

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BÜTANOL GERİ KAZANIMI İÇİN NANOKOMPOZİT POLİ
(DİMETİLSİLOKSAN) MEMBRAN HAZIRLANMASI VE
PERVAPORASYON PERFORMANSININ BELİRLENMESİ

Büşra DEMET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yavuz SALT

Haziran, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BÜTANOL GERİ KAZANIMI İÇİN NANOKOMPOZİT POLİ
(DİMETİLSİLOKSAN) MEMBRAN HAZIRLANMASI VE PERVAPORASYON
PERFORMANSININ BELİRLENMESİ**

Büşra DEMET tarafından hazırlanan tez çalışması 02.06.2022 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. Emel AKYOL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Korkut AÇIKALIN, Üye
Yalova Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Yavuz Salt sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Bütanol Geri Kazanımı için Nanokompozit Membran Hazırlanması ve Pervaporasyon Performansının Belirlenmesi 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.

Büşra DEMET

İmza

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana sunduğu imkânlar için değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Yavuz Salt'a ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi İnci Salt' a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana sürekli cesaret verdikleri ve destekledikleri için aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

RTV 615 çift komponentli elastomer ile vermiş olduğu katkıdan dolayı Ravago Petrokimya Üretim A.Ş.'ne teşekkür etmek isterim.

Analizlerimin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Duygu Ceylan Erdoğan ve Öğr. Gör. Dr. Melih Beşir Arvas'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında gerekli desteği veren yöneticim Kimyager Yalçın Öner, çalışma arkadaşım Kimyager Pınar Ceyhan Daş ve Tobio Novelfarma İlaç Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm manevi desteği için sevgilim Celil Aydın'a teşekkür ederim.

Büşra DEMET

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	6
1.3 Hipotez.....	7
2 MEMBRANLAR	8
2.1 Membran Tanımları.....	8
2.1.1 Membranların Sınıflandırılması.....	8
2.2 Membran Prosesleri.....	11
2.2.1 Mikrofiltrasyon (MF).....	13
2.2.2 Ultrafiltrasyon (UF).....	14
2.2.3 Nanofiltrasyon (NF).....	14
2.2.4 Ters Ozmoz (RO).....	14
2.2.5 Gaz Sıyırma (Gaz Taşınımı).....	15
2.2.6 Diyaliz.....	15
2.2.7 Pervaporasyon.....	15
2.3 Membran Hazırlama Teknikleri.....	16
2.3.1 Çözelti Döküm Tekniği.....	16
2.3.2 Sinterleme.....	16
2.3.3 Germe.....	17
2.3.4 Track-etching (İz-aşındırma).....	17
2.3.5 Faz İversiyonu.....	17
3 PERVAPORASYON	18
3.1 Pervaporasyon ve Uygulamaları.....	18
3.2 Pervaporasyonda Taşınım.....	20
3.2.1 Termopervaporasyon (TPV).....	21
3.2.2 Süpürücü Gaz Pervaporasyonu (SGPV).....	22

3.2.3	Vakum Pervaporasyonu (VPV).....	23
3.3	Pervaporasyon Performansı.....	23
3.3.1	Sıcaklığın Etkisi.....	24
3.3.2	Besleme Konsantrasyonunun Etkisi.....	25
3.3.3	Membran Kalınlığının Etkisi.....	25
3.3.4	Permeat Basıncı Etkisi.....	25
4	BİYOYAKITLAR	26
4.1	Sıvı Yakıtlar.....	27
4.1.1	Biyometanol.....	27
4.1.2	Biyometanol.....	28
4.1.3	Biyodizel.....	28
4.1.4	Biyobütanol.....	29
5	MEMBRANLARDA KULLANILAN DOLGU MADDELERİ	31
5.1	Metal Organik Çerçevesler (MOFs).....	31
5.2	Silika.....	32
5.3	Zeolitler.....	32
6	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
6.1	Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	34
6.2	Membran Hazırlanması.....	34
6.3	Sorpsiyon Deneyleri.....	34
6.4	Pervaporasyon Deneyleri.....	35
6.5	Gaz Kromatografisi Deneyleri.....	36
7	SONUÇ VE ÖNERİLER	38
	KAYNAKÇA	47
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	55

SİMGE LİSTESİ

J	Akı
E_a	Aktivasyon enerjisi
J_0	Arrhenius sabiti
α	Ayrırma faktörü
δ_{sp}	Çözünürlük parametresi
R	İdeal gaz sabiti
x_i	i bileşenin beslemedeki kütle kesri
J_i	i bileşenin kısmi akısı
y_i	i bileşenin permeattaki kütle kesri
kPa	Kilopaskal
W_d	Kuru membran ağırlığı
A	Membran alanı
mbar	Milibar
T	Mutlak sıcaklık
nm	Nanometre
Pa	Paskal
W	Permeat kütlesi
t	Permeatın toplandığı zaman aralığı
W_s	Sorpsiyon dengesine gelen membrane ağırlığı
J_w	Su akısı
J_t	Toplam permeat akısı

KISALTMA LİSTESİ

ABE	Aseton-Bütanol-Etanol
AC	Aktif Karbon
N ₂	Azot
NO _x	Azot Oksitler
BPPO	Bromlu Polifenilen Oksit
BüOH	Bütanol
CMS	Karbon Moleküler Elek
DBTDL	Dibütil Dilaurat
ED	Elektrodiyaliz
EtOH	Etanol
FAS	Floroalkilsilan
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometresi
GC	Gaz Kromatografisi
GT	Gaz Taşınımı
İBE	İzopropil Alkol -Bütanol-Etanol
İPA	İzopropil Alkol
CO ₂	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
CNTs	Karbon Nanotüpler
MMM	Karışık Matris Membran
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
PDA	Polidopamin
PDMS	Polidimetilsiloksan
PE	Poliyeten
PS	Polisülfon
PP	Polipropilen
PSI	Pervaporasyon Ayırma İndeksi
PV	Pervaporasyon
SGPV	Süpürücü Gaz Pervaporasyonu

SiO ₂	Silisyum Dioksit veya Silika
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
RO	Ters Osmoz
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
TGA	Termogravimetrik Analiz
TPV	Termopervaporasyon
UF	Ultrafiltrasyon
VPV	Vakum Pervaporasyonu
ZIF	Zeolitik İmidazolat İskelet



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Simetrik ve asimetric membran yapılarının şematik gösterimi [23].....	9
Şekil 2.2 Karışık matris membran (MMM) morfolojisinin şematik diyagramı [28]	10
Şekil 2.3 Membranlarda ayırmanın şematik gösterimi [36].....	12
Şekil 2.4 İtici gücün basınç olduğu membran proseslerinin uygulama kapsamı [39]	15
Şekil 2.5 Membran hazırlık şeması [46]	16
Şekil 3.1 Membranlarda moleküler taşınımın şematik gösterimi	21
Şekil 3.2 Termo-pervaporasyon proses şeması [66]	22
Şekil 3.3 Süpürücü Gaz Pervaporasyonu proses şeması [66]	22
Şekil 3.4 Vakum Pervaporasyonu proses şeması [66].....	23
Şekil 6.1 Pervaporasyon deney düzeneği.....	36
Şekil 6.2 Gaz kromatografisi akış şeması	37
Şekil 7.1 Dolgusuz PDMS, PDMS/%5SiO ₂ , PDMS/%10SiO ₂ ve PDMS/%15SiO ₂ Karışık Matris Membranlarının FTIR spektrumları.....	38
Şekil 7.2 Dolgusuz PDMS, PDMS/%5SiO ₂ , PDMS/%10SiO ₂ ve PDMS/%15SiO ₂ Karışık Matris Membranlarının sıcaklığa karşı bozunma grafiği.....	39
Şekil 7.3 Membranların taramalı elektron mikroskobu ile yapısının görünümü ...	40
Şekil 7.4 Dolgusuz PDMS (a), PDMS/%5SiO ₂ (b), PDMS/%10SiO ₂ (c) ve PDMS/%15SiO ₂ (d) Sorpsiyon Sonuçları	40
Şekil 7.5 Dolgusuz PDMS, PDMS/%5SiO ₂ , PDMS/%10SiO ₂ ve PDMS/%15SiO ₂ membranlarının İBE karışımındaki sorpsiyon davranışları	41
Şekil 7.6 Dolgusuz PDMS (a), PDMS/%5SiO ₂ (b), PDMS/%10SiO ₂ (c) ve PDMS/%15SiO ₂ (d) Karışık Matris Membranlarının Akı Sonuçları	42
Şekil 7.7 İBE karışımının pervaporasyonu için dolgusuz PDMS, PDMS/%5SiO ₂ , PDMS/%10SiO ₂ ve PDMS/%15SiO ₂ membranlarıyla elde edilen toplam akı sonuçları	43
Şekil 7.8 Dolgusuz PDMS (a), PDMS/%5SiO ₂ (b), PDMS/%10SiO ₂ (c) ve PDMS/%15SiO ₂ (d) Karışık Matris Membranlarının Kısmi Akı Sonuçları	44
Şekil 7.9 30°C, 40°C ve 50°C'de farklı tip membranların Bütanol/su (a) ve organik/su (b) seçicilikleri	45

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Bütanol geri kazanımı için bazı membranların PV performansının karşılaştırılması	5
Tablo 2.1 Membran proseslerinin amaçları [37]	12
Tablo 2.2 Membran ayırma proseslerinin itici güce göre sınıflandırılması [38]	13
Tablo 4.1 Yakıt özelliklerinin karşılaştırılması [69]	27
Tablo 4.2 Bütanol izomerlerinin moleküler yapısı ve uygulama alanları [88]	29
Tablo 4.3 Bütanol izomerlerinin bazı ilgili fizikokimyasal sabitleri [89]	30



Bütanol Geri Kazanımı için Nanokompozit Poli (Dimetilsiloksan) Membran Hazırlanması ve Pervaporasyon Performansının Belirlenmesi

Büşra DEMET

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yavuz SALT

Yeşil ve sürdürülebilir enerji kaynaklarından biri olan biyoyakıtlar (biyobütanol gibi) enerji krizini ve iklim değişikliğini hafifletmek için umut verici alternatifler olarak büyük ilgi uyandırmıştır. Günümüzde biyoyakıt üretimi, sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak, fosil yakıtlara göre yenilenebilir ve temiz bir alternatif kaynaktır. Bütanol; biyokütle fermantasyonu ile üretilen 4 karbonlu bir alkoldür, Azot oksit (NO_x) emisyonlarının azaltılmasına katkı sağlaması, düşük uçuculuk, üst ısı değer gibi üstün özelliklere sahip olması, yakıt olarak kullanılmasını cazip kılar.

Membran teknolojisi, geçirgen membranlar yardımıyla iki faz arasındaki maddelerin taşınmasına yönelik yaklaşımları kapsayan bir araştırma alanına sahiptir. Polimerik ve inorganik membranların kısıtlamalarını geride bırakabilmek için nanokompozit membranlar bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Nanokompozitler membran malzemesinin performansını ve membran ömrünü artırmak için membran teknolojisinde uygulama bulmaktadır.

Bütanolün sulu çözüldüden geri kazanılması için gelecek vadeden teknolojilerden biri pervaporasyondur ve ayırma işlemleri düşük enerji ile gerçekleştirebilir. Bu çalışmada geleceğin önemli bir biyoyakıt maddesi olarak görülen bütanolün pervaporasyon ile geri kazanımı hedeflenmiştir. Bu amaçla polidimetilsiloksan polimeri ve nano dolgu malzemesi olarak silika kullanılmıştır.

Membranlar hem dolgusuz hem de farklı oranlarda SiO₂ nanopartikülleri dahil edilerek çözelti-döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Saf PDMS membrana SiO₂ ilavesinin membranın kimyasal bağ yapısında meydana getirdiği değişim FTIR ile analiz edilmiştir. Membranların morfolojik yapıları ise SEM analizleri ile belirlenmiştir. Membranların besleme karışımındaki bileşenlere karşı seçiciliğini belirlemek için sorpsiyon deneyleri yapılarak bileşenleri tutma kapasiteleri belirlenmiştir. SiO₂ dolgu miktarının ve proses sıcaklığının membranların ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Dolgu oranının artmasıyla akı değerlerinde azalma, sıcaklığın artmasıyla artış olduğu saptanmıştır. En iyi ayırma performansı ağırlıkça %5 SiO₂ dolgu oranı ve 50°C operasyon sıcaklığında elde edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda geliştirilen membranların izopropilalkol-bütanol-etanol çözüldülerinden bütanolü ayırmada sahip olduğu potansiyel ortaya konmuştur. Bu çalışma fermantasyon sonucu açığa çıkan karışımlardan biyoyakıtların geri kazanımı için yüksek performanslı karışık matris membranların hazırlanması konusunda fikir verebilir.

Anahtar Kelimeler: Pervaporasyon, nanokompozit membranlar, bütanol, silika, polidimetilsiloksan.

Preparation of Nanocomposite Poly (Dimethylsiloxane) Membrane for Recovery of Butanol and Determination of the Pervaporation Performance

Büşra DEMET

Department of Chemical Engineering

MSc Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yavuz SALT

As one of the green and sustainable energy sources, biofuels (such as biobutanol) have aroused great interest as promising alternatives to alleviate the worsening energy crisis and climate change. Nowadays, biofuels production is a renewable and clean alternative source compared to fossil fuels as a sustainable energy source. Butanol is a 4-carbon alcohol that can be produced by biomass fermentation, its contribution to the reduction of nitrogen oxides (NO_x) emissions, its superior properties such as low volatility and high thermal value make it attractive to be used as a fuel.

Membrane technology has a scientific research area covering approaches to transporting materials between two fractions with the help of permeable membranes. Nanocomposite membranes are offered as an alternative to overcome the limitations of both polymeric and inorganic membranes. Nanocomposites find applications in membrane technology to improve the performance of membrane materials and to increase the life of membranes.

One of the promising technologies for the recovery of butanol from aqueous solution is pervaporation. Because it can realize the separation process with low energy. In this study, it was aimed to recover butanol, which is considered to be an important biofuel substance of the future, by pervaporation. For this purpose, polydimethylsiloxane polymer was used as the active layer and silica was used as the nano filler material.

In this study, the recovery of butanol, which is considered an important biofuel substance of the future, was aimed by pervaporation. For this purpose, polydimethylsiloxane polymer was used as the active layer and silica was used as the nano-filling material. The membranes are prepared by solution-casting method, including SiO₂ nanoparticles both without filling and in different proportions. The change caused by the addition of SiO₂ to the pristine PDMS membrane in the chemical bond structure of the membrane was analyzed by using FTIR. Morphological structures of membranes were determined by SEM analysis. In order to determine the affinity of membranes to the components in the feed mixture, sorption experiments were conducted and their capacity to hold the components was determined. The effect of SiO₂ filler amount and process temperature on the separation performance of membranes was investigated. It was found that there was a decrease in flux values with an increase in the filler ratio and an increase with an increase in temperature. The best separation performance was achieved at a filler ratio of 5% SiO₂ by weight and an operating temperature of 50°C. As a result of the experimental studies, the potential of the membranes developed for separating butanol from IBE solutions has been revealed. This study can give an idea about the preparation of high-performance mixed matrix membranes for the recovery of biofuels from mixtures released as a result of fermentation.

Keywords: Pervaporation, nanocomposite membranes, butanol, silica, polydimethylsiloxane.

1.1 Literatür Özeti

Biyokütleden üretilen biyoyakıtlar; etanol, bütanol gibi sıvı, hidrojen, metan gibi gaz ve odun, kömür gibi katı yakıtlar olarak kategorize edilmektedir. Sıvı biyoyakıtlar, ulaşım özelliklerinin benzin ve dizel ile benzer olması nedeniyle en fazla ilgiyi çeken kategoridir.

Benzin ve dizele artan talep ve petrol yataklarının dünya çapında tükenmesi göz önüne alındığında, sıvı biyoyakıtların otomotiv yakıt pazarı üzerindeki etkisinin özellikle ilerleyen yıllar içerisinde artacağı öngörülmektedir. Biyoyakıt üretimi hammadde kullanılabilirliği dahil tarımsal biyokütlenin sıvı biyoyakıtlara fermantasyonu ve maliyet açısından rekabetçi ürün geri kazanımı gibi bazı temel zorluklarla karşı karşıyadır ve biyoyakıt üretiminin ticarileştirilebilmesi için bu zorlukların ele alınması gerekmektedir [1].

Membran, bir itici güç yardımıyla, iki ortam arasındaki belirli bileşenlerin geçişine izin verebilen veya önleyebilen seçici bir malzeme olarak tanımlanabilir. Permeasyonun sağlanması için membran boyunca uygulanan basınç, konsantrasyon veya elektrik potansiyel gradyanı ile bir itici güç oluşturulabilir. Membrandan geçen kısım permeat olarak adlandırılırken, retentat membrandan geçmeyen kısmı oluşturmaktadır [2].

Membran temelli ayırma, bir karışımı ayırmak için ince bir bariyer olarak membran kullanılmasına dayanır. Seçicilik ve geçirgenlik, bir membranın iki temel performans özelliğidir. Karışımı oluşturan bileşenlerin membrandan geçme kabiliyeti geçirgenlik olarak tanımlanır. Membran seçiciliği, membran boyunca daha fazla geçen bir bileşenin geçirgenliğinin daha az geçen bileşenin geçirgenliğine olan oranı olarak bilinir.

Karışık matris membranlar, mevcut membran bazlı ayırma teknolojisinin ilerlemesinde önemli katkılar sunan bir membran sınıflandırmasıdır. Ayırma performansını artırmak için kullanılabilen karışık matris membranlar (MMMs);

zeolit, karbon moleküler elek (CMS) ve silika nanopartikülleri gibi inorganik dolgu maddelerinin bir polimer matrisine dahil edilmesiyle hazırlanabilmektedir. MMM'nin başarılı bir şekilde uygulanması, büyük ölçüde polimer matris seçimi, inorganik dolgu maddesi ve iki faz arasındaki etkileşime bağlıdır. Karışık matris membranların elde edilmesi inorganik membranların aksine zor değildir. Normalde dağılmış inorganik faz ve bir polimer içeren membran, polimer çözeltisinin dökümü ve daha sonra yoğun bir membran elde etmek için çözücünün kontrollü bir ortamda buharlaştırılmasıyla hazırlanır [3].

Sudan organik bileşiklerin geri kazanımı için organik bileşiklerin dehidrasyonundan ve organik karışımların ayrılmasına kadar geniş bir uygulama yelpazesinde potansiyel çözümler sunan pervaporasyon gelecek vadede bir işlemdir [4].

Liu ve diğ. (2011) kapiler destekli ultra ince 300 nm kalınlığa sahip homojen silikalit-PDMS nanokompozit membran hazırlamışlar ve 80°C'de ağırlıkça %0,2; 1; 2 ve 3 besleme konsantrasyonlarında izo-bütanol sulu çözeltisi ile çalışmışlardır. Bu konsantrasyonlara denk gelen akı değerlerini sırasıyla 5; 7,1; 8,9 ve 11,2 $\text{kgm}^{-2}\text{sa}^{-1}$, seçicilik değerlerini sırasıyla 41,6; 32; 27,6 ve 25 olarak bulduklarını belirtmişlerdir [5].

Liu ve diğ. (2011) çalışmalarında, bütanol sulu çözeltisinden membran kalınlığı 10 μm olan bir PDMS/seramik kompozit membran kullanarak çalışma sıcaklığının, besleme konsantrasyonunun ve besleme akış hızının pervaporasyon performansına etkisini araştırmışlardır. Sıcaklık veya besleme bütanol konsantrasyonu arttıkça, ayırma faktörü biraz azalırken membran boyunca toplam akıda artış tespit etmişlerdir. 40°C'de %1 bütanol içerikli besleme için, toplam akı ve ayırma faktörünü sırasıyla 457,4 $\text{gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ ve 26,1 olarak bulmuşlardır [6]. Besleme akış hızının artmasıyla toplam akı kademeli olarak artarken ayırma faktörü çok az değişiklik göstermiştir.

