500 olmak üzere su-IPA ayırma faktörü verdiğini göstermiştir [29]. Nasiri ve Aroujalian tarafından 2010 yılında PDMS ile etil alkolün sulu karışımının ayrılması üzerine çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaya göre pervaporasyon ve sorpsiyon çalışmalarında beslemedeki etil alkol konsantrasyonunun ve besleme sıcaklığının artışıyla birlikte akıda artışlar gözlemlenmiştir. Bu çalışmalarda en iyi sonuçlar %5 etil alkol konsantrasyonu ve 50oC sıcaklık için elde edilmiştir. Kullanılan membranın toplam akısı ve seçiciliği sırasıyla 0,15 kg/m²h ve 10,3 olarak belirtilmiştir [15].

Shirazi ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada, SiO₂ dolgulu PDMS membran ile IPA-su karışımını pervaporasyon ile ayırma çalışması yapılmıştır. 50°C besleme sıcaklığı için ayırma faktörü 31,7 ve toplam akı 0,405 kg/m²h sonuçları elde edilmiştir [30]. Diğer bir çalışmada, PDMS membranlarının izopropanol, aseton ve toluen organik çözücülerdeki sorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. PDMS'in düşük konsantrasyonlardaki çözücülerle şişme profilleri ve havadaki

buhar kütlesinin doygunluk seviyesine ulaşmasındaki kritik değerleri saptanmıştır. İzopropanol için 141 g/m³, aseton için 745 g/m³ ve toluen için 399 g/m³ olarak kaydedilen doygunluk seviyeleri not edilmiştir [31].

Literatürde dolgunsuz ve dolgulu PDMS bazlı karışık membranların farklı karışımların ayrılmasındaki performans değerleri Tablo 1.2’ de listelenmiştir.

Tablo 1.1 Farklı % dolgu oranları ile hazırlanan dolgulu ve dolgunsuz PDMS membranlarının seçicilik ve akı değerleri

Membran	Dolgu	Dolgu Oranı	Besleme Çözeltilisi	Seçicilik	Ayrırma Faktörü	Sıcaklık (°C)	Akı J(kg/m ² h)	Kaynak
PDMS	-	Dolgunsuz	BuOH/Su (%1 BuOH)	-	42	30	0,053	[32]
PDMS	-	Dolgunsuz	BuOH/Su (%1,5 BuOH)	-	33,7	55	0,723	[5]
PDMS	ZSM-5	-	BuOH/Su (%1,5 BuOH)	-	77	47	0,118	[5]
PDMS	ZSM-5	65%	EtOH/Su (%5 EtOH)	3	-	50	0,128	[26]
PDMS	ZSM-5	50%	EtOH/Su (%5 EtOH)	14	-	30	0,046	[23]
PDMS	ZSM-5	30%	EtOH/Su (%10 EtOH)	10,3	-	60	0,116	[33]
PDMS	ZSM-5	30%	IPA/Su (%5 IPA)	80,84	-	30	0,067	[34]
PDMS	ZIF	-	BuOH/Su (%1 BuOH)	-	66	65	1,689	[16]
PDMS	ZIF-8	40%	BuOH/Su (%1 BuOH)	-	81,6	80	4,846	[35]
PDMS	ZIF-71	20%	IPA/Su (%5 IPA)	~0,46	-	50	~1,350	[34]
PDMS	Silikalit	50%	AcOH/Su (%25 AcOH)	2,5	-	45	0,11	[36]
PDMS	Silikalit	-	EtOH/Su (%4 EtOH)	-	16,5	25	~0,150	[16]
PDMS	Silikalit-1	-	BuOH/Su (%1 BuOH)	-	-	50	0,191	[37]
PDMS	Silikalit-1	-	IPA/Su	-	-	-	3,64	[28]
PDMS	CNT	10%	BuOH/Su	-	-	80	0,329	[32]
PDMS	Silika	10%	İzobütanol/Su (%0,2 izo-BuOH)	41,6	-	30	0,005	[5]
PDMS	Silika	10%	İzobütanol/Su (%1 izo-BuOH)	32	-	30	0,071	[5]
PDMS	Silika	10%	İzobütanol/Su (%2 izo-BuOH)	27,6	-	30	0,089	[5]
PDMS	Silika	10%	İzobütanol/Su (%3 izo-BuOH)	25	-	30	0,011	[5]
PDMS	Silika	-	IPA/Su (%4 IPA)	-	31,7	50	0,405	[16]

1.2 Tezin Amacı

Membranların kullanımının asıl amacı; mümkün olabilecek en yüksek seçicilik ve geçirgenlik sağlanarak besleme akımının istenen ölçüde ayrılmasının sağlanabilmesidir. Seçicilik ve geçirgenlik, membran proseslerinin en önemli performans değerlendirme kriterleridir. Besleme karışımı, seçilen membran tipi, kullanılan dolgu malzemesi, proses şartları ve sistem tasarımı membranın performansı üzerinde etkili faktörlerdir.

Bir membranın genel olarak aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenmektedir;

- Yüksek seçicilik ve geçirgenlik
- Kimyasal uygunluk
- pH değişimine dayanıklılık
- Mekanik olarak dirençlilik,
- Isıl dayanıklılık

Membranların fiziksel ve kimyasal yapıları ayırma işlemi için önemli etkilerdir. Kimyasal potansiyel farkı, basınç, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvetler sayesinde ayırma işlemi gerçekleşmektedir. Pervaporasyon da ise çözünen bileşenlerin taşınması kimyasal potansiyel gradyanı ile gerçekleşmektedir. Bu çalışmada pervaporasyon ile çözücü geri kazanımına yönelik olarak ZSM-5 dolgulu polidimetilsiloksan (PDMS) membranlar hazırlanmıştır. PDMS; termal direncinin yüksek olması, esnek bir zincir yapısı ve hidrofobik özellik göstermesi sebebiyle tercih edilmiştir. Hazırlanan dolgusuz PDMS, ağırlıkça %5, %10 ve %15 ZSM-5 içeren dolgulu PDMS membranların 30°C, 40°C ve 50°C'de saf izopropil alkol, bütanol, etanol, su ve sulu izopropil alkol-butanol-etanol (İBE) karışımındaki sorpsiyon davranışları incelenmiştir. Bu membranlar ile çözücüler arasındaki etkileşim parametreleri hesaplanmıştır. Hazırlanan membranlar FESEM, TGA, FTIR ve temas açısı analizleri ile karakterize edilmiş ve membran yoğunlukları ölçülmüştür.

2 MEMBRAN TEKNOLOJİSİ

2.1 Membran Tanımı

Membranın işlevi, fiziksel bir bariyer oluşturarak kütle transferini belli bir seviyede kontrol etmeye dayanmaktadır. Ayırma işlemlerinde, genel olarak, boyut ve şekil farklılıklarına göre gözenekli membranlar, çözünme-difüzyon modeline göre ise gözeneksiz membranlar kullanılmaktadır [2].

Membran proseslerinin asıl amacı, bir karışımdan istenen bileşen(ler)in ayrılmasını sağlanmasıdır. Gün geçtikçe ilerleyen teknoloji sayesinde, büyük ölçekli çalışmaları ile bu teknoloji dikkat çekici bir hale gelmiştir. Düşük enerji tüketimi ve yatırım maliyetinin yüksek olmaması tercih edilme sebepleri arasında yer almaktadır [2]. Membranın sıcaklığa, kimyasala, çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dayanıklı olması diğer önemli özellikleridir [38].

Membranların saflaştırma işlemlerinde tercih edilen kullanım alanları: ilaç sektörü ve kimya sektörüdür. Bu sektörlerde tercih sebebi yüksek kaliteli ve düşük maliyetli hammaddelere gereksinim duyulmasıdır [1].

Kimya endüstrisinde, sıvı karışımların ayrılması genel olarak destilasyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu sistemler çok yüksek enerji gerektirebilmektedir. Membran proseslerinin düşük enerji tüketimi gibi olumlu yanının olmasına rağmen, birçok endüstriyel alana göre düşük seçici geçirgenlik gibi dezavantajları da mevcuttur. Membranlardan beklenen özellikler şu şekilde sıralanabilir; yüksek geçirgenlik ve seçicilik, mekaniksel dayanıklılık, sıcaklığa ve kimyasala karşı dayanım gücü ve kolay işlenebilme [11]. Bununla beraber, membranlarda geçirgenlik ve seçicilik genellikle birbiriyle ters orantılıdır. Geçirgenlik arttıkça,

seçicilik düşme eğilimindedir. Bu sebeple optimal seçiciliğe ve geçirgenliğe sahip membran geliştirilmesi hedeflenmektedir [3].

Membran teknolojisinin en önemli özelliklerinden biri enerji verimliliğidir ve bu da onu geleneksel ayırma yöntemlerinden ayıran bir faktördür. Tuzdan arındırma ve gaz ayırma alanlarındaki dikkat çekici örnekler, membran bazlı süreçler aracılığıyla elde edilen önemli enerji tasarruflarını ortaya koymaktadır. Bu doğal avantaj, yalnızca maliyet tasarrufuna katkıda bulunmakla kalmaz, aynı zamanda enerjiyle ilgili emisyonları azaltarak küresel sürdürülebilirlik hedefleriyle de uyum sağlar [11].

2.2 Membran Prosesleri

Membran prosesleri genel olarak şu şekilde verilebilmektedir;

- Pervaporasyon (PV)
- Elektrodializ (ED)
- Gaz Karışımlarının Ayrılması (GS)
- Membran Destilasyonu (MD)
- Diyaliz
- Ters Osmoz (RO)
- Ultrafiltrasyon (UF)
- Nanofiltrasyon (NF)
- Mikrofiltrasyon (MF)
- Sıvı membranlar (LM) [5]

Ayırma işlemi itici kuvvetler tarafından sağlanmaktadır. Tablo 2.1'de bazı membran prosesleri ve itici kuvvetleri gösterilmiştir [39], [40].

Tablo 2.1 Membran proseslerinde itici kuvvet farkları [40]

Basınç Farkı (ΔP)	Konsantrasyon Farkı (ΔC)	Sıcaklık Farkı (ΔT)	Elektriksel Potansiyel Farkı (ΔE)
Mikrofiltrasyon	Pervaporasyon	Termo Osmoz	Elektro Diyaliz
Ultrafiltrasyon	Diyaliz	Membran Distilasyon	Elektro Osmoz
Ters Osmoz			Membran Elektroliz
Piezo Diyaliz			

Yarı geçirgen bir yapıya sahip olan membranlar boyunca taşınım olayında genel olarak kabul gören iki model mevcuttur: çözünme-difüzyon ve gözenek-akış modeli [2]. Çözünme-difüzyon modelinde ayrılacak madde membranın besleme tarafında çözünür, daha sonra difüzyonla membrandan geçmesi sağlanır ve membranın diğer tarafında desorbe olur [41]. Çözelti bileşenlerinin birbirlerinden ayrılmasının sebebi; difüzyon hızlarının ve çözünürlüklerinin farklı olmasıdır. Bileşenlerin basınçlı konvektif akış ile membranın gözeneklerinden geçerek taşındığı model gözenek-akış modeli olarak tanımlanmaktadır [2].

Membranların yapımında sıklıkla polimerler kullanılır. Polimer bazlı membranların özellikleri, besleme çözeltisi ve proses koşullarına bağlı olarak optimize edilebilmektedir [42].

Membranlar, yoğun ağır metal bulunabilen atıksularının arıtılarak iyonların uzaklaştırılması işlemleri teknolojik araştırmalar arasına yer almaktadır. Bunun en önemli sebepleri: insan sağlığına zararlı ağır metallerin uzaklaştırılarak toksin etkilerinin minimuma indirilmesi ve ekonomik açıdan değerlendirildiğinde ağır metallerin geri kazandırılmasıdır [43].

2.3 Membran Karakteristikleri

Membran üretiminde dikkate alınması gereken en önemli kriterler, membranın karakteristik özellikleridir. Bu özellikler arasında membranın seçiciliği, geçirgenliği, mekanik dayanıklılığı, pH toleransı, kimyasal direnci ve sıcaklık dayanıklılığı bulunmaktadır [44].

Sıcaklığa dayanıklılık: Membran proseslerinin 0°C-85°C sıcaklıklar arasında işletilmeleri tercih edilmektedir [2].

Kimyasal uygunluk: Membranı oluşturan polimerler, çözeltiyi oluşturan kimyasal maddelere uygun değil ise; bu durum membranın performansının düşmesine sebep olabilmektedir [2].

Basınca dayanıklılık: Mikrofiltrasyonda 2 bar'ın altında, ultrafiltrasyonda 1-8 bar arasında, nanofiltrasyonda 10-30 bar arasında ve ters osmozda ise 10-100 bar arasında değişen basınçlar uygulanmaktadır. Membranların bu basınçlara karşı dayanıklı olması ve deformasyona uğramaması gerekmektedir [1], [3].

pH'a dayanıklılık: Mekanik dayanıklılığı etkileyebilen pH için uygun aralık: 2-8'dir [2].

Mekanik kararlılık: Membranların basınca karşı mekanik dayanıklılığının da yüksek olması gerekmektedir.

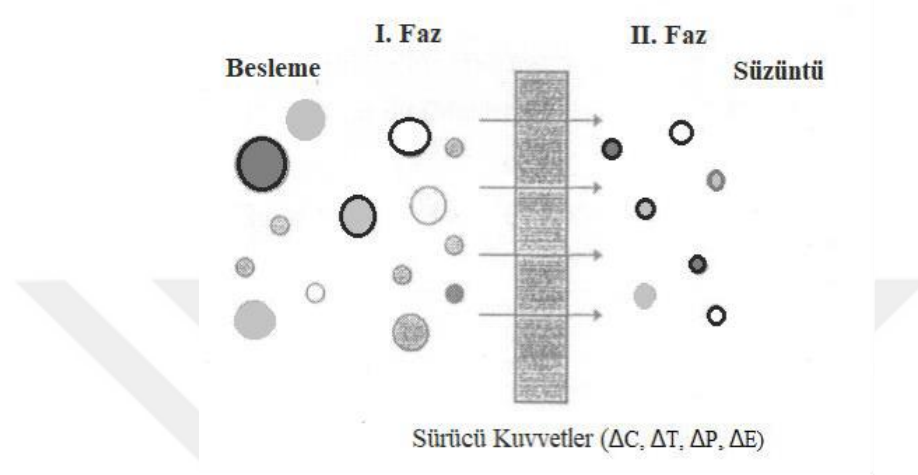
Membran Diziliş Yoğunluğu: Birim hacme dağılım gösterecek membran yoğunluğu olarak tanımlanır. Bu faktörün büyük olması akının büyük olması anlamına gelmektedir. Tercih edilen membran yoğunluğu: 160-1640 m²/m³ olarak saptanmıştır [2], [8].

Amaçları benzer olsa da, kimyasal içerikleri ve üretim aşamaları birbirinden farklı olduğu için pek çok membran çeşidi vardır. Genel olarak talep gören membran özellikleri; yüksek akı, yüksek seçicilik/rejeksiyon ve mekanik dayanıklılığın yüksek olmasıdır. Sözü geçen bu özelliklerden yüksek akı ve seçicilik/rejeksiyon özellikleri birbirine zıt özelliklerdir. Yüksek oranda akı ve seçicilik için küçük gözeneklere/yüksek kimyasal benzeşimli bir membranın hazırlanabilmesi gerekmektedir. Geçirgenlik ise, gözenek yoğunluğu/difüzyon ile doğru orantılı olarak da artmaktadır [1], [2].

Herhangi bir membran malzemesi için ideal fiziksel yapı şu şekildedir:

- Membranın ince olması
- Gözeneklilik özelliğinin fazla ve gözenek boyutlarının dar çaplı olması veya ayrılması istenen bileşene karşı yüksek kimyasal benzeşime sahip olması [3]

Membranla ayırma süreçlerinde, membrandan geçen akım permeat, membrandan geçmeyen akım retentat (konsantrat) olarak adlandırılmaktadır [2].



