T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOBÜTANOLÜN İYONİK SIVI ESASLI MEMBRANLAR KULLANILARAK PERVAPORASYONLA AYRILMASI

DERYA ERDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. AYÇA MERİÇ HASANOĞLU

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOBÜTANOLÜN İYONİK SIVI ESASLI MEMBRANLAR KULLANILARAK PERVAPORASYONLA AYRILMASI

Derya ERDOĞAN tarafından hazırlanan tez çalışması 06/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ayça Meriç HASANOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ayça Meriç HASANOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Dilek KILIÇ APAR

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

Gebze Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Danışmanım olarak tez konumu belirleyen, laboratuvarın tüm imkanlarını kullanmama imkan veren ve gerçekleştirdiğim deneyler sırasında bana yardımcı olan, çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden ve her türlü desteği veren değerli hocam Doç. Dr. Ayça Meriç HASANOĞLU'na gösterdiği sabır ve eğitim sürem boyunca bana kattığı tüm değerler için çok teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında bana her zaman manevi olarak destek olan biricik eşim Özgür KARAHÜSEYİN'e ve her türlü bilgisini benimle paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Kübra GÜL, Ece KARANFİL, Leyla ÇAKAR, Ezgi KAYA, Mine NALBANTLI ve Dr. Melike FIRLAK'a ve burada adını sayamadığım pek çok arkadaşıma teşekkür ederim.

Ayrıca bu süreçte beni yalnız bırakmayan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz tesekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2017

Derya ERDOĞAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

ÇİZELGE LİSTESİ xiv

ÖZET xv

ABSTRACT xvii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 5
1.3 Hipotez 6

BÖLÜM 2

BİYOYAKITLAR 8

2.1 Biyoyakıt 8
2.2 Sıvı Yakıtlar 10
2.2.1 Biyoetanol 10
2.2.2 Biyodizel 10
2.2.3 Bütanol 11
2.2.3.1 Bütanolün Yakıt Özellikleri 11
2.2.3.2 ABE Fermantasyonu ile Bütanol Üretimi 12

BÖLÜM 3

MEMBRAN VE MEMBRAN PROSESLERİ 13

3.1 Membran Tanımı 13
3.2 Taşınım Modellerine Göre Membran Prosesleri 14
3.2.1 Çözünme Difüzyon Modeli 14
3.2.2 Gözenek Akış Modeli 15
3.3 İtici Kuvvetlere Göre Membran Prosesleri 16
3.4 Membran Çeşitleri 17
3.4.1 Simetrik Yapılı Membranlar 19
3.4.2 Asimetrik Yapılı Membranlar 19
3.4.3 Mikro Gözenekli Membranlar 20
3.4.4 Gözeneksiz Membranlar 20
3.4.5 Sıvı Membranlar 21
3.5 Membran Hazırlama Yöntemleri 21
3.5.1 Kalıp Özütleme 22
3.5.2 Çözelti Dökme 22
3.5.3 Faz Ayırma / Değiştirme 23
3.5.4 Ara Yüzey Polimerizasyonu 24
3.6 Membran Kaplama Yöntemleri 25
3.6.1 İnce Film Çekme Yöntemi 25
3.6.2 Daldırma Yöntemi 26

BÖLÜM 4

İYONİK SIVILAR 28

4.1 İyonik Sıvılar 28
4.1.1 Tarihçesi 28
4.1.2 İyonik Sıvıların Yapısı 29
4.1.3 İyonik Sıvıların Genel Özellikleri 30
4.1.4 İyonik Sıvıların Çevre Açısından Değerlendirilmesi 34
4.1.5 İyonik Sıvıların Uygulama Alanları 34
4.1.5.1 İyonik Sıvılı Membranların Sudan Alkollerin Ayrılmasında Kullanımı 35

BÖLÜM 5

PERVAPORASYON 36

5.1 Pervaporasyon 36
5.2 Pervaporasyon Prosesi Taşınım Mekanizması 37
5.3 Pervaporasyon Performans Parametreleri 38
5.4 Pervaporasyon Membranı ile Ayırma Sistemleri 39
5.4.1 Vakum pervaporasyonu 39
5.4.2 Süpürücü Gaz Pervaporasyonu 40
5.4.3 Termopervaporasyon 41

5.5 Pervaporasyon Proses Parametreleri 41
5.5.1 Besleme Bileşimi Etkisi 41
5.5.2 Sıcaklık Etkisi 42
5.5.3 Besleme ve Permeat Basıncı 42
5.5.4 Membran Kalınlığının Etkisi 43
5.6 ABE Fermantasyonunda BuOH'un Ayrılmasında PV kullanımı 43
5.7 Membran-Çözücü Etkileşimlerinin PV Performansına Etkisi 45

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 48

6.1 Materyal 48
6.2 Membran Hazırlama 49
6.2.1 İnce Film Çekme Yöntemi ile Membranların Hazırlanması 50
6.2.2 Daldırma Yöntemi ile Membranların Hazırlanması 51
6.3 Sorpsiyon Çalışmaları 54
6.4 Pervaporasyon Çalışmaları 55
6.5 Membran Karakterizasyonu 59
6.5.1 SEM Analizi 59

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR 60

7.1 Karakterizasyon Analiz Sonuçları 60
7.1.1 SEM Analiz Sonuçları 60
7.1.1.1 Çekme Yöntemi ile Hazırlanan PDMS-IS / PVDF Membranın SEM Karakterizasyonu 60
7.1.1.2 Çekme Yöntemi ile Hazırlanan PDMS-IS / PTFE Membranın SEM Karakterizasyonu 61
7.1.1.3 Daldırma Yöntemi ile Hazırlanan Membranların SEM Karakterizasyonu 62
7.2 Sorpsiyon Sonuçları 63
7.3 Membran Hazırlanmasında Çözücünün Buharlaşma Hızının PV Performansına Etkisi 65
7.4 Pervaporasyon Sonuçları 66
7.4.1 Besleme Konsantrasyonunun PV Performansı Üzerinde Etkisi 66
7.4.1.1 PDMS / PVDF ve PDMS / PTFE Membranların PV Performansının Karşılaştırılması 68
7.4.1.2 PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE Membranların PV Performansının Karşılaştırılması 69
7.4.1.3 Daldırma Kaplama Yöntemi ile Elde Edilen Membranların PV Performansı 71
7.4.2 Sıcaklığın PV Performansı Üzerinde Etkisi 71
7.4.2.1 PDMS / PVDF ve PDMS / PTFE Membranların PV Performansının Karşılaştırılması 73

7.4.2.2 PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE Membranların PV Performansının Karşılaştırılması 75
7.4.3 Besleme Akış Hızının PV Performansı Üzerinde Etkisi 77
7.4.4 Diğer ABE çözücülerinin Pervaporasyon ile Ayrılmasının İncelenmesi .. 78
7.4.4.1 ABE Koşulları 80

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER 85

KAYNAKLAR 90

ÖZGEÇMİŞ 96

SİMGE LİSTESİ

A	ABE karışımı içerisindeki aseton
Am	Membran alanı
Å	Ångström
B	ABE karışımı içerisindeki bütanol
C	Sıvı çözeltideki istenen bileşeninin derişimi
c’	Permeattaki istenen bileşeninin derişimi
$C_{i, b}$	Beslemedeki i bileşeninin derişimi
$C_{i, m}$	Sıvı-membran arayüzünde membrandaki i bileşeninin derişimi
$C_{i,w}$	Sıvı-membran arayüzünde bulunan sıvıdaki i bileşeninin derişimi
D_m	Membran içindeki difüzyon katsayısı
E	ABE karışımı içerisindeki etanol
Ep	Permeasyon aktivasyon enerjisi (kj/mol)
h_∞	Kaplama denge kalınlığı
J	Akı (g/m^2sa)
J_0	Akının Arrherhenius ifadesindeki akı sabiti
J_{BuOH}	Bütanol akısı
k_O	Toplam kütle transfer katsayısı
k_1	Sınır tabaka kütle aktarım katsayısı
k_m	Membran kütle transfer katsayısı
L	Membran kalınlığı
$m_{ıslak}$	Yaş membranın ağırlığı
m_{kuru}	Kuru membranın ağırlığı
P	Basınç
p	Polimer
$p_{i, d}$	i bileşeninin kısmi alt akım basıncı
P^e_l	Sıvı-membran arayüzeyinde i bileşeninin denge buhar basıncı
Q	Pervaporasyon sırasında toplanan ürün miktarı (g)
R	İdeal gaz sabiti
s	Çözücü
T	Sıcaklık
t	Zaman (dakika ya da saat)
v	Kaplama hızı

α	Seçicilik
β	Zenginleştirme faktörü
ρ	Viskozite
θ	Temas açısı
Δ	Polimer ve çözücü çözünürlük parametreleri arasındaki uzaklık
ΔC	Konsantrasyon farkı
ΔE	Elektriksel potansiyel farkı
ΔP	Basınç farkı
ΔT	Sıcaklık farkı
$\Delta\mu$	Kimyasal potansiyel farkı
δ	Çözünürlük parametresi $(MPa)^{1/2}$
δd	Çözünürlük parametresinin dispersiyon kuvveti bileşeni
δh	Çözünürlük parametresinin hidrojen bağları bileşeni
δp	Çözünürlük parametresinin polar kuvvetler bileşeni
μ_i	Kimyasal potansiyel
$\Upsilon_i c_i$	Beslemedeki i bileşeninin aktivite katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

ABE	Aseton-bütanol-etanol
BtL	Biomass to liquid
BuOH	Bütanol
CO	Karbon monoksit
DMF	Dimetilformamid
EtOH	Etanol
GC	Gaz kromatograf
HF	Hidrojen Florür
IS	İyonik sıvı
MF	Mikrofiltrasyon
Mtep	Milyon ton eşdeğer petrol
NF	Azot monoflorür
NMP	N-metil-2-pirrolidon
NOx	Azot oksitler
OA	Oleil alkol
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEBA	Polieter blok amid
PES	Polietersülfon
PhTMS	Feniltrimetoksisilan
PM	Partiküler madde
POM	Polioksimetilen
PP	Polipropilen
PPhS	Polifenilsiloksan
PTFE	Politetrafloroetilen
PV	Pervaporasyon
PVDF	Polivinilidin florür
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi (Scanning electron microscopy)
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofuran
TiO_2	Titanyum dioksit
UF	Ultrafiltrasyon

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Dünya enerji talebi ve yenilenebilir enerji kaynakları (Yıl-Milyon ton eşdeğer petrol)……..9
Şekil 3.1 Bir membran ile ayrılmış iki fazlı sistemin şematik gösterimi……13
Şekil 3.2 Membran boyunca moleküler taşınım modelleri (a) gözenek akış modeli (b) çözünme-difüzyon modeli……14
Şekil 3.3 Çözünme-difüzyon modeli……15
Şekil 3.4 Gözenek akış modeli……16
Şekil 3.5 Membranların yapı, hazırlama, ayırma yöntemi ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılması……18
Şekil 3.6 Simetrik membranların şematik diyagramı (a) İzotropik mikro gözenekli membran (b) gözeneksiz yoğun membran (c) elektrik yüklü membran……19
Şekil 3.7 Bir asimetrik membrana ait şematik kesit görüntüsü……20
Şekil 3.8 Mikro gözenekli bir membran görüntüsü……20
Şekil 3.9 Gözeneksiz membranlarda ayırma mekanizması……21
Şekil 3.10 Destekli sıvı membran oluşturma yöntemi……21
Şekil 3.11 Kalıp özütleme yöntemiyle ekstrüder sistem kullanılarak membran yapımı.22
Şekil 3.12 Tipik bir çözelti dökme bıçağı……23
Şekil 3.13 Ara yüzey polimerizasyonu ile kompozit membran hazırlanmasının şematik gösterimi……24
Şekil 3.14 İnce ve seçici tabaka ile kaplanarak elde edilen kompozit membran görüntüsü……26
Şekil 3.15 Daldırma yöntemi ile kaplama proses adımları……27
Şekil 3.16 Daldırarak kaplamadan sonra elde edilen membran yapısı……27
Şekil 4.1 Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvıların iyonlarının yapıları (a) katyonların yapısı (b) anyonların yapısı……29
Şekil 4.2 Erime noktası (°C)……30
Şekil 4.3 Enerjitik iyonik sıvılar……31
Şekil 4.4 Organik çözücülerin ve iyonik sıvıların polariteleri……32
Şekil 5.1 Çözünme-difüzyon modeli……37
Şekil 5.2 Bileşenlerin geçişi sırasında karşılaşılan dirençlerin şeması……38