Li ve diğ. (2013) bütanol-su karışımını pervaporasyon prosesi kullanarak ayırmak için farklı çözücüler kullanarak dolgunsuz PDMS membran hazırlamışlardır. Besleme konsantrasyonu ağırlıkça %1,5 ve besleme sıcaklığı 55°C'dir. Çözücü olarak ağırlıkça %80 n-hekzan; ağırlıkça %20 n-hekzan ve su kullandıklarında

ayırma faktörünü sırasıyla 33,70; 41,70; 43,72 ve toplam akıyı sırasıyla 723,80; 704,60; 670,18 $\text{gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir [7].

Wang ve diğ. (2016) PDMS/ZIF-7 karışık matris membranı hazırlayarak ZIF-7 nanopartiküllerinin homojen dağılımını ve daha iyi arayüz uyumluluğunu SEM ve EDS ile karakterize ettiklerini bildirmişlerdir. En yüksek ayırma faktörünün ağırlıkça %20 ZIF-7 dolgulaması ile meydana geldiğini ve dolgunsuz PDMS membran ile kıyaslandığında akıları ve ayırma faktörleri sırasıyla 1689 $\text{gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ ve 66; 1080 $\text{gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ ve 51 olarak elde edildiğini belirtmişlerdir [8].

Azimi ve diğ. (2017) ayırma performansını geliştirmek için PDMS membranlara farklı oranlarda aktif karbon (AC) ekleyerek nanopartikül içeriğinin etkisini araştırmışlardır. Çalışma sıcaklığındaki artışın (37 ve 57°C) PDMS kompozit membran performansının iyileştirilmesine neden olduğunu; daha yüksek sıcaklığın PDMS zincirlerinde serbest hacmin artmasıyla sonuçlandığını ve bu durumun bütanolün daha yüksek difüzyonuna yol açtığını belirtmişlerdir. Nanopartikül varlığının PDMS membran performansını ağırlıkça %6 AC içerdiğinde geliştirdiğini belirtmişlerdir. 57°C' de %0,5'lik bütanol sulu çözelti beslemesiyle geçirgenliğin ağırlıkça %6 AC konsantrasyonu ile maksimuma ulaştığını bildirmişlerdir [9].

Bai ve diğ. (2013), n-bütanol-su karışımlarının pervaporasyon ile ayrılması için PDMS/ZIF-8 karışık matris membranları hazırlamışlar ve ağırlıkça %1-5 aralığında çalışmışlardır. ZIF-8 içeriğinin artmasıyla n-bütanol/su seçiciliğinin ilk başta arttığını daha sonra azalışa geçtiğini ve 60°C'de %0,96 n-bütanol besleme konsantrasyonu ile ağırlıkça %2 ZIF-8 içeren membranın en iyi PV performansı gösterdiğini belirtmişlerdir. Geçirgenliği ve seçiciliği sırasıyla $3,28 \times 10^5$ barrer ve 7,1 olarak bulmuşlardır [10].

Xue ve diğ. (2014) ABE fermantasyon besiyerinden bütanol geri kazanım potansiyelini değerlendirmek için karbon nanotüpler (CNTs) dolgulu PDMS hibrit membran üretmişlerdir. Homojen PDMS membranı ile karşılaştırıldığında, PDMS membranına dolgulanan CNT'ler, bütanol akısı ve ayırma faktörü temelinde bütanol geri kazanımının iyileştirilmesi için faydalı olduğunu belirtmişlerdir. 80°C'de bütanol/su çözeltisinden bütanolü ayırmak için, ağırlıkça %10 CNT ile doldurulmuş PDMS membran kullandıklarında maksimum toplam akıyı ve bütanol ayırma faktörünü sırasıyla 244,3 $\text{gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ ve 32,9 olarak belirlemişlerdir [11].

Liu ve ark. [12] pervaporasyon ile n-bütanol geri kazanımı için in-situ çapraz bağlı PDMS/bromlu polifenilen oksit (c-PDMS/BPPO) membranının özelliklerini test etmişlerdir. n-butanol-su karışımı için PDMS/BPPO membranı ile gerçekleştirilen PV deneyleri sırasında $220 \text{ gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ toplam akı ve 35 ayırma faktörü elde etmişlerdir.

Yin ve ark. [13] dolgu içermeyen ve %5, 25 ve %40 oranlarında ZIF-71 içeren PDMS nanokompozit membranlar hazırlamışlar ve etanol ve n-bütanolün sulu çözeltiden pervaporasyon ile ayrılma performansını incelemişlerdir. %40 ZIF-71 içeren %2'lik etanol sulu çözeltisinin seçiciliği $0,81 \pm 0,04$ ve ayırma faktörü $12,5 \pm 0,3$ ve %2'lik n-bütanol sulu çözeltisi için seçicilik $5,64 \pm 0,15$ ve ayırma faktörünü $699 \pm 1,8$ olarak elde etmişlerdir.

Srivastava ve diğ. [14] yeni bir üç katmanlı kompozit membran hazırlayarak, 1-bütanolün sulu çözeltiden pervaporasyon yoluyla ayrılmasını araştırmışlardır. PDMS ve metal destek arasına bir hidrofobik PE tabakası yerleştirerek toplam akı ve ayırma faktörünün arttığını belirlemişlerdir. 37°C ' de %2' lik 1-bütanol besleme çözeltisi için PDMS/PE/Pirinç destek kompozit membranıyla toplam akıyı $132 \text{ gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$, bütanol akısını $51 \text{ gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ ve ayırma faktörünü ise 32 olarak elde etmişlerdir.

Zheng ve diğ. 60°C ' de %1' lik n-bütanol/su karışımının pervaporasyonunda PDMS-FAS-35 ile hazırlanan membranın akısını $843 \text{ gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ ve geleneksel TEOS ile çapraz bağlı PDMS akısını $1375 \text{ gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ olarak bulduklarını bildirmişlerdir [15].

Hidrofobik mikro-zeolit dolgulu karışık matris membranlarının bütanol üretimi için ABE fermantasyonu ile entegre edilerek değerlendirilmesi üzerine Xue ve diğ. çalışma yapmışlardır. 15,0 g/L bütanol içeren bir besleme çözeltisinde besleme sıcaklığının pervaporasyon performansı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Besleme sıcaklığı 30°C 'den 80°C 'ye getirildiğinde, nüfuz eden moleküllerin difüzyonunun artması ve zeolit/PDMS matrisinde bütanolün desorpsiyon hızının artması nedeniyle hem toplam akı hem de bütanol akısı artmıştır. %80 zeolit katkıyla ile permeattaki bütanol konsantrasyonu 334,6 g/L ve ayırma faktörü 33 olarak saptanmıştır. Sıcaklığın artması polimer zincirlerinde daha fazla serbest hacim üreteceği için bileşiklerin nüfuzunun kolaylaştığı ifade edilmiştir [16].

Li ve diğ. (2019) ZIF-8'in hidrofobikliğini daha da arttırmak için ZIF-8 partiküllerini öncelikle polidopamin (PDA) ile kaplayarak kimyasal reaktif bir yüzey oluşturmuşlardır, daha sonrasında n-propiltrimetoksisilan ve n-oktiltrietoksisilan silan bağlama ajanları ile modifiye etmişlerdir. Elde edilen P-ZIF-8@PDA ve O-ZIF-8@PDA ile su temas açısını $132,8^\circ$ 'den sırasıyla $137,3^\circ$ ve $151,5^\circ$ 'ye yükselttiğini bildirmişlerdir. Silan modifiyeli ZIF-8 partiküllerini karışık matris membran üretmek için PDMS'e ilave etmişlerdir. Ağırlıkça %1 O-ZIF-8@PDA içeren membran, 55°C 'de, %1,5 bütanol çözeltisi için 56 ayırma faktörü ve $480,6 \text{ gm}^{-2}\text{sa}^{-1}$ bütanol akısı elde edilmesini sağlamıştır. Dolgu içermeyen PDMS membranına göre ayırma faktörü %34 ve bütanol akısı %85 artmıştır [17].

Fan ve diğ. (2014) iyi dağılmış bir ZIF-8-PDMS nanohibrid membranın üretimi için bir yöntem olarak bir ZIF-8/polimer süspansiyonu ve çapraz bağlama ajanı tetraetil ortosilikat (TEOS)/ katalizör dibütil dilaurat (DBTDL) çözeltisi iki ayrı püskürtücüye koyularak aynı anda PS substrat üzerine püskürtülmüş ve TEOS-DBTDL çözeltisinin püskürtülmesi üzerine, PS membran yüzeyinde çapraz bağlanma reaksiyonları meydana gelmiştir. Geliştirilmiş otomatik püskürtme sistemi ile püskürtme sırasında nanopartikül agregasyonunu önlenmiş olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri ağırlıkça %40 ZIF-8 içeriğine sahip membran ile n-bütanolün %1'lik çözeltisinden 80°C 'de toplam akıyı ve ayırma faktörünü sırasıyla 4846,2 ve 81,6 olarak elde etmişlerdir [18].

Tablo 1.1'de bazı membranların pervaporasyon performans sonuçları verilmiştir.

Tablo1.1 Bütanol geri kazanımı için bazı membranların PV performansının karşılaştırılması

Membran	Besleme Konsantrasyonu (Bütanol %'si)	Besleme Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Ayırma Faktörü	Toplam Akı ($\text{g m}^{-2} \text{sa}^{-1}$)	Kaynak
Seramik destekli PDMS	1,26	37	162	951	[19]
PDMS	1,5	55	33,70	723,8	[7]
Silikalit-1 dolgulu PDMS	1,0	50	111	191	[32]

Tablo1.1 Bütanol geri kazanımı için bazı membranların PV performansının karşılaştırılması (devamı)

PDMS/Seramik Membran	1,0	40	26	457	[6]
ZSM-5 Zeolit dolgulu PDMS	1,5	47	77	118	[97]
Seramik destekli PDMS	1	40	42,9	1282	[20]
PDMS-FAS-35	1	60	51,7	843	[15]
PDMS-TEOS-35	1	60	32	1375	[15]
Zeolit/PDMS	1,5	80	33	377,2	[16]
O-ZIF-8@PDA/PDMS	1,5	55	56	1039	[17]
ZIF-8/PDMS	1	80	81,6	4846,2	[18]
PDMS/PE/Pirinç	2	37	32	132	[14]

1.2 Tezin Amacı

Düşük yüzey alanı, yetersiz termal stabilite ve kimyasal özellikler, geçirgenlik ve/veya ayırma faktörünün yeterince yüksek elde edilememesi yüksek performanslı ticari membranların geliştirilmesinde karşımıza çıkan başlıca engellerdir. Nanokompozit membranlar, nanopartiküllerin dolgu maddesi olarak polimer matrislere katılmasıyla elde edilir. Nanokompozit membranların performansı, dolgu maddelerinin yapısal özelliklerine bağlıdır. Bu tezin amacı daha iyi ayırma özelliklerine sahip bir alternatif membran hazırlamaktır. Bu çalışma kapsamında PDMS-SiO₂ nanokompozit membranlar hazırlanmış olup; hazırlanan membranlar kullanılarak bütanol ayrışmasına odaklanılmıştır ve pervaporasyon performansları belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Fosil yakıtların tükenmesi, birincil ulaşım yakıtı olduğu için küresel olarak temel bir konudur. İklim değışikliklerini ve küresel ısınma gibi çevre sorunlarını da kapsayan konularla ilgilenilmesi gerekmektedir. Ham petrol rezervlerine olan bağımlılığı azaltabilme potansiyeline sahip olması nedeniyle biyoyakıtlar gelecek vadede ulaşım yakıtları olarak görülmektedir. Günümüzde biyoetanol yaygın bir şekilde ulaşım yakıtı olarak kullanılsa da umut verici ve rekabetçi üstün özelliklere sahip olan biyobütanole olan ilginin artacağı düşünülmektedir. Pervaporasyon prosesi ile fermantasyon suyundan bütanolü geri kazanmak için polidimetilsiloksan (PDMS) kullanılarak nanokompozit membranlar geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ayırma performansını optimize etmek için üç farklı oranda dolgu ilavesiyle PDMS kompozit membranlar hazırlanmıştır.

Nano boyutlu dolgu maddesi olan SiO_2 'nin PDMS polimer matrisine dağıtılmasıyla ara yüzey temasını arttırarak bütanolün geri kazanımına yönelik bir membran hazırlanması ve daha iyi seçicilik ve akı değerleri ortaya koyarak pervaporasyon performansının geliştirilmesi beklenmektedir.

2.1 Membran Tanımları

Bir membran seçici kütle taşınımına izin veren ince bir bariyerdir. Bir bariyer malzemesi boyunca sıvı ve gaz taşınması için temel fiziksel ilkeleri ortaya çıkarmak amacıyla 1850 ve 1900 yılları arasında membranlar kullanılmıştır. Bu çalışmaların başında, membranların sıvı karışımları ayırmak için kullanılabileceği kabul edilmiştir. Membranlar, ilk zamanlarda nitroselüloz, doğal kauçuk ve paladyumun yoğun filmlerini içeriyordu. 1920'lerin başında Zsigmondy ve Bachmann ilk ticari sentetik membranları Almanya'da geliştirmiştir. Bu mikro gözenekli nitroselüloz membranlar içme suyundaki bakterilerin hızlı tespitiyle birlikte laboratuvar amaçlı kullanılmıştır. Membranlar 1960'lara kadar hiçbir endüstriyel ayırma işleminde kullanılmamıştır. Sourirajan ve Loeb tarafından UCLA'da 1958'den 1960'a kadar suyun desalinasyonu için asimetrik selüloz asetat membranlarının geliştirilmesi, ayırmlar için membranların yaygın olarak kullanılmasındaki en önemli başlangıç noktasıdır [23].

Membran teknolojisi, gıda, ilaç, biyoteknoloji, atıksu arıtımı gibi endüstriyel sektörlerin çoğunda büyük önem kazanmaktadır. Geleneksel ayırma yöntemlerine göre bu teknolojinin avantajları yüksek ayırma kapasitesi, proses esnekliği ve maliyet etkinliğidir. Bunların yanı sıra, daha az enerji gereksinimi ve membran malzemelerinin kolay ulaşılabilirliği onları daha ilgi çekici hale getirmektedir. Bu teknolojiler arasında, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters ozmoz (RO), gaz taşınımı (GT), pervaporasyon (PV), diyaliz, elektrodializ (ED) ve sıvı membranlar sayılabilir [24].

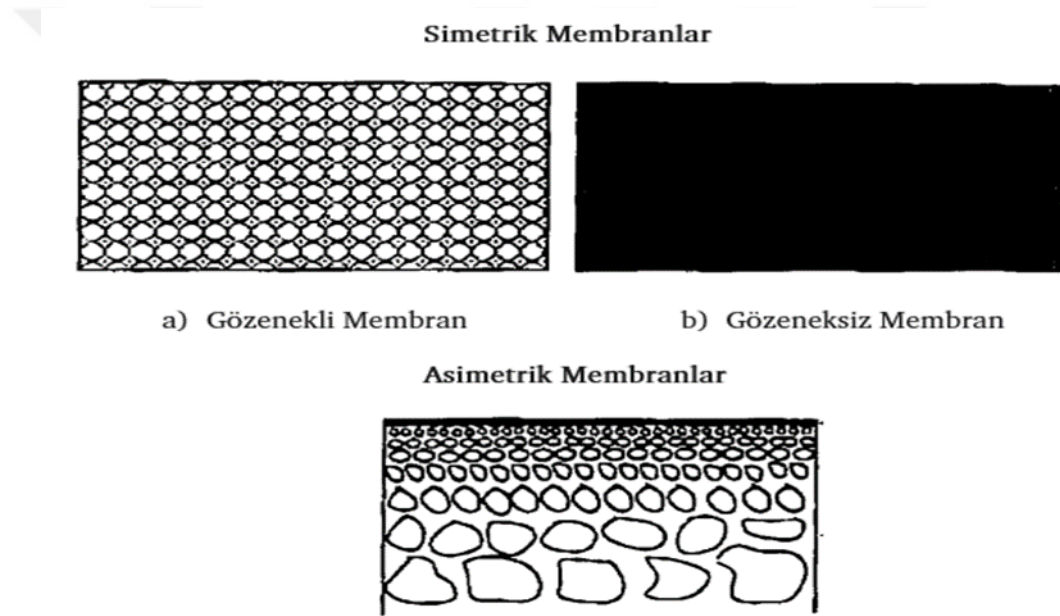
2.1.1 Membranların Sınıflandırılması

Membran teknolojisi geliştikçe membranların sınıflandırılması ihtiyacı ortaya çıkmıştır.

2.1.1.1 Morfolojilerine Göre Sınıflandırılması

Asimetrik (Anizotropik) membranlar: Yüzeğe doğru azalan bir gözenek boyutu derecelendirmesi gösteren membranlardır [2].

Simetrik (İzotropik) membranlar: Yoğun veya gözeneklidirler ve tüm membran kalınlığı boyunca homojen bir yapıya sahip nispeten homojen bir gözenek boyutuna sahip olan membranlardır [25]. Gözeneksiz yani yoğun membranlar, sürekli faz denilen yoğun bir polimer oluşturan ince tabakalardır. Küçük moleküllerin gaz veya sıvı fazdaki ayırma işlemlerinde kullanılırlar. Endüstride gaz ayırma ve ters ozmoz uygulamalarında geniş çapta kullanım alanına sahiptirler [26].

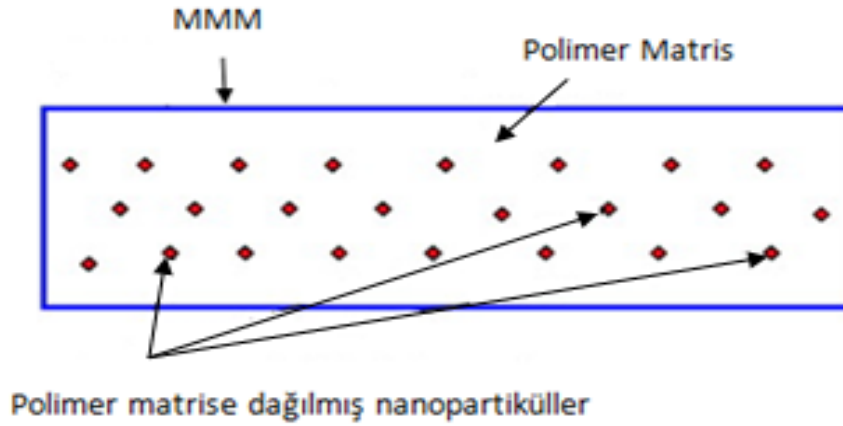


Şekil 2.1 Simetrik ve asimetrik membran yapılarının şematik gösterimi [25]

Kompozit veya Karışık Matris Membran; genel olarak, nanokompozit malzemeler, nanopartiküler malzemelerin (dolgu maddesi) makroskopik bir malzemeye (matris) dağıtılmasıyla oluşturulur [27]. Nanopartiküler malzeme yüksek spesifik yüzey alanına sahip malzemelerdir. Polimerlerin nano boyutlardaki inorganik partiküller için konak olarak hizmet ettiği nanokompozitler, membranların hazırlanmasında bilimsel ve teknolojik ilgiyi çekmiştir [28].

Karışık matris membranların elde edilmesi için polimer matrislere inorganik dolgu maddelerinin ilave edilmesi gerekir. Membran-penetrant etkileşimleri, moleküler

eleme etkisi ve dolgu maddelerinin doku özellikleri MMM'ın performansını etkiler [29].



Şekil 2.2 Karışık matris membran (MMM) morfolojisinin şematik diyagramı [28]

Karışık matris membranlar veya kompozit membranlar, van der Waals kuvvetleri ve kovalent veya hidrojen bağları aracılığıyla bağlanabilen inorganik ve polimerik fazların karıştırılmasıyla elde edilir [31].