Şekil 2.1 Membran şematik gösterimi [2]

Akı, seçicilik/ayırma faktörü veya alıkoyma membranların en önemli kullanım parametrelerindedir. Membranların performansı bu özelliklere bağlıdır. Birim alandan geçen akım miktarı akı olarak adlandırılmaktadır. Akının hacimsel olarak ifadesi şu şekildedir: $(m^3)L/m^2sa$, $(m^3)L/m^2gün$ ve l/m^2sa [2].

Membran geçirgenliği (permeability) Eşitlik 2.1’de tanımlanmıştır. Geçirgenlik birimi olarak genellikle “Barrer” ($1 \text{ Barrer}=10^{-10}cm^3(STP).cm/cm^2.s.cm-Hg$) kullanılır.

$$\text{Geçirgenlik (Pi)} = \frac{\text{Molar Akı (J}_i) * \text{Kalınlık (l)}}{\text{İtici güç}} \quad (2.1)$$

Geçirgenliğin kalınlığa oranı (P_i/l) ise geçirimlilik (permeance) değerini vermektedir. Geçirimlilik “gas permeation unit” ($1 \text{ GPU}=10^{-6} cm^3(STP)/ cm^2scm-Hg$) birimi ile ifade edilir. Permeabilite ve permeans polimere değil membrana özgü bir değeri vermektedir. Permeabilite cinsinden seçicilik ve ayırma faktörü formülleri Eşitlik 2.2 ve Eşitlik 2.3’te aşağıdaki şekilde verilmiştir [45].

$$\text{Seçicilik } (\alpha_{A/B}) = \frac{A \text{ Geçirgenliği } (P_A)}{B \text{ Geçirgenliği } (P_B)} \quad (2.2)$$

$$\text{Ayırma Faktörü } (\beta_{A/B}) = \frac{[y_A/y_B]_{\text{permeat}}}{[x_A/x_B]_{\text{besleme}}} \quad (2.3)$$

y_i : Mol kesri (Permeat akımındaki bileşen)

x_i : Mol kesri (Besleme akımındaki bileşen)

2.4 Membran Tipleri

Membranlar, kullanılan malzemenin özelliklerine, morfolojilerine, ayırma prensibine ve yapılarına göre sınıflandırılabilir. Tablo 2.2’de listelenmiştir. Yapılarına göre doğal, sentetik, kompozit ve karışık matris membranlar olarak ayrılmaktadır [36].

Tablo 2.2 Membran çeşitleri [46]

Morfolojisine Göre	Ayırma Prensibine Göre	Yapısına Göre
<ul style="list-style-type: none"> • Simetrik Membranlar • Asimetrik Membranlar 	<ul style="list-style-type: none"> • Gözenekli Membranlar • Gözeneksiz Membranlar (Yoğun) • Sıvı Membranlar 	<ul style="list-style-type: none"> • Doğal Membranlar • Sentetik Membranlar • >Organik Membranlar • >İnorganik Membranlar • Karma (Kompozit) Membranlar • Karışık Matris Membranlar

Gözenekli membranlar, çeşitli kimyasal türlerin ayrılması gözenek çaplarına ve parçacık büyüklüklerine bağlı olarak eleme mekanizması temelinde işlev görmektedir. Gözeneksiz membranlar ise yapılarında gözenek bulundurmayan (yoğun), katı veya sıvı yapıda olabilen membranlardır [47].

Pervaporasyon işlemlerinde genellikle yoğun, karma membranlar (kompozit membranlar) ve karışık matris membranlar tercih edilmektedir. Karışık matris membranlar, polimer matrisine zeolit gibi inorganik katkı maddelerinin ilave

edilmesiyle hazırlanabilmektedir. Membranlar, özelliklerine göre hidrofilik ve hidrofobik olarak iki kategoriye ayrılabilir [36].

Polimerik membran yapılarına göre genel olarak kendi aralarında 3'e ayrılır:

- Elastomerik Polimer Membranlar (Kauçuksu)
- Camsı Polimer Membranlar
- İyonik Polimer Membranlar

Bütün membran proseslerinde olduğu gibi pervaporasyon prosesinde de temel unsur membranlardır. Sıvı karışımların pervaporasyonla dehidrasyonuna yönelik olarak camsı polimerler, organik bileşen(ler)in ayrılması veya geri kazanımı için ise elastomerik polimerler kullanılabilir. Organik-organik karışımların ayrımında ise, membran üretiminde malzeme tercihi karışımdaki bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişebilmektedir. Pervaporasyonla sıvı karışımların ayrılmasında, dehidrasyon için camsı polimerlerden hazırlanan membranlar kullanıldığında düşük zincir hareketliliği nedeniyle genel olarak nispeten yüksek bir seçicilik ve düşük bir akı, organik geri kazanımı için elastomerik polimerler kullanılarak hazırlanan membranlar kullanıldığında ise yüksek zincir hareketliliği ve serbest hacim nedeniyle düşük seçicilik, ancak yüksek akı elde edilebilmektedir [47], [48].

2.4.1 Polidimetilsiloksan Membranlar

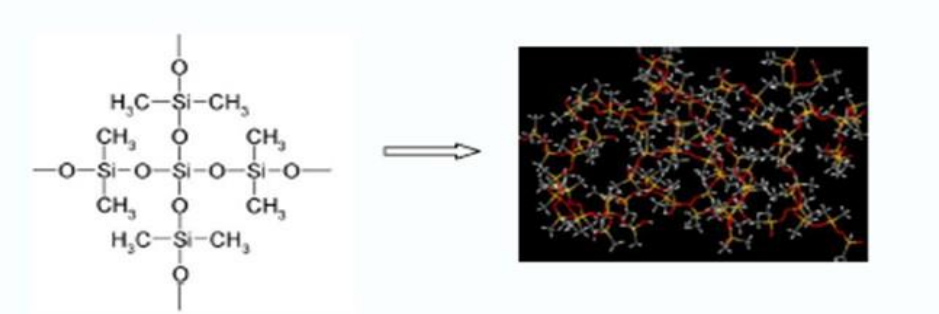
Polimerler, yaygın şekilde kullanımı bulunan ve pek çok endüstride son ürünün temel taşı olarak nitelendirilen küçük monomerlerin bağlanması yoluyla elde edilirler. Polimeri oluşturan monomerlerin sayısı ve özelliklerine göre polimerler farklılık gösterebilir. Özellikleri açısından incelendiğinde ise viskoz ve elastik yapılı olanlara elastomer ismi verilmektedir. Elastomerler yoğun yapılı, yapışkan ve viskoz formda bulunan malzemelerdir. Elastomerler arasında ise termal direncinin yüksek olması, esnek bir zincir yapısı ve hidrofobik özellik göstermesi sebebiyle en çok tercih edilen polimer polidimetilsiloksan (PDMS)'dir [45], [50].

PDMS, ticari olarak temin edilebilen uyumlu bir silikon kauçuk türüdür ve geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. PDMS'in diğer polimerlerle karşılaştırıldığında bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri şunlardır: düşük cam geçiş sıcaklığı ($T_g \approx -125^\circ\text{C}$), benzersiz esneklik (kesme modülü 100 kPa ile 3 MPa arasında değişebilir), fiziksel sabitlerin (termal genişleme hariç, $\alpha \approx 20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) küçük sıcaklık

varyasyonları, yüksek dielektrik dayanımı, yüksek gaz geçirgenliği, yüksek sıkıştırılabilirlik, geniş bir sıcaklık aralığında (en az -100°C ile +100°C) kullanılabilirlik, düşük kimyasal reaktivite (pH'ın uç noktaları dışında) ve toksik olmayan bir doğası vardır [51].

Düşük T_g (camsı geçiş sıcaklığı) sahip oldukları ve güçlü kristalleşme yetenekleri ile bu polimerler diğer polimerlere kıyasla daha geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler. Bu özellik onları daha verimli malzeme adayı yapmaktadır. Olağanüstü oksidasyon direnci ve termal kararlılıkları, çoğu aşındırıcı ortamda reaktif yüzeyler ve sağlam kütle özelliklerine sahip bariyer kaplamalar için gereken ön koşulları karşılamaktadır [52].

İnorganik malzemeler ile uyumu yüksek olan bu polimer, bu özelliği sayesinde membran film elde edilmesinde tercih edilmektedir. Özellikle organik geri kazanım uygulamalarında sıkça tercih edilen birkaç ticari hidrofobik membrandan biridir. Şekil 2.3'te PDMS polimerinin moleküler yapısı gösterilmiştir. Düşük sıcaklıklarda bile sürekli hareket halinde olan polimer zincirlerine sahiptir [36]. Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Polidimetilsiloksanın moleküler yapısı

Yaygın biçimde kullanılan silikonların organosilikon grubundan olan PDMS, biyoyumlu ve esnek bir yapıya sahiptir. Sentetik kablolar, plastik kaplar, boya ve yapıştırıcı grubu gibi pek çok gündelik kullanımdaki malzemede bulunmaktadır [53].

PDMS bazlı kompozitler gün geçtikçe çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Stabil kimyasal özelliklere, biyolojik uyumluluk ve ısıya karşı kararlılığa sayesinde bu polimerler elektronik malzemelerin yüzeyine kolaylıkla uygulanabilir. Özellikle giyilebilir dirençli gerinim sensörleri için yumuşak bir zemin olarak sıkça tercih edilmektedir [36], [54].

PDMS'in tercih edilen polimerler arasında yer almasının nedenleri arasında iyi termal ve oksidatif stabilite, üretim kolaylığı, ayarlanabilir sertlik ve iyi biyouyumluluk bulunmaktadır. Bu özellikler, havacılık, litografi, hidrofobik kaplamalar, elektronik ve biyotıp gibi çeşitli alanlarda PDMS'nin yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlamaktadır. PDMS bazlı kompozitler, malzeme mühendisliği ve nanoteknoloji alanlarındaki ilerlemelerle birlikte, daha pek çok uygulama alanında kullanılabilir potansiyele sahiptir [53], [55].

Robotik alanında hassas kavramanın önemli olması, yüksek olmayan basınç aralıklarını algılayabilen sensörlerin geliştirilmesini gerektirmektedir. PDMS, bu gereksinimleri karşılayabilme özellikleriyle mikroakışkanlar ve sensörlerde önemli bir yer edinmiştir. PDMS'nin yüksek esnekliği, istenen şekil ve boyutta yapılandırılabilmesi, nano dolgu maddeleri ekleyerek akıllı malzemeler üretebilme yeteneği, sensör teknolojilerinde ve mikroakışkan sistemlerde kullanılmasını desteklemektedir [50].

PDMS; mikrosensörler, elektrokinetik ve mikro ısıtıcılar gibi çeşitli elektrik uygulama alanlarında da kullanılmaktadır. PDMS'nin üretim kolaylığı ve sızdırmazlık gibi avantajlarının yanı sıra, UV-görünür bölgelerde şeffaflık, düşük polarite, düşük elektrik iletkenliği, elastikiyet ve su ile temasında şişmemesi gibi özellikleri, mikro cihazlarda yaygın olarak kullanılan diğer malzemelere göre daha düşük maliyetli olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, PDMS, biyoanaliz amaçlı mikroakışkan cihazların imalatında tercih edilen bir malzemedir [50].

PDMS; diğer organik polimerlerle karşılaştırıldığında, farklı moleküler yapıları nedeniyle benzersiz fizikokimyasal özellikler sergilerler. Somasundaran ve arkadaşlarının çalışmasına göre, PDMS'n Si-O-Si bağları C-O-C bağlarına göre daha büyük açılara sahiptir ve Si-O bağlarının uzunluğu da daha fazladır. Ayrıca, Si-O bağlarının etrafındaki dönme serbestliği, organik bağlara göre daha yüksektir ve metil gruplarının serbest hareketi, polimer zincirlerinde önemli bir boş hacim yaratır. Si-O bağ uzunluğu 1.83 Å olarak belirtilmiş olup, bu bağların belirgin bir iyonik ve çift bağ karakteri sergilediği, atomlar arasındaki elektronegatiflik farkına dayandırılmaktadır. Bu yapısal özellikler, PDMS'yi organik polimerlerden ayırarak daha yüksek esneklik, termal kararlılık ve düşük yüzey enerjisi gibi özellikler kazandırır [52].

Pervaporasyon yönteminin uygulamalarında akı ve seçicilik, optimal düzeyde olmayabilir. Membran performansını geliştirmek amacıyla, membranın şişmesi ve kalınlığının düzenlenmesi büyük önem taşımaktadır. İstenilen membran özelliklerinin elde edilmesi için iki dolgu tekniği kullanılmaktadır. İlk yöntem, polimer matrisine inorganik parçacıkların eklenmesidir. Bu yaklaşım, adsorpsiyonu ve membranın şişmesini kontrol etmek amacıyla geliştirilmiş olup, dolgu malzemesi olarak silika, zeolit, aktif karbon ve karbon siyahı tercih edilmektedir. Diğer yöntem ise polimer membranların gözenekli desteklerin boşluklarına immobilizasyonudur. Membran şişmesini kontrol altına almak amacıyla gözenek doldurma yöntemi önerilmiştir [51].

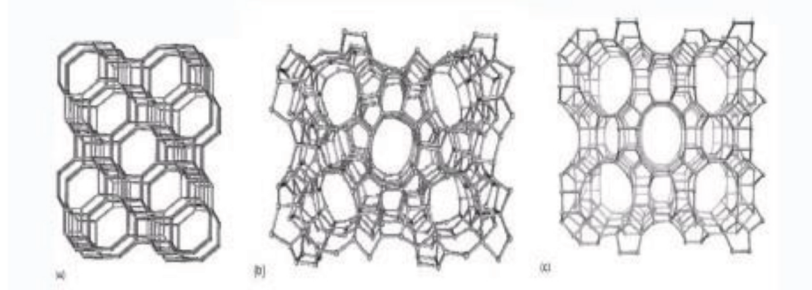
2.4.2 Zeolitler

Zeolitler, tetrahedral yapılar şeklinde düzenlenmiş kristal yapılar oluşturan silikat ve alüminosilikat mineralleridir [11]. Bu yapılar, oksijen atomları arasındaki silisyum (Si) ve alüminyum (Al) gibi atomlar arasındaki dört köşeli prizmatik birimlerden oluşur. Zeolitlerin hidrofobik veya hidrofilik özellikleri, bu yapılarda bulunan Si ve Al atomlarının oranları tarafından belirlenmektedir. Bu oranlar, zeolit yapısındaki yüksüz alüminyum ve silikon sayısını belirlemektedir [25], [18].

Zeolitler, düzenli inorganik yapılar olarak bilinmektedir ve farklı moleküler gözeneklere sahiptir. Bu özellikleri, zeolitlerin çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmasını mümkün kılmaktadır ve katalizör, adsorban veya iyon değiştirici olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Son zamanlarda, zeolitlerin bu özelliklerinden yararlanılarak membran matrisinde kullanılması giderek artmaktadır [26].

MFI tipi zeolitler, silikalit-1 ve ZSM-5 gibi zeolit türlerini içeren bir zeolit ailesidir. Bu zeolitler, özellikle hazırlama kolaylığı ve gözenek boyutlarının ortalama değerlerde olması nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır [35], [37]. Silikalit-1 ve ZSM-5, birbirlerine oldukça benzer yapısal özelliklere sahip MFI tipi zeolitlerdir. Bu zeolitlerin gözenek boyutları genellikle orta büyüklükte olup, bu özellikleri nedeniyle çeşitli katalitik ve adsorpsiyon uygulamalarında tercih edilmektedir [56]. Silikalit-1 ve ZSM-5 gibi

MFI tipi zeolitler, hazırlama kolaylığı, gözenek boyutlarının uygunluğu ve geniş bir endüstriyel uygulama yelpazesi nedeniyle önemli ve popüler zeolit türleridir. Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te zeolit grupların sırasıyla görselleri ve yapısal özellikleri listelenmiştir [26], [54].