Şekil 5.3 Vakum pervaporasyonu şeması.....40
Şekil 5.4 Süpürücü gaz ile yürütülen pervaporasyon.....41
Şekil 5.5 Termopervaporasyon.....41
Şekil 5.6 Polimer (p) ve çözücünün (s) çözünme parametreleri teorisine göre vektörel gösterimi.....46
Şekil 6.1 [bmim][Tf_2N] iyonik sıvının anyon ve katyonu.....49
Şekil 6.2 İnce film çekme yöntemi ile PDMS-IS kaplı membranların hazırlanması.....51
Şekil 6.3 PVDF membran gözeneklerine vakum altında IS emdirilmesi.....52
Şekil 6.4 Daldırma kaplama yöntemi ile membranların hazırlanması.....53
Şekil 6.5 Sorpsiyondaki membranların görüntüsü.....55
Şekil 6.6 Pervaporasyon deney düzeneği.....56
Şekil 6.7 Pervaporasyon membran hücresi.....56
Şekil 7.1 Membranların SEM görüntüleri (a) kullanılmadan önce orjinal PVDF membran (b) çekme yöntemi kullanarak PDMS-IS karışımı ile kaplanan PVDF membran.....61
Şekil 7.2 Membranların SEM görüntüleri (a) kullanılmadan önce orijinal PTFE membran (b) çekme yöntemi kullanarak PDMS-IS karışımı ile kaplanan PTFE membran.....62
Şekil 7.3 Daldırma yöntemi ile kaplanan membranların SEM görüntüsü (a) PDMS / PVDF membran kesit alanı (b) PDMS / PVDF membran yüzeyi (c) PDMS / PVDF-IS membran kesit alanı d) PDMS / PVDF-IS membran yüzeyi.....63
Şekil 7.4 Aktif tabaka membranlarında aseton, etanol, bütanol ve su sorpsiyonlarının karşılaştırılması.....64
Şekil 7.5 Membran kaplama sırasında asetonun buharlaşma süresinin membran görünümüne etkisi (a) kaplama işleminden sonra en az 2 dakika bekletilerek etüve konan membran (b) kaplama işleminden sonra 30 saniye içinde etüve konan membran.....65
Şekil 7.6 Membran kaplama sırasında asetonun buharlaşma süresinin membranın pervaporasyon performansı üzerindeki etkisi.....66
Şekil 7.7 Farklı besleme BuOH konsantrasyonlarında PDMS / PVDF, PDMS-IS / PVDF, PDMS / PTFE ve PDMS-IS / PTFE membranların pervaporasyon sonuçları (a) seçiciliğe karşı beslemedeki %BuOH (b) toplam akıya karşı beslemedeki %BuOH.....67
Şekil 7.8 Farklı besleme konsantrasyonlarında PDMS / PVDF ve PDMS / PTFE membranların pervaporasyon sonucu %permeat, seçicilik ve toplam akı değerleri (a) %2 BuOH besleme konsantrasyonu (b) %3,5 BuOH besleme konsantrasyonu (c) %5 BuOH besleme konsantrasyonu.....68
Şekil 7.9 Farklı besleme konsantrasyonlarında PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE membranların pervaporasyon sonuçlarının karşılaştırılması (a) %2 BuOH besleme konsantrasyonu (b) %3,5 BuOH besleme konsantrasyonu (c) %5 BuOH besleme konsantrasyonu.....69
Şekil 7.10 Daldırma kaplama yöntemi ile kaplanan PDMS / PVDF-IS membranın PV performansı.....71
Şekil 7.11 Farklı sıcaklıklarda PDMS / PVDF, PDMS-IS / PVDF, PDMS / PTFE ve PDMS-IS / PTFE membranların pervaporasyon sonuçları (a) seçiciliğe karşı beslemedeki %BuOH (b) toplam akıya karşı beslemedeki %BuOH.....72

Şekil 7.12 %5 BuOH besleme konsantrasyonunda PDMS / PVDF ve PDMS / PTFE membranların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen pervaporasyon deneylerinde elde edilen %permeat, seçicilik ve toplam akı değerleri (a) 30 °C (b) 35 °C (c) 40 °C……74
Şekil 7.13 %5 BuOH besleme konsantrasyonunda PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFEmembranların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen pervaporasyon deneylerinde elde edilen %permeat, seçicilik ve toplam akı değerleri (a) 30 °C (b) 35 °C (c) 40 °C……76
Şekil 7.14 Farklı hızlarda saf PDMS / PVDF membranların pervaporasyon sonuçları (a) seçicilik ve zenginleştirme faktörüne karşı beslemedeki %BuOH (b) toplam akı ve permeattaki %BuOH'e karşı beslemedeki %BuOH……77
Şekil 7.15 Farklı hızlarda PDMS-IS / PVDF membranların pervaporasyon sonuçları (a) seçicilik ve zenginleştirme faktörüne karşı beslemedeki %BuOH (b) toplam akı ve permeattaki %BuOH'e karşı beslemedeki %BuOH……78
Şekil 7.16 PDMS / PVDF ve PDMS-IS / PVDF membranlarının %5 konsantrasyonuna sahip BuOH, EtOH ve aseton besleme çözeltilerinde elde edilen pervaporasyon sonuçları (a) permeattaki istenen bileşen yüzdesi (b) seçicilik (c) toplam akı……79
Şekil 7.17 ABE-I koşullarında, PDMS / PVDF, IS-PDMS / PVDF ve PDMS- IS (çözücüsüz) / PVDF membranlarla 30 °C'de gerçekleştirilen pervaporasyon sonuçları (a) permeattaki aseton, BuOH ve EtOH yüzdeleri (b) membranların aseton, BuOH ve EtOH'e karşı seçicilikleri (c) bileşenlere ait akılar……82
Şekil 7.18 ABE-II koşullarında, PDMS / PVDF ve PDMS-IS / PVDF membranlarla 30 °C'de gerçekleştirilen pervaporasyon sonuçları (a) permeattaki aseton, BuOH ve EtOH yüzdeleri (b) membranların aseton, BuOH ve EtOH'e karşı seçicilikleri (c) bileşenlere ait akılar……83

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Çeşitli bütanol geri kazanım proseslerinin avantajları (+), dezavantajları (-)…2
Çizelge 1.2 Polimer-IS pervaporasyon membranlarının BuOH ayırma performansları…..3
Çizelge 3.1 Membran proseslerindeki itici güç ve faz ilişkileri……17
Çizelge 4.1 Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar……33
Çizelge 4.2 IS'lerin yaygın kullanım alanları ve kullanım amaçları……34
Çizelge 5.1 ABE çözeltisi ile gerçekleştirilen bazı pervaporasyon çalışmaları……44
Çizelge 5.2 Çözünürlük parametreleri……47
Çizelge 6.1 Kullanılan kimyasalların yapıları……48
Çizelge 6.2 ABE ve suyun temel fiziksel özellikleri……57
Çizelge 6.3 Pervaporasyon prosesinde incelenen deney koşulları……58
Çizelge 7.1 Membranların ABE-su karışımı ile gerçekleştirilen PV performansları……84

ÖZET

BİYOBÜTANOLÜN İYONİK SIVI ESASLI MEMBRANLAR KULLANILARAK PERVAPORASYONLA AYRILMASI

Derya ERDOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayça Meriç HASANOĞLU

Dünyada fosil yakıt tüketiminin artması ile beraber petrol rezervleri de giderek ciddi şekilde azalmakta ve böylece ham petrol fiyatları sürekli olarak artış göstermektedir. Fiyatları gittikçe pahalanan petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar ile birlikte küresel mali krizler de tetiklenmektedir. Bu nedenle alternatif yenilenebilir enerji kaynakları özellikle petrol bakımından dışa bağımlı ülkelerde ayrıca önem kazanmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların, asit yağmuru oluşumuna neden olması, havanın karbondioksit oranını arttırması, iklim değişikliği yaratması gibi çevre üzerinde olumsuz etkileri alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi zorunlu hale getirmiştir.

Biyoyakıt olarak kullanılabilen bütanol, biyolojik olarak sadece bazı *Clostridium* türleri tarafından 3:6:1 oranında hazırlanan ABE (aseton-bütanol-etanol) prosesi ile üretilir. Oldukça iyi yakıt özelliklerine sahip bir kimyasal olan bütanol, benzin ve dizel yakıtlarla etanolden daha iyi karışması, yüksek enerji içeriği, düşük uçuculuk, düşük koroziflik, alev alma probleminin olmaması gibi özellikleri ile diğer biyoalkollerden daha avantajlıdır ve fosil yakıtlara alternatif olabilecek en önemli yakıtlardandır.

Membranlar ve membran prosesleri; karışım ayırma, dönüşüm sistemleri, kimyasal reaksiyon gibi birçok alanda kullanılabilmektedir. Bu membranların uygulama alanları kullanılacak işlemdeki itici güce göre çeşitlilik göstermektedir. Pervaporasyon; itici gücün

kimyasal potansiyel farkı olduğu, düşük enerji tüketimli ve ekonomik bir membran ayırma prosesidir.

Bu çalışmada, bütanolün sulu karışımlardan ayrılarak geri kazanılmasına yönelik iyonik sıvı esaslı pervaporasyon membranları geliştirilmiştir. Membranlar ilk olarak iyonik sıvı (IS) ve polidimetilsiloksanın (PDMS) karıştırılmasıyla elde edilen aktif tabakanın, gözenekli hidrofobik polivinilidin florür (PVDF) ve politetrafloroetilen (PTFE) destek tabakaları üzerine ince film şeklinde kaplanması, ikinci olarak da iyonik sıvının vakum altında destek tabakaların gözeneklerine emdirilmesi ve ardından daldırma yöntemi ile membranın çift tarafının PDMS ile kaplanması şeklinde hazırlanmıştır. Aktif tabakada seçiciliği sağlamak üzere 1-bütil-3-metilimidazolyum bis (trifloromethilsülfonil) imid ([bmim][Tf_2N]) iyonik sıvısı kullanılmıştır.

Hazırlanan bu membranlarla pervaporasyonda önemli işletme parametreleri olan besleme konsantrasyonu, besleme akış hızı, sıcaklık ve membran hazırlanması sırasında çözücü olarak kullanılan asetonun buharlaşma süresi gibi parametrelerin pervaporasyon (PV) performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışılan sıcaklıklar 30, 35 ve 40 °C'dir. Sıcaklığın artması geçiş hızını arttırdığı için akıyı arttırıcı yönde etkilemiştir. Pervaporasyonda besleme bileşimi olarak ağırlıkça %2-%5 BuOH aralığında çalışılmıştır. Ayrıca ABE karışımları bileşenlerinde de deneyler yapılarak pervaporasyon performansları incelenmiştir. Besleme bileşimindeki bir değişim sıvı-membran arayüzeyindeki sorpsiyon olayını etkilediği için besleme çözeltisinde bütanol konsantrasyonundaki artış, akının ve seçiciliğin artmasıyla sonuçlanmıştır. Farklı akış hızlarında (1000-2350 ml/dak aralığında) çalışılarak besleme hızının PV performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Genel olarak besleme hızının artmasıyla akıda artış gözlemlenmiştir. En yüksek seçicilik değeri, PDMS / PTFE membran kullanılan, 40 ^{0}C sıcaklıkta %5 bütanol içeren besleme çözeltisiyle sürekli sistemde gerçekleştirilen deneylerde 61,3 olarak elde edilmiştir. Fakat bu durumda çok düşük akı elde edilmiştir (150 g/m^2sa). Aynı proses IS varlığında gerçekleştirildiğinde seçicilik 48,3'e düşerken akı değerleri 2 katına çıkmıştır. İyonik sıvının etkisiyle gerçekleşen akı artışı seçicilikteki düşüşü telafi edecek düzeydedir. Farklı proses parametrelerinde yapılan PV deneylerinde seçicilik; PTFE destek tabaka kullanıldığında 24,7 ve 61,3 aralığında, PVDF destek tabaka kullanıldığında 22,5 ve 48,6 aralığında bulunmuştur. PVDF membranlarla çok daha yüksek akılar elde edilirken, bu membranla seçicilik değerleri daha düşüktür. Genel olarak iyonik sıvının PDMS'ye eklenmesiyle akı ve seçicilik değerlerinde artış gözlenmiştir. Özellikle membranda iyonik sıvının kullanımıyla akılarda ortalama %300 artış gerçekleşmiştir.