Uygun dolgu maddelerinin dahil edilmesinin membran PV performansını arttırmak için iyi bir yol olduğu kanıtlanmıştır [32, 33]. İnorganik dolgu malzemelerinin katkılanması aracılığıyla karışık matris membranlar (MMMs) elde edilir [20, 34].

2.1.1.2 Üretiminde Kullanılan Malzemeye Göre Sınıflandırılması

Membranlar üretim aşamasında çok sayıda farklı malzeme kullanılması membranların birbirlerinden çok farklı özelliklere sahip olmalarını sağlamaktadır.

Organik ve inorganik olarak kimyasal doğalarına göre membranlar sınıflandırılabilir.

Seramik, cam veya metalik malzemelerden yapılabilen *inorganik membranlar*; termal kararlılığa ve mekanik mukavemete sahiptirler ve 200°C'den daha yüksek sıcaklıklarda işlev görebilmeleri nedeniyle endüstriyel kimyasal işlemler için faydalıdır. Metal, metal alaşımları ve seramik kullanarak elde edilen gözeneksiz faz ile bir destek tarafından oluşturulan asimetric gözenekli seramik membranlar olarak 2 sınıfa ayrılırlar [35].

Ayırma problemlerinin üstesinden gelmek için uygun polimer seçimi en önemli noktadır. Polimerik malzemeler *organik membran* eldesinde kullanılan en yaygın malzemelerdir.

2.1.1.3 Ayırma Mekanizmasına Göre Sınıflandırılması

- **Moleküler Eleme Mekanizması**

Ayrımı gerçekleşmesi hedeflenen parçacık boyutunun membran gözenek boyutundan küçük olması gerekmektedir, böylece parçacık boyutundaki farka dayanarak ayırım gerçekleşebilir. Gözenek büyüklüklerini tanımlamak için kullanılan makro, mezo ve mikro gibi ön ekler mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon proseslerindeki membranların gözenek boyutlarını tanımlamada kullanılır.

Gözenekli membranlar boyutlarına göre; 2 nm'den küçükse mikro gözenekli, 2nm'den büyük ve 50 nm'den küçükse mezo gözenekli ve 50nm'den büyükse makro gözenekli olarak 3 sınıfa ayrılırlar [36].

- **Çözünme-Difüzyon Mekanizması**

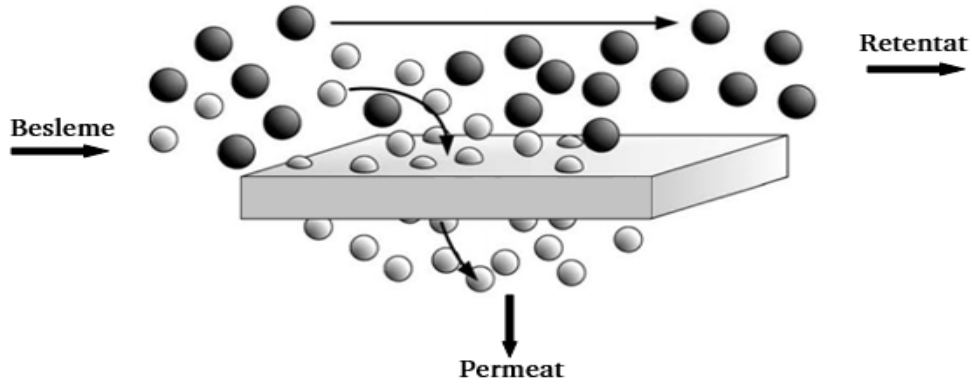
Ters ozmoz ve pervaporasyon gibi proseslerde kullanılan, yoğun bir membran gerektiren bileşenlerin çözünürlük ve difüzyon katsayısındaki farka dayanan mekanizmadır.

- **Elektrokimyasal Mekanizma**

Ayrılması amaçlanan karışımdaki bileşenlerin yükleri arasındaki farka dayanan ve elektrodializ gibi işlemlerde gözeneksiz iyon değişim membranları kullanılır.

2.2 Membran Prosesleri

Membran prosesleri, bir süspansiyon veya bir çözeltiyi bileşenlerine ayırmak için bir zarın özelliklerinin (gözeneklilik, seçicilik, elektrik yükü gibi) kullanıldığı bir grup ayırma işlemi kapsar. Bu proseslerde besleme akımı ikiye ayrılır: membrandan geçen kısım "permeat" olarak membrandan geçemeyen kısım ise "retentat" olarak adlandırılır. Ayrılacak bileşenlerin boyutu, itici gücün türü ve büyüklüğü membran ayırma işlemlerinin sınıflandırılmasındaki kriterlerdir [37].



Şekil 2.3 Membranlarda ayırmanın şematik gösterimi [37]

Membran prosesleri, fiziksel veya fizikokimyasal ayrımları gerçekleştirmek için tasarlanmıştır [37]. Membran proseslerinin amaçları Tablo 2.1’ de verilmektedir.

Tablo 2.1 Membran proseslerinin amaçları [38]

Membran Prosesi	Amaç
Mikrofiltrasyon (MF)	Mikroorganizmalarda dahil olmak üzere askıdaki katıların giderilmesi
Ultrafiltrasyon (UF)	Hem çözülmüş moleküllerin hem de askıdaki kolloidal büyük partiküllerin uzaklaştırılması
Nanofiltrasyon (NF)	Multivalent iyonların ve bazı yüklü veya polar moleküllerin seçici olarak giderimi
Ters Ozmoz (RO)	İnorganik iyonların uzaklaştırılması
Elektrodiyaliz (ED) ve diyaliz	İyonların sudan seçici olarak çıkarılması ve/veya toplanması
Pervaporasyon (PV)	Moleküler gaz ve/veya uçucu çözeltilerin seçici olarak giderimi
Gaz taşınımı (GT)	Moleküler gazın suyun içine veya dışına taşınımı

İtici gücün basınç olduğu membran filtrasyonu, bir membrandan geçirgenlik için itici güç olarak basınç farkının kullanılmasını ifade eder. Bu basınç, çok yüksek

gözeneklilik ve gözenek boyutuna sahip membranlar için düşük veya nano boyutta gözenekli veya yoğun membranlar için yüksek olabilir. Buna göre sınıflandırma gözenek boyutuna, uygulanan basınca ve sonuç olarak uygulama potansiyeline bağlıdır.

Tablo 2.2 Membran ayırma proseslerinin itici güce göre sınıflandırılması [39]

Membran Prosesi	Membran Türü	İtici Güç	Uygulamalar
Mikrofiltrasyon	Simetrik mikrogözenek	Hidrostatik basınç	Aritma, steril filtrasyon
Ultrafiltrasyon	Asimetrik mikrogözenek	Hidrostatik basınç	Makromoleküler çözeltilerin ayrımı
Nanofiltrasyon	Asimetrik mikrogözenek	Hidrostatik basınç	Küçük organik bileşenlerin ayrımı
Gaz Taşınımı (Sıyırma)	Asimetrik veya kompozit, homojen veya gözenekli polimer	Hidrostatik basınç, konsantrasyon gradiyenti	Gaz karışımlarının ayrımı
Diyaliz	Simetrik mikrogözenek	Konsantrasyon gradiyenti	Makromoleküler çözeltilerden tuzların ayrımı
Pervaporasyon	Asimetrik, kompozit	Konsantrasyon gradiyenti, buhar basıncı	Uçucu sıvı karışımların ayrımı

2.2.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon (MF), membranların mikrometre aralığında yaklaşık 0,1 μm 'ye kadar kullanıldığı bir süreçtir. Mikrofiltrasyonda, gözenek boyutunun üzerinde, yani mikrometre aralığında bir boyuta sahip çözünmemiş bileşikler tutulur. Enerji

gereksinimleri düşüktür. Mikrofiltrasyon, en az 0,1 µm büyüklüğünde çözünmemiş maddenin giderimi için uygulanır. Bu proses, katılar, kan hücreleri, büyük makromoleküller, klor ile oksitlenmesi zor olan büyük bakterileri içerir. Mikrofiltrasyon membranları sıklıkla nanofiltrasyon veya ters ozmoz gibi daha sonraki proste partikül kirlenmesini önlemek için ön işlem yöntemi olarak kullanılır. Mikrofiltrasyonda, tamamen bulanıklıktan arındırılmış bir permeat elde edilir, bu da çökme ile elde edilebilenden çok daha iyi bir sonuçtur. Çözünmüş bileşiklerin uzaklaştırılması asgari düzeydedir ve bu durum membran biyoreaktörlerinde kullanımını açıklar [40]. Benzer şekilde, mikroalglerin elde edilmesi için de mikrofiltrasyon kullanılabilir [41]. Bir diğer önemli uygulama alanı, meyve suları ve içeceklerin berraklaştırılması için kullanıldığı gıda teknolojisidir [41].

2.2.2 Ultrafiltrasyon (UF)

Mikrofiltrasyona göre daha küçük gözenek boyutuna sahip, 2-100 nanometre aralığında olan Ultrafiltrasyon (UF) membranlar, 1-6 bar aralığında basınç gerektirir. Hedef bileşikler çözünmüş makromoleküllerdir ve enerji gereksinimleri daha yüksektir. Ultrafiltrasyon artan geçirgenliği ve gelişmiş giderim potansiyeli ile çeşitli uygulamalarda mikrofiltrasyonun yerini alan bir proses olmuştur ve mikrofiltrasyon ile rekabetçi hale gelmiştir.

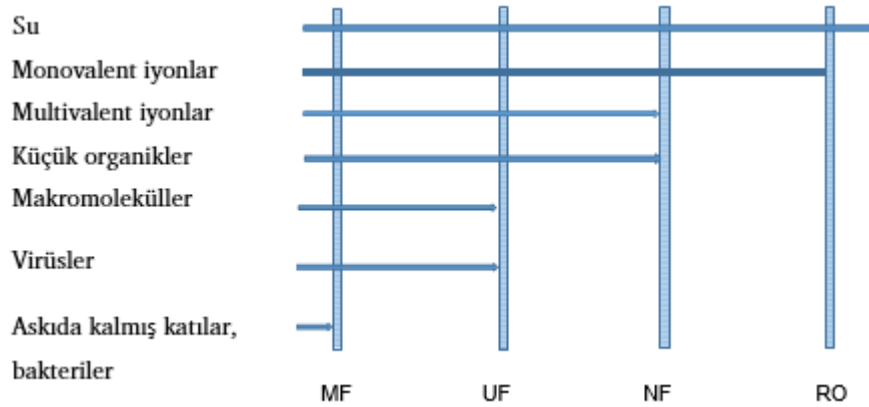
2.2.3 Nanofiltrasyon (NF)

Proses basıncı 5-15 bar aralığında olan Nanofiltrasyon (NF) membranlar 1 nm ve altında bir gözenek boyutuna sahiptir. Nanofiltrasyon, ters ozmoz üzerinde bir uygulama olarak geliştirilmiştir, çünkü sadece kısmen monovalent iyonları tutarken, hala multivalent iyonların neredeyse tamamını reddetmektedir. Enerji gereksinimleri önemli miktarda daha düşüktür [40].

2.2.4 Ters Ozmoz (RO)

Ters Ozmoz (RO) membranları 20 bar veya daha düşük basınçta, ozmotik basıncın yokluğunda veya deniz suyu desalinasyonu için 40-60 bar aralığında çalışabilir. Enerji gereksinimleri daha yüksektir. Bu sadece membran özellikleri ile değil, aynı zamanda tuzların reddedilmesine bağlı olarak ozmotik basıncın oluşumuyla da ilgilidir. Sonuç olarak, enerji gereksinimleri çok yüksektir ve bu yıllar içinde

optimize edilmiş olsa da ozmotik basıncın içsel oluşumu, optimize edilmiş enerji ihtiyaçları için daha düşük bir değer verir [40].



Şekil 2.4 İtici gücün basınç olduğu membran proseslerinin uygulama kapsamı [40]

2.2.5 Gaz Sıyırma (Gaz Taşınımı)

Fermantasyon sırasında etanol gibi toksik fermantasyon ürünlerini gidermek için kullanılan bir prosestir. Ennis ve ark. [42] fermantasyon besiyerinden bütanolün geri kazanımı için gaz sıyırma prosesini uygulamışlardır. Gaz (N_2 veya CO_2 gibi bir fermantasyon gazı), kültür sıcaklığında fermantasyon besiyeri boyunca köpürür, çıkışta soğutulmadan önce etanol gibi uçucu maddeleri yakalar ve etanol buharları sıvı formda yoğunlaşır. Bir alıcının içinde yoğunlaştırılmış olan ürün toplanır. Yoğuşmadan sonra, daha fazla uçucu madde yakalamak ve işlemi döngüsel hale getirmek için fermentöre geri döndürülür. Çok miktarda gaz sirkülasyonu gerektirmesi bu prosesin tek dezavantajıdır [44].

2.2.6 Diyaliz

Diyaliz, çözünen maddenin, genellikle bir elektrolitin, membranın iki tarafı arasındaki konsantrasyon farkından kaynaklanan membran boyunca aktarıldığı bir süreçtir. İşlemin etkili olması için iki koşul yerine getirilmelidir: (1) permeat tarafındaki konsantrasyon düşük tutulmalı, böylece itici güç mümkün olduğunca yüksek kalmalı ve (2) ozmotik basınç düşük olmalı ve işlem sırasında da düşük kalmalıdır [37].

2.2.7 Pervaporasyon

Pervaporasyon, bir sıvı karışımın bileşenlerinin seçici nüfuz ettiği, gözeneksiz bir membrandan bir kimyasal potansiyel gradyanı yoluyla ayırmanın işleminin

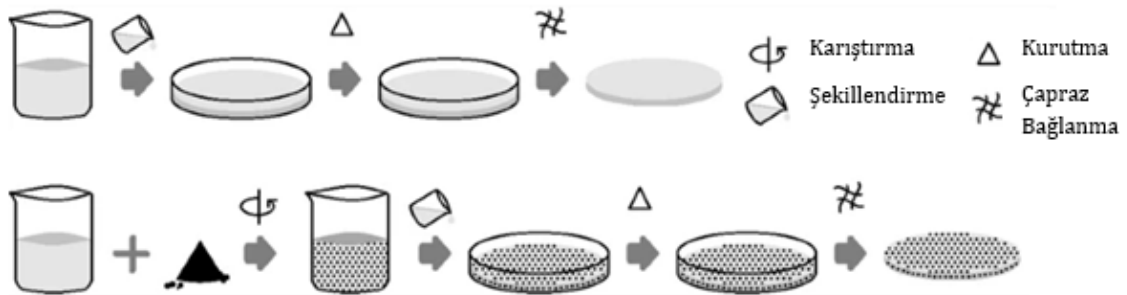
gerçekleştirildiği bir membran prosesidir. Pervaporasyon, azeotropik karışımların ayrılması ve organik çözücülerin dehidrasyonu için umut verici bir teknik olarak tanımlanmaktadır [45].

2.3 Membran Hazırlama Teknikleri

2.3.1 Çözelti Döküm Tekniği

Çözelti döküm tekniğiyle membran hazırlanmasında polimer ve çözücü, çözelti sisteminin ana bileşenleridir, ancak çeşitli katkı maddeleri de eklenebilir. Polimerin seçimi çözelti dökme hazırlığı sırasında birincil önceliğe sahiptir. Seçilen çözücü içinde polimer çözünür olmalıdır. Çözücünün seçimi özel gereksinimlere dayanmaktadır. Çözücü polimeri çözmeli ve hem kinetik hem de termodinamik yönleri dikkate alınmalıdır. Gözenekli ve asimetrik yapılara sahip membranların elde edilmesi gerekiyorsa, suda hızlı karışması nedeniyle dimetil formamid, dimetil asetamid veya dimetil sülfoksit gibi aprotik çözücüler tercih edilir. Aksine, yoğun membranların üretimi için aseton veya tetrahidrofuran gibi polimerin yavaş çökmesine neden olan çözücüler kullanılır. Çözelti dökümüne çeşitli değiştiricilerin eklenmesi, son membran uygulamasına dayanarak membran özelliklerinin ayarlanmasına izin verir.

Döküm çözeltisine gözenek oluşturma ve çapraz bağlama maddeleri gibi farklı tipteki kosolventler, non-solventler ve dolgu maddeleri eklenebilir. Bu katkı maddeleri düşük konsantrasyonlarda kullanılmasına rağmen, bunlar son membran performansları ve uygulamaları için belirleyici olmaktadır [46].



Şekil 2.5 Membran hazırlık şeması [47]

2.3.2 Sinterleme

Sinterleme, polietilen (PE) ve polipropilen (PP) gibi polimerik malzemelerin veya paslanmaz çelik, metal oksitler, grafit veya cam gibi inorganik malzemelerin

tozlarından membranların hazırlanmasına izin veren bir yöntemdir. Parçacıkların sıkıştırılmasını ve birbirine yapışmasını sağlamak için erime sıcaklığının altında gerçekleştirilen ısıtma işlemidir. Sıkışmış partiküller arasında, partikül boyutu ne kadar küçükse, gözenek boyutu o kadar küçük olan, boyutu kesinlikle partikül boyutuna bağlı olan gözenekler oluşur.

2.3.3 Germe

PE, PP ve PTFE gibi yarı kristal polimerlerden gözenekli membranların hazırlanmasında germe yöntemi kullanılabilir. Gözenek oluşumu, yoğun filmin yapısında küçük kopmalar oluşana kadar filmi ekstrüzyon yönüne dik olarak gererek elde edilir. Bu teknikle hazırlanabilecek 0,1-3mm'lik gözenek boyutlarına sahip membranlar mikrofiltrasyon uygulamalarında değerlendirilebilir.

2.3.4 Track-etching (İz-aşındırma)

Diğerlerinden farklı olarak, iz aşındırma tekniği ile hazırlanan membranlar silindirik geometriye sahip düzgün gözenekler sunar. Yoğun bir polimer filminin radyasyona maruz kalmasıyla gerçekleşen bir işlemdir. Genellikle polyeater veya polikarbonat kullanılır. Işınlardan filmin yüzeyine dik olarak geçer ve yol boyunca karşılaşılan polimer zincirlerini hasara uğratar. Tipik olarak NaOH ile yapılan bir sonraki kimyasal işlem, düzenli silindirik gözenekler oluşturulmasını sağlar. Gözeneklerin sayısı ve boyutları, sırasıyla radyasyona ve aşındırma işlemine maruz kalma süresi ile belirlenir. %5 ile %10 arasında değişen düşük gözeneklilik bu tekniğin dezavantajıdır.

2.3.5 Faz İncersiyonu

Faz incersiyonu çok yönlü bir tekniktir. Polimerik membranların hazırlanması için polimerin bir çözücü içinde çözünür olması koşulu sağlanmalıdır. Bu tekniğe göre, bir çözücü içinde çözünen bir polimer, membranların oluşumuna yol açmak için kontrollü koşullar altında sıvı halden katı hale geçer. Membranları istenilen morfolojiye hazırlamak için çalışma koşullarının kontrolü çok önemlidir. Membranların morfolojisi belirleyen en temel adımlar faz ayırma hızı ve çözücünün uzaklaştırılma hızıdır [48].

3.1 Pervaporasyon ve Uygulamaları

Pervaporasyon, membranın permeat tarafı basıncını, bileşenlerin doygunluk basıncından çok daha düşük tutarak, sıvı karışımlardan bileşenlerin gözeneksiz bir membran boyunca seçici olarak uzaklaştırılmasını içerir [49].

Ayrılması istenen bileşence zengin permeat yoğunlaştırılarak alınır, membrandan geçmeyen kısım (retentat) ise tercihli olarak konsantre edilebilir ve yeniden kullanılabilir veya boşaltılabilir. PV prosesinde itici kuvvet, kimyasal potansiyeldeki farka dayanmaktadır ve membran boyunca taşınım olayı çözünme-difüzyon modeline göre, yani membranın aktif yüzey tabakası üzerine besleme bileşenlerinin sorpsiyonu, membran boyunca bileşenlerin difüzyonu ve permeat tarafındaki desorpsiyon ile açıklanabilmektedir [50].