Şekil 2.3 Küçük-a, orta-b ve geniş-c zeolitlerin yapıları [50]

MOR (Geniş)

* Zeolit: SSZ-13 (Üç boyutlu) Göz. Çapı: 0,65-0,70 nm

MFI (Orta)

* Zeolit: ZSM-5 (İki boyutlu) Göz. Çapı: 0,51-0,55 nm

CHA (Küçük)

* Zeolit: Mordenit (Tek boyutlu) Göz. Çapı: 0,38 nm

Şekil 2.4 Farklı yapıdaki zeolit grupları ve boyutları [57]

Zeolitlerin gözenekli yapısı, pervaporasyon işleminde taşınım mekanizmasını etkiler.

Pervaporasyon sırasında, zeolitlerden madde geçişi genellikle şu adımlardan oluşur:

- Fiziksel Adsorpsiyon: İlk adım, bileşenin zeolit kafesine fiziksel olarak adsorpsiyonudur. Zeolitlerin gözenekli yapısı, bu moleküllerin kafeslere girmesine izin verir ve burada geçici olarak adsorbe olmalarını sağlar.
- Kafesten Kafese Difüzyon: Adsorbe olan moleküller daha sonra zeolit içinde kafesler arasında difüze olurlar. Bu adım, moleküllerin zeolit içinde hareket etmelerine ve bir kafesden diğerine geçmelerine olanak tanır.

- Desorpsiyon: Son adımda, moleküller zeolit kafesinden desorbe olur. Bu adım, moleküllerin zeolit kafesinden serbestleştirilmesini sağlar [37], [57].

Bu adımların işlevselliği, zeolitın gözenek çapı ve maddeye olan ilgisi olmak üzere iki temele dayanmaktadır. Gözenek çapı, moleküllerin zeolit kafeslerine girmesi ve difüzyonu için belirleyici olabilmektedir. Ayrıca, zeolitın maddeye ilgisi, moleküllerin zeolit kafeslerine adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışını etkileyebilmektedir. Bu faktörler, pervaporasyon işleminin verimliliğini ve seçiciliğini etkileyebilir ve uygulanan koşullara bağlı olarak optimize edilmelidir [57], [58].

- **Susuzlaştırma Proseslerinde Kullanılan Hidrofilik Zeolitler (A Tipi Zeolitler):** A tipi zeolitler, genellikle yüksek hidrofiliteye sahip olan zeolitlerdir. Bu zeolitlerin Si/Al oranı düşüktür ve gözenek çapı genellikle organik maddelerin geçişine izin vermez. Bu özellikler, suyun zeolitler üzerinde daha fazla tutunmasını ve organik maddelerin ayrılmasını sağlamaktadır.
- **Sulu karışımdan düşük konsantrasyondaki organik bileşenlerin geri kazanımına yönelik kullanılan zeolitler:** Bu durumlarda genellikle ZSM-5 ve silikalit-1 gibi zeolitler kullanılmaktadır. Fakat, bu zeolitlerin yüksek hidrofobikliğine rağmen, gözenek çaplarının büyük oluşu suyun geçişini de izin verebilmesi nedeniyle seçicilik değerleri düşük elde edilmektedir.
- **Organik-Organik Karışımların Ayrılmasında Kullanılan Zeolitler:** Bu tür işlemlerde, seçilen zeolitler genellikle bileşenlerin polaritesine göre seçilir. Daha polar bileşenlerin ayıklanması için Alüminyum oranı yüksek zeolitler tercih edilmektedir.

Zeolitlerin yapısal özellikleri, özellikle gözenek çapı ve maddeye olan ilgisi, farklı endüstriyel uygulamalarda ve ayırma proseslerinde belirleyici bir rol oynar [58]. Bu özellikler, belirli bir uygulamaya en uygun zeolit türünün seçilmesini sağlar ve işlemlerin verimliliğini artırabilir [60],[61].

Son zamanlarda, polimer segmentleri ile yüzeyi kimyasal bağlayıcılarla modifiye edilmiş zeolit arasındaki etkileşimle üretilen zeolit tabanlı MMM'ler geniş çapta incelenmiş olup, yüksek performans göstermiştir [61]. Alüminosilikat zeolitinin çerçeve dışı kationundan iyon değişimi veya dealüminasyon yoluyla zeolit

yüzeyinde inorganik nanoyapı büyüterek, polimer matrisi ile hatasız membran üretilmektedir [10].

2.4.2.1 ZSM-5 Zeoliti

ZSM-5, özel bir zeolit türüdür ve MFI tipi zeolitlerin bir örneğidir [36]. ZSM-5, silika-alümina ve titanyum-silika gibi bileşiklerden oluşan gözenekli bir kristal yapıya sahip olan bir alüminosilikat zeolitidir. Bu zeolit, dörtgen prizmatik gözenekli bir yapıya sahiptir ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [25]. ZSM-5'in gözenek yapısı, farklı boyutlardaki moleküllerin seçici olarak geçişine izin vermektedir. Bu, ZSM-5'in gaz ve sıvı ayırma, katalizör, adsorpsiyon ve pervaporasyon gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmasını sağlamaktadır [36].

ZSM-5'in bazı uygulamaları ve uygulama alanları şunlardır:

- Katalizör: ZSM-5, petrokimya endüstrisinde hidrokarbon dönüşümleri, izomerizasyon reaksiyonları, kriting ve aromatisasyon gibi birçok katalitik reaksiyon.
- Adsorpsiyon: Belirli moleküllerin seçici olarak gaz/sıvı adsorpsiyonu.
- Pervaporasyon: ZSM-5 membranları kullanılarak organik bileşenlerin pervaporasyonla geri kazanımı.
- Koku Giderme: Özellikle gaz fazındaki koku moleküllerinin etkili bir şekilde adsorbe edilmesi [26], [54].

2.4.3 Karışık Matris Membranlar

Karışık matrisli membranlar, polimerin sürekli bir faz olarak, katı taneciklerin ise dağılmış faz olarak kullanıldığı malzemeler olarak tanımlanabilir [22]. Literatürde, bu tür membranların hazırlanmasında birçok farklı polimer sürekli faz olarak kullanılmıştır. Camsı polimerler ve kauçuksu polimerler karışık matris membran hazırlanmasında kullanılabilir [27], [61]. Polimerin içerisinde dağılan katı tanecikler ise karbon nanotüpler, karbon moleküler elekler, zeolitler, metal-organik kafesler (MOF'lar), silika ve TiO₂ olabilir [62].

Düşük yüzey alanı, yetersiz termal kararlılık ve kimyasal özellikler, ticari açıdan verimli membranların geliştirilmesinde karşılaşılan temel sorunlar arasındadır. Belirtilen bu membran özelliklerine ek olarak, ticari kullanıma uygun hale getirilmesi için membranların mekanik özellikleri de oldukça önemlidir. Bu

zorlukların üstesinden gelmek ve polimerik ile inorganik membranların ayrı ayrı sahip olduğu dezavantajları gidermek amacıyla, van der waals kuvvetleri, kovalent veya hidrojen bağları ile bağlanabilen inorganik ve polimerik fazlardan oluşan MMM (Karışık Matris Membran)'lar geliştirilmiştir [27].

Avantajları:

- Mekanik ve termal kararlılık.
- Düşük enerji ihtiyacı.
- Yüksek basınç altında dayanıklılık.
- Geçirgenlik ve seçicilik arasında dengeli performans.
- Yerli polimer membranlara kıyasla daha yüksek ayırma kapasitesi.

Dezavantajları:

- Matris içinde kullanılan dolgu maddelerinin yüksek oranlarda kırılma göstermesi.
- Kimyasal ve termal kararlılığın matrise bağlı olması [6], [61].

Zeolit dolgulu membranlar, membranlar arasında önemli bir yere sahiptir. Hidrofilik ve hidrofobik yapılar arasındaki çeşitlilik, zeolit membranlarının farklı uygulamalarda kullanılmasını sağlamaktadır. Hidrofilik zeolit membranlar, su bazlı sistemlerde daha etkili olabilirken, hidrofobik zeolit membranlar, organik çözücülerin ayrılması gibi hidrofobik bileşenlerin işlenmesinde daha etkili olabilir [63]. Örnek olarak; PDMS matrisine hidrofobik zeolitler (ZSM-5 veya silikalit-1) entegre edilerek fizikokimyasal kararlılık ve ayırma performansında belirgin bir iyileşme sağlandığı ortaya konulmuştur [25].

Bu membranlar, zeolitlerin moleküler boyuttaki gözenekleri sayesinde belirli bileşenlerin seçici olarak geçişine izin verirken diğerlerinin engellenmesini destekleyebilirler. Bu özellikleri, gaz veya sıvı ayırma işlemlerinde kullanılmalarını sağlar. Zeolit dolgulu membranlar, gaz ayırma ve su arıtma gibi birçok farklı uygulamada kullanılabilir. Bu membranların kullanılması, daha etkin ve çevre dostu işlemlerin gerçekleştirilmesine yardımcı olabilir. Bu nedenle, zeolit membranlarının araştırılması ve geliştirilmesi, gelecekte birçok endüstriyel ve çevresel uygulama için önemli bir potansiyele sahiptir [12], [19].

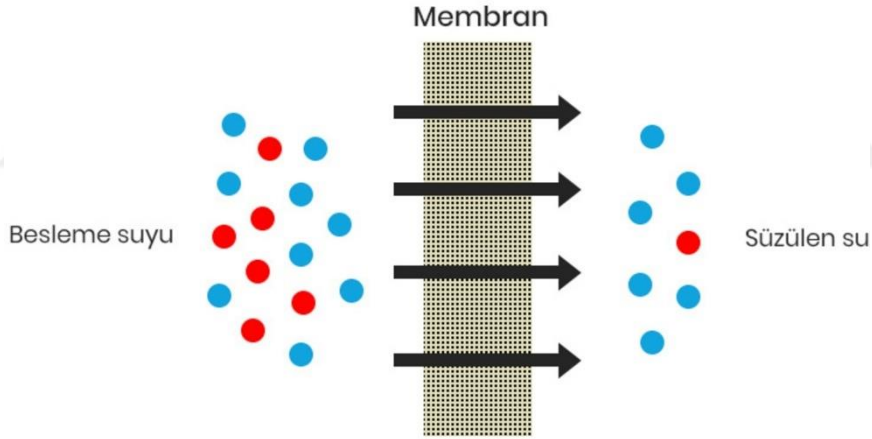
Karışık matris membranlar, bilinen membran teknolojisinde ayırma kabiliyeti yükseltmek için inorganik dolgu maddelerinin polimer maddeye dahil edilmesiyle hazırlanabilmektedir [6]. Karışık matris membranların uygulamasında başarı elde etmek için, polimer matris seçimi, dolgu maddesi ve iki faz arasındaki etkileşim önem taşımaktadır. Bu alanda çalışılan membranlar, birbirinden farklı dolgu malzemeleri ile farklı özelliklere sahip olabilmektedir [23]. Özellikle zeolit katkıli membranların gelişmesi; elde edilen membranın seçici geçirgen özelliklerinin artırılması, zeolit ve membran arayüzünde seçici olmayan boşlukların oluşumunu engelleme ve daha yüksek dayanıklılığa sahip membran elde edilmesi konusunda önemli ilerlemeler sağlamıştır [11].



3

PERVAPORASYON

Bir polimerik membran kullanılarak ayırma işleminin gerçekleştiği pervaporasyon, yüksek enerji maliyeti gerektiren organik-su ve-veya organik-oganik karışımların ayrılmasında, bileşenlerinden biri veya birkaçının geri kazanılmasında kullanılabilir [47]. Sıvı karışımların saflaştırılması, konsantre edilmesi veya fraksiyonlarına ayrılması işlemlerinde sıkça kullanılmaktadır [64]. Şekil 3.1.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Pervaporasyon prosesinde membran şematik gösterimi

Pervaporasyon, ticari işletmelerde kullanılan çok sayıda membran prosesinden biridir. Çoğunlukla aşağıdaki işlemlerin gerçekleştirilmesinde kullanılmaktadır.

- Organik çözücülerin dehidrasyon işlemi,
- Organik çözücülerin geri kazanımı,
- Azeotropik karışımların ayrılması,
- Alkollü içki dealkolizasyonu [11].

Pervaporasyon işleminde destilasyondan farklı olarak, ayırma işlemi göreceli uçuculuğa değil; membrandan geçiş hızına bağlıdır [8]. Membran boyunca kimyasal potansiyel farkı, ayırma işlemi için itici kuvvettir [65].

Pervaporasyon yönteminin tercih edilmesindeki en büyük etken karışımların ayrılması zorlaştıkça, yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır [64]. Azeotropik karışımların ve kaynama noktası birbirine yakın bileşenlerinden oluşan karışımların ayrılmasında ve düşük yüzdeli bileşenlerin geri kazandırılmasında yaygın biçimde kullanılmaktadır [66].

3.1 Pervaporasyon Tarihçesi ve Uygulamaları

Pervaporasyon üzerine ilk çalışmalar neredeyse 100 yıl öncesine dayanmaktadır. Bu ayırma işlemi ilk olarak, Kober tarafından 1917 yılında araştırmalara başlanmıştır. Kober tarafından yapılan araştırmada, selüloz nitrat ile hazırlanan membranlardan albümin ve toluen sulu çözeltilerinden suyun seçici permeasyonu incelenmiştir [60].

Bunun yanı sıra, pervaporasyon süreci ile ilgili ilk çalışmada, su-etanol karışımının ayrılması amacıyla selülozdan yapılmış membran kullanılmıştır. Bu çalışma Reisler vd. (1956) tarafından yürütülmüştür. Daha sonraki zamanlarda, 1960'lı yıllarda American Oil tarafından, pervaporasyon ayırma işlemleri ile ilgili bazı denemeler yapılmış fakat ticari boyuta taşınamamıştır. Bu alandaki ilk önemli başarı; 1980 yılların başında, Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) firması tarafından hazırlanmış olan membrandır. Daha sonraki yıllarda etanoldan suyun giderilmesi için ticari prosesler geliştirilmiştir [63], [64].

İlk pervaporasyon uygulamalarının başlamasından günümüze kadar, pervaporasyon yönteminin alkol-su, aseton-su, metanol- metil, tert-bütileter, metanol- pentan gibi birbirinden farklı karışımların ayrılmasında kullanımları denenmiştir [65]. Sulu akımlardan uçucu organik bileşiklerin ayrılması üzerine pek çok yararlı bilgilerin edinildiği çalışmalar yapılmıştır [64].

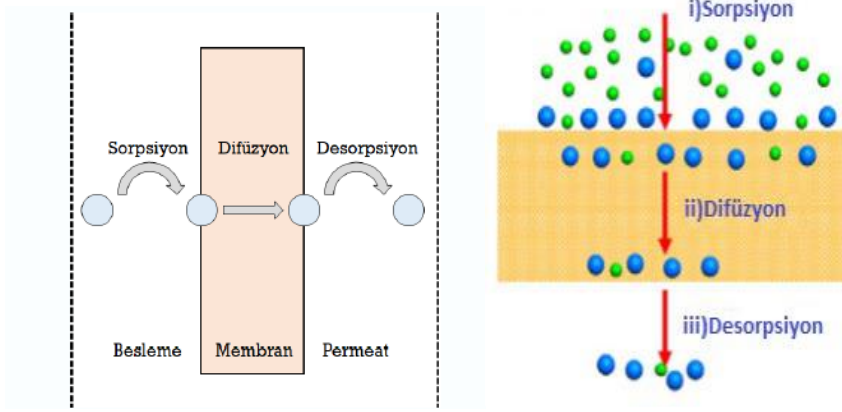
Pervaporasyon diğer geleneksel ayırma prosesleriyle karşılaştırıldığında, düşük işletim sıcaklığı, enerji tasarrufu ve ayırma için başka bir kimyasala ihtiyaç duyulmaması gibi avantajlara sahiptir [14]. Pervaporasyonda yoğun yapılı (gözeneksiz) membranlar kullanılmaktadır. Permeasyon ve evaporasyon işlemleri

ile ayırma işleminin gerçekleştiği bir prosestir. Pervaporasyon; basınç temelli olmayan ayırma mekanizmasıyla, enerji tasarrufu sağlaması ve kirliliğe karşı koymasıyla kaliteli bir ayırma performansının elde edilmesini sağlayabilmektedir. Bunun yanında desalinasyon işlemlerinde tercih edilen bir ayırma işlemidir [65], [67]. Pervaporasyon işleminde ayırmanın temel gerekliliği diğer membran proseslerinde olduğu gibi itici güçtür. Bu itici güç bileşenlerin kısmi basınçları arasındaki farktan kaynaklanır ve genellikle vakum yardımıyla sağlanır [68].