Membranlar hazırlanırken viskoziteyi düşürmek amacıyla çözücü olarak kullanılan asetonun buharlaşma süresi membranın yapısı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Süre azaldığında membranın fiziksel görünümü değişmiş ve daha opak bir görüntü ve jelimsi bir yapı gözlenmiştir. Morfolojinin değişimine bağlı olarak akı artmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE membranların pervaporasyonla etkin bir bütanol geri kazanımı için kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bütanol, iyonik sıvı, membran, pdms, pervaporasyon

ABSTRACT

PERVAPORATION SEPARATION OF BIOBUTANOL USING IONIC LIQUID BASED MEMBRANES

Derya ERDOĞAN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Ayça Meriç HASANOĞLU

Along with the increase in fossil fuel consumption in the world, oil reserves decrease and as a result of that crude oil prices steadily increase. With the increase of prices of fossil fuels such as oil and natural gas, global financial crises are triggered. Because of that, alternative renewable energy sources gain importance in countries that are dependent on oil. Additionally, disadvantages of fossil fuels such as causing acid rain, increasing carbon dioxide content of air and causing climate change made the researchers to lead to alternative renewable energy sources.

Butanol, which can be used as biofuel, is biologically produced only by some *Clostridium* species with the ABE (acetone-butanol-ethanol) process at a 3:6:1 ratio. Butanol that a chemical with very good fuel properties is more advantageous than other bioalcohols because of its properties such as better mixing than ethanol with petroleum and diesel fuels, higher energy content, low volatility, low corrosivity, no flaming problem. It is the most important fuel that can be an alternative to fossil fuels.

Membranes and membrane processes can be used in many areas such as mixture separation, conversion systems and chemical reactions. Application areas of the membranes vary according to the driving force used in the process. Pervaporation is a low energy consumption and economical membrane separation process in which the driving force is chemical potential difference.

In this study, ionic liquid based pervaporation membranes were developed for the recovery of butanol from aqueous mixtures. First, ionic liquid (IL) and polydimethylsiloxane (PDMS) were mixed to obtain an active layer, then this active layer was coated on porous hydrophobic polyvinylidine fluoride (PVDF) and polytetrafluoroethylene (PTFE) support layers. Second, the ionic liquid was impregnated into the pores of the support layers under vacuum and then coated with PDMS on both sides of the membrane by immersion method. In order to obtain better selectivity on active layer, 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ([bmim][Tf_2N]) was used as ionic liquid.

The effects of important parameters such as feed concentration, feed flow rate, temperature and evaporation time of acetone during membrane preparation on the pervaporation performance in pervaporation (PV) were investigated with the prepared membranes. The working temperatures were 30, 35 and 40 °C. With the increase of the temperature, permeation rate and flux were increased. The pervaporation was carried out at a BuOH range of 2-5% by weight as the feed composition. In addition, pervaporation performances of ABE broth components were also investigated.

The increase in the concentration of butanol in the feed solution resulted as increase in flux and selectivity since any change in the feed composition affects the sorption phenomenon on the liquid-membrane interface. The effect of feed flow rate on PV performance was investigated by operating at different flow rates (1000-2350 ml/min). In general, an increase in flux was observed as the feed flow rate increased. The highest selectivity value was obtained as 61,3 with PDMS / PTFE membrane at continuous system at conditions of 30 °C of temperature and 5% butanol feed solution. However in this case very low flux was obtained (150 g/m^2h). When the same process was performed using ionic liquid in the membrane, the selectivity decreased to 48,3 while flux value increased two times. The increase in flux with the presence of the ionic liquid in the membrane compansates the slight decrease in selectivity. Selectivity in PV experiments with different process parameters using PTFE support layer, was found between 24,7-61,3. When PVDF support layer was used, the selectivity was between 22,5-48,6. The fluxes were much higher using the PVDF support layer while selectivies with these membrane were relatively lower. Generally, It was observed that the selectivity and flux values of the membranes including ionic liquid were higher than those of pure PDMS layer membranes. Especially, an average of 300% increase in fluxes was observed using the membranes with ionic liquid. The evaporation time of acetone, which is used as a solvent to lower the viscosity while preparing the membranes has a strong effect on the structure of the membrane. When evaporation time was decreased, the physical appearance of the membrane changed and a more opaque appearance and a gel-like structure was observed. The flux has increased due to the morphology change.

As a result of the experiments carried out, it was shown that the PDMS-IL / PVDF and PDMS-IL / PTFE membranes can be used for efficient butanol recovery by pervaporation.

Keywords: Butanol, ionic liquid, membrane, pdms, pervaporation

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Petrol ürünleri ve hammadde fiyatlarında artış olması, fosil yakıtların tükenmekte olmasının yanı sıra daha birçok sayıda tehdidi beraberinde getirmesi ile fosil kaynaklara alternatif arayışı, özellikle 1990'lı yılların ikinci yarısından itibaren alternatif yenilenebilir enerji kaynak ve biyoyakıtlara olan yönelimi artırmıştır [1,2]. Alternatif enerji kaynakları içinde en önemlileri biyokütle olarak isimlendirilen çeşitli bitki ve organik atıklardan biyokimyasal ve / veya termokimyasal dönüşümle üretilen etanol, bütanol, hidrojen, biyodizel gibi katı, sıvı veya gaz yapıya sahip biyoyakıtlardır [3]. Bütanol renksiz, yanıcı bir alkoldür. Biyobütanol, biyoetanolün aksine, higroskopik olmaması, korozyona neden olmaması, daha yüksek kalorifik değere sahip olması, benzin ve dizel yakıtlarla etanolden daha iyi karışması ve alev alma probleminin olmaması nedeniyle çok cazip bir enerji kaynağıdır. Endüstride yaygın olarak çözücü olarak kullanılmaktadır [2,3]. n-Bütanol biyokütleden üretildiğinde biyobütanol, petrolden üretildiğinde ise petrobütanol olarak adlandırılmaktadır ancak her ikisi de aynı kimyasal özelliklere sahiptir. 20'nci yüzyılın başlarında endüstriyel olarak uygulanmaya başlanan aseton, bütanol, etanol (ABE) prosesi, 1950'li yıllarda petrokimyasal yolla daha ucuz bütanol üretiminin başlamasıyla kesintiye uğramıştır. Ancak günümüzdeki alternatif yakıt arayışları ile birlikte, ABE fermantasyonu ile üretilen bütanol yeniden ön plana çıkmıştır [4].

Membran, her membran sürecinin kalbidir ve yarı geçirgen bariyer veya fazlar arasında bir ara yüzey olarak düşünülür [5]. Membran prosesleri genellikle daha hızlı, daha verimli ve diğer ayırma tekniklerine göre daha ekonomiktir. Ayrıca, membran prosesleri çoğu

zaman oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi ile ısıya duyarlı türlerin işlenmesi ve ayrılmasında büyük üstünlük sağlar. Membran ayırma yöntemlerini diğer ayırma tekniklerinden ayıran bir diğer özellik membranın ortamda diğer bir faz olarak bulunmasıdır. Katı, sıvı ya da gaz formda olabilen bir faz ayırma işlemindeki iki yığın faz arasında verimli bir ayırma gerçekleştirmek üzere bir ara yüzey sağlar [6].

Çizelge 1.1 Çeşitli bütanol geri kazanım proseslerinin avantajları (+), dezavantajları (-) [7].

Proses	**Özellikleri**	**Avantajlar / Dezavantajlar (+) / (-)**
Destilasyon	Yüksek enerji talebi	-
	Büyük atık su akıntıları	-
Gaz sıyırma	Basit tasarım	+
	Fermantasyon gazlarının kullanımı	+
	Düşük seçicilik	-
	Köpük oluşumu	-
Adsorbsiyon	Adsorbent materyallerin çeşitliliği / yüksek seçicilik	+
	Kirlenme	-
	Bütanol için çok düşük adsorbent kapasitesi	-
Ekstraksiyon	Düşük enerji talebi	+
	Çok miktarda çözücü gerekir	-
	Toksisite sorunları	-
Pervaporasyon	Düşük bütanol konsantrasyonlarında seçici ayırma	+
	Enerji tasarruflu	+
	Az miktarda IS kullanımı	+
	Basit ve esnek deneysel düzenek	+
	Membran maliyetleri ve özellikleri	-

Çizelge 1.1'de, biyobütanolün saflaştırılması için gaz sıyırma, damıtma, adsorpsiyon vb. geleneksel yöntemler ile alternatif bir ayırma işlemi olan pervaporasyonun avantajları ve dezavantajları verilmiştir [7]. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu bütanol geri kazanımı için sık başvurulan bir yöntemdir. Oleil alkol (OA) gibi klasik çözücüler ya da iyonik sıvılar gibi yeni bileşenler ekstraktan olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, ekstraksiyon, bazı çözücülerin yüksek maliyetli olması sebebiyle endüstriyel uygulamalar için uygun değildir. Pervaporasyon bu dezavantajların üstesinden gelebilen ve diğer proseslere alternatif bir prosestir [7].

İyonik sıvılar (IS'ler) oda sıcaklığında sıvı olan organik tuzlardır. Büyük organik katyonlar ve küçük inorganik ya da organik anyonların birleşmesi ile oluşurlar [8]. İyonik sıvıların yüksek termal ve kimyasal stabilite, düşük buhar basıncı, yanmazlık ve ayarlanabilir fizikokimyasal özellikleri, onları membran içindeki organiklerin çözücüler yerine

kullanılabilecek ideal adaylar haline getirir ve böylece çevreye duyarlı ve ekonomik membran ayırma işlemleri gerçekleştirilmiş olur [9].

Çizelge 1.2 Polimer-IS pervaporasyon membranlarının BuOH ayırma performansları.

Membran	**Besleme Çözeltisi**	**Ayırma Performansı (Seçicilik, α, Zenginleştirme Faktörü, β ve Akı, J)**	**Kaynak**
PEBAX 2533 + 1-desil 3-metilimidazolyum tris(pentafloroetil)triflorofosfat (Im10,1 fap)	BuOH kons. (ağ.%): %1-5 olan	J: 90 g/m^{2}sa	[10]
PEBAX 2533 + 1-desil-3-metilimidazolyum tetrasiyanoborat (Im10,1 tcb)	BuOH -Su	J: 560 g/m^{2}sa	
PDMS + 1-etenil-3-etil-imidazolyum hekzaflorofosfat	BuOH –Su	J: 9,7 g/m^{2}sa β: 4.8	[11]
PDMS + Tetrapropil-amonyum tetrasiyanoborat		J: 12,6 g/m^{2}sa β: 6,1	
Trioktilmetilamonyum bis (triflorometilsülfonil) imid, [OMA][NTf_2]	BuOH kons. (ağ.%): %0,5–2,5 olan BuOH –su karışımı	α: 2,5-5,5	[12]
Trihekzil(tetradesil) fosfonyumbis (triflorometilsülfonil) imid, [Ph_3t][NTf_2])			
Trihekzil (tetradesil) fosfonyum disiyamid ([Ph_3t] [DCN])			
PEBA + Trihekzil(tetradesil) fosfonyum tetrasiyanoborat ($P_{6,6,6,14}$ tcb)	-n-bütanol kons. (ağ.%): %1,5- 3 aralığında olan 3:6:1 oranında ABE-su karışımı	J_{BuOH}: 170 g/m^{2}sa	[7]
PEBA + 1-hekzil-3-metilimidazolyum tetrasiyanoborat ($Im_{6,1}$ tcb)		J_{BuOH}: 210 g/m^{2}sa	
PDMS + 1-etenil-3-etil-imidazolyum hekzaflorofosfat	n-bütanol kons. (ağ.%): % 0,9 -4 aralığında olan bütanol-aseton-su karışımı	β: 3,1-3,2	[13]
PDMS + Tetrapropilamonyum tetrasiyanoborat		β: 7,9-10,9	
Jel haline getirilen 1-butil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat, [Bmim] [PF_6]	%0.05 BuOH içeren ABE çöz.	J_{BuOH}: 1.3x10^{-3} g/m^{2}sa	[14]

Pervaporasyonda ayırmanın etkinliği kullanılan membrana bağlı olarak değişir. Son yıllarda iyonik sıvıların pervaporasyon membranlarında kullanımı önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Yapılan çalışmalarda, iyonik sıvının çeşitli polimer matrikslerine kimyasal ya da fiziksel olarak bağlanması ile elde edilen membranların pervaporasyon verimliliğini önemli ölçüde artırdığı ortaya konmuştur. Çizelge 1.2'de iyonik sıvı içerikli membranların pervaporasyonla bütanol ayırmaya yönelik literatürde rastlanan bazı çalışmalar gösterilmektedir. Çizelge 1.2'de görüldüğü gibi üstün ayırma özelliklerine sahip olan iyonik sıvılar bütanolün geri kazanımı için yapılan pervaporasyon çalışmalarında başarıyla kullanılabilmektedir. Bu iyonik sıvıların kullanılabilmesi için daha kararlı bir faza geçirilerek sabitlenmesi gerekir. Araştırmacılar bunun için farklı yöntemler geliştirmişlerdir.