Pervaporasyon prosesinde ayırma işlemi, ayrılacak bileşenlerin membran boyunca geçiş hızları farklılıklarına dayanır ve hem sorpsiyon hem de difüzyonun birleşik etkisi söz konusudur. Pervaporasyonun geleneksel yöntemlere göre avantajları, ürün kontaminasyonunu önleyen düşük işletim sıcaklıkları, minimum enerji tüketimi, çevreye salınan emisyonlardan kaçınılması ve ayırma için ek bileşene gereksinim olmamasıdır [51]. Ayrıca, PV mevcut süreçlere entegre edilebilir ve diğer geleneksel ayırma teknolojileri, örneğin yarışmalı prosesi olan distilasyon ile, karşılaştırıldığında buhar sıvı dengesinden bağımsızdır [4].

1906'da Kahlenberg, hidrokarbon ve alkolün seçici olarak ayrılması için ince bir kauçuk plaka kullanan ilk kişiydi [52]. Bununla birlikte, "pervaporasyon" terimi ilk olarak 1917'de membran geçirgenliğini buharlaşma, damıtma ve kristalizasyon ile ilk kez entegre eden Kober tarafından tanıtılmıştır [53].

Sulu organik veya organik-organik karışımların ayrılması için kullanılabilen pervaporasyon genel olarak bir sıvı-sıvı membran ayırma işlemidir. Pervaporasyon uygulamaları aşağıdaki gibi kategorize edilebilir:

(1) organik çözücülerin dehidrasyonu;

(2) uçucu organik bileşiklerin sulu akışlardan uzaklaştırılması;

(3) organik-organik karışımların ayrılması.

Organik bileşenlerin özellikleri sudan farklı olduğu için ve farklı membran geçirgenlik özellikleri sergilediği için pervaporasyon ilk iki uygulamada oldukça başarılı olmuştur. Bununla birlikte, organik-organik karışımların ayrılması durumunda, bir bileşen için diğerine göre seçicilik sergileyecek uygun membran malzemelerinin belirlenmesi çok daha zordur.

Membrandaki bileşenin geçirgenlik veya çözünürlük değerleri arasındaki fark sayesinde ayırma gerçekleşir. Membran geçirgenliği moleküler boyuta bağlı olduğu için küçük moleküller membrandan daha hızlı geçiş yaparlar. Geçirgenliklerinin kısıtlanması amacıyla daha az çözünürlük sunan membran malzemesi seçilebilir. Bu nedenle, membranın polaritesi, permeat tarafında ayrılacak bileşenler için tercihli muamele sunacak şekilde ayarlanabilir. Örneğin, bazı polar olmayan organiklere karşı geçirgenliği arttırmak için membran organofilik adsorbanlar ile doldurulabilir.

Elastomerik polimer membranlar, camsı polimer membranlar ve iyonik polimer membranlar olmak üzere üç kategoride sınıflandırılabilen polimerik membranlar, pervaporasyon uygulamalarında da kullanılabilen malzemelerdir. Su seçici olan polimerler olarak camsı, organik seçici olan polimerler olarak ise elastomerik polimerler kullanılabilir. Bununla birlikte, organik-organik ayrımlar için, malzeme seçimi son derece sisteme özgü hale gelir ve ayrılacak bileşenlerin göreceli polaritesine ve moleküler boyutuna dayanır [54].

Bir PV prosesinin ana bileşeni membrandır. Bileşenlerin polariteleri, PV prosesinde kullanılması gereken membran tipini belirler [55]. Sulu organik karışımların dehidrasyonu için genel olarak hidrofilik malzemeler tercih edilir ve organik-organik karışımların ayrılması veya seyreltik çözeltilerden organik bileşiklerin geri kazanımı için hidrofobik membranlar kullanılır. Literatürde, kitosan, sodyum aljinat, poli (vinil alkol) (PVA), NaA zeolit membranı vb. gibi hidrofilik membranların sulu organik karışımların dehidrasyonu için kullanıldığı bildirilmiştir. Suyun kinetik çapı alkoller ve esterlere göre daha küçüktür. Bu nedenle, suyu gözeneksiz bir membran ile herhangi bir organik sıvıdan ayırmak kolaydır. Seçici ayırma, bu tür sistemler için hidrofilik membranlar aracılığıyla

kolayca gerçekleştirilebilir [56, 57]. Bileşenlerin geçiş oranını arttıran esnek zincir yapılarına sahip olan polar yapılmayan PDMS veya etilenpropilendienmonomer kauçuk (EPDM) gibi membranlar organik çözücülere güçlü bir benzeşim gösterir [58, 59, 60].

Seçici olmayan ayırma işlemini önlemek için araştırmacılar tarafından çapraz bağlama, daha kararlı bir polimer ile harmanlama, aşılama veya zeolitlerin dahil edilmesi gibi çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar arasında en çok tercih edilen yöntem zeolit içeren polimerik membranların veya başka bir deyişle karışık matris membranların hazırlanmasıdır. Bir polimerik matris içinde zeolit partiküllerinin homojen dağılımının eş zamanlı olarak akı ve seçiciliği arttırdığı literatürde raporlanmıştır [61, 62, 63].

3.2 Pervaporasyonda Taşınım

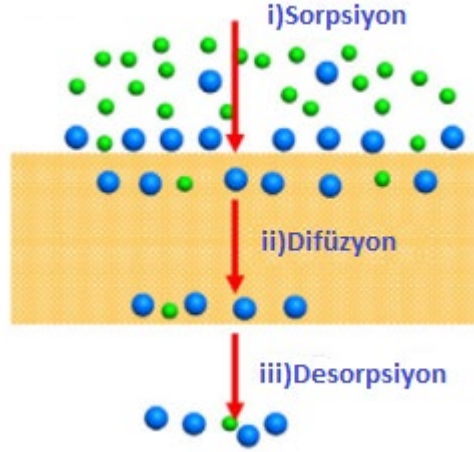
Bir membran boyunca taşınım olayı pasif, aktif veya kolaylaştırılmış olabilir. Membranın bir bariyer görevi gördüğü taşınım pasif taşınımdır. Bileşenlerin penetrasyonu, membrandaki difüzyon hızı ve konsantrasyon gradyanı ile belirlenir. Kimyasal potansiyel gradyanı ile birlikte kolaylaştırılmış taşınım, kütle transferi membrandaki spesifik taşıyıcı bileşenlere dayanır. Aktif taşımada, taşıma için itici güç, membran fazda kimyasal bir reaksiyonla elde edilir.

Pervaporasyonda, çözünenlerin taşınması bir kimyasal potansiyel gradyanı altında gerçekleşir. Bu gradyan, klasik PV modunda membranın permeat tarafına bir vakum uygulanarak sağlanır. Bu vakum membran boyunca bir aktivite gradyanı oluşturur. Alternatif olarak, membranın permeat tarafında inert bir süpürücü gaz da bir aktivite gradyanı oluşturmak için kullanılabilir. Ancak genel olarak, vakum uygulaması çok daha yaygındır. Membran malzemesi ile hiçbir kimyasal reaksiyon meydana gelmediği için taşınım işlemi tamamen fizikseldir. Yoğun membranlarda geçirgenliği ve taşınım olayını açıklamak için çözünme-difüzyon modeli yaygın olarak kullanılmaktadır [64].

Pervaporasyon prosesi sırasında membran boyunca moleküler taşınım çözünme-difüzyon modeline göre üç adımdan oluşur (Şekil 3.1):

- (i) Besleme sıvısı sınır tabakasından membran yüzeyine bileşenlerin sorpsiyonu;

- (ii) Kimyasal potansiyel farkı altında membran boyunca bileşenlerin difüzyonu;
- (iii) Membranın permeat tarafından buhar faza desorpsiyon.



Şekil 3.1 Membranlarda moleküler taşınımın şematik gösterimi [65]

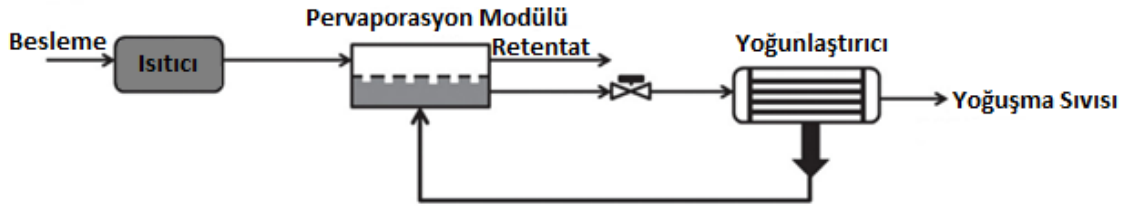
Membranda taşınım olayı, membranın her iki tarafı arasındaki kimyasal potansiyel fark nedeniyle gerçekleşir. Kimyasal potansiyellerdeki fark, sıcaklık farkı (termopervaporasyon—TPV), pervaporasyonda süpürücü gaz uygulanması (süpürücü gazı pervaporasyonu—SGPV) ve membranın permeat tarafında vakum uygulanması (vakum pervaporasyonu—VPV) ile oluşturulabilir [66].

Pervaporasyon, etkili membran bazlı ayırma işlemlerinden biridir. Kütle taşınımının temeli bileşen ve membran arasındaki etkileşim olduğundan, membran malzemesinin doğası ve bileşimi, membranın performansını belirleyen temel faktörlerdir. Pervaporasyon işleminde, sıvı karışımı besleme akımı olarak kabul edilir ve uygulanan vakum nedeniyle permeat buhar olarak elde edilir. Bileşenlerin membran yüzeyinden etkili bir şekilde uzaklaştırılması, nüfuz eden bileşenlerin kısmi basınçlarının neredeyse sıfıra yakın tutulmasıyla kendini gösterir [67].

3.2.1 Termopervaporasyon (TPV)

Günümüzde, termo-pervaporasyon, ilgili bileşenin taşınımı için yeterli itici güç üretmek amacıyla alternatif bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır [68]. Termopervaporasyon, besleme akımı ile membranın permeat tarafı arasındaki

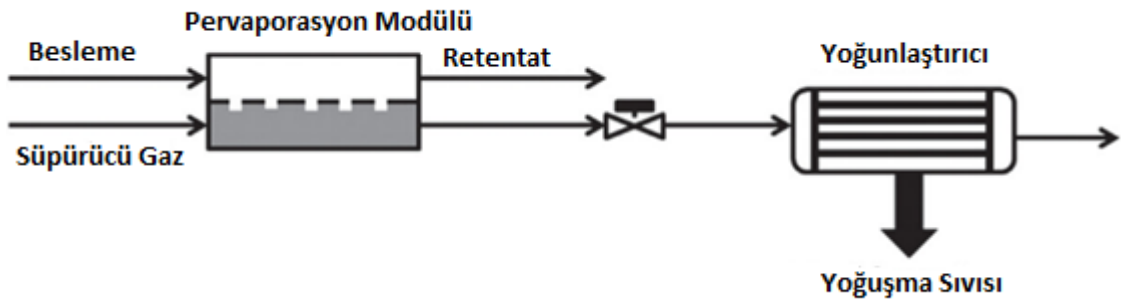
sıcaklık farkına dayanarak permeat tarafında kısmi basınç elde edilmesiyle gerçekleşen bir işlemdir. Membrandan geçen sıvı buharlaşır, aşağı akış bölmesinden dağılır ve soğuk kısımda yoğunlaşır. Bu çalışma modunun en büyük dezavantajı, permeat tarafındaki buharı korumanın zorluğudur ve bu da yüksek modül maliyetlerine neden olur [69]. Bu sürecin avantajı ise itici gücün, ek bir masraf pahasına bir vakum yaratmaya gerek kalmadan doğal olarak yaratılmış olması ve dolayısıyla ekonomik açıdan elverişli olması gerçeğinde yatmaktadır. Termo-pervaporasyonun diğer avantajları arasında, daha yüksek sıcaklıkta daha yüksek kütle transfer katsayıları içeriyor olmasıdır, bu nedenle daha düşük viskoziteye bağlı kütle transfer kaybının sınırlandırılması ve besleme kanalı içindeki basınç düşüşünün daha az olması beklenir [67].



Şekil 3.2 Termo-pervaporasyon proses şeması [67]

3.2.2 Süpürücü Gaz Pervaporasyonu (SGPV)

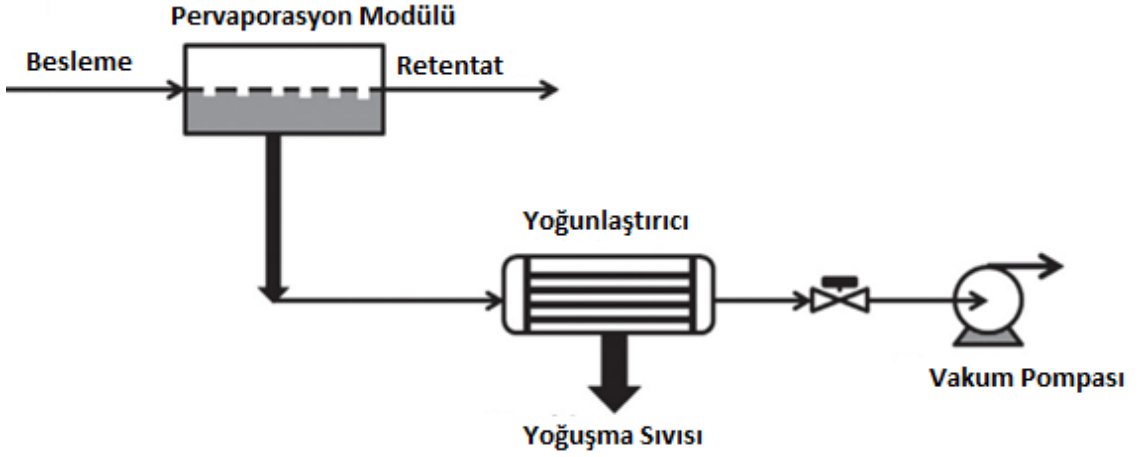
Süpürücü gaz pervaporasyonu (SGPV), buharları inert bir gaz akımı ile süpürerek permeat tarafındaki permeant kısmi basıncının azaltıldığı pervaporasyon prosesidir [69]. Bu proseste membrandan nüfuz eden bileşiklerin sürekli olarak uzaklaştırılması için süpürücü gaz kullanılır.



Şekil 3.3 Süpürücü Gaz Pervaporasyonu proses şeması [67]

3.2.3 Vakum Pervaporasyonu (VPV)

Vakum pervaporasyonu daha yaygın olarak kullanılan bir çalışma modudur. Membrandan permeat tarafına geçecek olan ilgili bileşen önemli ölçüde düşük kısmi basınca sahip olması amacıyla, taşınım için gerekli itici gücü sağlamak için permeat tarafına vakum uygulanır.



Şekil 3.4 Vakum Pervaporasyonu proses şeması [67]

3.3 Pervaporasyon Performansı

Bir pervaporasyon membranının performansı, esas olarak iki parametre ile belirlenebilir: akı ve seçicilik. Akı, toplanan permeat miktarı, membran alanı ve deneysel çalışma süresinin belirlenmesiyle hesaplanır.

Toplam permeat akısı (J_t) Denklem 3.1'e göre hesaplanır.

$$J_t = \frac{W}{A \cdot t} \quad (3.1)$$

Burada; J_t -toplam permeat akısı [$\text{g m}^{-2} \text{sa}^{-1}$], W - permeat kütlesi [g], A - membran alanı [m^2] ve t - permeatın toplandığı zaman aralığı [sa] olarak ifade edilir.

Çok bileşenli sulu karışımdaki permeatın toplam akısı (J_t), su akısı (J_w) ve organik bileşenlerin (J_i) akılarının toplamına eşittir:

$$J_t = J_w + \sum J_i \quad (3.2)$$

Genel olarak, bir i bileşenin (J_i) kısmi akısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$J_i = J_t y_i \quad (3.3)$$

Burada; y_i , i bileşenin permat içindeki kütle kesridir.

Tercihli olarak taşınan bir bileşenin ayırma faktörü (α) aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır:

$$\alpha = \frac{y_i/(1-y_i)}{x_i/(1-x_i)} \quad (3.4)$$

Burada; y_i ve x_i , sırasıyla permat ve beslemedeki i bileşenin kütle kesirleridir.

Pervaporasyon işleminin etkinliğini belirlemek için hem ayırma faktörü (α) hem de akı (J) kullanılarak Pervaporasyon Ayırma İndeksi (PSI) tanımlanmıştır [70]:

$$PSI = J(\alpha - 1) \quad (3.5)$$

Pervaporasyon performansı sadece kullanılan membrana değil, aynı zamanda besleme konsantrasyonu, sıcaklık, permat basıncı ve besleme akış hızı gibi çalışma parametrelerine de bağlıdır.

3.3.1 Sıcaklığın Etkisi

Besleme tarafındaki kütle transferi, konsantrasyon polarizasyonunun derecesi ile sınırlı olabilir. Besleme akış hızındaki artış, konsantrasyon polarizasyonunu azaltmalı ve sıvı sınır tabakasındaki taşıma direncinin azalması nedeniyle akı prensip olarak artmalıdır. Pervaporasyondaki akı ve seçicilik, genellikle Arrhenius yasasını takip eden besleme sıcaklığından ve akışından da etkilenir:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.6)$$

Burada; J_0 Arrhenius sabiti, R ideal gaz sabiti, T mutlak sıcaklık (K) ve E_a geçirgenlik için aktivasyon enerjisidir.

Besleme tarafındaki buhar basıncı besleme sıcaklığının artmasıyla üstel olarak artar. Buhar basıncı permat tarafında sabit tutulduğundan, besleme tarafında artan buhar basıncı, itici güçte bir artışa neden olur. Sıcaklıktaki artış, membran boyunca taşınım için difüzyon katsayısını artırır. Besleme sıcaklığı ile polimer zincirlerinin hareketliliği artar ve bu da membranların serbest hacminin artmasına neden olur [71].

3.3.2 Besleme Konsantrasyonunun Etkisi

Besleme konsantrasyonu, karışımdaki daha geçirgen bileşenin konsantrasyonunu ifade eder. Besleme konsantrasyonundaki bir değişiklik, sıvı/membran arayüzündeki sorpsiyonu doğrudan etkiler, yani membrandaki bileşenlerin konsantrasyonu, besleme konsantrasyonu ile artma eğilimindedir. Membrandaki difüzyon konsantrasyona bağlı olduğundan, penetrasyon akışı genellikle besleme konsantrasyonu ile artar [71].

3.3.3 Membran Kalınlığının Etkisi

Fick denkleminde ve çözelti-difüzyon modeline göre, bir membran boyunca penetrant geçirgenliği membran kalınlığından bağımsız olmalıdır, ancak akı, membran kalınlığı ile ters orantılıdır [72].

3.3.4 Permeat Basıncı Etkisi

Yüksek vakum, yüksek enerji maliyetiyle doğrudan ilişkili olduğundan, permeat basıncı başka bir önemli çalışma parametresidir. Maksimum akı, teorik olarak, sıfır mutlak permeat basıncında elde edilir. Pervaporasyon prosesi için itici kuvvet, membranın besleme ve permeat tarafı arasındaki buhar basıncı farkı ile sağlanır [73].

Küresel değişimin etkilerini ele almak ve çevre korumasını artırmak için gerekli değişiklikleri değerlendirecek olursak, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı giderek daha fazla gerekli hale gelmektedir. Fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi ve emisyonları, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması konusunda araştırmaların yapılmasını teşvik etmiştir. Biyokütle, katı, sıvı ve gaz biyoyakıt üretimi için potansiyel bir yenilenebilir kaynak teşkil etmektedir. Biyokütlenin geniş çapta mevcut olması ve enerji tedarik sisteminde temiz, kullanışlı ve kolay kullanılan elektrik ve sıvı yakıtlar gibi modern enerji kaynağı üretme potansiyeline sahip olması, biyokütle enerjisine son yıllarda olan ilgiyi dünya çapında arttırmıştır [74].