Son yıllarda, fermantasyon yoluyla elde edilen etanolün, sıvı yakıt formunda kullanılabilmesinde ve yenilebilir kaynaklardan eldesinde pervaporasyon işlemi önem kazanmıştır [61]. Petrol ve doğal gaz gibi fosil kökenli kaynakların sınırlı olması ve küresel iklim değişimi nedeniyle yenilenebilir kaynaklara olan talep artmaktadır. Bu durum, sıvı yakıt üretiminin önemini arttırmıştır. 1970 yıllarının başında, petrol krizi yaşanmış ve ham petrol fiyatlarında yükseliş meydana gelmesi nedeniyle yeni enerji kaynakları arayışına girilmiştir. ABD ve Japonya gibi birçok ülke, kendi enerji kaynaklarını sağlamak ve artırmak amacıyla, alternatif enerji kaynağı olarak şeker pancarından fermantasyonla ürettikleri alkolün sudan ayrılması sürecinde pervaporasyon prosesini kullanmıştır [69].

3.2 Pervaporasyonda Taşınım ve Prosesler

Pervaporasyon prosesinde taşınım olayı, sorpsiyon, difüzyon ve permeat tarafındaki desorpsiyon adımlarından oluşan bir taşınım modeline dayandırılmaktadır. Bu modelde membranın aktif yüzey tabakasındaki besleme bileşenlerinin sorpsiyonu önemli bir rol oynar. Bu şekilde, bileşenlerin birbirleriyle ve membranla olan etkileşimleri ayırma işleminin verimliliğini etkileyen kritik faktörlerden biridir [46], [67]. Çözünme-difüzyon modelindeki sorpsiyon- difüzyon-desorpsiyon adımlarının şematik gösterimi aşağıdaki Şekil 3.2'de verilmektedir [69].



Şekil 3.2 Çözünme-difüzyon modeli - Membranlarda moleküler taşınımın şematik gösterimi

Pervaporasyon prosesi; permeatın bulunduğu taraftaki basıncı, bileşenlerin doyumluk basıncından daha düşük tutarak, sıvı besleme karışımından bileşenlerin gözeneksiz membran boyunca seçici bir şekilde uzaklaştırılması temeline dayanmaktadır [5].

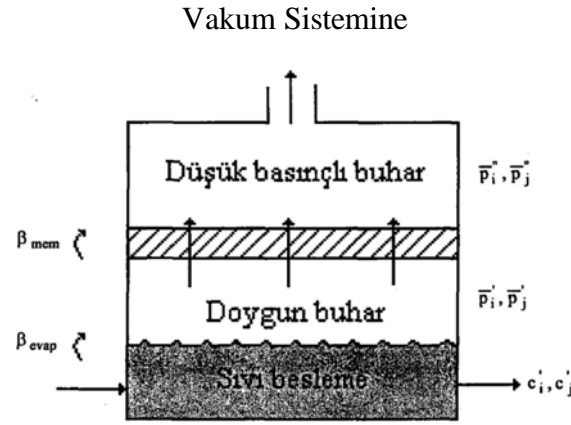
3.3 Pervaporasyon İlkeleri

Athayde ve diğerleri, pervaporasyonla gerçekleştirilen ayırma işlemini şu şekilde ifade etmişlerdir:

$$\beta_{pervap} = \frac{P_i'' / P_j''}{c_i' / c_j'} \quad (3.1)$$

Burada " c_i " ve " c_j " besleme tarafında i ve j bileşenlerinin konsantrasyonlarını temsil ederken, " p_i'' " ve " p_j'' " ise membranın permeat tarafındaki buhar bileşenlerinin kısmi basınçlarını ifade etmektedir [13].

Şekil 3.3'de gösterilen pervaporasyon prosesinin iki adımda belirtilmesi daha uygundur. İlk adım, membranla temas halindeki doyum buharı oluşturmak için sıvı beslemenin buharlaşmasıdır. Buharlaşma ayırma faktörü (β_{evap}), beslemenin doyum buhar halindeki bileşen kısmi basınçlarının oranının sıvı beslemesindeki bileşenlerin konsantrasyonlarının oranına oranı olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 3.3 Pervaporasyon işlem adımları

$$\beta_{pervap} = \beta_{evap} * \beta_{mem}$$

$$\beta_{pervap} = \frac{p_i'' / p_j''}{c_i' / c_j'} \quad (3.2)$$

$$\beta_{evap} = \frac{p_i' / p_j'}{c_i' / c_j'} \quad (3.3)$$

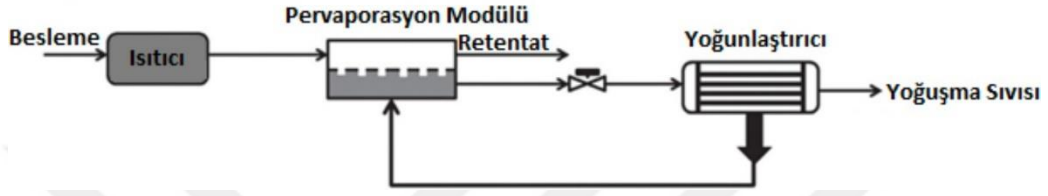
$$\beta_{mem} = \frac{p_i'' / p_j''}{p_i' / p_j'} \quad (3.4)$$

Çözünme-difüzyon modeli temelinde ikinci adım ise buharın membran boyunca düşük basınçlı permeat tarafına difüzyon işlemidir. Membran buhar permeasyonu ayırma faktörü (β_{mem}), permeat buharındaki bileşenlerin kısmi basınçlarının besleme doymun buharındaki bileşenlerin kısmi basınçlarına oranını belirtir. Pervaporasyon ayırma faktörü (β_{pervap}), β_{evap} ve β_{mem} 'nin çarpımının sonucudur. β_{pervap} permeat buharındaki bileşenlerin kısmi basınçlarının, sıvı beslemedeki bileşenlerin konsantrasyonlarının oranına oranı olarak tanımlanmaktadır. Ayırma, sıvının buharlaşmasıyla oluşan ayırma ve membran boyunca seçici permeasyonla gerçekleşen ayırmanın kombinasyonu ile elde edilen sonuca eşittir. Membranın besleme tarafındaki doymun buhar ($p_i' + p_j'$) ve permeat buhar basıncı ($p_i'' + p_j''$) arasındaki basınç farkının geçiş taşınımına ihtiyaç duyulan itici kuvvet gerektirdiği gösterilir. Permeat basıncı ve besleme çözeltisinin doymun buhar basıncının eşit olması durumunda akı sıfıra düşmektedir [13].

3.4 Pervaporasyon Sistemleri

3.4.1 Vakum ile Yürütülen Pervaporasyon

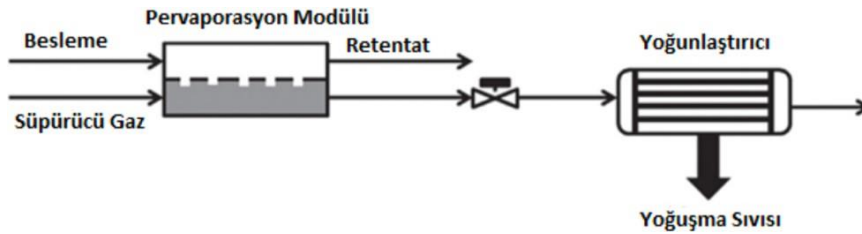
Vakum uygulanarak sağlanan akım ile besleme akımında kısmi basınç farklı oluşturulmaktadır. Membranın üst yüzeyine temas halinde olan besleme karışımı, diğer yüzeyden permeat olarak vakum yardımıyla buhar haline getirilerek alınmakta ve soğutularak yoğunlaştırılmaktadır. Vakumla yürütülen bu pervaporasyon sistemi, Şekil 3.4' de şematik olarak sunulmuştur [33].



Şekil 3.4 Vakum ile yürütülen pervaporasyonu proses şeması [33]

3.4.2 İnert Taşıyıcı Gaz (Süpürücü Gaz) ile Yürütülen Pervaporasyon (SGPV)

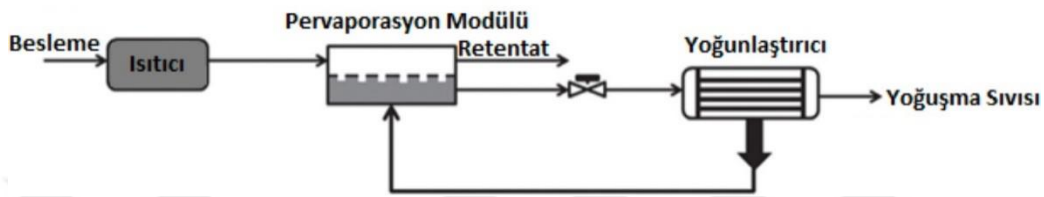
Hava veya azot gibi inert bir gaz yardımıyla sistemden geçiş yapan akım membran yüzeyinden girmekte ve soğutularak yoğunlaştırılmaktadır. Pervaporasyon modülüne besleme akımıyla birlikte süpürücü gaz beslenmektedir. Bu süreç aynı zamanda membranın permeat tarafının kurutulması olarak adlandırılmaktadır. Daha sonra membrandan geçen ve modülden ayrılan besleme+süpürücü gaz permeat olarak soğuk tuzaklarda toplanır. Geri dönüştürülerek kullanılabilir olan süpürücü gaz ısıtılarak yoğunlaştırılır ve sisteme geri gönderilir [70]. Pervaporasyon işleminde kullanılan bileşenlerden biri veya daha fazlasının bertaraf edilebileceği hallerde bu sistemin kullanımı uygundur. İnert gazın kullanımı ile yürütülen pervaporasyon sistem şematığı Şekil 3.5' da gösterilmektedir.



Şekil 3.5 İnert taşıyıcı gaz ile yürütülen pervaporasyonu proses şeması [33]

3.4.3 Termopervaporasyon (TPV)

Endüstriyel uygulama alanlarında, geniş ölçekli sistemlerde vakum pompası boyutu çok büyük olması gerektiğinden, bu sistem alternatif bir sistem olarak düşünülmektedir. Geçen akım ve gerektiğinde besleme sıvısı ısıtılarak membranın iki tarafı arasındaki sıcaklık farkı oluşturularak, ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Sıcaklık farkına bağlı oluşan kütle akışına dayalı bir sistemdir. Termopervaporasyon sistemi Şekil 3.6' de gösterilmektedir.



Şekil 3.6 Termopervaporasyon proses şeması [33]

3.5 Pervaporasyon İşleminde Proses Koşullarının Etkisi

1991 yılında çeşitli proses koşulları, pervaporasyonda ayırma işlemini etkileyen faktörler olarak Huang ve Rhim tarafından detaylı bir şekilde incelenmiştir [71].

3.5.1 Besleme Konsantrasyonunun Etkisi

Çözünme-difüzyon modeli temelinde, besleme bileşimindeki değişiklikler, sıvı-membran arayüzündeki sorpsiyon sürecini etkileyebilir. Bileşenlerin membran içindeki difüzyonu, besleme bileşenlerinin konsantrasyonuna veya çözünürlüğüne bağlı olarak değişmektedir, bu sebeple permeasyon özellikleri besleme konsantrasyonuyla doğrudan ilişkilidir [13].

3.5.2 Besleme Basıncının Etkisi

Pervaporasyon sürecinde temel itici kuvvet, membrandaki bileşenlerin aktivite değişimine bağlıdır. Maksimum değişim, sıfır permeat basıncında elde edilir. Daha yüksek permeat basınçları elde etmek için, besleme basıncı permeatın doygunluk basıncına yaklaştığında, pervaporasyon karakteristiklerini önemli ölçüde etkileyebilir [13].

3.5.3 Sıcaklığın Etkisi

Membranların besleme bileşenlerinin çözünürlüğü ve difüzyonu işletme sıcaklığına bağlıdır. Pervaporasyon akı değerleri de sıcaklığa bağlı olarak değişiklik gösterir. Permeasyon hızı, her 10°C'lik sıcaklık artışında artış gösterebilir. Membrandaki difüzyon hızları da sıcaklık artışıyla birlikte arttığından, permeasyon hızları da sıcaklık artışıyla artar. Bununla birlikte akının artmasına bağlı olarak seçicilikte azalma meydana gelmektedir.

3.5.4 Permeat Basıncının Etkisi

Membranın alt akım bileşenlerinin aktivitesi, permeat basıncı ile doğrudan ilişkilidir. Maksimum itici kuvvet, permeat tarafındaki sıfır basınçta elde edilebilir. Alt akım bileşeninin buhar basıncındaki artış, aktarım için gerekli olan itici kuvvette bir azalmaya neden olmakta, bu da pervaporasyon akısının azalmasına yol açmaktadır. Diğer yandan, seçiciliği etkileyen diğer bir unsur permeat basıncındaki değişikliklerdir. Seçicilik, membrandan geçen bileşenlerin göreceli uçuculuğuna bağlı olarak permeat basıncındaki artışla birlikte artabilir veya azalabilir [13].

3.6 Pervaporasyonun Avantajları ve Dezavantajları

Ayırma proseslerinin en maliyetli bölümü besleme ürünün saflaştırma işlemidir. Ürünün yapısının bozulmaması, yan ürün oluşmaması veya yan ürün basamaklarının az olması, verimin yüksek maliyetin düşük olması hedeflenmektedir. Pervaporasyonun avantajları ve dezavantajları aşağıdaki şekilde sıralanmıştır [13], [22].

Avantajlar:

- Yöntem basit ve işletimi kolaydır, bu nedenle iş gücü kazancı yüksektir.
- Azeotropik noktalı veya yakın kaynama noktalı bileşenlerin ayrılması için ek kimyasala ihtiyaç duyulmaz. Bu da proseslerin daha verimli ve ekonomik olmasını sağlar. Sistem ve son ürün bozunması en aza indirilmiştir olur.
- Modüler olması ve diğer sistemlere kolayca eklenebilir olması, esneklik ve genişletilebilirlik açısından büyük bir avantaj sağlar.
- Isı temelli olmayan bir ayırma yöntemi kullanarak organik çözeltilerin ayrılmasına olanak tanır. Bazı bileşenlerin ısısal duyarlılığı yüksektir. Bu

tür bileşenlerden oluşan karışımlar için bu sistemin kullanılması tercih edilmektedir.

- Enerji tüketimi minimum seviyede seyrettiği için enerji tasarrufu sağlanmaktadır.
- Membranlar genellikle yeniden kullanılabilir veya geri dönüştürülebilir malzemelerden üretilmektedir.
- Ürün ayırma aralığının geniş olması, çeşitli organik bileşenlerin sudan veya birbirlerinden ayrılmasını mümkün kılar. Bu özellik, yöntemin çok yönlü bir şekilde kullanılabilmesini ve farklı endüstriyel uygulamalarda etkili olmasını sağlamaktadır.
- Kullanılan membranlar, ek çözeltiler kullanılmaması, düşük enerji sarfıyatı, atık az atılması ile çevre dostu bir prosesdir [33], [71].