Heitmann vd. (2012) kullanılacak olan iyonik sıvıyı öncelikle PEBA içerisine çözmüş ve elde edilen karışımı destek tabakası olarak kullanılan gözenekli naylon ve polipropilen membranların gözeneklerine emdirmişlerdir. Ardından bu membranlar ağırlıkça 1:4 oranında silikon-hekzan karışımına daldırılarak membranların çift tarafının silikon tabakalarla kaplanması sağlanmıştır. IS'lerin immobilizasyonu için kaplanan silikon tabakaların, kütle transferinde oluşturacağı direnci minimuma indirmek için silikon-hekzan karışımı kullanılarak ince bir tabaka (~5 μm) elde edilmiştir. Pervaporasyon deneyleri 37 °C'de, besleme çözeltisi olarak n-bütanol konsantrasyonları ağırlıkça %5'in altında olan n-bütanol-su ikili karışımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. IS'nin varlığı seçicilikte herhangi bir değişiklik meydana getirmezken, membranın n-bütanol için geçirgenliğini dolayısıyla da permeattaki bütanol akısını arttırdığı gözlenmiştir. Ayrıca, membranda IS miktarının artması ile akılar da artmıştır. Elde edilen maksimum permeasyon akısı 560 g/(m^2sa) ve permeattaki en yüksek n-bütanol konsantrasyonlarının ağırlıkça %55 olduğu bulunmuştur [10].

Izak vd. (2008) 37° C'de, PDMS, 1-etenil-3-etil-imidazolyum heksaflorofosfat+PDMS ve tetrapropil-amonyum tetrasiyanoborat+PDMS membranları kullanarak bütanol-su ikili karışımlarının pervaporasyon ayırma özelliklerini incelemiştir. Ağırlıkça %0,4-1,5 oranında bütanol içeren çözelti ile çalışılmıştır Destek tabaka olarak 60 nm gözenek boyutlu TiO_2'den yapılan ultrafiltrasyon seramik membran modülü kullanılmıştır ve PDMS-IS

karışımı 80 °C'de yarım saat membran gözeneklerine emdirilmiştir. Gözeneklerin içindeki PDMS-IS karışımının kararlılığı, modülün ağırlığında hiçbir değişim olmayana dek tartılarak gözlemlenmiştir. PDMS-IS'de bütanolün difüzyon katsayıları saf PDMS'ten çok daha yüksektir. Daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olması nedeniyle PDMS-IS membranda bütanolün daha yüksek permeasyon akısı ve zenginleşme faktörleri elde edilmiştir [11].

Cascon ve Choudhari (2013) tarafından hidrofobik amonyum ve fosfonyum esaslı iyonik sıvılar herhangi polimerle karıştırılmadan, direkt olarak sıvı haldeyken, polipropilen destek tabakanın gözeneklerine emdirilerek, seyreltik çözeltilerden 1-bütanolün pervaporasyonla geri kazanımında performansları ve iç kararlılıkları test edilmiştir. Deneyler 35-75 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. İyonik sıvı esaslı membranların seçicilikleri beslemede artan 1-bütanol konsantrasyonu ile artmıştır. Fakat pervaporasyon sırasında membrandaki IS'lerin bir süre sonra besleme çözeltisine geçtiği, membranların kararsız olduğu belirtilmiştir [12].

Literatürde yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi biyobütanolün ABE çözeltisilerinden ayrılmasında PV başarıyla kullanılmaktadır. Membranlara IS eklenmesi ise PV performansını önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu çalışmada kullanılan [bmim][Tf_2N] iyonik sıvısının, pervaporasyonla BuOH geri kazanımı için kullanımına literatürde rastlanmamıştır. Membranların hazırlanması için hidrofobik PVDF ve PTFE destek tabakaları ince film çekme ve daldırma yöntemleriyle PDMS-IS karışımı ile kaplanmıştır ve hazırlanan membranların PV performansları incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada fermentasyon atıklarında bulunan ve yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyobütanolün sulu çözeltisinden geri kazanımı için iyonik sıvı esaslı membranların hazırlanması ve bu membranların sorpsiyon ve pervaporasyon performansının incelenmesi, pervaporasyonla geleneksel yöntemlere göre daha verimli ve daha ekonomik bir şekilde ayrılma işleminin gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Fosil yakıtların çevreye olumsuz etkileri, artan enerji talepleri ve fosil yakıtların hızla tükenmesi, dolayısıyla yakıt fiyatlarında artış alternatif yakıtların kullanımını zorunlu hale getirmiştir. Isı ve elektrik üretimi, ulaşım sektörü gibi endüstriyel uygulamalarda biyoyakıtların kullanımı büyük bir önem kazanmıştır. Biyobütanol yenilenebilir kaynaklardan üretilebilecek umut verici bir alternatif yakıttır. Düşük uçuculuk ve yüksek kalorifik değere sahip olması, ateşleme sorunlarının olmaması gibi diğer düşük karbonlu biyoalkollere kıyasla birçok avantajı vardır. ABE fermantasyonu; nişasta substratı, şeker pancarı, glukoz, selülozik esaslı malzemeler ve diğer biyokütle hammaddelerini fermante etmek için Clostridium ailesinden bakterileri kullanan bir bütanol üretim prosesidir. ABE fermantasyonunun birincil ürünleri aseton, bütanol ve etanol genellikle 3:6:1 oranındadır. ABE fermantasyonu ile bütanolün geri kazanımında fermantasyon kültürü üzerinde zararlı etkileri olmayan pervaporasyon işleminin kullanılabilmektedir. Pervaporasyon prosesi, yüksek verimliliği ve düşük enerji tüketimiyle ön plana çıkan, biyoalkolleri sulu çözeltilerden ayıran bir membran ayırma prosesidir. Bu çalışmada bütanol ayırmaya yönelik yüksek ayırma performanslı pervaporasyon membranları geliştirilmesi hedefelenmiştir.

Amaca uygun yüksek performanslı membran geliştirilirken membranı oluşturan destek tabakası ve aktif tabakanın çeşitli özellikleri göz önünde bulundurulmuştur. Geliştirilen membranlarda destek tabakası olarak Poliviniliden florür (PVDF) ve Politetrafloroetilen (PTFE) seçilmiştir. PVDF, termal kararlılık, mekanik mukavemet, kimyasal direnç ve yüksek hidrofobik özellikleri ile diğer polimerik materyallere kıyasla daha üstün özelliklere sahiptir. PTFE membranlar da tüm çözücüler, asitler ve bazlara kimyasal olarak dirençlidir. PTFE membran, PVDF'den daha iyi termal kararlılığa sahiptir. Her iki membran da yüksek hidorofobik özellikleri nedeniyle sudan organik bileşiklerin pervaporasyonla ayrılmasında kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı bu polimerler destek tabakası olarak seçilmiştir. Aktif tabaka geliştirilirken bütanole karşı iyi seçicilik özellikleri gösterecek, organik bileşenlere karşı etkileşimi yüksek bir polimer seçimi yapılmasına dikkat edilmiştir. Polidimetilsiloksan (PDMS) da bu konuda en ilgi çekici ve umut veren hidrofobik membranlardan biridir. Membran seçiminde ayrılacak bileşen ile polimerin

etkileşimi yüksek, kalan madde ile etkileşimi düşük polimerler göz önünde bulundurulmalıdır. PDMS bütanol ile yüksek etkileşim gösterirken, suya karşı düşük etkileşim içindedir. Dolayısıyla bu çalışmada aktif tabakada PDMS kullanımı ön görülmüştür. Gözenekli PVDF / PTFE destek tabakaları üzerine ince bir PDMS tabakanın kaplanması ile kompozit PDMS membranları hazırlanarak pervaporasyon performansları incelenmesi hedeflenmiştir. Aktif tabakanın etkinliği iyonik sıvı ilavesiyle artırılabilir. İyonik sıvıda bulunan anyon ve katyonlar polaritelerine göre ayrılacak bileşenler ile etkileşime girererek bulundukları ortamın polaritesini değiştirmek esasıyla daha etkin bir ayırma sağlayabilir. Buna göre geliştirilen membranların aktif tabakasına bütanolle polaritesi uyumlu bir iyonik sıvı eklenerek membranların bütanol seçiciliği artırılmıştır. İyonik sıvı olarak 1-bütil-3-metilimidazolyum bis (trifloromethilsülfonil) imid ([bmim][Tf_2N]) seçilmiştir. Bu iyonik sıvı seçilirken, su ve bütanoldeki çözünürlüğü ve anyonun bütanol polaritesi ile uyumu göz önünde bulundurulmuştur. Bütanol çözünürlüğü ve buna bağlı olarak bütanol sorpsiyonu polaritenin düşmesi ile artmaktadır. Buna göre düşük polariteli membranlar bütanol ayırmada daha iyi sonuç verecektir. Seçilen iyonik sıvının anyonunu oluşturan [Tf_2N]$^-$ düşük polaritelidir (dielektrik sabiti: 9.7), bütanol çözünürlüğü yüksek, suda çözünürülüğü düşüktür. Böylece bu iyonik sıvının PDMS polimeri matriksine ilave edilmesiyle membran performansının artacağı ön görülmüştür.

Biyobütanolün sulu çözeltisilerden geri kazanılması için iyonik sıvı esaslı pervaporasyon membranlarının hazırlandığı bu çalışmada, hidrofobik ve gözenekli PVDF ve PTFE destek tabakalar üzerine PDMS-IS karışımı kaplanarak aktif tabaka elde edilmiştir. Yapılan çalışmada membranın bütanol seçiciliğinin ve toplam akısının iyonik sıvı varlığında yükseldiği tespit edilmiştir.