Biyoyakıtlar kısa vadeli karbon döngüsü içinde üretildikleri için daha düşük karbon emisyonlarına sahiptir ve fosil yakıtların yakılmasından farklı olarak, biyoyakıtların yanması karbon nötr olma potansiyeline sahiptir [75].

Biyoyakıt üretimi günümüzde sürdürülebilir bir ekonominin geliştirilmesindeki temel yaklaşımlardan biridir [65]. Biyoyakıtlar ağırlıklı olarak biyolojik materyallerden, çoğunlukla bitkilerden, hayvanlardan, atıklardan ve mikroorganizmalardan elde edilir [76]. Taşıma, depolama ve yüksek enerji yoğunluğu açısından ve mevcut kazanlarda, motorlarda veya türbinlerde kullanılabilmesi açısından katı ve gaz yakıtlarla kıyaslandığında sıvı biyoyakıtlar daha avantajlıdır [77].

Birincil ve ikincil yakıtlar olarak sınıflandırılan biyoyakıtlardan; çoğunlukla yakıt odunu, odun yongaları, peletler ve genellikle ısıtma, pişirme veya elektrik amaçlı işlenmemiş bir görünüm için kullanılan organik malzemeler birincil biyoyakıtlardır. Ulaşım ve endüstriyel amaçlarla yaygın olarak kullanılan sıvı biyoyakıtlar ise ikincil biyoyakıt sınıfını oluşturur [78]. Biyoyakıtlar ayrıca biyoyakıt üretimi için kullanılan hammadde kaynağına göre farklı şekilde sınıflandırılırlar. Birinci nesil biyoyakıtlar mısır, şeker kamışı, kolza tohumu vb. gibi gıda ürünlerinden üretilir. Gıda bitkilerinden elde edilen nişasta veya şekerlerin fermantasyonu ile biyoetanol veya biyobütanol üretiminde ve yağ

bitkilerinin transesterifikasyonu ile biyodizel üretiminde söz konusudur. İkinci nesil biyoyakıtlar, lignoselülozik biyokütle gibi gıda dışı bitkilerden üretilir. Mikroalglerden elde edilen biyoetanol, biyodizel ve biyohidrojen ise üçüncü nesil biyoyakıtlar olarak karşımıza çıkmaktadır [79].

Tablo 4.1 Yakıt özelliklerinin karşılaştırılması [70]

Parametre	Petrol	Dizel	Metanol	Etanol	n-Bütanol
Enerji Yoğunluğu, [MJ L ⁻¹]	32	39-46	16	19,6	27-29,2
Buhar basıncı, (20°C) [kPa]	0,7-207	<0,07	12.8	7,58	0,53
Motor Oktan Sayısı	81-89	-	97-104	102	78
Kaynama Noktası [°C]	27-225	180-343	64.5-65	78-78,4	117-118
Donma Noktası [°C]	< -60	-40/-9,9	-97/-97,6	-114/-114,5	-89,3/-89,5
Hava-yakıt hızı	14,6	-	6,5	9,0	11,2
Yoğunluk, (20°C) [g m L ⁻¹]	0,74-0,80	0,829	0,787	0,785	0,810

4.1 Sıvı Yakıtlar

4.1.1 Biyoetanol

Biyoetanol (etil alkol, CH₃-CH₂-OH) birkaç farklı biyokütle hammadde ve dönüşüm teknolojilerinden üretilen çekici bir alternatif sıvı biyoyakıttır. Yenilenebilir bir biyo-tabanlı kaynaktır ve oksijenlenir, böylece sıkıştırma ateşlemeli motorlarda partikül emisyonlarını azaltma potansiyeli sağlar [81].

Karbon nötr biyoyakıt görevi gören lignoselülozik biyokütleden üretilen biyoetanolün düşük kaynama noktası, daha yüksek buharlaşma ısı ve yüksek oktan sayısı ile karşılaştırılabilir enerji içeriği bulunması avantajları arasındadır [82].

Lignoselülozik biyokütleden biyoetanol üretimi, üç ana ünite işlemini içerir: ön işlem, enzimatik sakrifikasyon ve fermantasyon. Başlıca sınırlamalardan biri olan işlem maliyetinin yüksek oluşu bu prosesi ekonomik olarak uygulanabilir olmasını engellemektedir [80].

4.1.2 Biyometanol

Yüksek oktan sayısı nedeniyle alternatif bir enerji kaynağı olarak kabul edilen biyometanol, düşük yanıcılık, yüksek performans ve düşük emisyon gibi avantajlara sahiptir. Metanol yakıt hücresiyle çalışan araçlarda kullanılabilir, çünkü buhar varlığında CO₂ ve suya tamamen ayrışır. %85 metanol ve %5 benzinin bir karışımı olan M85, mevcut araçlarda önemli teknik değişiklikler yapılmadan kullanılabilir. Biyometanol gazlaştırma veya piroliz ile üretilir. Gazlaştırma pirolizden daha fazla miktarda biyometanol üretir. Nakagawa ve diğ. [83], saman otları, ağaçlar ve ekin kalıntılarında metanol üretimini rapor etmişlerdir. Taranan farklı biyoküteller arasında %55 sonuç ile en yüksek metanol verimi pirinç kepeğinde gözlenmiştir [80].

4.1.3 Biyodizel

Biyodizel bitkisel veya hayvansal yağlardan elde edilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono-alkil esterlerinden oluşan bir yakıttır [84]. Biyodizel; yenilenebilir ve biyobozunur olması, sera gazı emisyonlarının daha düşük olması, az veya hiç sülfür içermemesi, tüm oranlarda petrodizel ile karışabilir olması, motor modifikasyonu gerektirmemesi, düşük hidrokarbonlar, karbonmonoksit (CO) ve partikül emisyonları, yağlayıcı görevi görmesi, tarımsal ve çevresel faydalarının olması gibi çeşitli avantajlara sahiptir. 0 ile -5 °C arasında yüksek donma noktasına sahip olması, filtre tıkanıklığına neden olması; petrodizelden daha düşük enerji kapasitesine sahip olması ve biyolojik olarak parçalanabilir olması nedeniyle depolama problemlerine yol açması bazı dezavantajlarındandır [85].

4.1.4 Biyobütanol

Bütanol, mikrobiyal ABE fermantasyonu ile yenilenebilir kaynaklardan elde edilen kimyasal ve potansiyel bir biyoyakıttır [86]. Enerji içeriğinin daha yüksek, karıştırma yeteneğinin daha iyi olması ve modifiye edilmeksizin geleneksel yanmalı motorlarda kullanılabilmesi gibi etanolü geride bırakan çeşitli avantajlara sahiptir [87].

Anaerobik fermantasyon ile bütanol üretimi, bu organik çözücüyle elde etmek için en eski endüstriyel yöntemlerden biridir [88].

Bütanol, 1-bütanol (*n*-bütanol), 2-bütanol (*sec*-bütanol), izo-bütanol ve tert-bütanol olmak üzere dört izomere sahiptir. Bütanol izomerlerinin molekül yapıları ve uygulama alanları Tablo 4.2' de verilmektedir.

Tablo 4.2 Bütanol izomerlerinin moleküler yapısı ve uygulama alanları [89]

Bütanol İzomerleri	Molekül Yapıları	Uygulama Alanları
1-Bütanol (<i>n</i> -bütanol)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Çözücü, plastikleştirici, kimyasal ara madde, kozmetikler, benzin katkı maddesi
<i>sec</i> -Bütanol (2-bütanol)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	Çözücüler, kimyasal ara madde, endüstriyel temizleyiciler, parfümler veya yapay tatlar
tert-Bütanol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	Çözücü, etanol için denatüran, endüstriyel temizleyiciler, benzin katkı maddesi, kimyasal ara madde
İzobütanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{OH}$	Çözücü ve katkı maddesi, benzin katkı maddesi, endüstriyel temizleyiciler, mürekkep katkı maddesi

Birçok endüstride bütanol izomerlerinin artan kullanımı ve üretimi önemli bir araştırma alanı olarak bütanollerin hem sulu hem de organik karışımlardan geri kazanımını vurgulamaya devam etmektedir. Literatüre göre hidrofobik membranlar kullanılarak bütanollerin zenginleştirilmesi mümkündür.

Tablo 4.3 Bütanol izomerlerinin bazı ilgili fizikokimyasal sabitleri [90]

Bütanol İzomerleri	Kaynama Noktası (°C)	Çözünürlük Parametresi δ_{sp} (MPa ^{1/2})	20 °C'de Buhar Basıncı ($\times 10^2$ Pa (mbar))
1-Bütanol (<i>n</i> -bütanol)	117,7	23,1	5,7
sec-Bütanol (2-bütanol)	99,5	22,1	15,9
tert-Bütanol	82,5	21,7	40,7
İzobütanol	107,9	22,7	12,0

Genel olarak, MMM'lar iki tipik malzeme kullanılarak üretilebilir; sürekli faz olarak polimer ve dağılmış faz olarak inorganik malzeme. Hazırlanan MMM'lardan optimum performans elde edilebilmesi için bu malzemelerin uyumlu olacak şekilde belirlenmesi gerekir. Zeolit, karbon moleküler elek, silika ve metal oksit gibi MMM'ları geliştirmek için çeşitli geleneksel inorganik malzemeler kullanılmıştır [91].

Başarılı karışık matris membranların hazırlanabilmesi için temel faktör, inorganik dolgu maddelerinin seçimine bağlıdır. Bu yaklaşımla polimerlere istenen mekanik özellikleri kazandırmak için zeolitler, karbon moleküler elekler, nanotüpler, nano boyutlu partiküller gibi dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Polimer matrisi ile dolgu partikülleri arasındaki etkileşim MMM'nın hazırlanmasında bazı zorluklar oluşturur. Polimer zincirleri dolgu partikülleri ile etkileşime girmezse dolgu ve polimer arayüzlerinde istenmeyen boşluklar oluşabilir ve bu da membran performansında azalmaya neden olur. Polimer ve dolgu maddesi arasında iyi bir arayüzey etkileşimi sağlayabilmek için dolgu maddeleri değiştirilebilir veya dolgu maddesi modifiye edilerek yüksek performanslı MMM elde edilebilmesi mümkündür [92].

Dolgu maddelerinin boyut, şekil, gözeneklilik doğası gibi özellikleri karışık matris membranlardaki boşluk kusurlarının oluşumunu etkin bir biçimde azaltarak aynı zamanda dolgu ve polimer arasındaki arayüzey etkileşimini onarır [93].

5.1 Metal Organik Çerçevesler (MOFs)

MOFlar, uygun gözenek boyutu, yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve daha mükemmel kimyasal ve termal özellikler gibi üstün özelliklerinden dolayı iyi bir dolgu görevi görür. Sahip oldukları organik kısım, iki faz arasındaki ıslatma özelliklerini geliştirir ve ayrıca polimer matrisi ile etkileşimini güçlendirir. Ayrıca MOFlar, yapıyı yönlendiren ajanlar, kalsinasyon adımı vs. gerektirmeyen daha az enerjiyle, uygulamaların çoğunda zeolitleri geride bırakır [93]. Polimer matrisi ve

dolgu maddesi arasındaki uyumluluk açısından zeolitlere göre avantajlı konumdadırlar. Aslında, zeolitlerde ortak olan kristallığı ve dokusal özellikleri paylaşmanın yanı sıra MOFlar, uygun organik ligandın seçilmesiyle boşluklarının boyutunu, şeklini ve kimyasal fonksiyonelliğini belirlemenin mümkün olması anlamında çok yönlü malzemelerdir. MOFlar, gaz depolama, ilaç dağıtımı, membranlarla gaz ayırma, enantioselektif ayırmalar, sensörler ve heterojen katalizde uygulama için büyük bir potansiyele sahiptir [94].

5.2 Silika

Silika, MMM'ın gelişimi boyunca ilgi gören önemli inorganik bir dolgu maddesidir. Silisyum oksit (silika, SiO₂), termal kararlılığı ve birkaç nanometreye kadar değişen gözenek boyutlarının kontrol edilebilirliği ile büyük avantajlar sağlar. Silika 1000°C'ye kadar amorf bir yapı olarak kalır ve diğer metal oksit türlerine göre oldukça esnektir. TiO₂ ve ZrO₂ gibi metal oksitlerin çoğu granüler yapılar gösterir ve 400-600°C'de kristalleşir, bu da faz değişimi sırasında gözenek boyutlarını genişletir [95].

Ying ve diğ. (2018), membranın termal stabilitesinin, mekanik mukavemetinin, su tutma kapasitesinin ve proton iletkenliğinin membran matrisine silikanın dahil edilmesiyle geliştiğini bildirmişlerdir [96].

5.3 Zeolitler

Partikül büyüklüğü, şekli, dokusal özellikleri ve kimyasal bileşimi gibi durumları değerlendirildiğinde nanogözeneklere sahip çok yönlü dolgu maddelerinden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Kataliz, iyon değişimi ve adsorpsiyonda geniş uygulama alanları bulan zeolitlerin ilk sentezi 1940'larda gerçekleşmiştir.

Genellikle 0,3-1,3 nm aralığında moleküler boyutlu gözeneklere sahip olan zeolitler mükemmel termal, mekanik ve kimyasal stabiliteye sahip oldukları için ideal membran malzemesi olarak kabul görmektedir [97]. Cheng ve ark. (2020), bütanol-su çözeltilisinden bütanolün pervaporasyon ile ayırımı için zeolit dolgulu polidimetilsiloksan (PDMS) karışık matris membranları (MMM) geliştirmişler ve beslemedeki bütanol konsantrasyonu ve sıcaklığın etkilerini incelemişlerdir. Beslemedeki bütanol konsantrasyonunun ve besleme sıcaklığının artması, membran kalınlığının azalması gibi faktörler akıyı artırmıştır. Bütanol ayırma

faktörü ise sıcaklığın artmasıyla artmıştır. 47°C'de, %40 zeolit dolgulu MMM'lar ile en yüksek ayırma faktörü olarak 77 sonucunu elde etmişlerdir [21].



6.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

- RTV 615 çift komponentli elastomer, Ravago Petrokimya
- KH550 ile kaplanmış SiO₂ (18-35 nm), Nanografi Nano Technology
- Kloroform, Merck
- Etanol, Merck
- Bütanol, Merck
- İzopropil alkol, Merck

6.2 Membran Hazırlanması

Nanomalzeme dolgulu PDMS membran hazırlama adımları Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Nanomalzeme dolgulu PDMS kompozit membranlar hazırlanırken öncelikle PDMS(A) ile kloroform ağırlıkça 1:1 oranında 10 dakika mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Ardından dolgu maddesi SiO₂ 10'ar dakika ara ile düzenli periyotlarla ilave edilmiştir. Tüm dolgu ilave edildikten sonra PDMS(B) ağırlıkça PDMS (B:A ; 1:10) olacak şekilde ilave edilerek mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti plakalara ince film halinde dökülmüştür. Oluşan hava kabarcıklarını gidermek amacıyla vakum işlemi uygulanmıştır. 1 saat 100°C'de etüvde çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. %5, 10 ve 15 oranlarında katkılama yapılarak membranlar hazırlanmıştır. Kloroform, silika partiküllerinin dağılımını arttırmak için kullanılmıştır.

6.3 Sorpsiyon Deneyleri

Difüzyon kapasitesi ve seçici sorpsiyon yeteneği membran performansını tanımlayan ana etkenlerden biridir. Bu yüzden hazırlanan membranlar kuruyken tartılıp pervaporasyon deneylerinin yapıldığı 30,40 ve 50°C çalışma sıcaklıklarında tutularak çözeltilerin içerisine yerleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla membranlar filtre kağıdı ile kurutularak tartılmış ve tartılan numuneler tekrar aynı çözeltilerin içerisine yerleştirilmiştir. Tartımda değişikliğin olmadığı

gözlenene kadar tartım işlemlerine devam edilmiştir. Denge sorpsiyonuna ulaşınca % Sorpsiyon verileri aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\%Sorpsiyon = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (6.1)$$

Burada;

W_s = Sorpsiyon dengesine gelen membranın ağırlığı

W_d = Kuru membran ağırlığı

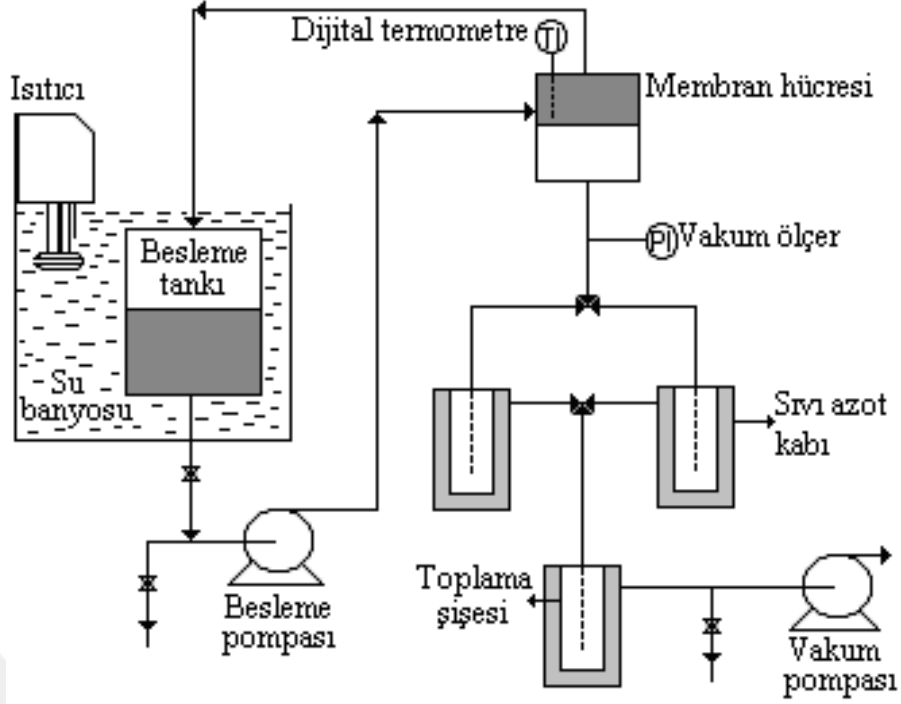
6.4 Pervaporasyon Deneyleri

Pervaporasyon deneyleri 30, 40, 50 °C sıcaklıklarda, Şekil 6.1'de gösterilen düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan düzenek;

- Membran hücresi
- Numune toplama bölümü
- Vakum sistemi

olmak üzere 3 ana bölümden oluşmaktadır.