Dezavantajlar:

- Termal dayanıklılığı kimyasal direnci ve mekanik dayanıklılığı yüksek ve optimal bir geçirgenliğe ve seçiciliğe sahip membran üretmenin zorluğu.
- Isısal işlemlerde organik membranların bozunabilirliği, membranın bileşenlerine, kullanım koşullarına ve uygulanan sıcaklık derecelerine bağlı olarak değişebilmektedir. Bazı durumlarda, yüksek sıcaklıklara maruz kalan organik membranlar, kimyasal olarak bozunabilir veya yapısal özelliklerini kaybedebilmektedir.

Düşük ürün akışı, membran işlemi sırasında membranın geçirgenliğinin düşük olması veya işlem koşullarının membran verimini düşürecek şekilde ayarlanması sonucunda ortaya çıkabilir [41], [71].

4

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler şu şekildedir:

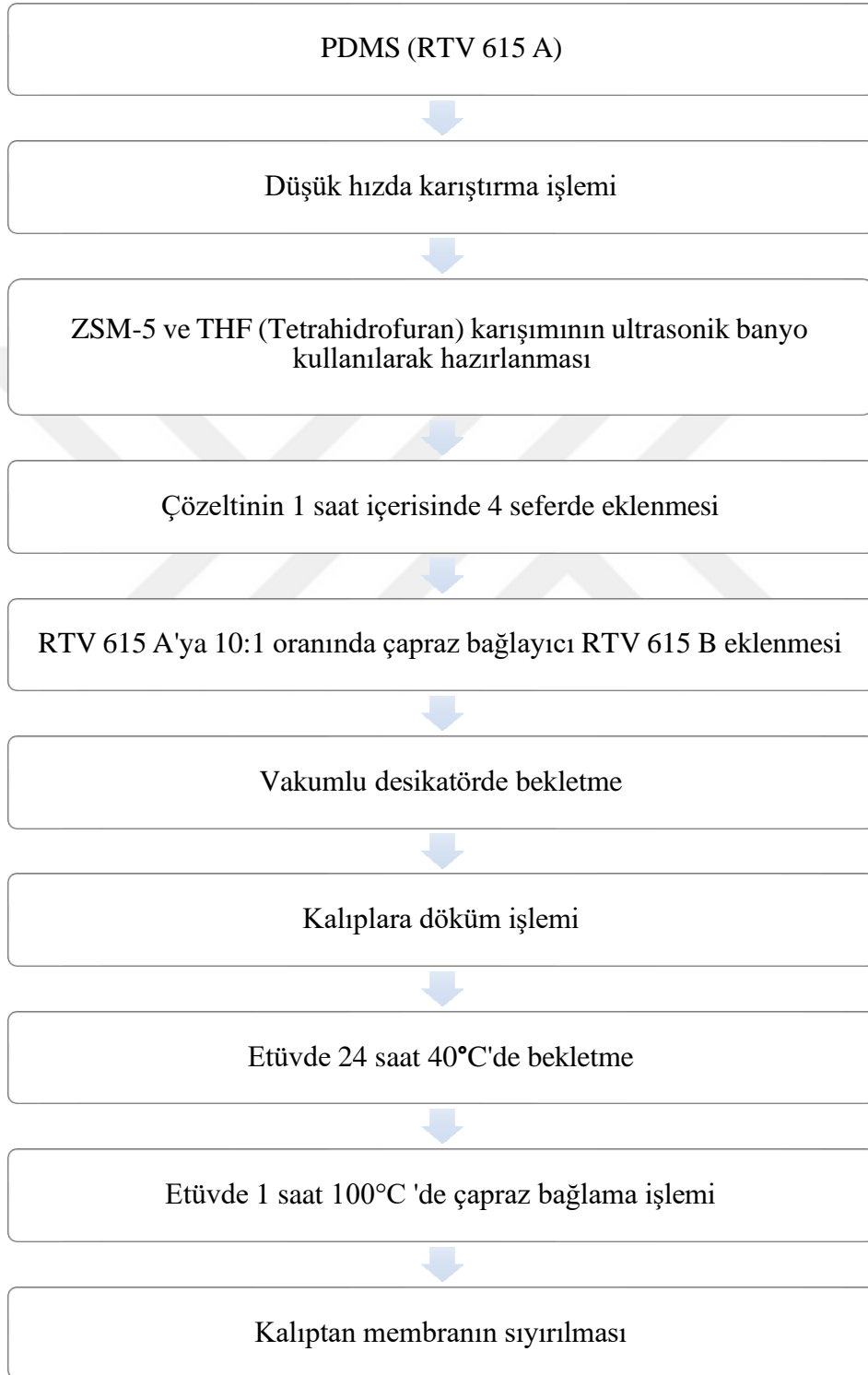
- RTV 615 çift komponentli elastomer, Ravago Petrokimya
- ZSM-5, Acros Organics
- Tetrahydrofuran, Merck
- Etanol, Merck
- Bütanol, Merck
- İzopropil alkol, Merck

4.2 Membran Hazırlanması

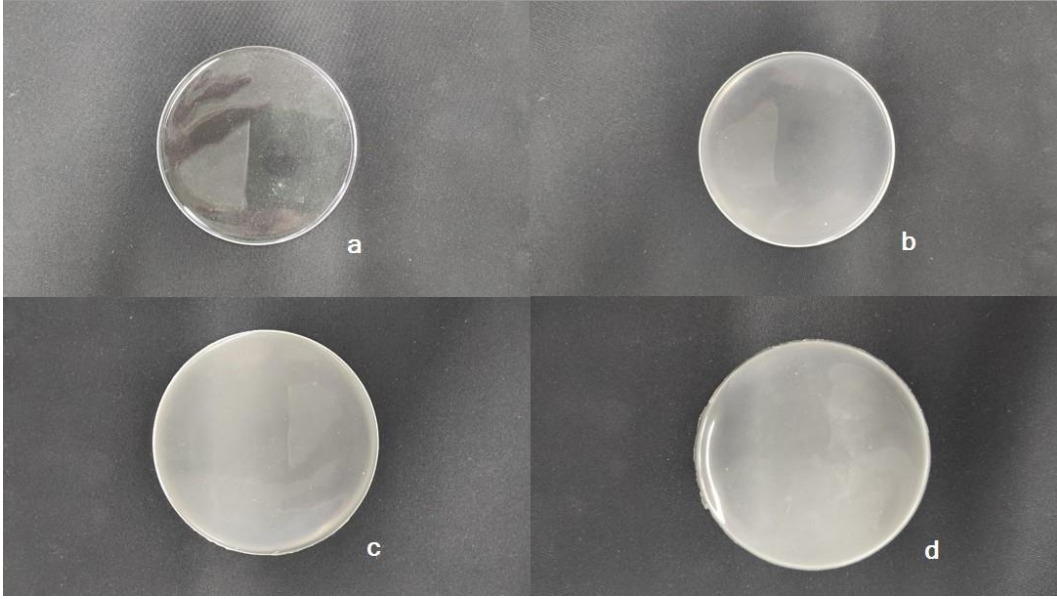
Bu çalışmada, çözücü geri kazanımını sağlamak amacıyla pervaporasyon yönelik ZSM-5 dolgulu PDMS membranlar hazırlanmıştır. Çözücü olarak sulu izopropil alkol-bütanol-etanol (IBE) karışım, etanol, bütanol, izopropil alkol ve su kullanılmıştır.

Hidrofobik yapıdaki RTV 615 A (PDMS) ve RTV 615 B çapraz bağlayıcısı ile membran hazırlanmıştır. RTV 615 A ve membran içinde ağırlıkça %5, %10, %15 oranlarında olacak şekilde ZSM-5 tartılmıştır. ZSM-5'e tetrahydrofuran eklenerek çözelti haline getirilmiştir. RTV 615 A düşük ve oda sıcaklığında karıştırılırken, ZSM-5 çözeltisi 10 dk aralıklarla eklenmiştir. Toplamda 1 saat karıştırıldıktan sonra, RTV 615 A - RTV 615 B ağırlıkça 10:1 oranında eklenmiş ve hız değişimi yapılmadan 30 dk daha karıştırılmıştır. Hazırlanan membranlar kalıplar üzerine dökülmüştür. 24 saat 40°C'de bekletildikten sonra, 1 saat 100°C'de etüvde bekletilerek çapraz bağlanma işlemi yapılmıştır. Hazırlama adımları Şekil 4.1'de

gösterilmiştir. Sorpsiyon deneyleri saf su, izopropil alkol, bütanol, etanol ve sulu IBE karışımı içerisinde 30°C, 40°C ve 50°C’de gerçekleştirilmiştir. Katkı maddesi eklenmeden hazırlanan PDMS membranı, dolgunsuz olarak üretilmiştir ve ZSM-5 eklenmeksizin aynı hazırlama adımları takip edilmiştir.



Şekil 4.1 Membran hazırlama adımları



Şekil 4.2 Dolgusuz ve %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının görüntüleri

- a - Dolgusuz PDMS Membran
- b - %5 ZSM-5/PDMS Membran
- c - %10 ZSM-5/PDMS Membran
- d - %15 ZSM-5/PDMS Membran

4.3 Sorpsiyon Çalışmaları

Pervaporasyon prosesinde ayırma mekanizması sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarından oluştuğundan, sorpsiyon deneyleri membran ayırma performansı hakkında bilgi vermektedir. Sorpsiyon deneylerinde, IBE, izopropil alkol, bütanol, etanol ve su içeren kapalı kaplara, dolgusuz ve ağırlıkça %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlar daldırılmıştır. Her gün yapılan tartımlarla membranların ağırlık değişimleri izlenmiş ve denge noktasına ulaşana kadar deneylere devam edilmiştir.

Sorpsiyon işleminin adımları aşağıdaki şekildedir:

- Daha önceden kuru tartımları alınmış membranların ilgili sıvı içerisine daldırılması

- Sorpsiyon dengesine gelene kadar, belirli süre aralıkları ile tartarak ağırlık değişiminin izlenmesi
- Sorpsiyon dengesine ulaştığında, sonuç sorpsiyon değerinin tespit edilmesi Sorpsiyon yüzdesini hesaplamak için eşitsizlik 4.1 kullanılır [33].

$$\text{Sorpsiyon (\%)} = \frac{W_s - W_d}{W_d} * 100 \quad (4.1)$$

W_s : Sorpsiyon dengesine ulaşan membranın ağırlığı

W_d : Kuru membran ağırlığı

Yapılan sorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere dayanarak, saf bileşen ile membran arasındaki etkileşim parametreleri (x_{im}), eşitlik 4.2 ve 4.3 kullanılarak hesaplanabilmektedir [34].

$$x_{im} = \frac{\ln(1 - v_m) + v_m}{v_m^2} * 100 \quad (4.2)$$

v_m : membran hacim kesri

i : çözücü

$$v_m = \left[\left\{ \frac{P_m}{P_s} \right\} \cdot \left\{ \frac{W_s - W_d}{W_d} \right\} + 1 \right] \quad (4.3)$$

ρ_m : Membran yoğunluğu

ρ_s : Çözücü yoğunluğu

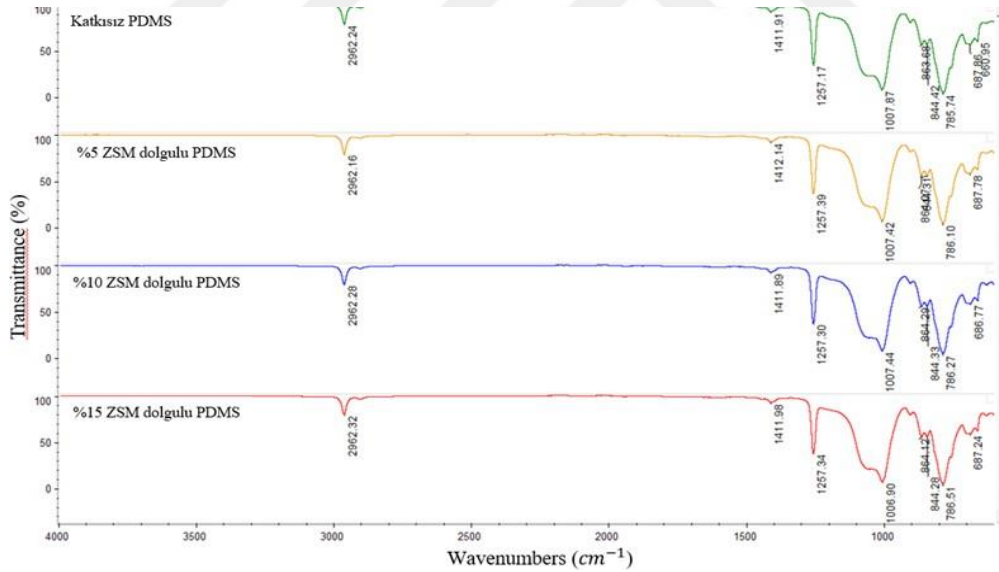
5

DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 PDMS Membranının Karakterizasyon Sonuçları ve İncelenmesi

5.1.1 FTIR Analizi

ZSM-5 zeolit dolgulu polimerik matriste bulunan PDMS membranına fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlamak amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 5.1'de RTV 615 B ile çapraz bağlanan dolgunsuz, %5, %10 ve %15 katkılı PDMS membranların FTIR analiz sonucu gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Dolgunsuz ve %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının FTIR analiz sonuçları

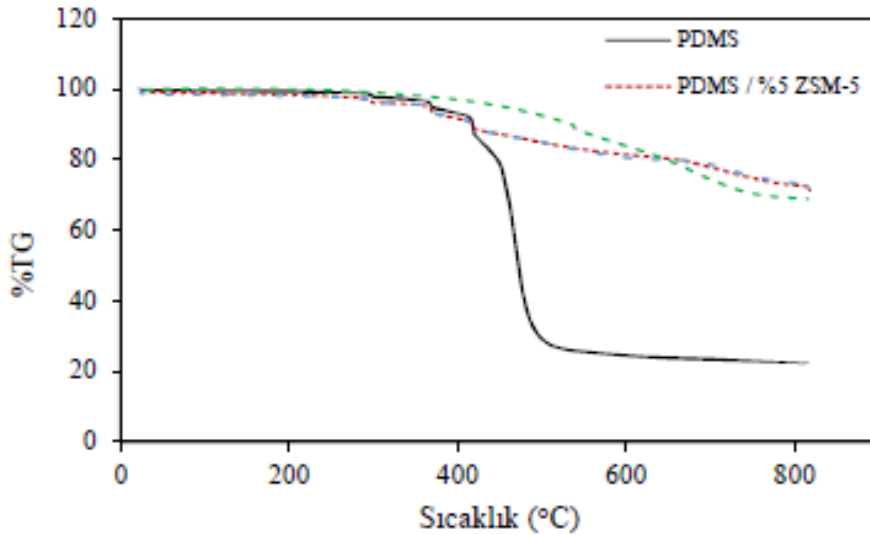
Sonuçlar göz önüne alındığında Şekil 5.1'de 2962 cm^{-1} dalga boyunda PDMS yapısındaki Si-CH₃ gruplarına ait simetrik gerilme titreşimlerine ait olduğu görülebilmektedir. 1400 cm^{-1} dalga boyunda, Si-CH₃ pikleri asimetrik olarak değerlendirilmektedir. 1007 cm^{-1} de dalga boyunda ise gözlenen bandta Si-O-Si gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler mevcuttur. 864 cm^{-1} dalga boyunda; Si-CH₃ pikleri,

786 cm^{-1} bölgesinde; $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ pikleri görülmektedir. Bu değişiklikleri daha net görebilmek adına literatürdeki ZSM-5 zeolitinin FTIR analiz sonucuna göre, 1400-800 cm^{-1} dalga boyu aralığında asimetrik Al-O-Si gerilme pikleri bildirilmiştir.