BÖLÜM 2

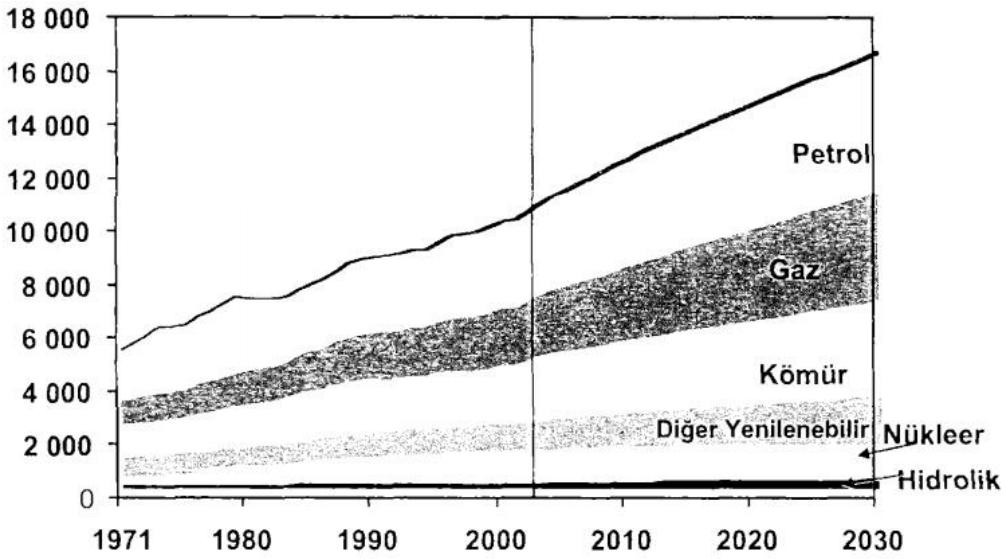
BİYOYAKITLAR

2.1 Biyoyakıt

Klasik enerji kaynakları olarak bilinen fosil yakıtların hızla tükenmesinin yanı sıra insanoğlunun enerji ihtiyacının da sürekli olarak artması, mevcut enerji kaynaklarının enerji talebini karşılamasını güçleştirmektedir. Bu durum bir arz-talep dengesizliğine yol açarak enerji fiyatlarının aşırı yükselmesine neden olmaktadır. Aşırı artan fiyatlarla birlikte sadece klasik enerji kaynaklarına bağımlı olmama düşüncesi ve fosil yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, insanları alternatif enerji kaynaklarını bulmaya ve kullanmaya teşvik etmektedir. Dünyanın önemli problemlerinden bir diğeri de son yıllarda ortaya çıkan küresel ısınma ve iklim değişikliği sorunudur. Bu sorunun en önemli nedeni olarak, yüksek miktarda ısı tutma özelliğine sahip olan sera gazlarının başta enerji sektöründe olmak üzere çeşitli salınımlar sonucu atmosferdeki miktarının artması gösterilmektedir. Bu noktada, fosil yakıtların yerine ikame edilebilen ve sera gazı salınımını azaltarak küresel ısınmayı önleyen yenilenebilir enerji kaynaklarının, bir başka ifadeyle çevre dostu yakıtların, kullanılmasının özendirilmesi dünya gündemine gelmiştir [15].

Yenilenebilir enerji kaynaklarının dünya enerji talebi içindeki gelecekteki konumları Şekil 2.1'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, Uluslararası Enerji Ajansı tarafından yapılan çalışmaya göre, 2000-2030 yılları arasında fosil enerji kaynaklarının payının %85, petrol ve doğalgaz payının ise %60 seviyelerinde olacağı öngörülmektedir. Yenilenebilir enerji payı %15 düzeyinde olacaktır. Bir başka deyişle fosil-yenilenebilir enerji birlikte, fosil enerji

büyük payı ile yan yana bulunacaktır. Yenilenebilir enerji kaynaklan içinde en büyük potansiyele sahip olan biyokütledir ve bu kaynaklar doğrudan veya dönüşüm ürünleri ile değerlendirilebilmektedir [16].



Şekil 2.1 Dünya enerji talebi ve yenilenebilir enerji kaynakları (Yıl-Milyon ton eşdeğer petrol) [16].

Biyokütle enerji teknolojisi kapsamında; odun, yağlı tohum bitkileri, elyaf bitkileri, bitkisel artıklar ve hayvansal atıklar ile şehirsel ve endüstriyel atıklar değerlendirilmektedir. Biyokütle doğrudan yakılarak veya çeşitli süreçlerle yakıt kalitesi arttırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyoyakıtlar üretilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir. Biyokütleden; fiziksel süreçler (boyut küçültme-kırma ve öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve biriketleme) ve dönüşüm süreçleri (biyokimyasal ve termokimyasal süreçler) ile pek çok sıvı, katı veya gaz biyoyakıt elde edilmektedir [16].

Biyoyakıtların modern yanma motorları ve mevcut dağıtım altyapısının kullanımı için tanımlanmış fiziksel ve kimyasal ölçütleri karşılaması gerekir. Ulaşım için kullanılan biyoyakıtlar alkoller, biyodizel ve yenilenebilir dizel için doğru olan ortam sıcaklığı ve atmosfer basıncında sıvı olmalıdır. Hidrojen ve metan (biyogaz) gibi gazlı biyoyakıtlar içinse yeni altyapılarının ve modifiye edilmiş motorların geliştirilmesi gerekir. Ayrıca, biyoyakıtlar petrokimya bazlı yakıtlarla aynı özelliklere sahip olmalıdır. Etanol, bir biyoyakıt olarak bütanolle kıyaslandığında bir takım dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlardan bazıları; benzinden daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olması, daha

aşındırıcı olması, düşük ateşleme parlaklığında olması, düşük buhar basıncına sahip olması, su ile kolay karışabilirlik (su çekici) özelliğinde olmasıdır. Şu anda bu kadar çok ülkenin bu dezavantajlara rağmen biyodizel ve etanol kullanmasının sebebi, hala büyük miktarlarda mevcut oldukları gerçeğidir. Bununla birlikte, gelecekte, yenilenebilir dizel, bütanol, yenilenebilir benzin ve BtL yakıtları gibi üstün ikinci nesil biyoyakıtlar çok daha fazla önem kazanacaktır [17].

2.2 Sıvı Yakıtlar

2.2.1 Biyoetanol

Biyoetanol fermantasyonu dünya çapında gerçekleştirilen en büyük biyoteknolojik işlemdir [17]. Biyoetanol, tahıllar, melas, meyveler, şeker kamışı özü, selüloz ve çok sayıda diğer kaynaklardan mikroorganizmalar tarafından şekerlerin fermente edilmesiyle biyolojik olarak üretilmekte ve sonra damıtmayla elde edilebilmektedir. Biyoetanol çeşitli kaynaklardan elde edilebilen bir akaryakıt olmasıyla birlikte dünyada daha çok şeker kamışı ve mısır kullanılarak üretilmektedir. Biyoyakıt piyasasının yüzde 85'inden fazlasını oluşturan biyoetanol üretimi, 2000 yılından itibaren hızlı bir gelişim göstermiştir. Dünya biyoetanol üretimi, 2013 yılında 87,7 milyar litreye ulaşmış olup, ABD ve Brezilya biyoetanolün en büyük iki üreticisidir, dünya biyoetanol üretiminin yaklaşık %86'sını bu iki ülke gerçekleştirmektedir [18].

2.2.2 Biyodizel

Dizel motorlarda yakıt olarak kullanılan ve yenilenebilir biyolojik maddelerden türetilen bu yakıtlar biyodizel olarak adlandırılır. Biyodizel motorlarda saf olarak kullanılabileceği gibi petrolden elde edilen dizel yakıtlara karıştırılarak da kullanılabilmektedir. Biyodizel ayçiçeği, kanola (kolza), soya gibi bitkilerin tohumlarından, atık yemeklik yağlardan veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde alkol ile kimyasal reaksiyonu sonucunda elde edilir ve dizel motorlarında kullanılabilen bir yakıttır. Biyodizel çoğunlukla 16 ve 20 arasında karbona sahip hidrokarbon zincirlerinden oluşur ve ağırlığının yaklaşık %11'i oksijenden oluşmaktadır. Bu özellikleri ile birlikte biyodizel, dizel yakıtına belirli oranda karıştırılarak kullanıldığında, egzoz emisyonlarından CO ve partiküler madde (PM)

miktarında azalma tespit edildiği belirtilmektedir. Bunların yanı sıra, NOx emisyonlarında ve özgül yakıt sarfiyatında artış gözlemlenmektedir [19].

2.2.3 Bütanol

Bütanol (bütil alkol, 1-bütanol) molekül formülü C_4H_9OH ve molekül ağırlığı 74.14 olan, 4 C'lu, düşük viskoziteli, renksiz, yanıcı ve muz-benzeri kokusu olan primer bir alkoldür [20]. Yaygın olarak kullanılan pek çok organik çözücü ile tamamen, ancak su (suda çözünürlüğü 70 g/litre) ile daha az karışabilmektedir. Bütanol günümüzde, daha çok petrokimyasal hammaddelerden kimyasal yöntemler ile üretilmekte ve üretilen bütanolün çoğu bütilakrilat gibi ester türevlerine dönüştürülerek kullanılmaktadır. Endüstride daha çok plastik, asite dayanıklı vernik ve çabuk kuruyan otomobil boyalarının üretiminde kullanılmaktadır.

Bütanolün önemli bir özelliği de benzin ile yüksek oranlarda karışabilmesidir. Buna karşın, etanol benzin ile %10 oranında karıştırılabildiği için benzine daha yüksek konsantrasyonlarda etanol karıştırmak istendiğinde araç motorlarının modifiye edilmesi gerekmektedir. Günümüzde yapılan çalışmalarda, içten yanmalı motorlar hiç modifikasyona ihtiyaç duyulmadan sadece bütanol ile çalışabilmektedir. Alternatif yakıt olarak bütanolün tercih edilmesinin diğer bir nedeni de korozyon özelliğinin etanolden çok daha düşük olmasıdır. Etanolün taşınması için özel araçların kullanılması gerekirken, bütanol kurulu boru sistemleriyle taşınabilmektedir. Ayrıca etanol, bütanolden daha patlayıcı özellikte olduğu için onun için ayrıca önlemler alınması gerekmektedir [3].

Biyobütanol Clostridium'ların aseton, bütanol ve etanol fermantasyonu ile oluşmaktadır. Kısaca ABE veya solvent olarak da isimlendirilen aseton bütanol ve etanol fermantasyonu, bilinen ve endüstriyel olarak uygulanan en eski fermantasyonlardandır.

2.2.3.1 Bütanolün Yakıt Özellikleri

Dünyada kullanılan enerjinin büyük bir kısmı fosil yakıtlara dayanmaktadır. Bununla birlikte, sera gazlarının emisyonları da sürekli olarak artmaktadır. Fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan emisyonlar, azot oksitler (NOx), karbon monoksit (CO), partiküler madde (PM) ve tamamlanmamış yanmadan kaynaklanan diğer gaz ürünler gibi

kirleticilerin varlığına bağlı olarak hava kalitesi bozulmaktadır [21]. Yanma sistemlerini iyileştirmek için alternatif yakıtlar veya yakıt katkı maddeleri olarak biyoalkollerin kullanımı günümüzün en önemli araştırma konularından biri haline gelmiştir. Biyoalkoller fermantasyon yoluyla elde edilmektedir. Biyobütanol yüksek enerji değeri, alev alma probleminin olmaması, düşük uçuculuğu, daha az korozif olması gibi özelliklere sahip olmasıyla diğer biyoalkollere kıyasla pek çok avantaja sahiptir. Ayrıca bütanolün petrolle istenilen oranda karıştırılabilmesi onu biyoyakıt olarak üzerinde durulması gereken önemli bir alternatif haline getirmiştir.

2.2.3.2 ABE Fermantasyonu ile Bütanol Üretimi

Clostridium bakterilerinin bazı türlerini kullanarak şekerin aseton-bütanol-etanol (ABE) fermantasyonu, iyi bilinen bir endüstriyel prosestir ve 20. yüzyılın başında ve ortasında çözücülerin üretimi için kullanılmıştır. Başlangıçta, birinci dünya savaşı boyunca, kordit (bir dumansız mühimmat tozu) üretimi için fermantasyonun istenen ürünü asetondur. Savaştan sonra asetona ihtiyaç duyulmamıştır, ancak cila için gereken bir çözücü olarak bütanol talebi hızla artmıştır ve 1945 yılına kadar bütanolün yaklaşık %65'i ABE fermantasyonu ile üretilmiştir. Bununla birlikte, 1950'lerin sonlarına doğru, petrolden çözücüleri üretme yolları arasında fermantasyon ile maliyet açısından rekabetçi hale getirilmiştir. Bu durum, dünyanın pek çok yerinde endüstriyel ABE fermantasyonunun sona ermesine yol açmıştır [22].