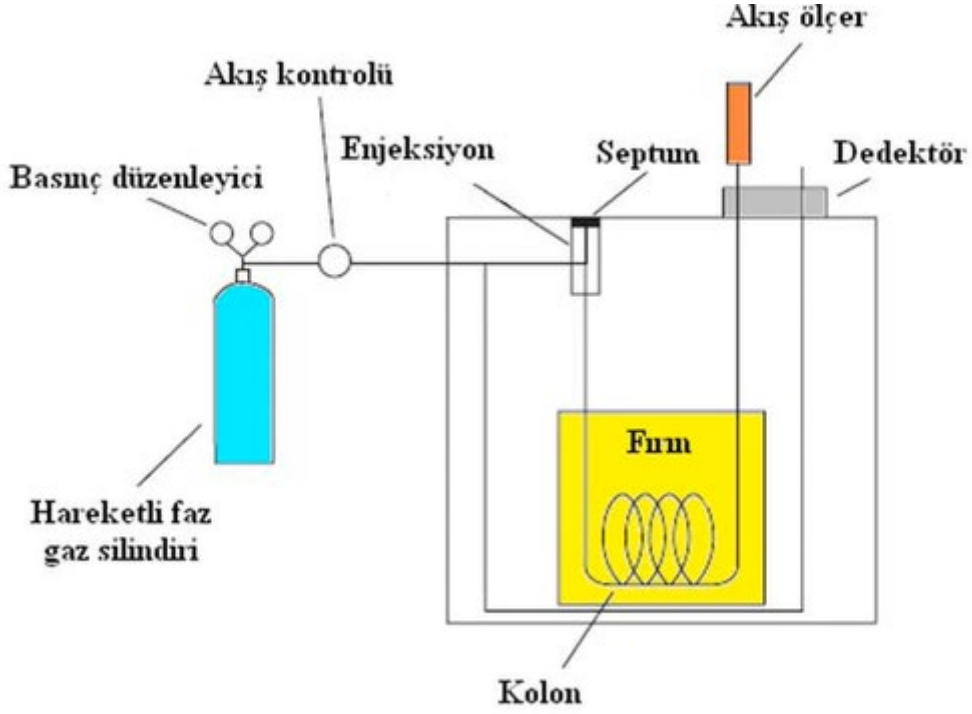
Pervaporasyon işleminde membranlar hücreye yerleştirilmeden önce deneylerin yapılacağı sıcaklıklarda ilgili saf bileşenlerde ve karışımlarda bekletilerek sorpsiyon dengesine gelmesi sağlanmıştır. Sorpsiyon dengesine ulaşan membranlar membran hücresine yerleştirilmiş ve deneyin yapılacağı sıcaklıkta besleme karışımı peristaltik pompa yardımı ile beslenerek membranın besleme karışımı ile teması sağlandı. Hücreye besleme karışımının sirkülasyonu için peristaltik pompa kullanılmıştır. Permeat bileşimini belirlemek için permeat, aralıklı olarak sıvı azot tuzağındaki yıkama şişelerinden alınmıştır. Numune miktarı, membran alanına ve örnekleme yapılına kadar geçen zamana bölünerek akı değerleri hesaplanmıştır. Membran kalınlığı 100 µm olacak şekilde toplam akı ve membran kalınlığı arasındaki ters orantı göz önünde bulundurularak normalize edilmiştir. Ayırma faktörünü (α) belirlemek için gaz kromatografisi (GC) ile besleme karışımı ve permeat bileşimi analiz edilmiştir.



Şekil 6.1 Pervaporasyon deney düzeneği [98]

6.5 Gaz Kromatografisi Deneyleri

Soğuk tuzakta toplanan permeatlar gaz kromatografisi (GC) ile analiz edildi ve ayırma faktörü ile karakterize edilen pervaporasyon performansı belirlendi. Bu çalışmada Shimadzu marka GC-9A ve termal iletkenlik dedektörü (TCD), Alltech Propak T dolgulu paslanmaz çelik kolon kullanıldı. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanıldı. Kolon sıcaklığı 120°C, enjektör ve dedektör sıcaklığı ise 140°C'ye ayarlandı. Şekil 6.2'de gaz kromatografisine ait akış şeması görülmektedir. Gaz kromatografisinde sisteme enjekte edilen numune önce buharlaştırılır ve taşıyıcı gaz ile sürüklenerek kolona verilir.



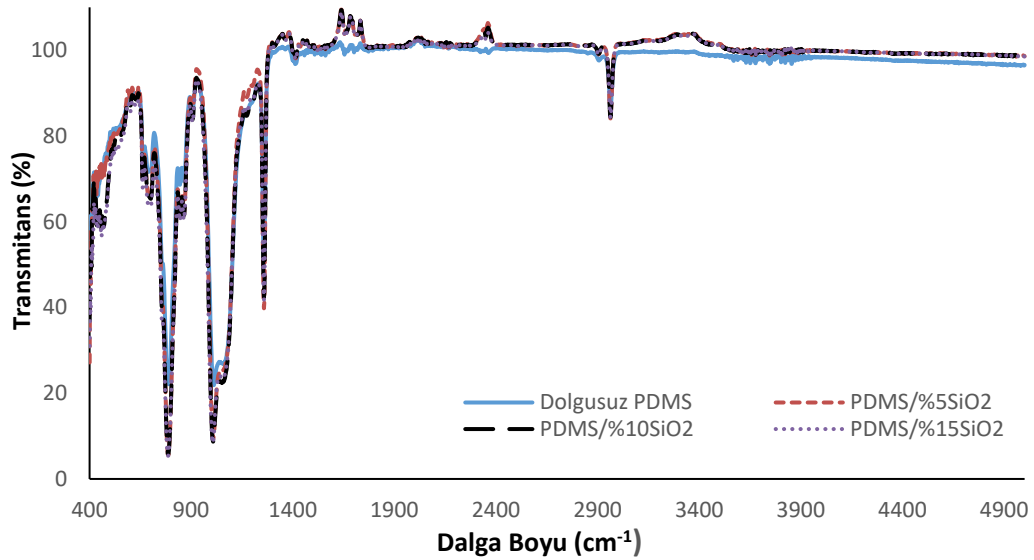
Şekil 6.2 Gaz kromatografisi akış şeması [99]

Kolondan ayrılıp gelen maddeleri algılayıp, zamanın bir fonksiyonu halinde veren kısım dedektörlerdir. Kolondan gelen maddeleri uygun sinyaller halinde algırlarlar ve integratöre gönderirler. Dedektörlerin, duyarlılığı yüksek olmalı, gaz akış hızı değişimlerinden etkilenmemelidirler. Dedektör sıcaklığı kolondan çıkan numunenin yoğunlaşmasına yol açmayacak kadar yüksek olmalıdır. İntegratör ise dedektör sinyallerinin zamana karşı grafiğini çizerek pik verir ve pikler altındaki alanı hesaplar. TCD, hem gaz hem de ısıtma bobinleri içeren iki paralel boruya sahip olarak çalışır. Normalde bir tüp referans gazı tutar ve test edilecek numune diğerinden geçirilir. Bu prensibi kullanarak, bir TCD, ısıl iletkenliğindeki değişiklikleri algılar ve bunu bir referans taşıyıcı gaz akışıyla karşılaştırır. TCD, organik ve inorganik tüm bileşiklerin helyumdan farklı bir termal iletkenliğe sahip olması sayesinde, tüm bileşiklere yanıt verir [100].

7.1 PDMS Membranlarının Karakterizasyon Sonuçları

7.1.1 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR) Analizi

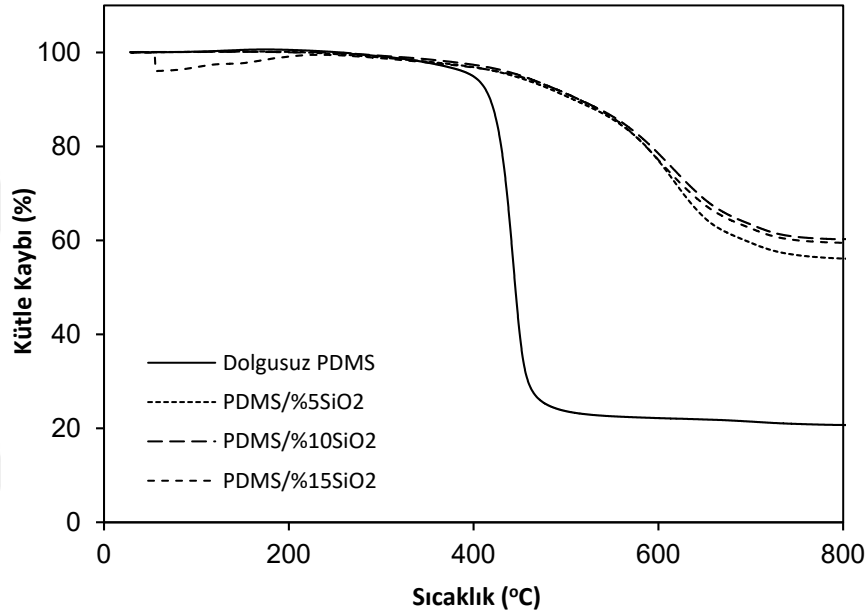
SiO₂ nanopartikülünde ve polimerik matriste bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlamak amacıyla FTIR (SHIMADZU-IRSpirit) karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 7.1’ de saf PDMS ve farklı silika içeriklerine sahip PDMS’nin FTIR spektrumları verilmiştir. PDMS'nin -CH₃ gruplarının asimetrik germe titreşimleri 2962 cm⁻¹'deki pik ile belirtilir. Membranlarda 1008 cm⁻¹, Si-O-Si gerdirme titreşimlerine karşılık gelir [101]. Si-CH₃ gruplarına 786 cm⁻¹ ve 1258 cm⁻¹'de ortaya çıkan keskin pikler atanmıştır [102]. 458 cm⁻¹'e denk gelen tepe silika nanopartiküllerinin Si-O-Si kısmının bükülme titreşimlerini gösterir [103]. Tüm membranların 400 cm⁻¹ ile 5000 cm⁻¹ arası dalga boyunda çok benzer piklere sahip olduğu ve silika nanopartikülünün PDMS polimerik matrisinde fiziksel olarak harmanlandığı görülebilmektedir.



Şekil 7.1 Dolgusuz PDMS, PDMS/%5SiO₂, PDMS/%10SiO₂ ve PDMS/%15SiO₂ Karışık Matris Membranlarının FTIR spektrumları

7.1.2 Termogravimetrik (TGA) Analiz

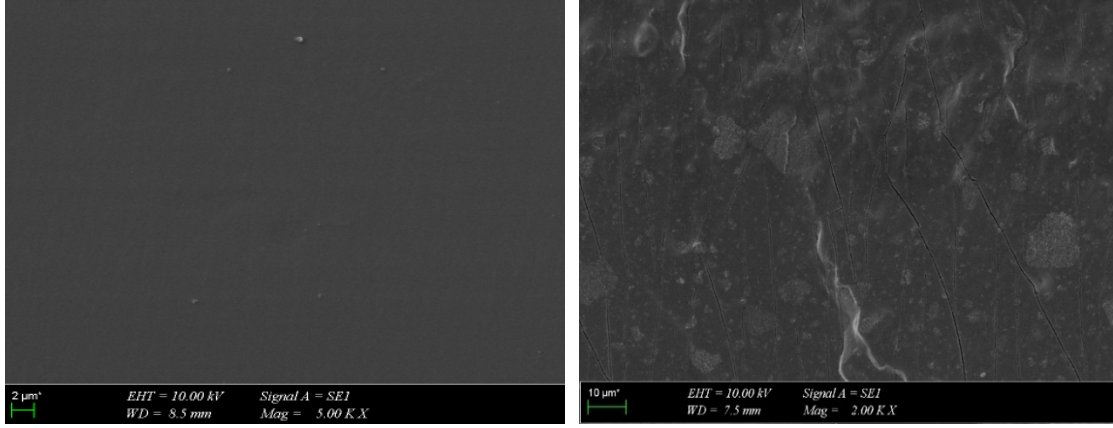
Saf bir PDMS membranının ve nano-silika ile dolgulanmış PDMS'lerin termal kararlılığı EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 ile azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında analiz edilmiştir. Silika ilavesinin PDMS'nin termal stabilitesini arttırdığını görülmektedir. Saf PDMS yaklaşık olarak 390°C'de bozunur. Saf PDMS'nin kütle kaybı SiO₂ nanopartikülleri ile dolgulanmış nanokompozit membranlardan daha fazladır. Silika partikülleri termal enerjiyi emerek termal bozunmayı önlediğinden bozunma sıcaklığını artırmaktadır [104].



Şekil 7.2 Dolgunsuz PDMS, PDMS/%5SiO₂, PDMS/%10SiO₂ ve PDMS/%15SiO₂ Karışık Matris Membranlarının sıcaklığa karşı bozunma grafiği

7.1.3 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

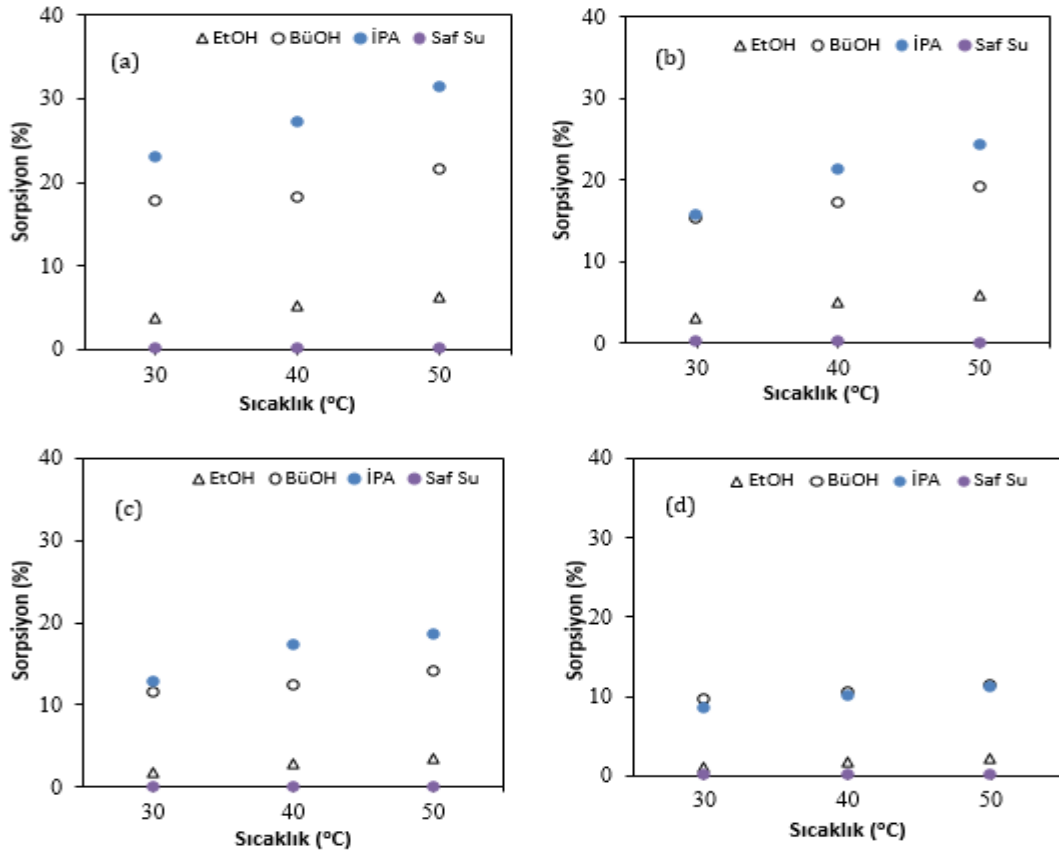
Hazırlanan homojen ve %15 SiO₂ dolgulu PDMS membranların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Membranların morfolojik özellikleri SEM (ZEISS EVO MA10) ile analiz edilmiştir. SEM analizinden önce numuneler altın ile kaplanmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 7.3'te gösterilmiştir.



Şekil 7.3 Membranların taramalı elektron mikroskobu ile yapısının görünümü

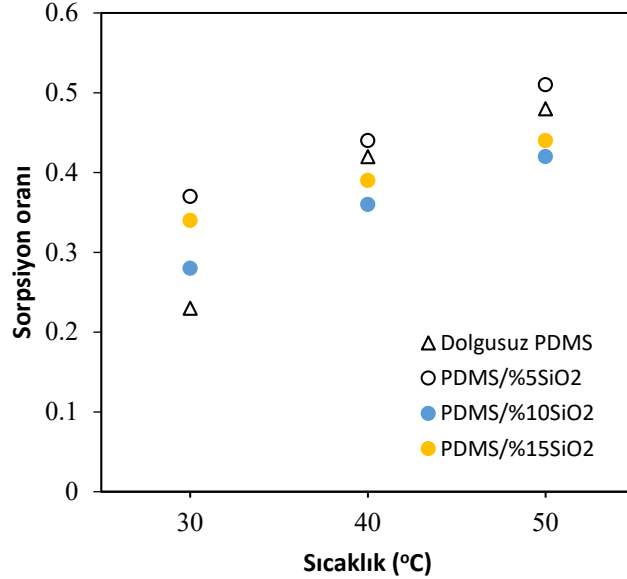
7.2 Sorpsiyon Sonuçları

Membranlardaki SiO₂ içeriğinin artması; saf alkollerin sorpsiyonunun azalmasına yol açtığı görülmektedir. Ancak sıcaklığın artmasıyla sorpsiyonun arttığı saptanmıştır. Çalışılan alkollerin membranlardaki sorpsiyon değerleri büyükten küçüğe doğru sıralandığında öncelikle İPA>BüOH>EtOH şeklinde olduğu suyun sorpsiyonunun ise çok düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 7.4 Dolgunsuz PDMS (a), PDMS/%5SiO₂ (b), PDMS/%10SiO₂ (c) ve PDMS/%15SiO₂ (d) Sorpsiyon Sonuçları

Membranlardaki SiO₂ içeriğinin artması; saf alkollerin sorpsiyonunun azalmasına yol açtığı görülmektedir. Ancak sıcaklığın artmasıyla sorpsiyonun arttığı görülmüştür. Çalışılan alkollerin membranlardaki sorpsiyon değerleri büyükten küçüğe doğru sıralandığında öncelikle İPA>BüOH>EtOH şeklinde olduğu suyun sorpsiyonunun ise çok düşük olduğu görülmüştür.

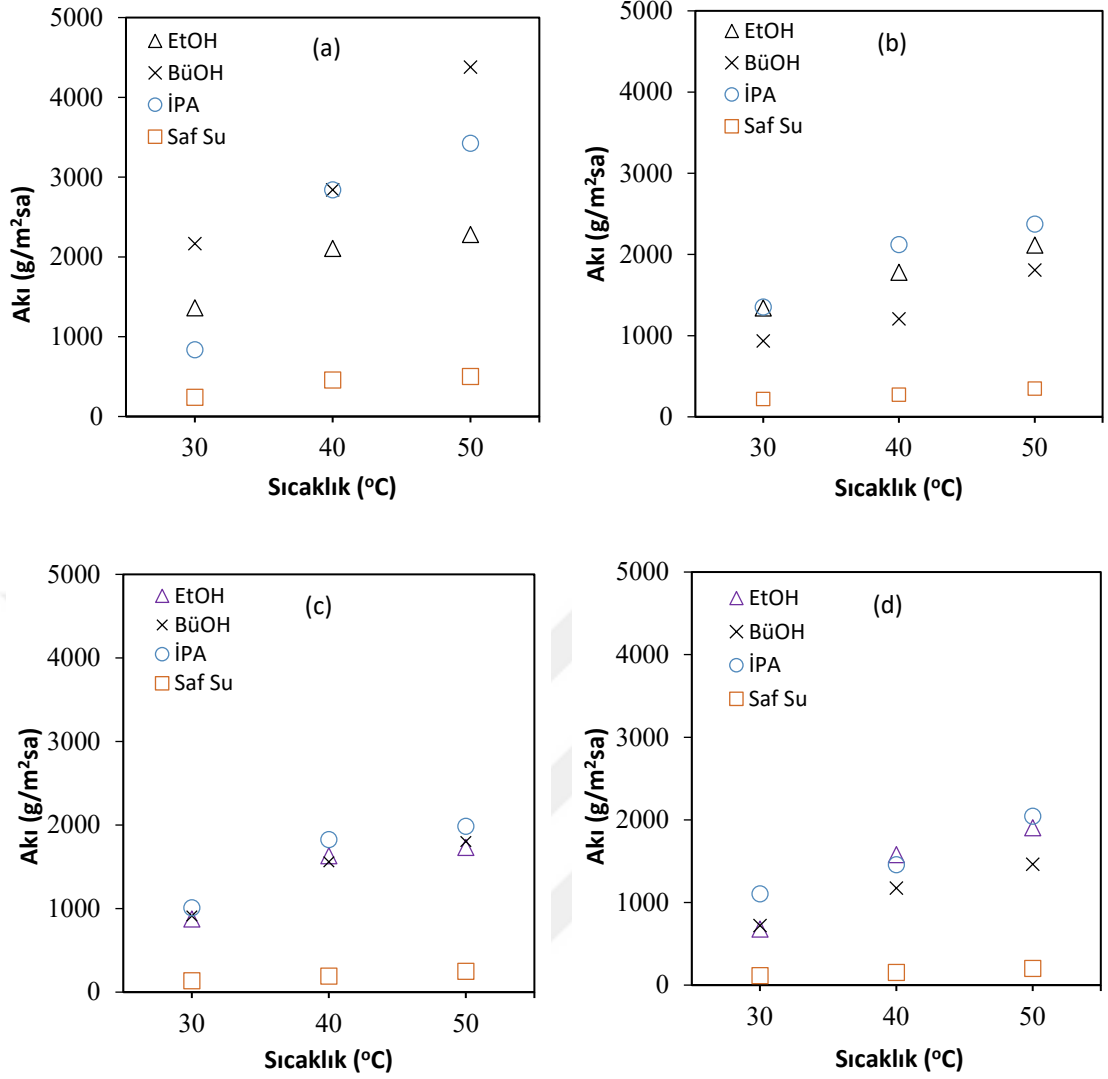


Şekil 7.5 Dolgusuz PDMS, PDMS/%5SiO₂, PDMS/%10SiO₂ ve PDMS/%15SiO₂ membranlarının İBE karışımındaki sorpsiyon davranışları

20 g/L (14g/L Bütanol, 4g/L İPA, 2g/L Etanol) konsantrasyona sahip İBE karışımı sorpsiyon değerleri sıcaklığın artmasıyla artmıştır. %5 SiO₂ içeriğine sahip PDMS membranların toplam sorpsiyon miktarının diğer membran tiplerine kıyasla daha fazla olduğu belirlenmiştir.