Han ve arkadaşlarının 2016 yılında gerçekleştirdiği çalışmada, dolgunsuz PDMS ile ZSM-5-PDMS karışık matris membranlarının FTIR analizleri karşılaştırılmıştır. Bu analizler sonucunda, %20-40 oranında DD-ZSM-5 partikül içeren PDMS membranlarında, 1230 cm^{-1} dalga boyunda yeni bir pik oluştuğu tespit edilmiştir. Diğer piklerde ise belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir. Bu durumun, Si ve AlO_4 tetrahedrallerinin asimetrik gerilmesinden kaynaklanmakta olduğunu ortaya koymaktadır [74].

5.1.2 -TGA Analizi

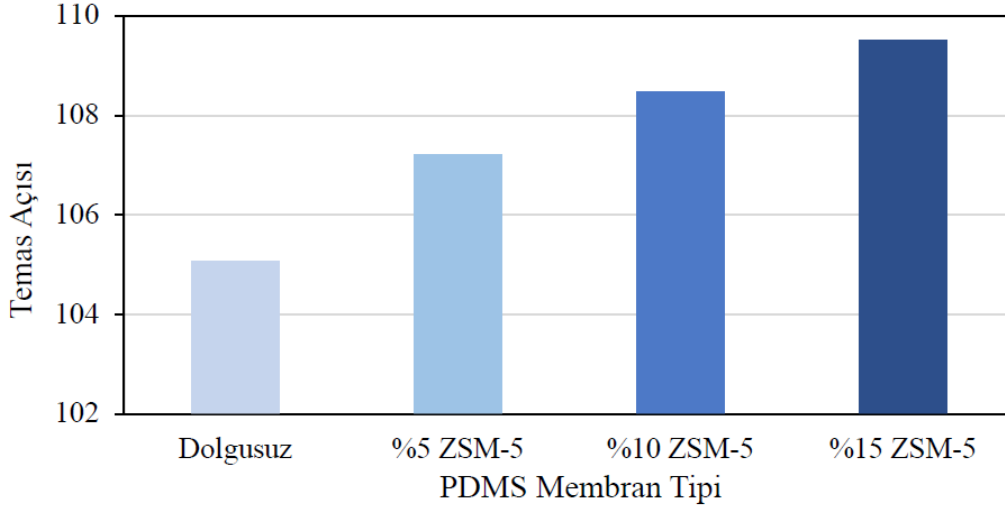
Extar 6300 TG/DTA model termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak dolgunsuz PDMS, %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu membran numuneleri analiz edilmiştir. TGA analizinde, ısıtma hızı dakikada 10°C olarak belirlenmiş ve analizler azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. ZSM-5 ilavesinin, PDMS'in termal stabilitesini artırdığı gözlemlenmiştir. Dolgunsuz PDMS yaklaşık $400\text{-}450^\circ\text{C}$ 'de bozunurken, ZSM-5 dolgulu PDMS'ler daha yüksek sıcaklıklara karşı direnç göstermiştir. ZSM-5 zeoliti, termal enerjiyi absorbe ederek termal bozunmayı geciktirmekte ve bozunma sıcaklığını yükseltmektedir [36].



Şekil 5.2 Dolgunsuz ve %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının sıcaklığa karşı bozunma grafiği

5.1.3 Temas Açısı Analizi

PDMS bazlı membranların hidrofilitik özelliklerini değerlendirmek amacıyla, dolgusuz PDMS ve %5, %10 ve %15 oranlarında ZSM-5 zeolit katkı membranların temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçları Şekil 5.3'de sunulmaktadır.

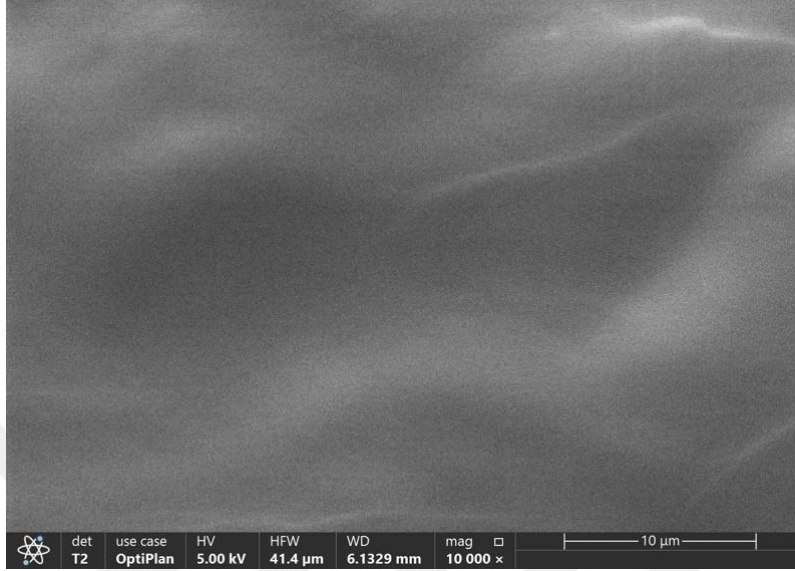


Şekil 5.3 Dolgusuz ve %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının temas açısı sonuçları

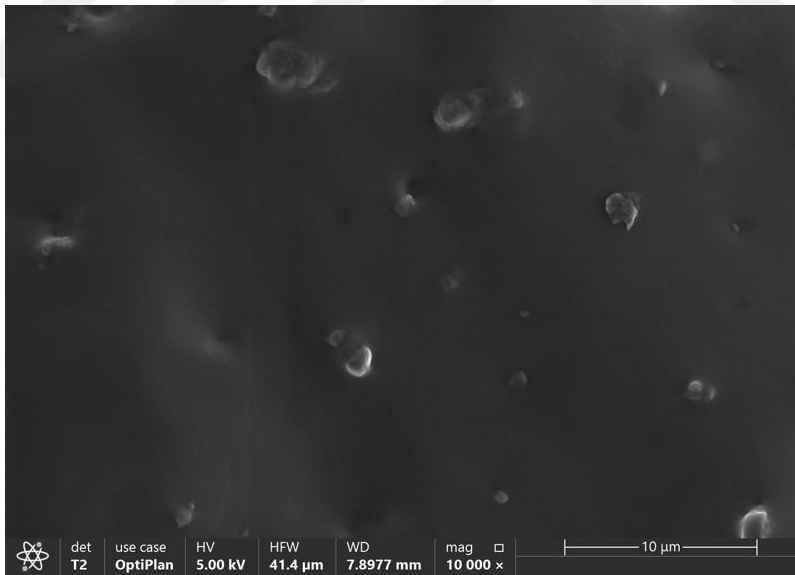
Temas açısı ölçüm sonuçlarına göre, PDMS yapısına ZSM-5 eklenmesiyle temas açısının arttığı gözlemlenmiştir. PDMS hidrojen bağları ve su ile etkileşime az giren, hidrofobik bir malzemedir [33]. ZSM-5 zeolitinin yapısı gözeneklidir ve yüzeyi hidrofilitik olmasına rağmen PDMS matrisi içerisinde membranın hidrofobik eğilim göstererek temas açısını artırma eğilimindedir [18]. Bu sonuç zeolit içeriği ile hidrofobikliğin arttığını göstermektedir. Temas açısını etkileyen faktörler, dolgu olarak eklenen ZSM-5 miktarı ve PDMS-ZSM-5 kompozitinin dağılımıdır. Bu etkinin, polimer matris içerisindeki ZSM-5'in, oksijen ile bağlanarak OH bölgelerini kapatması ve böylece polimer/su etkileşiminin kısıtlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [34]. Ağırlıkça %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranın temas açısı, dolgusuz PDMS membranına kıyasla belirgin bir artış göstermektedir. Bu durum, ZSM-5'in PDMS matrisine eklenmesinin, membranın yüzey özelliklerini değiştirdiğini ve hidrofobik eğilimlerini artırdığını ortaya koymaktadır.

5.1.4 FESEM Analizi

Şekil 5.4'de dolgunsuz ve %10 ZSM-5 dolgulu membranların FESEM analizi sonuçları sunulmuştur. Dolgulu ve dolgunsuz PDMS membranları kıyaslandığında, ZSM-5 zeolitinin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



(a) Dolgunsuz membran yüzey görüntüsü



(b) % 10 ZSM-5 dolgulu membran yüzey görüntüsü

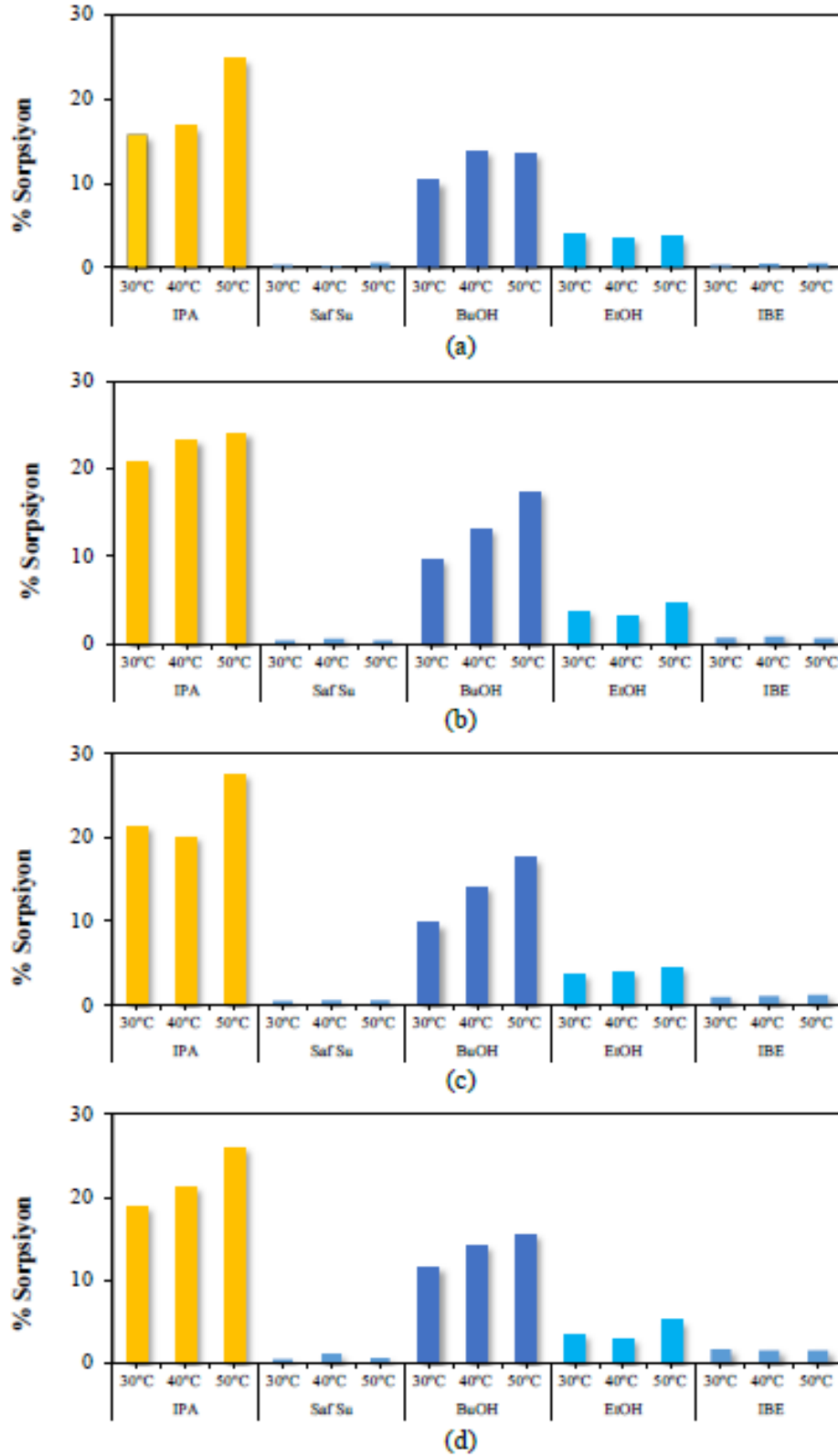
Şekil 5.4 Dolgunsuz ve % 10 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının FESEM analiz sonuçları

5.2 Sorpsiyon Sonuçları ve İncelenmesi

Dolgunsuz, %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranları ile etanol, bütanol, izopropil alkol, su ve sulu IBE karışımında 30°C, 40°C ve 50°C’de sorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 20 g/L (14g/L Bütanol + 4g/L IPA + 2g/L Etanol) konsantrasyona sahip IBE karışımı hazırlanmıştır.

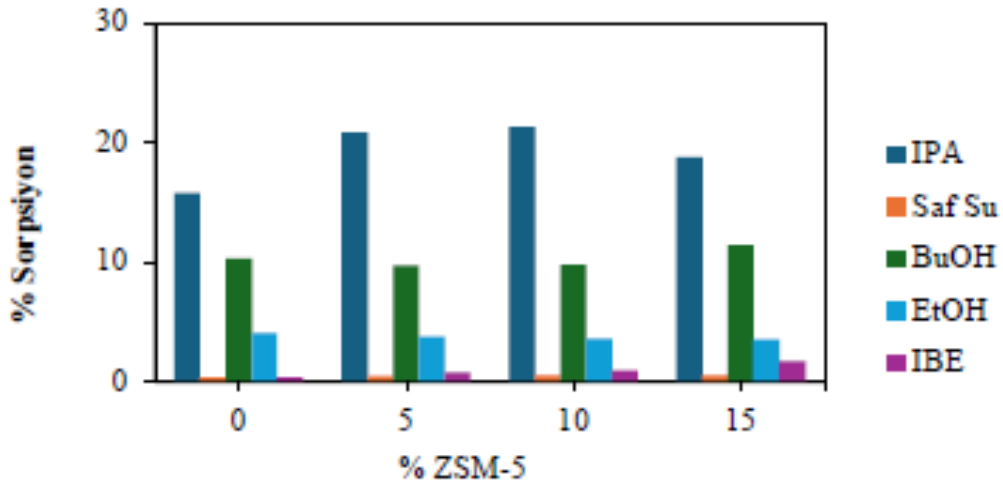
Membranlardaki ZSM-5 zeolit miktarının artmasının çözücülerin sorpsiyon oranının artmasına yol açtığı görülmektedir. %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranların toplam sorpsiyon miktarının diğer membran içeriklerine kıyasla daha fazla olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.5’te saf çözücüler ve IBE karışımı için farklı sıcaklıklarda elde edilen sorpsiyon sonuçları gösterilmiştir.