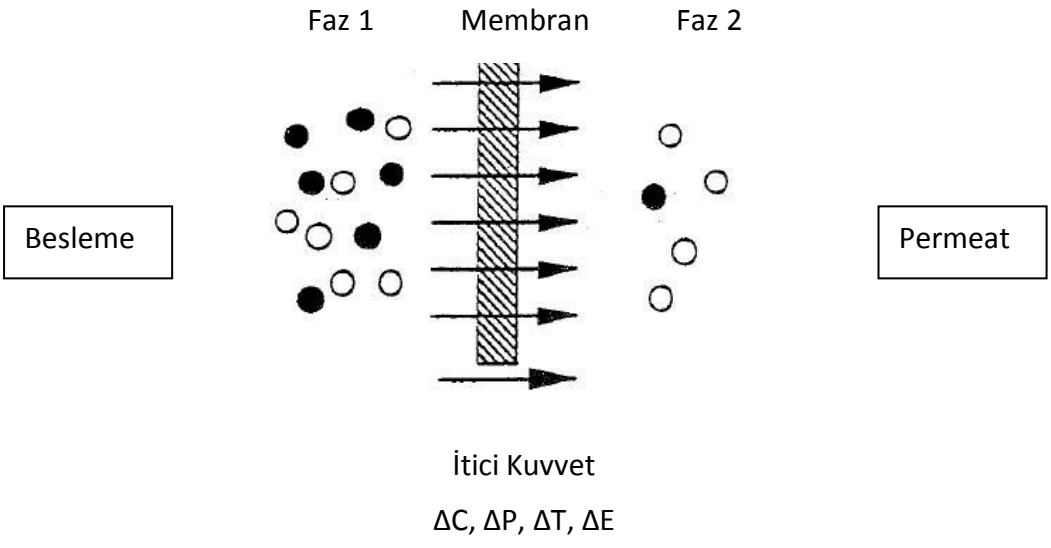
Bütanol çeşitli kimyasal teknolojiler kullanılarak elde edilebilir. Ayrıca Clostridium cinsi bakteri vasıtasıyla fermantasyon sürecinde de bütanol üretilir. Bu işlem anaerobik koşullar altında gerçekleşir ve ürünlerden biri olan bütanole biyobütanol denir. Fermantasyon için kullanılan en popüler bakteri türleri Clostridium acetobutylicum'dur. Bu fermantasyona, prosesin ana ürünleri olan, ABE (aseton-bütanol-etanol) adı verilir; bu bileşiklerin tipik oranı 3:6:1'dir. Son üründe bütanolün konsantrasyonu yaklaşık %3'tür.

BÖLÜM 3

MEMBRAN VE MEMBRAN PROSESLERİ

3.1 Membran Tanımı

En genel anlamda, sentetik bir membran, oldukça spesifik bir şekilde çeşitli kimyasal türlerin taşınmasını kısıtlayan ve iki fazı ayıran bir bariyerdir. Bir membran homojen, heterojen, simetrik veya asimetrik yapıda olabilir; katı veya sıvı olabilir; nötr olabilir, pozitif veya negatif yükler taşıyabilir veya iki kutuplu olabilir. Bir membran sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Burada membran boyunca kütle transferi, elektriksel potansiyel, konsantrasyon, basınç veya sıcaklık farkına dayanan itici kuvvetle, moleküllerin difüzyon veya konveksiyon yoluyla gerçekleşmektedir [23].

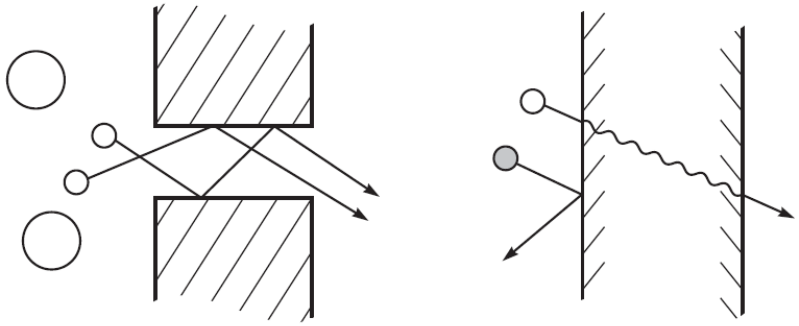


Şekil 3.1 Bir membran ile ayrılmış iki fazlı sistemin şematik gösterimi [5].

Ayırma işlemi gözenekli membranlarda yapısal boyut ve şekle göre, gözeneksiz membranlarda ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre gerçekleşir. Bir membranın performansı veya verimliliği, membran boyunca seçicilik ve akı parametreleri esas alınarak belirlenir [5]. Belirli bir itici kuvvet için, birim membran alanı içerisindeki akı daima selektif bariyerin kalınlığı ile ters orantılıdır. Ekonomik nedenlerden dolayı, membranlar mümkün olduğunca ince olmalıdır [23].

3.2 Taşınım Modellerine Göre Membran Prosesleri

Ayırma proseslerinde kullanılan membranların temel özelliği, farklı maddelerin geçirgenliğini kontrol etme kabiliyetidir. Bu geçirgenlik sürecini tanımlamak için iki model kullanılmıştır. Birincisi, maddelerin membranda çözündüğü ve daha sonra membrandan geçerken membran boyunca bir konsantrasyon farkı oluşturduğu çözünme-difüzyon modelidir [24]. İkincisi ise, küçük gözenekler boyunca basınca dayalı konvektif akış ile taşınımın sağlandığı gözenek akışı modelidir [25]. Moleküler taşınım modellerinin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmektedir.

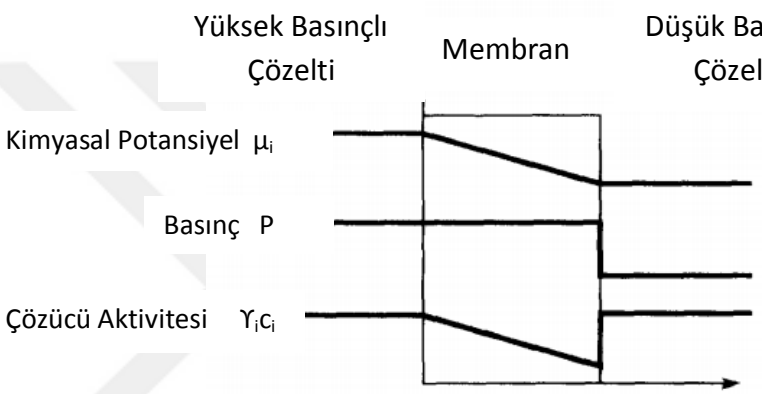


Şekil 3.2 Membran boyunca moleküler taşınım modelleri (a) gözenek akış modeli (b) çözünme-difüzyon modeli [25].

3.2.1 Çözünme Difüzyon Modeli

Çözünme-difüzyon modeli, polimer membranda permeasyon için yaygın olarak kullanılan taşınım modelidir. Bu model, diyaliz, ters osmoz, gaz ayırma ve pervaporasyon gibi gözeneksiz, yoğun, selektif polimer tabakasına sahip membran ayırma proseslerinde kullanılır. Membran içindeki polimer zincirleri arasındaki boşluklar 5-10 Å'dan daha küçük çaptadır. Taşınan moleküller 2-5 Å çapındadır. Polimer membran boyunca taşınımının

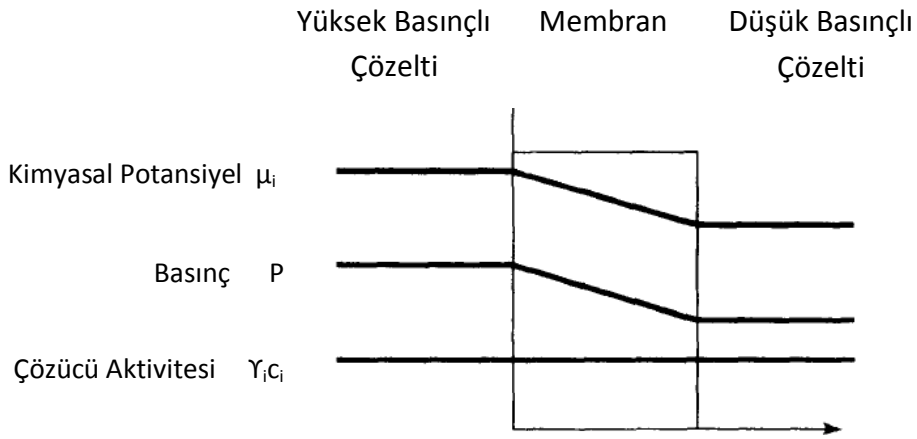
temel mekanizması, Sir Thomas Graham tarafından yüzyılı aşkın bir süre önce önerilmiştir. Bu mekanizma, maddelerin membranda çözündüğü ve daha sonra membrandan geçerken membran boyunca bir konsantrasyon farkı oluşturduğu çözünme-difüzyon modeli olarak bilinir. Membranda çözünen maddelerin çözünürlüğü arasındaki fark ve membran boyunca bu maddelerin difüzyon hızındaki fark sayesinde farklı maddeler arasında ayrılmanın sağlandığı ayırmadır [26]. Şekil 3.3'te gösterilen çözünme-difüzyon modeli, bir membran içindeki basıncın üniform olduğunu ve membrandan geçen bir maddenin kimyasal potansiyel değişiminin sadece bir konsantrasyon değişimi olarak temsil edildiğini varsayar.



Şekil 3.3 Çözünme-difüzyon modeli [24].

3.2.2 Gözenek Akış Modeli

Gözenek akış modelinde, permeantlar basınca dayalı konvektif akışla küçük gözenekler boyunca taşınırlar. Ayırma, diğer permeantlar membran boyunca taşınırken, permeantlardan birinin membrandaki gözeneklerde tutulması (filtrelenmesi) ile sağlanır. Basınca dayalı konvektif akış bu modelin temelini oluşturmaktadır. UF, MF, mikro gözenekli Knudsen difüzyon gaz ayırma membranları mikrogözeneklidir. Gözenekler 10-15 Å'dan daha büyüktür ve membranda kütle aktarımı gözenek akış modeli ile sağlanır. Şekil 3.4'te gösterilen gözenek akışı modeli, bir membran içindeki permeat konsantrasyonunun uniform olduğunu ve membran boyunca kimyasal potansiyel değişiminin sadece bir basınç değişimi olarak temsil edildiğini varsayar.



Şekil 3.4 Gözenek akış modeli [24].

3.3 İtici Kuvvetlere Göre Membran Prosesleri

Membrandan permeat tarafına doğru bir geçişin olması için bir itici kuvvetin uygulanması gerekmektedir. Membranın yapı ve özelliğine bağlı olarak, besleme çözeltisi içerisinde bulunan bileşenlerin bazılarının geçişine izin verirken bazılarının da geçişine izin vermeyerek membran yüzeyinde ve / veya gözeneklerinde tutulmasını sağlar. Bu ayrımın yapılabilmesi için membranlara bir sürücü (bileşenlerin geçişini sağlayacak itici güç) kuvvet uygulanması gerekir. İtici güç seçimi membranların özelliğine ve tutulması istenen bileşenlere bağlı olarak belirlenir [27]. Genellikle uygulanan itici kuvvetler aşağıda verilmiştir.

- Basınç farkı (ΔP)
- Konsantrasyon farkı (ΔC)
- Elektriksel potansiyel farkı (ΔE)
- Sıcaklık farkı (ΔT)

olmak üzere dört ana grupta toplanır. Membran proseslerinde en yaygın kullanılan itici kuvvet basınçtır. Çizelge 3.1'de itici kuvvetlere göre membran prosesleri ve faz ilişkisi verilmiştir [27]. Faz 1 besleme, faz 2 ise permeat kısmını temsil etmektedir.