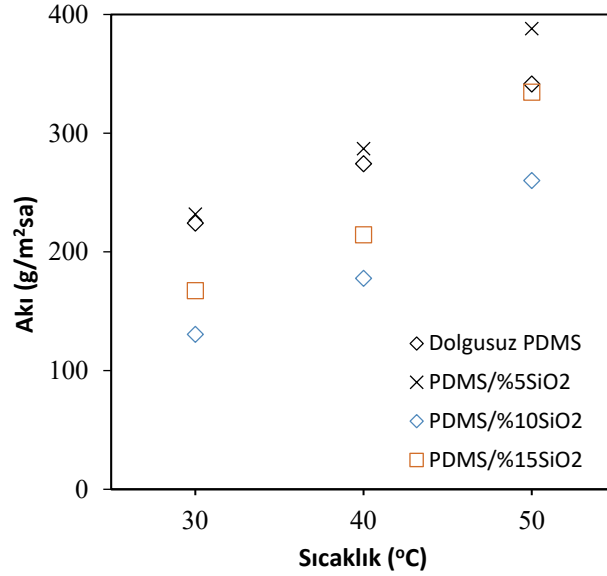
7.3 Pervaporasyon Sonuçları

Dolgusuz ve %5, %10 ve %15 SiO₂ dolgulu PDMS membranlar kullanılarak saf bütanol, etanol, izopropil alkol ve su için farklı sıcaklarda gerçekleştirilen pervaporasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 7.6'da gösterilmiştir. Şekil 7.6'dan görülebildiği gibi, bütanol için bütün sıcaklıklarda en yüksek toplam akı değerleri dolgusuz PDMS membranlar için elde edilmiştir. Bununla beraber, 30°C sıcaklıkta SiO₂ dolgulu PDMS nano-kompozit membranların saf izopropil alkol akılarının dolgusuz membran için elde edilenden daha yüksek, saf su akısının ise daha düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.6 Dolgunsuz PDMS (a), PDMS/%5SiO₂ (b), PDMS/%10SiO₂ (c) ve PDMS/%15SiO₂ (d) Karışık Matris Membranlarının Akı Sonuçları

Besleme İBE karışımının sıcaklığının pervaporasyon performansı üzerindeki etkileri Şekil 7.7’de gösterilmiştir. Pervaporasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte polimer zincir hareketliliğinin artması nedeniyle akı değerleri tüm membranlar için artış göstermiştir.

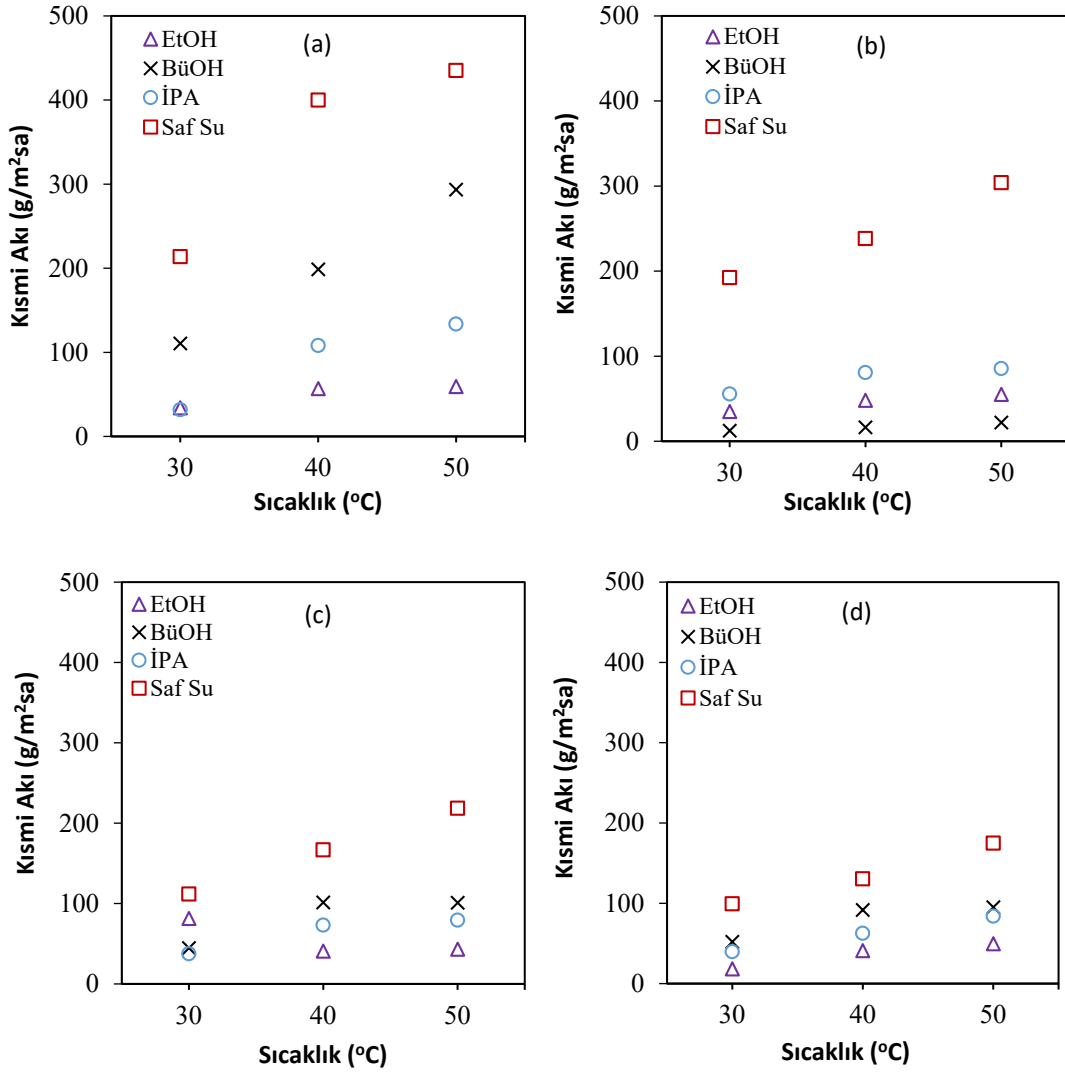


Şekil 7.7 İBE karışımının pervaporasyonu için dolgusuz PDMS, PDMS/%5SiO₂, PDMS/%10SiO₂ ve PDMS/%15SiO₂ membranlarıyla elde edilen toplam akı sonuçları

20 g/L (14g/L Bütanol, 4g/L İPA, 2g/L Etanol) konsantrasyona sahip İBE karışımının pervaporasyonunda membranların tümünde toplam akı değerleri sıcaklığın artmasıyla artmıştır. %5 SiO₂ içeriğine sahip PDMS membranların 50°C'deki akı değerleri diğer PDMS membranlar için elde edilen akı değerlerinden daha yüksek olarak elde edilmiştir.

Dolgusuz ve %5, %10 ve %15 SiO₂ dolgulu PDMS membranlar kullanılarak 30°C, 40°C ve 50°C'de gerçekleştirilen pervaporasyon deneylerinde elde edilen permeat numunelerinin analizi sonucunda elde edilen etanol, bütanol, izopropil alkol ve su bileşenlerinin kısmi akı değerleri Şekil 7.8'de verilmiştir.

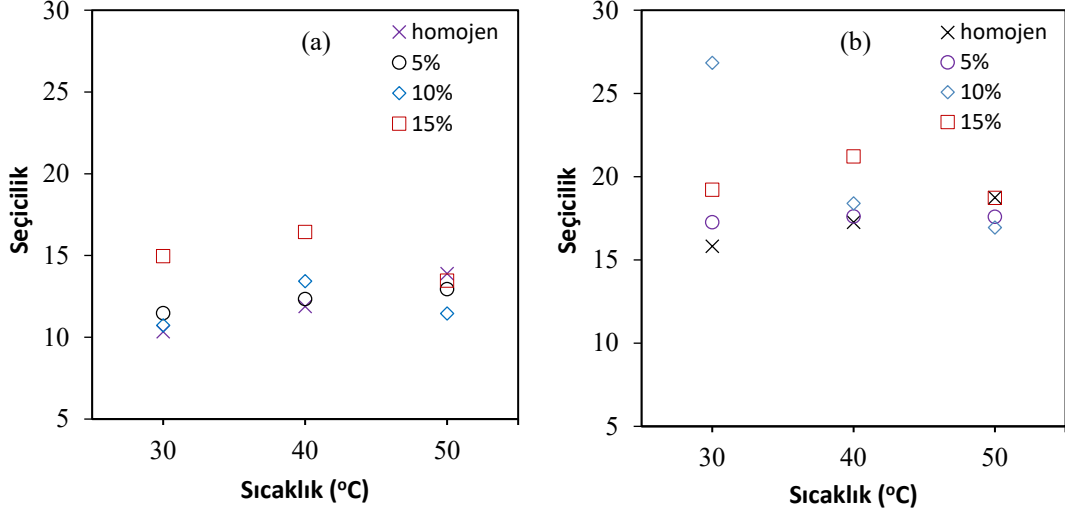
PDMS hidrofobik karakterde bir polimer olmasına rağmen, Şekil 7.4'teki sorpsiyon sonuçlarında görülebildiği gibi karışımdaki organik bileşenlerin suya göre yüksek sorpsiyonu dikkate alındığında, suyun organik bileşenlerle karşılaştırıldığında daha küçük bir molekül olması, PDMS polimerinin yüksek zincir hareketliliği sonucu serbest hacimlerin oluşması ve akıların birleşmesi nedeniyle daha yüksek su akısı değerleri elde edilmiştir.



Şekil 7.8 Dolgunsuz PDMS (a), PDMS/%5SiO₂ (b), PDMS/%10SiO₂ (c) ve PDMS/%15SiO₂ (d) Karışık Matris Membranlarının Kısmi Akı Sonuçları

7.4 Membran Seçiciliği Sonuçları

Dolgunsuz ve %5, %10 ve %15 SiO₂ dolgulu PDMS membranlar kullanılarak gerçekleştirilen pervaporasyon deneylerinde elde edilen permeat numunelerinin bileşimlerinden seçicilik değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 7.9'da gösterilmiştir.



Şekil 7.9 30°C, 40°C ve 50°C'de farklı tip membranların Bütanol/su (a) ve organik/su (b) seçicilikleri

%10 SiO₂ dolgulu PDMS membran için 30°C sıcaklıkta organik bileşenlerin suya karşı en yüksek seçicilik değeri elde edilirken, bütanol için en yüksek seçicilik değeri %15 dolgulu membranlar için 40°C'de elde edilmiştir.

Pervaporasyon yöntemi, organik-organik sıvı karışımlarının ayrılması, organik-su karışımlarından organiklerin geri kazanılması ve sulu organik karışımların gözeneksiz (yoğun) membranlarla saflaştırılması için kullanılmaktadır. Ayrılmak istenen bileşen için düşük besleme konsantrasyonlarının olduğu organik geri kazanım işlemlerinde hidrofobik PDMS polimeri ve SiO₂ gibi katkı maddeleri ile ayırma performansı iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Polidimetilsiloksan, sensörler ve kaplamalardan membranlara ve biyomedikal sistemlere kadar mühendislik uygulamalarında en yaygın kullanılan malzemelerden biridir. PDMS esnek bir yapıya sahip olduğundan düşük mekanik özelliklere sahiptir [105]. PDMS'nin yapısal özelliklerini geliştirmek için, ağırlıkça %5, %10 ve %15 nano boyutlu SiO₂ eklenerek çözelti döküm yöntemiyle nanokompozit PDMS membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların pervaporasyon performansı 20g/L konsantrasyonda etanol, bütanol ve izopropil alkol içeren sulu besleme karışımı kullanılarak 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda incelenmiştir. %5 SiO₂ içeriğine sahip PDMS membranların 50°C'deki saf bileşen akı değerleri diğer PDMS membranlar için elde edilen akı değerlerinden daha yüksek olduğu, 30°C sıcaklıkta ise nanokompozit PDMS membranların saf izopropil alkol akılarının dolgusuz membran için elde edilenden daha yüksek, saf su akısının ise daha düşük olduğu

belirlenmiştir. Ayrıca, %10 SiO₂ dolgulu PDMS membran için 30°C sıcaklıkta organik bileşenlerin suya karşı en yüksek seçicilik değeri elde edilirken, bütanol için en yüksek seçicilik değeri %15 dolgulu membranlar için 40°C'de elde edilmiştir. Kullanılan polimer tipi, kullanılan dolgu tipi ve miktarına bağlı olarak sıcaklığın artışıyla toplam akıdaki artışa rağmen, akıların birleşmesi ve plastikleştirme etkisinin kombinasyonu nedeniyle seçicilik azalmaktadır. Bu etki, polimer zincirlerinin artan segmental hareketlerinden ve bu hareketlerin moleküllerin geçişi için daha fazla serbest hacim oluşturmasından kaynaklanmaktadır [106]. Bununla beraber, nanomalzeme katkısıyla, özellikle düşük sıcaklıklarda, dolgusuz PDMS membranla karşılaştırıldığında daha yüksek seçicilik değerleri elde edilmiştir. Sonuç olarak, İBE karışımının pervaporasyonla ayrılmasında nanoboyutlu SiO₂ dolgulu PDMS membranının kullanımının umut verici olduğu düşünülmektedir.

-
- [1] T. C. Ezeji, S. Liu ve N. Qureshi, «Mixed Sugar Fermentation by Clostridia and Metabolic Engineering for Butanol Production,» %1 içinde *Biorefineries*, Elsevier, 2014, pp. 191-204.
- [2] M. Issaoui ve L. Limousy, «Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications,» *Comptes Rendus Chimie*, cilt 22, no. 2-3, pp. 175-187, 2019.
- [3] P. Goh, A. Ismail, S. Sanip, B. Ng ve M. Aziz, «Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation,» *Separation and Purification Technology*, cilt 81, no. 3, pp. 243-264, 2011.
- [4] F. Lipnizki, R. Field ve P.-K. Ten, «Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics,» *Journal of Membrane Science*, cilt 153, no. 2, pp. 183-210, 1999.
- [5] X. Liu, Y. Li, Y. Liu, G. Zhu, J. Liu ve W. Yang, «Capillary supported ultrathin homogeneous silicalite-poly(dimethylsiloxane) nanocomposite membrane for bio-butanol recovery,» *Journal of Membrane Science*, cilt 369, p. 228-232, 2011.
- [6] G. Liu, D. Hou, F. Xiangli, W. Wei ve W. Jin, «Pervaporation Separation of Butanol-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane/Ceramic Composite Membrane,» *Chinese Journal of Chemical Engineering*, cilt 19, no. 1, pp. 40-44, 2011.
- [7] S. Li, F. Qin, P. Qin, M. N. Karim ve T. Tan, «Preparation of PDMS membrane using water as solvent for pervaporation separation of butanol-water mixture,» *Green Chemistry*, cilt 15, no. 8, pp. 2180-2190, 2013.
- [8] X. Wang, J. Chen, M. Fang, T. Wang, L. Yu ve J. Li, «ZIF-7/PDMS mixed matrix membranes for pervaporation recovery of butanol from aqueous solution,» *Separation and Purification Technology*, cilt 163, pp. 39-47, 2016.
- [9] H. Azimi, F. H. Tezel ve J. Thibault, «Effect of embedded activated carbon nanoparticles on the performance of polydimethylsiloxane (PDMS) membrane for pervaporation separation of butanol,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, cilt 92, no. 12, pp. 2901-2911, 2017.
- [10] Y. Bai, L. Dong, C. Zhang, J. Gu, Y. Sun, L. Zhang ve H. Chen, «ZIF-8 Filled Polydimethylsiloxane Membranes for Pervaporative Separation of n-Butanol from Aqueous Solution,» *Separation Science and Technology*, cilt 48, no. 17, pp. 2531-2539, 2013.
- [11] C. Xue, G.-Q. Du, J.-X. Sun, F.-W. Bai, S.-T. Yang, J.-G. Ren ve L.-J. Chen, «A carbon nanotube filled polydimethylsiloxane hybrid membrane for enhanced butanol recovery. A carbon nanotube filled polydimethylsiloxane hybrid membrane for enhanced butanol recovery,» *Scientific Reports*, cilt 4, no. 1, pp. 1-7, 2014.
- [12] W. Liu, S. L. Ji, H. X. Guo, J. Gao ve Z. P. Qin, «In situ cross-linked-PDMS/BPPO membrane for the recovery of butanol by pervaporation,» *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 131, no. 6, pp. 40004(1-9), 2014.