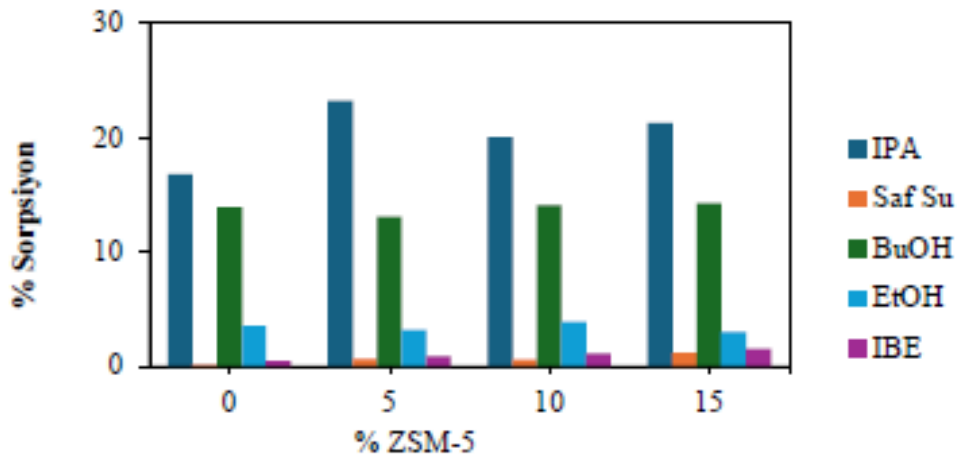


Şekil 5.5 PDMS (a), PDMS / %5 ZSM-5 (b), PDMS / %10 ZSM-5 (c) ve PDMS / %15 ZSM-5 (d) sorpsiyon sonuçları

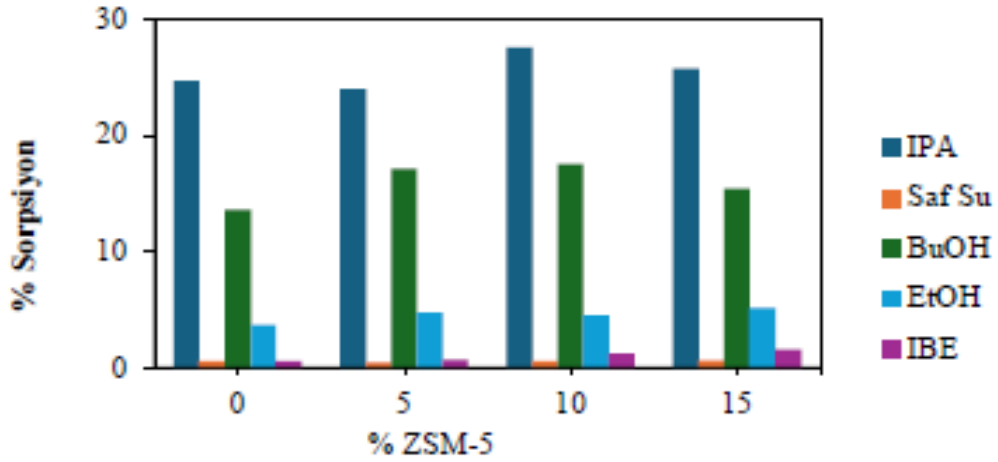
Diğer yandan, sıcaklığın artmasıyla sorpsiyon değerlerinin artış gösterdiği gözlemlenmektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle şişme değerlerindeki bu artış eğilimi, polimer zincir hareketliliğinin artmasından ve membranın içerisinde bulunduğu çözücü ile meydana gelen etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sorpsiyon değerleri şu sıralamada azalmaktadır: IPA>BuOH>EtOH>Su. PDMS bazlı membranların su sorpsiyonu çok düşüktür ve sıcaklıkla çok az değişmektedir. PDMS membrandaki dolgu miktarına bağlı olarak 30°C ve 40°C ve 50°C'deki sorpsiyon değişimi Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'te gösterilmiştir.



Şekil 5.6 Farklı tip membranların saf madde içinde ve IBE karışımındaki 30°C'de elde edilen sorpsiyon sonuçları

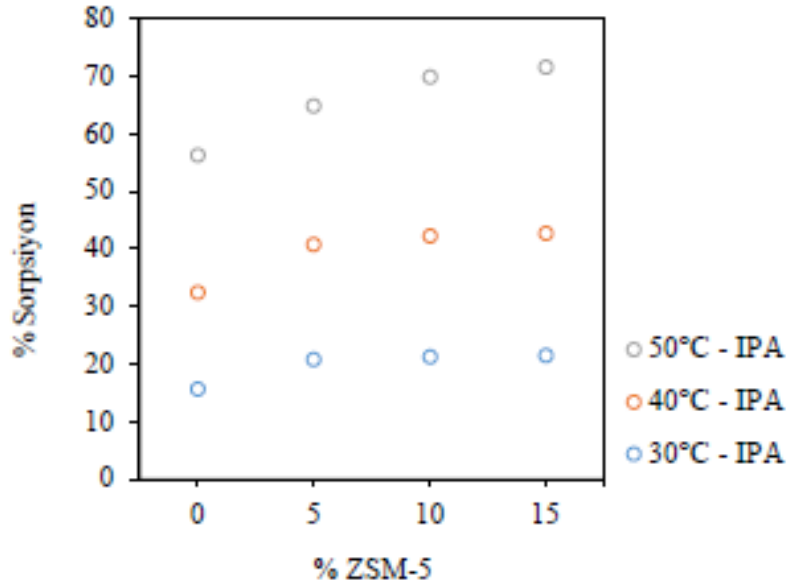


Şekil 5.7 Farklı tip membranların saf madde içinde ve IBE karışımındaki 40°C'de elde edilen sorpsiyon sonuçları

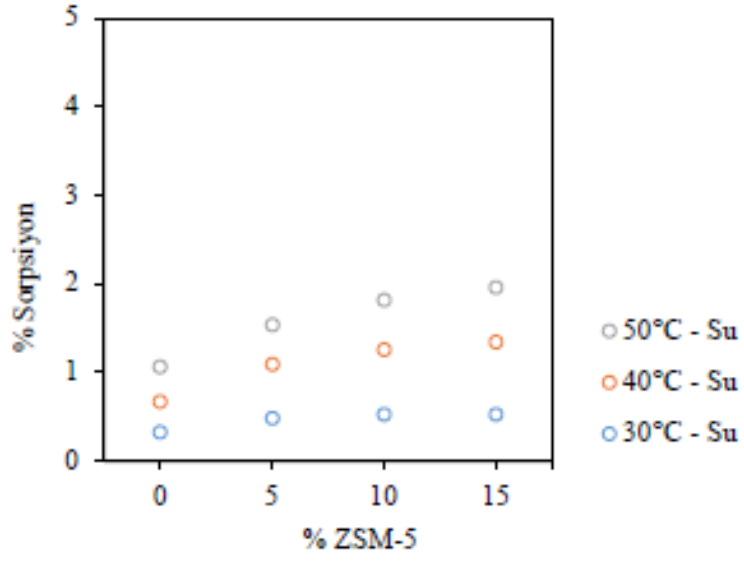


Şekil 5.8 Farklı tip membranların saf madde içinde ve IBE karışımındaki 50°C’de elde edilen sorpsiyon sonuçları

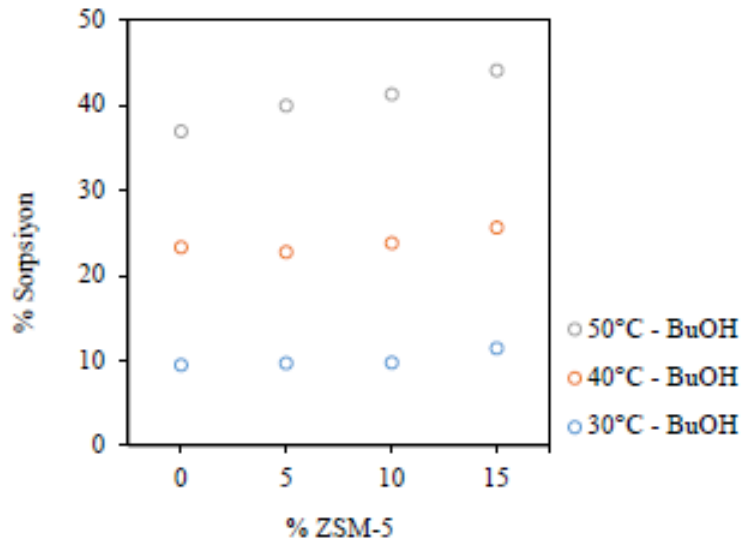
IPA, diğer alkollere kıyasla her sıcaklıkta en yüksek sorpsiyon değerlerine sahiptir ve sıcaklığa bağlı olarak doğrusal olarak sorpsiyon miktarı artmıştır. IPA’dan sonra gelen sırasıyla bütanol, etanol ve IBE’nin de sıcaklıkla doğrusal olarak sorpsiyon değerleri artış göstermiştir. IBE karışımındaki alkol oranının düşük olması nedeniyle, diğer alkollerin sorpsiyon oranı ile kıyaslandığında düşük bir sonuç elde edilmiştir. Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’te çözücülerin farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon sonuçları verilmiştir.



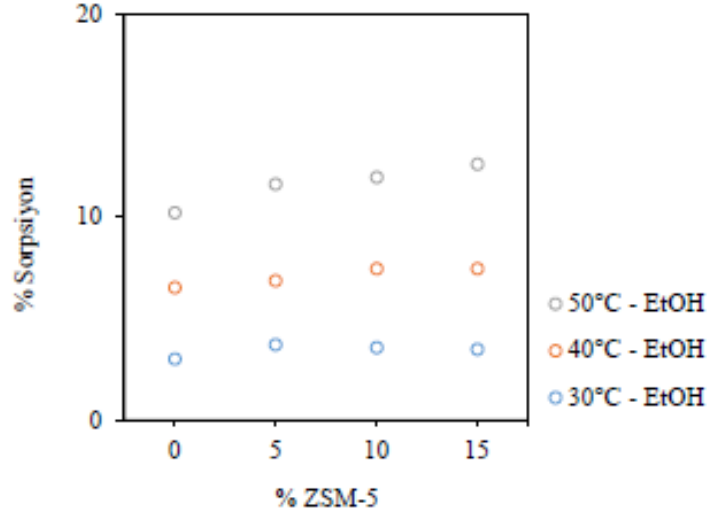
Şekil 5.9 IPA’nın 30°C, 40°C ve 50°C’deki sorpsiyon sonuçları



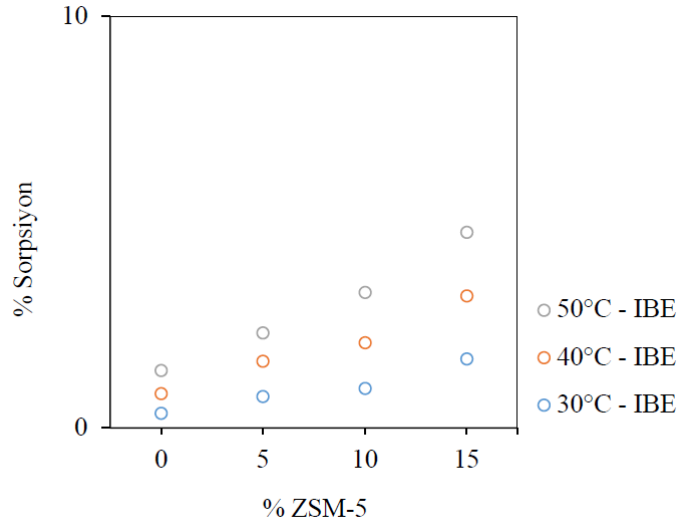
Şekil 5.10 Suyun 30°C, 40°C ve 50°C'deki sorpsiyon sonuçları



Şekil 5.11 BuOH'ın 30°C, 40°C ve 50°C'deki sorpsiyon sonuçları



Şekil 5.12 EtOH'ın 30°C, 40°C ve 50°C'deki sorpsiyon sonuçları



Şekil 5.13 IBE'nin 30°C, 40°C ve 50°C'deki sorpsiyon sonuçları

Alkollere göre sorpsiyon sonuçları karşılaştırıldığında, alkollerin membranlardaki sorpsiyon değerleri büyükten küçüğe doğru şu şekilde sıralanabilir: İzopropil alkol > Bütanol > Etanol.

Sorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar kullanılarak izopropil alkol, etanol, bütanol, su ve membran arasındaki etkileşim parametreleri farklı sıcaklıklar için hesaplanmış ve Tablo 5.1'de sunulmuştur.

Membran ile çözücü arasındaki kimyasal uyum, şişme oranı, membran ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşim ve membranın yapısına bağlı olan etkileşim parametresiyle belirlenmektedir. Etkileşim parametresinin yüksek olması kimyasal

benzeşimin daha az olduğu anlamına gelmektedir. Tablo 5.1’de PDMS bazlı membranlar ve çözücüler arasındaki etkileşim parametreleri su>etanol>bütanol>izopropanol olmak üzere azalan sırada değişmektedir. Sıcaklığın artmasıyla etkileşim parametresi her çözücü için azalmaktadır. Etkileşim parametresinin düşük olması, kimyasal uyumun daha yüksek olduğunu ve membranın ilgili bileşeni tercih etme olasılığının arttığını göstermektedir.

Tablo 5.1 Farklı sıcaklıklarda membran hacim kesirleri, membran ve saf bileşen arasındaki etkileşim parametreleri (1: izopropanol, 2: bütanol, 3: etanol, and 4: su)

T (°C)	PDMS							
	V _{1m}	V _{2m}	V _{3m}	V _{4m}	χ _{1m}	χ _{2m}	χ _{3m}	χ _{4m}
30	0,827	0,891	0,962	0,997	1,358	1,671	2,485	4,719
40	0,817	0,848	0,955	0,999	1,319	1,439	2,361	4,687
50	0,756	0,849	0,953	0,996	1,146	1,443	2,312	4,526
PDMS/%5 ZSM-5								
	V _{1m}	V _{2m}	V _{3m}	V _{4m}	χ _{1m}	χ _{2m}	χ _{3m}	χ _{4m}
30	0,780	0,887	0,952	0,995	1,206	1,643	2,303	4,336
40	0,785	0,852	0,959	0,994	1,220	1,459	2,423	4,105
50	0,750	0,813	0,938	0,995	1,131	1,306	2,100	4,412
PDMS/%10 ZSM-5								
	V _{1m}	V _{2m}	V _{3m}	V _{4m}	χ _{1m}	χ _{2m}	χ _{3m}	χ _{4m}
30	0,774	0,885	0,953	0,994	1,190	1,633	2,323	4,229
40	0,774	0,841	0,949	0,992	1,191	1,411	2,254	3,923
50	0,720	0,807	0,941	0,994	1,067	1,288	2,129	4,169
PDMS/%15 ZSM-5								
	V _{1m}	V _{2m}	V _{3m}	V _{4m}	χ _{1m}	χ _{2m}	χ _{3m}	χ _{4m}
30	0,769	0,866	0,954	0,994	1,178	1,526	2,331	4,214
40	0,769	0,837	0,947	0,987	1,178	1,396	2,220	4,141
50	0,708	0,797	0,932	0,993	1,043	1,256	2,021	4,073

Çalışmadan elde edilen sonuçlar, ZSM-5'in PDMS matrisine katılmasının etkilerini belirgin bir şekilde ortaya koymaktadır. ZSM-5'in özellikle izopropil alkolün membran üzerinden geçişini önemli ölçüde artırması, zeolitin mikro gözenekli yapısının ve hidrofobik özelliklerinin bu moleküllerle etkileşimde etkin olduğunu göstermektedir.

6

SONUÇ

Bu çalışmanın temel amacı, pervaporasyona yönelik ZSM-5 dolgulu PDMS membranların hazırlanması, geliştirilmesi ve karakterize edilmesidir. Bu çalışma kapsamında; dolgusuz, %5, %10 ve %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranları elde ederek, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarında etanol, bütanol, izopropil alkol, su ve İBE karışımında sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Son yıllarda, zeolitlerin membranlarda dolgu malzemesi olarak kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. ZSM-5 dolgulu PDMS membranların araştırılması ve geliştirilmesi, gelecekte birçok endüstriyel ve çevresel uygulama için önemli bir potansiyele sahiptir.

ZSM-5 dolgulu PDMS membranların sorpsiyon sonuçları incelendiğinde, %15 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlarının; dolgusuz, %5 ve %10 ZSM-5 dolgulu PDMS membranlara kıyasla daha yüksek sorpsiyon miktarına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu da ZSM-5 zeolitinin PDMS matrisi ile uyumlu olduğu ve pervaporasyona yönelik geliştirilen bu membranların etkin bir şekilde kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Sorpsiyon sonuçlarına göre, hazırlanan karışık matris membranların çözücü tercihi şu şekilde sıralanabilir: İzopropil alkol>Bütanol>Etanol>İBE. Sorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar, bu MMM'lerin sulu İBE karışımından organiklerin geri kazanımında faydalı olabileceğini göstermektedir. Literatürde, zeolit ve ZSM-5 dolgulu PDMS membranların kullanımıyla ilgili çalışmalar incelendiğinde, ZSM-5'n membran performansını geliştirmesinde etkili olduğu, özellikle seçicilik ve termal dayanıklılığı artırdığı gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak; hazırlanan PDMS ve ZSM-5 dolgulu membranların su sorpsiyonunun çözücülerle karşılaştırıldığında oldukça düşük olması, izopropil alkol, etanol, bütanol gibi çözücülerin sulu karışımlardan ayrılmasında

kullanılabileceğini göstermektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda dolgunsuz PDMS membranla kıyaslandığında ZSM-5 dolgulu membranların çözücü geri kazanımında daha etkili olabileceği belirlenmiştir.