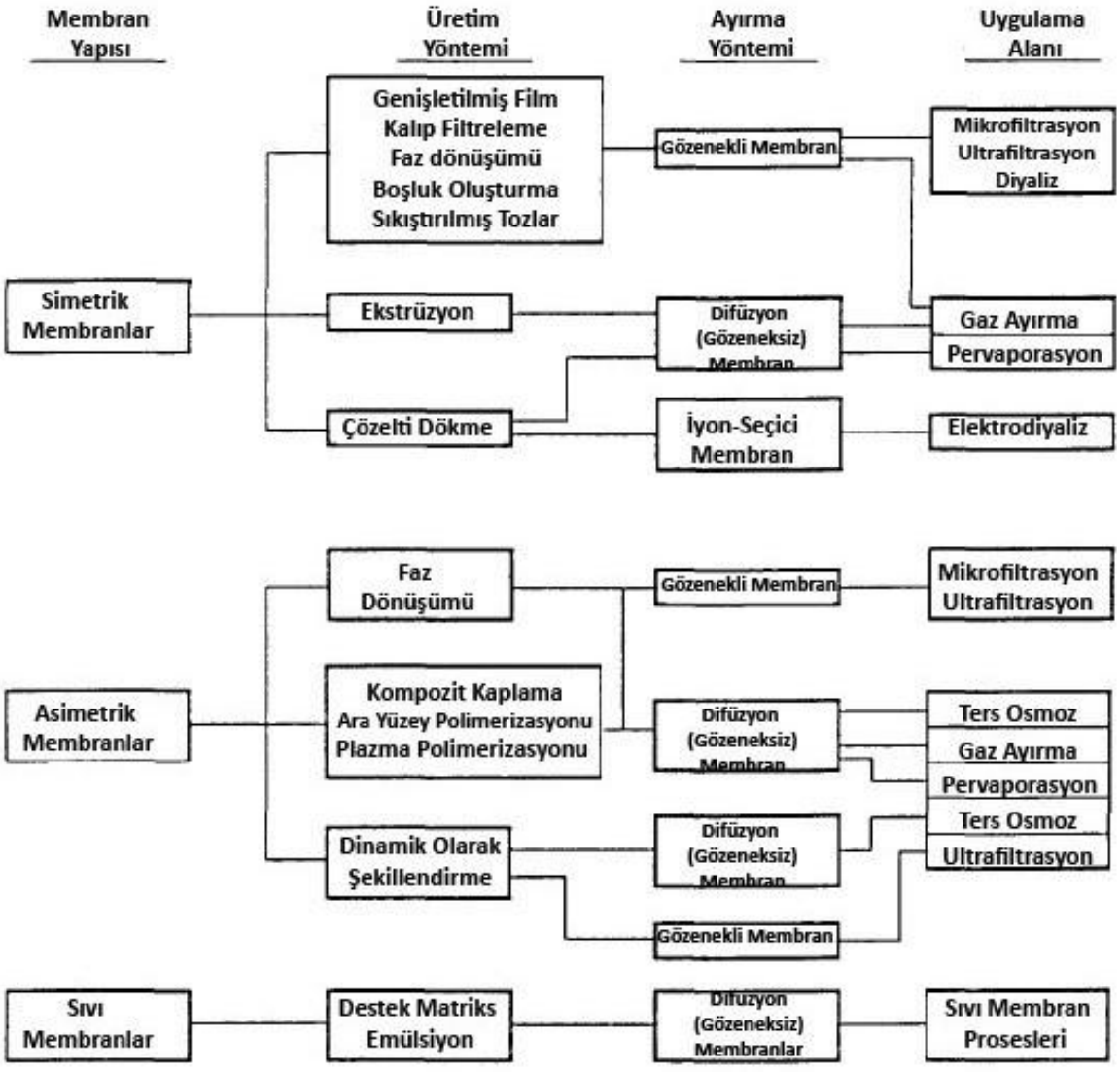
Çizelge 3.1 Membran proseslerindeki itici güç ve faz ilişkileri [5,28].

Membran Prosesi	Faz 1	Faz 2	İtici Kuvvet
Mikrofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	ΔP
Nanofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ultrafiltrasyon	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ters Osmoz	Sıvı	Sıvı	ΔP
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	Δμ
Gaz Ayırma	Gaz	Gaz	ΔP
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔC
Elektrodiyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔE
Termo-osmoz	Sıvı	Sıvı	ΔT / ΔP
Membran Distilasyonu	Sıvı	Sıvı	ΔT / ΔP

3.4 Membran Çeşitleri

Membranlar çok sayıda farklı malzemeden üretilebilirler. Öncelikle üretildikleri malzemeye bağlı olarak biyolojik ve sentetik membranlar şeklinde iki gruba ayrılabilirler. Şekil 3.5'te membranlar yapı, hazırlama, ayırma yöntemi ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılmıştır. En genel anlamda membranlar sentetik membranlar organik (polimerik) ve inorganik (seramik, metalik) olarak ikiye ayırılabilirler. Polimerik membranlar yaygın olarak 10-3000 °C aralığında işletilebilirler. Değişik bir sınıflandırma, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonda kullanılan açık ve gözenekli membranlar ile gaz ayırma ve pervaporasyonda kullanılan yoğun gözeneksiz membranlar arasında yapılabilir. Gözenekli membranlar için, ayırma karakteristiğini belirleyen malzeme seçimi değil gözenek büyüklüğü, parçacık veya moleküler büyüklüğüne bağlı gözenek boyutu dağılımıdır. Membranları sınıflandırmanın diğer yolları membran morfolojisi ve yapısıdır. Katı sentetik membranların durumuna göre simetrik, asimetrik kompozit olarak sınıflandırılabilirler. Membranların bir diğer sınıfı da sıvı membranlardır [27]. Membranlar ayrıca gözenek boyutlarına göre de sınıflandırılabilirler. Ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve

mikro gözenekli Knudsen difüzyonu gaz ayırma membranları mikrogözeneklidir. Hepsi de çap olarak 10-15 Å'dan daha büyük gözeneklere sahiptir ve membranda kütle aktarımı gözenek akış modeli ile sağlanır. Ters osmoz, pervaporasyon ve polimerik gaz ayırma membranları gözeneksiz, yoğun, seçici polimer tabakasına sahiptir. Bu membranlar çapı 2-5 Å'a kadar küçük moleküller için farklı taşıma hızlarına sahiptir. Bu membranlarda elde edilen akı mikro gözenekli membranlara kıyasla daha düşüktür. Bu membranlarda kütle aktarımı en iyi çözünme-difüzyon modeliyle tanımlanır [25].



Şekil 3.5 Membranların yapı, hazırlama, ayırma yöntemi ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılması [29].

Üçüncü grubun membranları çapları 5 ile 15 Å arasında gözenekleri olan ve mikrogözenekli membranlar ile çözünme-difüzyon membranları arasındaki membranlardır. Örneğin, nanofiltrasyon membranları, mikrogözenekli olan ultrafiltrasyon membranlar ve gözeneksiz membranlara sahip ters osmoz membranları arasında yer alır. Nanofiltrasyon membranları, moleküler çapları 10-13 Å 'dur. Moleküler çapı yaklaşık 5-6 Å olan monosakarit fruktozu serbestçe geçirirken, sukroz ve rafinoz, di- ve trisakaritler için yüksek reddetme oranlarına sahiptir [25].

3.4.1 Simetrik Yapılı Membranlar

Simetrik membranlar gözenekli veya gözeneksiz olabilir, ancak membranın geçirgenliği membrandaki her noktada aynıdır [29]. Kalınlıkları 10-200 µm arasında seçilebilir [27]. Simetrik membranların şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.

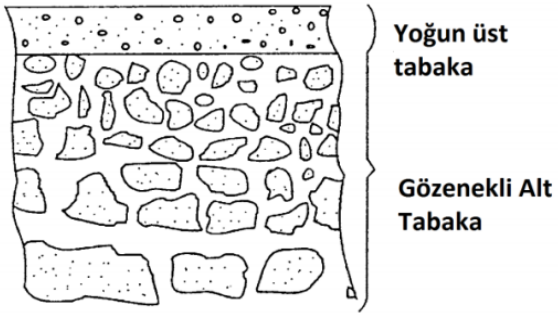


(a) (b) (c)

Şekil 3.6 Simetrik membranların şematik diyagramı (a) İzotropik mikro gözenekli membran (b) gözeneksiz yoğun membran (c) elektrik yüklü membran [25].

3.4.2 Asimetrik Yapılı Membranlar

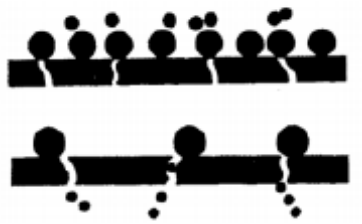
Endüstride kullanılan membranların çoğu asimetrik yapıdadır. Şekil 3.7'de asimetrik membranlara ait tipik bir yan görünüş gösterilmektedir. İki tabakadan oluşan bu yapının üst kısmını çok ince seçici bir tabaka (aktif tabaka) oluşturur. Alt tabaka ise gözenekli destek tabakası şeklindedir. Asimetrik membranlarda üst tabaka membranın performansını belirler. Gözenekli alt tabaka ise sadece membranların mekanik dayanımını sağlar. Simetrik membranlar üst yoğun tabakaya sahip değildir [30].



Şekil 3.7 Bir asimetrik membrana ait şematik kesit görüntüsü.

3.4.3 Mikro Gözenekli Membranlar

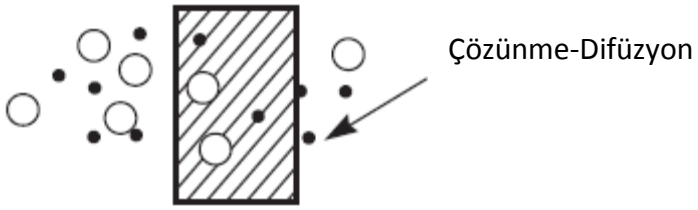
Mikro gözenekli bir membran, rastgele dağılmış, birbirine bağlı olmayan gözeneklerle oldukça boşluklu ve katı bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte, bu gözeneklerin klasik bir filtreden farklı olarak son derece küçük, 0.01-10 µm, çapları vardır. En büyük gözeneklerden büyük boyutta olan partiküller membrandan geçemezler. En büyük gözeneklerden küçük fakat en küçük gözeneklerden büyük partiküllerin geçişi membranın gözenek boyut dağılımına göre kısmen engellenir. En küçük gözeneklerden çok daha küçük partiküller membrandan kolaylıkla geçebilir (Şekil 3.8). Genel olarak, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi mikro gözenekli membranlarla, partikül boyutlarına göre etkili bir şekilde ayırma işlemi gerçekleştirilebilir [25].



Şekil 3.8 Mikro gözenekli bir membran görüntüsü.

3.4.4 Gözeneksiz Membranlar

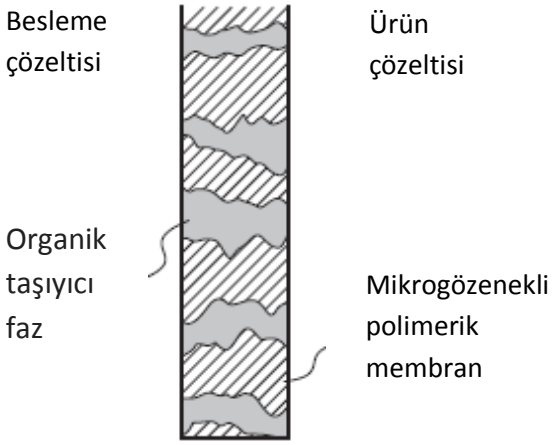
Gözeneksiz, yoğun membranlarda, permeatlar bir basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel gradyanının itici kuvveti altında difüzyon yoluyla taşınır [25]. Şekil 3.9'da gözeneksiz bir membran görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.9 Gözeneksiz membranlarda ayırma mekanizması.

3.4.5 Sıvı Membranlar

Bir sıvı membran tam anlamıyla sıvı bileşenden oluşur. Bu sıvı bileşen ya sulu çözeltiler ya da gaz karışımlardaki iki faz arasında bir membran bariyeri olarak hizmet eder. Yüksek seçicilik özelliğine sahiptirler. Sıvı membranlar iki gruba ayrılabilir; destekli ya da desteklenmemiş (emülsiyon) biçimde, ince bir yağ film gibi, ince sıvı bir fazdan oluşurlar. İki fazlı sulu çözeltilerin veya gaz karışımların arasında bir membran bariyer olarak kullanılırlar. Sıvı membranların etkili olabilmesi için dayanıklı olması gerekir. Fakat farklı basınç veya hava akımlarından dolayı gözeneklerin yırtılması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır [27]. Şekil 3.10'da destekli sıvı bir membranın yapısı gösterilmektedir.