- [13] C. Y. Lau, H. Yin, M. Rozowski, C. Howard, Y. Xu, T. Lai, M. E. Dose, R. P. Lively ve M. L. Lind, «Free-standing ZIF-71/PDMS nanocomposite membranes for the recovery of ethanol and 1butanol from water through pervaporation,» *Journal of Membrane Science*, cilt 529, pp. 286-292, 2017.
- [14] S.-Y. Li, R. Srivastava ve R. S. Parnas, «Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane,» *Journal of Membrane Science*, cilt 363, p. 287-294, 2010.
- [15] P.-Y. Zheng, X.-Q. Li, J.-K. Wu, N.-X. Wang, J. Li ve Q.-F. An, «Enhanced butanol selectivity of pervaporation membrane with fluorinated monolayer on polydimethylsiloxane surface,» *Journal of Membrane Science*, cilt 548, pp. 215-222, 2018.
- [16] C. Xue, D. Yang, G. Du, L. Chen, J. Ren ve F. Bai, «Evaluation of hydrophobic micro-zeolite-mixed matrix membrane and integrated with acetone-butanol-ethanol fermentation for enhanced butanol production,» *Biotechnology for Biofuels*, cilt 105, no. 8, pp. 1-9, 2015.
- [17] S. Li, Z. Chen, Y. Yang, Z. Si, P. Li, P. Qin ve T. Tan, «Improving the pervaporation performance of PDMS membranes for n-butanol by incorporating silane-modified ZIF-8 particles,» *Separation and Purification Technology*, cilt 215, pp. 163-172, 2019.
- [18] H. Fan, Q. Shi, H. Yan, S. Ji, J. Dong ve G. Zhang, «Simultaneous Spray Self-Assembly of Highly Loaded ZIF-8-PDMS Nanohybrid Membranes Exhibiting Exceptionally High Biobutanol-Permselective Pervaporation,» *Angewandte Chemie*, cilt 126, no. 22, p. 5684-5688, 2014.
- [19] G. Liu, W. Wei, H. Wu, X. Dong, M. Jiang ve W. Jin, «Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetonebutanol ethanol (ABE) fermentation-PV coupled process,» *Journal of Membrane Science*, cilt 373, no. 1-2, pp. 121-129, 2011.
- [20] J. Huang ve M. Meagher, «Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes,» *Journal of Membrane Science*, cilt 192, no. 1-2, pp. 231-242, 2001.
- [21] C. Cheng, F. Liu, H. K. Yang, K. Xiao, C. Xue ve S.-T. Yang, «High-Performance n-Butanol Recovery from Aqueous Solution by Pervaporation with a PDMS Mixed Matrix Membrane Filled with Zeolite,» *Industrial&Engineering Chemistry Research*, cilt 59, pp. 7777-7786, 2020.
- [22] Z. Dong, G. Liu, S. Liu, Z. Liu ve W. Jin, «High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery,» *Journal of Membrane Science*, cilt 450, no. 15, pp. 38-47, 2014.
- [23] I. Pinnau, «Membrane Preparation,» %1 içinde *Membrane Separations*, Menlo Park, CA, USA, 2000, pp. 1755-1764.
- [24] A. Javaid, «Membranes for solubility-based gas separation applications,» *Chemical Engineering Journal*, cilt 112, no. 1-3, pp. 219-226, 2005.
- [25] M. Bonomenna, S. Choi, F. Galiano, E. Drioli, A. Basile ve F. Gallucci, %1 içinde *Membranes for Membrane Reactors, Preparation, Optimization and Selection (1st ed.)*, UK, Wiley, 2011, pp. 475-490.
- [26] S. Mohammadi, T. Kaghazchi ve A. Kargari, «A model for metal ion

- pertraction through supported liquid membranes,» *Desalination*, cilt 219, no. 1-3, pp. 324-334, 2008.
- [27] ISO Nanotechnologies, «Model Taxonomic Framework for Use in Developing Vocabularies-Core Concepts,» %1 içinde *International Organisation for Standardisation (ISO)*, Geneva, 2010b.
- [28] A. Abe, K. Dusek ve S. Kobayashi, *Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes*, Springer, 2005.
- [29] M. Bhagiyalakshmi , Y. Alqaheem, V. Mari ve A. A. Alomair, «Recent Progress of Fillers in Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation: A Review,» *Separation and Purification Technology*, cilt 188, pp. 431-450, 2017.
- [30] M. Aroon, A. Ismail, T. Matsuura ve M. Montazer, «Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review,» *Separation and Purification Technology*, cilt 75, no. 3, pp. 229-242, 2010.
- [31] H. Siddique, E. Rundquist, Y. Bhole, L. Peeva ve A. Livingston, «Mixed matrix membranes for organic solvent nanofiltration,» *Journal of Membrane Science*, cilt 452, p. 354-366, 2014.
- [32] X. Cheng, Z. Jiang, X. Cheng, H. Yang, L. Tang, G. Liu, M. Wang, H. Wu, F. Pan ve X. Cao, «Water-selective permeation in hybrid membrane incorporating multi-functional hollow ZIF-8 nanospheres,» *Journal of Membrane Science*, cilt 555, pp. 146-156, 2018.
- [33] M. Alberto, R. Bhavsar, J. M. Luque-Alled, E. Prestat, L. Gao, P. M. Budd, A. Vijayaraghavan, G. Szekely, P. Gorgojo ve S. M. Holmes, «Study on the formation of thin film nanocomposite (TFN) membranes of polymers of intrinsic microporosity and graphene-like fillers: Effect of lateral flake size and chemical functionalization,» *Journal of Membrane Science*, cilt 565, pp. 390-401, 2018.
- [34] K. Mogi, Y. Hashimoto, M. Terano, M. Yoshino , T. Tsukahara ve T. Yamamoto, «Correction: Nanometer-level high-accuracy molding using a photo-curable silicone elastomer by suppressing thermal shrinkage,» *RSC Advances*, cilt 5, p. 10172-10177, 2015.
- [35] T. Saleh ve V. Gupta, «Membrane Classification and Membrane Operations,» %1 içinde *Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications*, Elsevier, 2016, pp. 55-82.
- [36] F. Gallucci, A. Basile ve F. Hai, «Introduction - A review of membrane reactors,» %1 içinde *Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection*, Wiley, UK, John Wiley & sons., 2011, pp. 1-61.
- [37] «Thermopedia,» [Çevrimiçi]. Available: <http://www.thermopedia.com/content/948>. [%1 tarihinde erişilmiştir01 12 2019].
- [38] S. Judd ve B. Jefferson, *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*, UK: Elsevier, 2003.
- [39] K. Scott ve R. Hughes, *Industrial Membrane Separation Technology*, Glasgow,UK: Blackie academic&Professional, 1996.
- [40] B. Van der Bruggen, «Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, and forward osmosis,» *Fundamental Modelling of Membrane Systems*, pp. 25-70, 2018.

- [41] M. Bilad, H. Arafat ve I. Vankelecom, «Membrane technology in microalgae cultivation and harvesting: a review,» *Biotechnology Advances*, cilt 32, no. 7, p. 1283–1300, 2014.
- [42] B. Girard ve L. Fukumoto, «Membrane processing of fruit juices and beverages: a review.,» *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, cilt 40, no. 2, pp. 91-157, 2000.
- [43] B. Ennis, C. T. Marshall, I. S. Maddox ve A. H. J. Paterson, «Continuous product recovery by in-situ gas stripping/condensation during solvent production from whey permeate using *Clostridium acetobutylicum*,» *Biotechnology Letters*, cilt 8, p. 725–30, 1986.
- [44] N. Qureshi, «Integrated Processes for Product Recovery,» %1 içinde *Biorefineries*, Elsevier, 2014, p. 101–118.
- [45] J. Garcia, «Pervaporation: Process, Materials and Applications,» %1 içinde *Analytical Chemistry and Microchemistry*, Nova Science Publishers, 2019.
- [46] E. Drioli ve L. Giorno, %1 içinde *Membrane operations: innovative separations and transformations*, Weinheim, Wiley-VCH, 2009, p. 30.
- [47] M. Gnus, G. Dudek ve R. Turczyn, «The influence of filler type on the separation properties of mixed-matrix membranes,» *Chemical Papers*, cilt 5, no. 72, pp. 1095-1105, 2017.
- [48] F. Tasselli, «Membrane Preparation Techniques,» %1 içinde *Encyclopedia of Membranes*, 2014, pp. 1-3.
- [49] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar ve M. Ramakrishna, «Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review,» *Journal of Membrane Science*, cilt 241, no. 1, pp. 1-21, 2004.
- [50] J. Wijmans ve R. Baker, «The solution-diffusion model: a review,» *Journal of Membrane Science*, cilt 107, no. 1-2, pp. 1-21, 1995.
- [51] D. Panek ve K. Konieczny, «Preparation and applying the membranes with carbon black to pervaporation of toluene from the diluted aqueous solutions,» *Separation and Purification Technology*, cilt 57, p. 507–512, 2007.
- [52] L. Kahlenberg, «On the Nature of the Process of Osmosis and Osmotic Pressure with Observations Concerning Dialysis,» *The Journal of Physical Chemistry*, cilt 10, pp. 141-209, 1906.
- [53] P. A. Kober, «Pervaporation, Perstillation and Percrystallization,» *Journal of the American Chemical Society*, cilt 95, no. 5, pp. 944-948, 1917.
- [54] S. P. Chopade ve S. M. Mahajani, «Pervaporation: Membrane Separations,» %1 içinde *Encyclopedia of Separation Science*, 2000, pp. 3636-3641.
- [55] P. D. Chapman, T. Oliveira, A. G. Livingston ve K. Lia, «Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation,» *Journal of Membrane Science*, cilt 318, no. 1–2, pp. 5-37, 2008.
- [56] S. I. Semenova, H. Ohya ve K. Soontarapa, «Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review,» *Desalination*, cilt 110, no. 3, pp. 251-286, 1997.
- [57] B. Bolto, M. Hoang ve Z. Xie, «A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation,» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, cilt 50, no. 3, pp. 227-235, 2011.

- [58] L. Y. Jiang, Y. Wang, T.-S. Chung, X. Y. Qiao ve J.-Y. Lai, «Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation,» *Progress in Polymer Science*, cilt 3, no. 11, pp. 1135-1160, 2009.
- [59] F. Lipnizki, S. Hausmanns, P.-K. Ten, R. W. Field ve G. Laufenberg, «Organophilic pervaporation: prospects and performance,» *Chemical Engineering Journal*, cilt 73, no. 2, pp. 113-129, 1999.
- [60] C. Chen, Z. Xiao, K. Deng, W. Li, H. Cui ve J. Zhang, «Pervaporation of High Boiling Point Organic Compounds with Composite PDMS Membrane,» *Separation Science and Technology*, cilt 48, no. 8, pp. 1252-1260, 2013.
- [61] S. Bhat, N. Mallika ve T. Aminabhavi, «Microporous alumino-phosphate (AlPO₄-5) molecular sieve-loaded novel sodium alginate composite membranes for pervaporation dehydration of aqueous–organic mixtures near their azeotropic compositions,» *Journal of Membrane Science*, cilt 282, no. 1–2, pp. 473-483, 2006.
- [62] H. Zhou, Y. Su, X. Chen ve Y. Wan, «Separation of acetone, butanol and ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membranes,» *Separation and Purification Technology*, cilt 79, no. 3, pp. 375-384, 2011.
- [63] B. Adnadjević, J. Jovanović ve S. Gajinov, «Effect of different physicochemical properties of hydrophobic zeolites on the pervaporation properties of PDMS-membranes,» *Journal of Membrane Science*, cilt 136, no. 1–2, pp. 173-179, 1997.
- [64] V. Pangarkar ve S. Ray, «Pervaporation: Theory, Practice, and Applications in the Chemical and Allied Industries,» %1 içinde *Handbook of Membrane Separations*, 2015, p. 181–214.
- [65] J. Zhao ve W. Jin, «Manipulation of confined structure in alcohol-permselective pervaporation membranes,» *Chinese Journal of Chemical Engineering*, cilt 25, pp. 1616-1626, 2017.
- [66] A. Kujawska, J. Kujawski, M. Bryjak ve W. Kujawski, «ABE fermentation products recovery methods—A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, cilt 48, pp. 648-661, 2015.
- [67] M. K. Purkait, R. Singh, P. Mondal ve D. Haldar, «Chapter 6: Pervaporation,» %1 içinde *Thermal Induced Membrane Separation Processes*, Elsevier, 2020, pp. 99-120.
- [68] A. Gilman, I. Elkina, V. Ugrozov ve V. Volkov, «Plasma-chemical modification of a poly(vinyltrimethylsilane) thermopervaporation membrane,» *High. Energy. Chem.*, cilt 32, p. 270–274, 1998.
- [69] A. C. M. Franken, M. H. V. Mulder ve C. A. Smolders, «Pervaporation process using a thermal-gradient as the driving force,» *Journal of Membrane Science*, cilt 53, pp. 127-141, 1990.
- [70] A. Kujawska, J. Kujawski, M. Bryjak ve W. Kujawski, «ABE fermentation products recovery methods—A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, cilt 48, pp. 648-661, 2015.
- [71] J. Kujawski, A. Rozicka, M. Bryjak ve W. Kujawski, «Pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary and multicomponent aqueous mixtures,» *Separation and Purification Technology*, cilt 132, pp. 422-9, 2014.

- [72] R. Jiraratananon, A. Chanachai, R. Huang ve D. Uttapap, «Pervaporation dehydration of ethanol–water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes I. Effect of operating conditions,» *Journal of Membrane Science*, cilt 195, p. 143–151, 2002.
- [73] C. K. Yeom ve K.-H. Lee, «A study on desorption resistance in pervaporation of single component through dense membranes,» *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 63, no. 2, pp. 221-232, 1997.
- [74] Z. Xie, D. Ng, M. Hoang, T. Duong ve S. Gray, «Separation of aqueous salt solution by pervaporation through hybrid organic–inorganic membrane: Effect of operating conditions,» *Desalination*, cilt 273, no. 1, pp. 220-225, 2011.
- [75] M. Hoogwijk, A. Faaij, B. de Vries ve W. Turkenburg, «Exploration of regional and global cost–supply curves of biomass energy from short-rotation crops at abandoned cropland and rest land under four IPCC SRES land-use scenarios,» *Biomass and Bioenergy*, cilt 33, no. 1, pp. 26-43, 2009.
- [76] L. Gomez , C. Steele-King ve S. McQueen-Mason, «Sustainable liquid biofuels from biomass: the writing's on the walls,» *New Phytologist*, cilt 178, no. 3, pp. 473-485, 2008.
- [77] B. Berla, R. Saha, C. Immethun, C. Maranas, T. Moon ve H. Pakrasi, «Synthetic biology of cyanobacteria: unique challenges and opportunities,» *Front. Microbiol.*, cilt 4, p. 246, 2013.
- [78] D. Vamvuka, «Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processesdan overview,» *International Journal of Energy Research*, cilt 35, pp. 835-862, 2011.
- [79] A. Datta, A. Hossain ve S. Roy, «An Overview on Biofuels and Their Advantages and Disadvantages,» *Asian Journal of Chemistry*, cilt 31, no. 8, p. 1851–1858, 2019.
- [80] R. Sindhu, P. Binod, A. Pandey, S. Ankaram, Y. Duan ve M. Awasthi, «Biofuel Production From Biomass: Toward Sustainable Development,» %1 içinde *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Waste Treatment Processes for Energy Generation*, Elsevier, 2019, pp. 79-92.
- [81] A. Hansen, Q. Zhang ve P. Lyne, «Ethanol–diesel fuel blends—a review,» *Bioresour Technol.*, cilt 96, no. 3, pp. 277-285, 2005.
- [82] L. Lynd, J. Cushman, R. Nichols ve C. Wyman, «Fuel Etanol from Cellulosic Biomass,» *Science*, cilt 251, pp. 1318-1323, 1991.
- [83] H. Nakagawa, T. Harada, T. Ichinose, K. Takeno, S. Matsumoto, M. Kobayashi ve M. Sakai, «Biomethanol Production from Forage Grasses, Trees, and Crop Residues,» *JARQ*, cilt 41, pp. 173-180, 2007.
- [84] G. Knothe, «Biodiesel and renewable diesel: A comparison,» *Progress in Energy and Combustion Science*, cilt 36, p. 364–373, 2010.
- [85] M. Berrios ve R. L. Skelton, «Comparison of purification methods for biodiesel,» *Chemical Engineering Journal*, cilt 144, p. 459–465, 2008.
- [86] N. Qureshi, B. C. Saha, R. E. Hector, S. R. Hughes ve M. A. Cotta, «Butanol production from wheat straw by simultaneous saccharification and fermentation using *Clostridium beijerinckii*: Part I—Batch fermentation,» *Biomass and Bioenergy*, pp. 168-175, 2008.

- [87] P. Dürre, «Biobutanol: An attractive biofuel,» *Biotechnology Journal*, pp. 1525-1534, 2007.
- [88] D. T. Jones ve D. R. Woods, «Acetone-Butanol Fermentation Revisited,» *Microbiological Reviews*, pp. 484-524, 1986.
- [89] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C. F. Lee, ve J. Ji, «Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, cilt 15, no. 8, p. 4080–4106, 2011.
- [90] W. F. Guo, T.-S. Chung ve T. Matsuura, «Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity,» *Journal of Membrane Science*, cilt 245, no. 1-2, pp. 199-210, 2004.
- [91] W. K. Setiawan ve K.-Y. Chiang, «Silica applied as mixed matrix membrane inorganic filler for gas separation: a review,» *Setiawan and Chiang Sustainable Environment Research (2019) 29:32*, cilt 29, no. 32, 2019.
- [92] R. S. Murali, M. Padaki, T. Matsuura, M. S. Abdullah ve A. F. Ismail, «Polyaniline in situ modified halloysite nanotubes incorporated asymmetric mixed matrix membrane for gas separation,» *Separation and Purification Technology*, cilt 132, pp. 187-194, 2014.
- [93] M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, Y. Alqaheem, A. A. Alomair, A. Pérez ve M. S. Rana, «Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review,» *Separation and Purification Technology*, cilt 188, pp. 431-450, 2017.
- [94] B. Zornoza, B. Seoane, J. M. Zamaro, C. Téllez ve J. Coronas, «Combination of MOFs and Zeolites for Mixed-Matrix Membranes,» *ChemPhysChem*, cilt 12, no. 15, p. 2781–2785, 2011.
- [95] T. Tsuru, «Silica-Based Membranes with Molecular-Net-Sieving Properties: Development and Applications,» *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, cilt 51, no. 9, p. 713–725, 2018.
- [96] Y. P. Ying, S. K. Kamarudin ve M. S. Masdar, «Silica-related membranes in fuel cell applications: An overview,» *International Journal of Hydrogen Energy*, cilt 43, no. 33, pp. 16068-16084, 2018.
- [97] M. Yu, R. D. Noble ve J. L. Falconer, «Zeolite Membranes: Microstructure Characterization and Permeation Mechanisms,» *Accounts of Chemical Research*, cilt 44, no. 11, p. 1196–1206, 2011.
- [98] Y. Salt, «İki Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması,» Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2002.
- [99] [Çevrimiçi]. Available: <https://slideplayer.biz.tr/slide/9026158/>. [%1 tarihinde erişilmiştir25 05 2022].
- [100] «Linde.com,» [Çevrimiçi]. Available: [http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/gas_chromatography/thermal_conductivity_detector.html#:~:text=Thermal%20conductivity%20\(TCD\)%20is%20a,heating%20coils%20into%20the%20gas..](http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/gas_chromatography/thermal_conductivity_detector.html#:~:text=Thermal%20conductivity%20(TCD)%20is%20a,heating%20coils%20into%20the%20gas..) [%1 tarihinde erişilmiştir18 05 2022].
- [101] D. Sun, B. Li ve Z. Xu, «Pervaporation of ethanol/water mixture by organophilic nano-silica filled PDMS composite membranes,» *Desalination*, cilt 322, p. 159–166, 2013.

- [102] G. Ozkoc, N. Hilmioğlu ve F. Nigiz, «A study on the separation performance of zeolite filled thin film composite poly(dimethyl siloxane) membrane,» *Materials and Design*, cilt 88, p. 942–949, 2015.
- [103] N. Sethy, Z. Arif, P. Mishra ve P. Kumar, «Synthesis of SiO₂ nanoparticle from bamboo leaf and its incorporation in PDMS membrane to enhance its separation properties,» *Journal of Polymer Engineering*, cilt 39, no. 7, p. 679–687, 2019.
- [104] Q. Zhao, Q. An, C. X. Zhu, J. Qian, T. Q. Xu, Q. Zheng ve Y. H. Song, «A novel method for fabricating polyelectrolyte complex/inorganic nanohybrid membranes with high isopropanol dehydration performance,» *Journal of Membrane Science*, no. 345, pp. 233-241, 2009.
- [105] E. Kılıç ve Y. Salt, «Sorption Behaviour of Inorganic Material Filled-PDMS Films in Ethanol, Butanol, Acetone and Water,» *European Journal of Science and Technology*, cilt 32, pp. 897-900, 2021.
- [106] Y. Salt, I. Salt ve B. Tirnakci, «Pervaporation and pervaporation-assisted esterification processes using nanocomposite membranes,» %1 içinde *Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation*, Amsterdam, Elsevier, 2020, pp. 301-327.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Demet, B., Salt, Y., Denktaş, C., Özkaya, B., Preparation and Characterization of PDMS/SiO₂ Mixed Matrix Membranes for Separation of Bio-alcohols from Fermentation Broths, 4th International Conference on Recycling and Reuse, 24-26 October 2018.

Makaleler

1. Demet, B., Salt, Y., Denktaş, C., Özkaya, B., "Preparation and Characterization of PDMS/SiO₂ Mixed Matrix Membranes for Separation of Bioalcohols from Fermentation Broth", European Journal of Chemistry, Environment and Engineering Sciences, cilt 3, sa.1,2019 (Diğer Kurumların Hakemli Dergileri).