KAYNAKÇA

- [1] Y. Salt ve S. Dinçer, “Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri”, *Sigma-Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları, vol. 4, pp.1-13, 2006.
- [2] T. Saka, "İkili Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılmasına Yönelik Zeolit Dolgulu Sodyum Aljinat Kompozit Membranların Geliştirilmesi", Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2017.
- [3] M. Issaoui, S. Jellali, A.A. Zorpas, P. Dutournie, "Membrane technology for sustainable water resources management: Challenges and future projections", *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol.2, 2022.
- [4] J. Li, H. Liao, Y. Sun, R. Li, B. Zhu, Z. Zhong, Z. Yao, "Fabrication of MWCNTs/PDMS mixed matrix membranes for recovery of volatile aromatic compounds from brewed black tea", *Separation and Purification Technology*, vol.259, pp.118101, 2020.
- [5] B. Demet, "Bütanol geri kazanımı için nanokompozit poli (dimetilsiloksan) membran hazırlanması ve pervaporasyon performansının belirlenmesi", Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2022.
- [6] M. Heidari, Hosseini S.S., Nasrin M.O., Ghadimi A., "Synthesis and fabrication of adsorptive carbon nanoparticles (ACNs)/PDMS mixed matrix membranes for efficient CO₂/CH₄ and C₃H₈/CH₄ separation", *Separation and Purification Technology*, vol.209, pp.503-515.
- [7] M. Rezakazemi, K. Shahidi, T. Mohammadi, “Hydrogen separation and purification using crosslinkable PDMS / zeolite A nanoparticles mixed matrix membranes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp.14576 – 14589, 2012.
- [8] B. Chen, X. Xiong, Z. Yao, N. Yin, Z.X. Low, Z. Zhong, "Integrated membrane process for wastewater treatment from production of instant tea powders", *Desalination*, vol.355, pp.147–54, 2015.
- [9] C. Zhang, L. Yang, Y. Bai, J. Gu, Y. Sun,” ZSM-5 filled polurathaneurea membranes for pervaporation separation isopropyl acetate from aqueous solution”, 2011.
- [10] H. Hosseinzadeh Beiragh, M. Omidkhah, R. Abedini, T. Khosravi, S. Pakseresht, "Synthesis and characterization of poly (ether-block-amide) mixed matrix membranes incorporated by nanoporous ZSM-5 particles for CO₂/CH₄ separation", *Asia-Pac. J. Chem.* vol.11, pp.522–532, 2016.

- [11] E. Doğan, "Polimer Esaslı Gaz Ayırma Membranlarının Hazırlanması", Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İsmail Üniversitesi, İstanbul, 2010.
- [12] C.M. Zimmerman, A. Singh, W.J. Koros, "Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations", *Journal of Membrane Science*, vol.137, pp.145-154, 1997.
- [13] Y. Salt, "İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyon ile Ayrılması", Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2002.
- [14] F. Lipnizki, R. Field ve P.-K. Ten, "Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics", *Journal of Membrane Science*, vol.153, no.2, pp.183-210, 1999.
- [15] H. Nasiri, A. Aroujalian, "A novel model based on cluster formation for pervaporation separation of polar components from aqueous solutions", *Separation and Purification Technology*, vol.72, no.1, pp.13-21, 2010.
- [16] H. Sardarabadi, S. Kiani, H. Karkhanechi, S. M. Mousavi, "Effect of Nanofillers on Properties and Pervaporation Performance of Nanocomposite Membranes: A Review", *Membranes*, vol.12, pp.1232, 2022.
- [17] S. L. Wee, C.T. Tye, S. Bhatia, "Membrane separation process—Pervaporation through zeolite membrane", *Separation and Purification Technology*, vol.63, pp.500–516, 2008.
- [18] M. Jia, K.V. Peinemanna, R.D. Behling, "Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation", *Journal of Membrane Science*, vol.57, pp.289-292, 1991.
- [19] M.G. Süer, N. Baç, L. Yılmaz, "Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes", *Journal of Membrane Science*, vol.91, pp.77-86, 1994.
- [20] Ç.A. Oral, A.Ş. Şenatalar, Ş.T.E. Birgül, "Zeolite-filled polymeric gas separation membranes", *İTÜ Dergisi*, vol.5, no.1, s.91-102, 2006.
- [21] L. Çakar, "Polimer Nanokompozit Membranların Alkol/Su Sorpsiyonu Ve Pervaporasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2016.
- [22] S. Liu, G. Liu, X. Zhao ve W. Jin, "Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed Matrix Membranes for Recovery of biobutanol via pervaporation", *Journal of Membrane Science*, vol.446, pp.181-188, 2013.
- [23] Y. Zhang, K.J. Balkus, I.H. Musselman, J.P. Ferraris, "Mixed-matrix membranes composed of matrimid® and mesoporous ZSM-5 nanoparticles", *J. Membr. Sci.*, vol.325, pp.28–39, 2008.
- [24] F. S. Kamelian, T. Mohammadi, F. F. Naeimpoor, "Facile and Scalable Fabrication of Novel Microporous Silicalite-1/PDMS Mixed Matrix Membranes for Efficient Ethanol Separation by Pervaporation". *Sep. Purif. Technol.* vol.229, pp.115820, 2019.

- [25] J. Liu, J. Chen, X. Zhan, M. Fang, T. Wang, J. Li, "Preparation and characterization of ZSM-5/PDMS hybrid pervaporation membranes: Laboratory results and pilot-scale performance", *Separation and Purification Technology*, vol.150, pp. 257-267, 2015.
- [26] J. J. Rosenthal, I. Hsieh and M. M. Malmali, "ZSM-5/Thermoplastic Polyurethane Mixed Matrix Membranes for Pervaporation of Binary and Ternary Mixtures of n-Butanol, Ethanol, and Water, *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol.61, pp.12764–12775, 2022.
- [27] M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, Y. Alqaheem, A.A. Alomair, 'Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review', *Separation and Purification Technology*, vol.188, pp. 431–450, 2017.
- [28] M.Y. Tsai and L.C. Lin, "Pervaporation Separation of Isopropanol/Water Using Zeolite Nanosheets: A Molecular Simulation Study", *J. Phys. Chem.* Vol. 128, 8546–8556, J. 2024.
- [29] D. Van Baelen, B. Van der Bruggen, K. Van den Dungen, J. Degreve, C. Vandecasteele, "Pervaporation of water–alcohol mixtures and acetic acid–water mixtures" *Chem. Eng. Sci.*, vol.60, no.6, pp.1583–1590, 2005.
- [30] Y. Shirazi, A. Ghadimi, T. Mohammadi, "Recovery of alcohols from water using polydimethylsiloxane–silica nanocomposite membranes: Characterization and pervaporation performance", *J. Appl. Polym. Sci.* Vol.124, pp.2871–2882, 2012.
- [31] I. Martincek, M. Goraus, D. Kacik, "Optical measurement of the swelling behavior of PDMS in organic solvent vapors", *Polymer Testing*, vol.121, pp.108001, 2023.
- [32] C. Xue, G. Du, L. Chen, J. Ren, J. Sun, F. Bai & S. Yang, "A carbon nanotube filled polydimethylsiloxane hybrid membrane for enhanced butanol recovery", *Scientific Repor*, vol.4, pp.5925, 2014.
- [33] M. K. Purkait, R. Singh, P. Mondal ve D. Halder, "Chapter 6: Pervaporation Thermal Induced Membrane Separation Processes", *Elsevier*, pp.99-120, 2020.
- [34] H. D. Fidanboy, "İzopropanol/Su Karışımlarının Ayrılmasına Yönelik Karışık Matris Membranların Hazırlanması", Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2024.
- [35] H. Fan, Q. Shi, H. Yan, S. Ji, J. Dong, G. Zhang, "Simultaneous Spray Self-Assembly of Highly Loaded ZIF-8–PDMS Nanohybrid Membranes Exhibiting Exceptionally High Biobutanol-Permselective Pervaporation", *Angewandte Chemie*, c.126, vol.22, pp.5684–5688, 2014.
- [36] F. Uğur Nigiz, "Saf Ve Zeolit Katkılı Sodyum Aljinat Ve Poli(Dimetilsiloksan) Membranların Pervaporasyon Uygulaması", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 2011.

- [37] X. Cheng, Z. Jiang, X. Cheng, H. Yang, L. Tang, G. Liu, M. Wang, H. Wu, F. Pan and X. Cao, "Water-selective permeation in hybrid membrane incorporating multi-functional hollow ZIF-8 nanospheres", *Journal of Membrane Science*, c.555, pp.146-156, 2018.
- [38] O. Kocaer, U. Alkan, "Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri", *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol.7, no.1, 2002.
- [39] M. Arslan, "Polimerlerle Yüzeyi Modifiye Edilmiş Membranların Akı Ve Tuz Giderim Davranışları", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, 2018.
- [40] D. Libotean "Membran Filtreler", [Çevrimiçi], Mevcut: <https://www.slideserve.com/liana/membran-filtreler>. [Erişim: 26 Mart 2024].
- [41] Y. Salt, I. Salt ve B. Tırnakçı, "Pervaporation and pervaporation-assisted esterification processes using nanocomposite membranes", *Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation*, Elsevier, pp.301-327, Amsterdam, 2020.
- [42] Ç. Cemal, K. Ayten, "Poli(Vinil Alkol)/Selüloz Kompozit Membranlarla Zn(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Ayrılması", *Uşak Üniversitesi Fen ve Doğa Bilimleri Dergisi*, vol.1, no.1, s63, 2019.
- [43] S.H. Chen, B.H. Wu, J.C. Fu, G.J. Wang, L.S. Wan, Z.K. Xu, "Vertically oriented microporous membranes prepared by bidirectional freezing", *Chinese Journal of Polymer Science*, vol.36, pp.880-887, 2018.
- [44] R. Rautenbach ve R. Albrecht, "Membrane Processes", *John Wiley and Sons*, New York, vol.21, 1989.
- [45] H. Kalıpçılar, "Uçucu Organik Bileşiklerin Geri Kazanımı için ZIF Dolgulu PDMS Karışık Matrisli Membranların Hazırlaması ve Karakterizasyonu" Tübitak Projesi, 1001, Proje No: 116M438, Ankara, 2019.
- [46] N. Hilmioğlu Durmaz, 'Pervaporasyon ile İPA/Su ve MTBE/Metil Alkol Azeotropik Karışımlarının Ayrılması', Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1998.
- [47] P. Shao, R. Y. M. Huang, "Polymeric membrane pervaporation", *Journal of Membrane Science*, vol.287, pp.162–179, 2007.
- [48] C. K. Yeom, K. H. Lee, "Characterization of Sodium Alginate and Poly (vinyl alcohol) Blend Membranes in Pervaporation Separation", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.67, pp.949–959, 1998a.
- [49] C. K. Yeom, K. H. Lee, "Characterization of Sodium Alginate Membrane Crosslinked with Glutaraldehyde in Pervaporation Separation", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.67, pp.209–219 1998b.
- [50] E. Özvezir, "Polidimetilsiloksan Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2022.

- [51] S. Tanaka, Y. Chao, S. Araki, Y. Miyake, "Pervaporation characteristics of pore-filling PDMS/PMHS membranes for recovery of ethylacetate from aqueous solution", *Journal of Membrane Science*, vol.348, pp.383–388, 2010.
- [52] U. Eduok, O. Faye, J. Szpunar, "Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials", *Progress in Organic Coatings*, vol.111 pp.124–163, 2017.
- [53] R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", *Second edition*, John Wiley & Sons, pp.212, 2004.
- [54] B. Adnadjevid, J. Jovanovid, S. Gajinov, "Effect of different physicochemical properties of hydrophobic zeolites on the pervaporation properties of PDMS membranes", *Journal of Membrane Science*, vol.136, pp.173-179, 1997.
- [55] G. Liu, F. Xiangli, W. Wei, S. Liu, W. Jin, "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.
- [56] M. Yu, R. D. Noble, J. L. Falconer, "Zeolite membranes: microstructure characterization and permeation mechanisms", *Account of the Chemical Research*, 1206' Accounts of Chemical Research", vol.44, pp.1196–1206, 2011.
- [57] T. C. Bowen, R. D. Noble, J. L. Falconer, "Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*, vol.245, pp.1–33, 2004.
- [58] D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah, D. Bhattacharyya, "Pervaporation of alcohol–water and dimethylformamide–water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results", *Journal of Membrane Science*, vol.179, pp.185–205, 2000.
- [59] J. Caro, M. Noack, "Zeolite membranes – Recent developments and progress", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.115, pp.215–233, 2008.
- [60] H. L. Fleming and C. S. Slater, "Design", *Membrane Handbook*, Ed. Ho, W.S.W. ve Sirkar K.K., Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [61] L. M. Vane, V. V. Namboodiri, T. C. Bowen, "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*, vol.308, pp.230–241, 2008.
- [62] A. H. Avcı, "Üç Bileşenli Karışık Matrisli Membranlarla CO₂ Ayırma", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2013.
- [63] P. D. Chapman, T. Oliveira, A.G. Livingston, K. Li, "Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation", *Journal of Membrane Science*, vol.318, pp.5–37, 2008.

- [64] D. Ünlü, "Polivinil Klorür/Perlit Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması Ve Uçucu Organik Bileşen Metanolün Pervaporasyon İle Sudan Giderilmesinde Kullanılması", *Physical Sciences*, s.1308-7304, 2020.
- [65] Q. Wang, N. Li, B. Bolto, M. Hoang and Z. Xie, "Desalination by Pervaporation-A review", *Desalination*, vol.387, pp.46-60, 2016.
- [66] S. Halitoğlu, "Poliimid Gaz Ayırma Membranlarının Moleküler Simulasyonu", Yüksek Lisans, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.
- [67] P. A. Kober, "Pervaporation, Perstillation and Percrystallization", *Journal of Membrane Science*, vol. 100, pp. 61--64, 1995.
- [68] R. Y. M. Huang, "Pervaporation Membrane Separation Process", *Elsevier*, Amsterdam, 1991.
- [69] B. Tırnakçı B., Y. Salt, İ. Salt, S. Keyf, "Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Pervaporasyon İle Desalinasyon Çalışmaları", *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, vol.18, pp.711-718, 2020.
- [70] A. Hasanoğlu, 'PDMS Membran ile Sorpsiyon ve Pervaporasyon', Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2003.
- [71] R. Y. M. Huang, ve J. W. Rhin, "Separation characteristics of pervaporation membrane separation processes using modified poly(vinyl alcohol) membranes", *Polymer International*, vol.30, pp. 123-128, 1993.
- [72] M.A. Ali, T. Tatsumi, T. Masuda, "Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports", *Appl. Catal. A: Gen*, vol. 233, pp.77-90, 2002.
- [73] B. Ekinci, "Farklı Zeolitlerle Dolgulu Membranlar Hazırlanması ve Pervaporasyon Çalışmaları", Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YTÜ, 2011.
- [74] X. Han, X. Zhang, X Ma, J Li, "Modified ZSM-5/Polydimethylsiloxane Mixed Matrix Membranes for Ethanol/Water Separation via Pervaporation" *Polymer Composites*, vol.4, pp.37, 2016.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

- [1] K. Tekin, “Preparation and Sorption Behavior of ZSM-5 Filled Polydimethylsiloxane Membrane for Pervaporation”, 7. Uluslararası Mühendislik Bilimleri ve Multidisipliner Yaklaşımlar Kongresi, İstanbul, 2024.