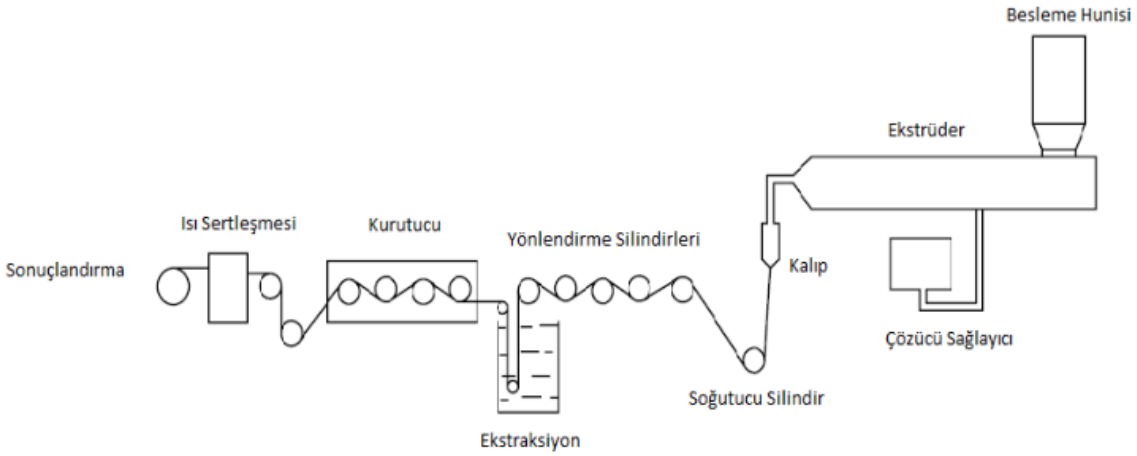
Şekil 3.10 Destekli sıvı membran oluşturma yöntemi.

3.5 Membran Hazırlama Yöntemleri

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

3.5.1 Kalıp Özütleme

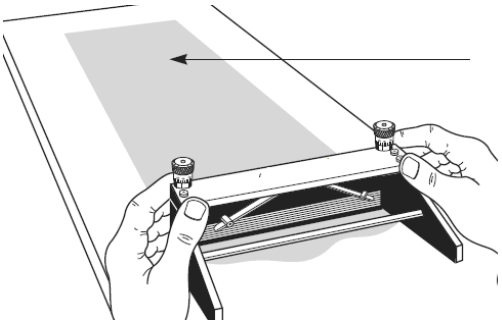
Kalıp özütleme; polietilen, polipropilen ve poli(tetrafluoroetilen) gibi çözünmeyen polimerlerden mikrogözenekli membranlar üretmek için kullanılabilen bir yöntemdir. Bu proseste, polimerik membran matris malzemesi ile özütlenebilir bileşen kullanılarak homojen bir eriyik hazırlanır. Özütlenebilir bileşeni polimer matriksi içinde iyice dağıtabilmek için, ince film haline getirmeden önce karışım sıklıkla homojenize edilir, ekstrude edilir ve taneciklendirilir. Filme şekil verdikten sonra, özütlenebilir bileşen uygun bir solvent yardımıyla uzaklaştırılır ve mikro gözenekli membran oluşturulur. Özütlenebilir bileşen çözünebilir bir madde, düşük molekül ağırlıklı bir katı, sıvı parafini gibi bir sıvı veya polistren gibi polimerik bir malzeme olabilir [31]. Bu tekniğe ait şematik gösterim Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11 Kalıp özütleme yöntemiyle ekstrüder sistem kullanılarak membran yapımı [31].

3.5.2 Çözelti Dökme

Çözelti dökme genellikle, laboratuvar deneylerinde numune hazırlamak için ve membran karakterizasyonunda kullanılmaktadır. Uygun polimer çözeltisi, ince bir film tabakası halinde kalıp dökme bıçağıyla beraber yüzeye yayılır. Döküm bıçağı, çelik bıçak iki ray üzerinde duran, boşluk ayarıyla birlikte filmin kaplanacağı yüzey üzerinde kullanılır. Tipik bir elde taşınabilen bıçak Şekil 3.12'de gösterilmektedir [31].



Şekil 3.12 Tipik bir çözelti dökme bıçağı.

3.5.3 Faz Ayırma / Değiştirme

Tek fazlı (homojen) bir çözeltinin iki ayrı faza dönüştürülmesidir. Tüm faz ayırma işlemlerinde, sıvı bir polimer çözeltisi iki ayrı faza çöker: birisi polimer açısından zengin membran matrisini oluşturan katı bir faz ve diğeri ise membran gözeneklerini oluşturan polimerce zayıf sıvı bir fazdır. Sıvı polimer çözeltisinin anizotropik membran oluşturmak üzere çöktürülmesi çeşitli şekillerde gerçekleştirilebilir:

Suda Çöktürme: (Loeb-Sourirajan Tekniği) Yapılan en önemli membran hazırlama tekniklerinden biridir. Polimer çözeltisi, çözücü olmayan koagülasyon banyosuna daldırılır. Çözücü polimerden ayrılarak banyoya hareket eder. Çöktürme ortamı genellikle sudur. Kullanılacak ideal polimer, sert, amorf ve yüksek molekül ağırlığına sahip olmalıdır. Bazı çalışmalar membran özelliklerini değiştirmek için organik çözücüler ilave edilerek yapılır.

***Soğutma ile Polimer Çöktürme*:** Termal olarak indüklenen faz ayrımı olarak da adlandırılan en basit çözelti-çöktürme tekniğidir. Sıcak tek fazlı bir polimer / çözücü çözeltisinden film tabaka hazırlanır. Hazırlanan film soğutulduğunda, polimer çöker ve çözelti çözücü ile dolu gözeneklere sahip bir polimer matris fazına ayrılır. Soğutma işlemi genellikle film boyunca üniform olduğu için, oluşan membran 0.1-10 µm gözenekli izotropik mikro gözenekli yapılardır. Genellikle polietilen ve polipropilen üretiminde kullanılır.

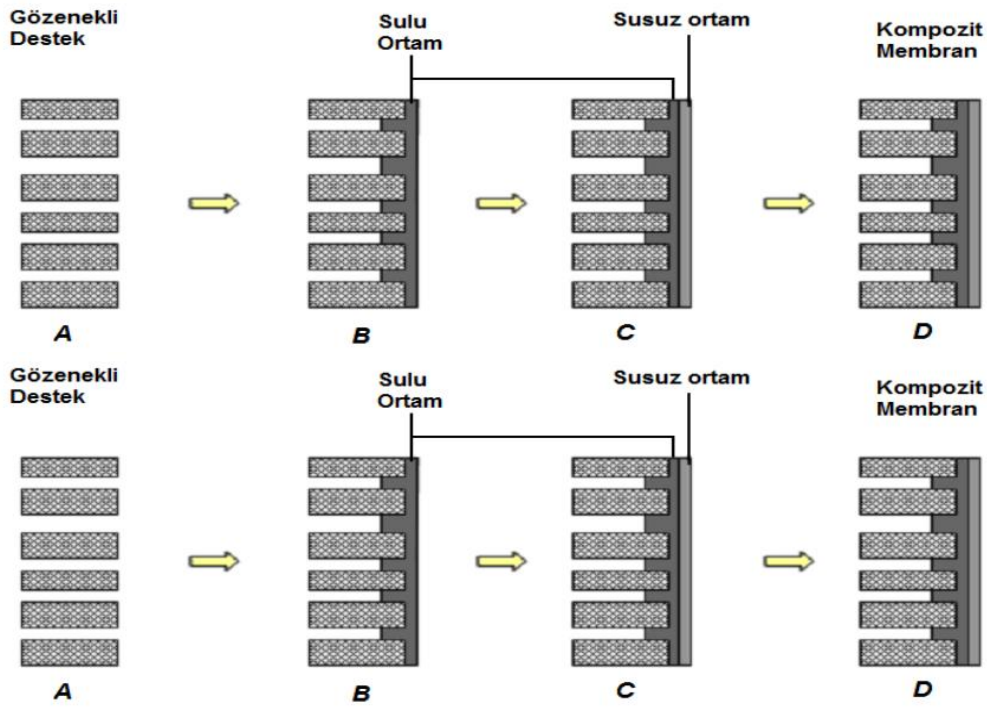
Çözücü Buharlaştırmayla Polimer Çöktürme: Bir polimer, iki bileşenli bir çözücü karışımı içinde çözülür (uçucu ve daha az uçucu). Polimer çözeltisi bir cam plaka üzerine dökülür. Uçucu çözücü buharlaştıkça, çözeltide uçucu olmayan çözücü miktarı zenginleşir, böylece

polimer çöker, membran yapısını oluşturur. Çözücü buharlaştırma yöntemiyle oluşturulan membranların gözenekliliğini ve gözenek boyutunu birçok faktör belirler. Genelde polimer konsantrasyonunun azaltılması, gözenekliliği arttırır.

Mikro gözenekli membranların hazırlanmasında yalnızca çözücü buharlaştırma yöntemi uygulanmamaktadır. Bununla birlikte, çözücü buharlaştırma ve nemli atmosferden su buharı emiliminin bir kombinasyonu da, mikrofiltrasyon membranları yapmak için önemli bir yöntemdir [32].

3.5.4 Ara Yüzey Polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonu gözenekli bir destek tabaka üzerine ince bir aktif tabakanın kaplanmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu teknikte, Şekil 3.13'te gösterildiği gibi, birbiri ile karışmayan iki çözücünün ara yüzeyinde iki reaktif monomer arasında polimerizasyon reaksiyonu meydana gelir.



Şekil 3.13 Ara yüzey polimerizasyonu ile kompozit membran hazırlanmasının şematik gösterimi [33].

Bu yöntemde genellikle, destek membranı (A), reaktif bir monomer ya da genellikle amin tipi ön polimer ihtiva eden sulu bir çözelti içerisine daldırılır (B). Daha sonra destek membranı çoğunlukla asit klorürden oluşan su ile karışmayan diğer reaktif monomerin

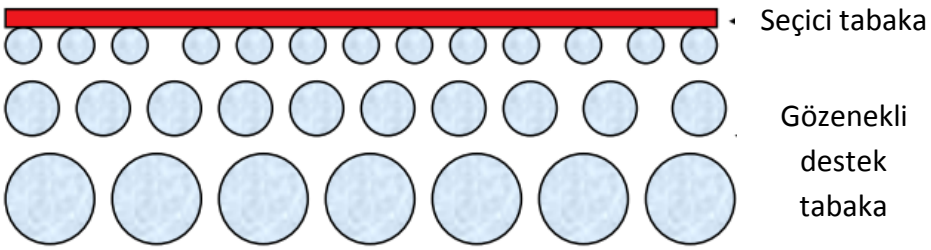
bulunduğu ikinci banyoya daldırılır (C). Bu iki reaktif monomer yoğun bir diğer polimerik üst tabakayı oluşturmak üzere birbirleri ile reaksiyona girerler (D). Genellikle ara yüzey reaksiyonunun tamamlanması ve suda çözünen monomer ya da ön polimerin çapraz bağlanması için ısıtma işlemi uygulanır. Ara yüzey polimerizasyonunun avantajı, polimerik üst tabaka yaklaşık 50 nm'lik bir kalınlığa ulaştıktan sonra monomerler arasındaki reaksiyonun kendiliğinden durmasıdır [33].

3.6 Membran Kaplama Yöntemleri

Yoğun membranlarda düşük akılar elde edilmektedir. Toplam akıyı arttırmak için membranın efektif kalınlığını azaltmak gerekir. Bu sorunu çözebilmek için kompozit membranlar hazırlanmaktaıdr. Kompozit membranlar, iki farklı malzemeden üretilir. Bu tür membranların hazırlanması için daldırma kaplama, ince film çekme, plazma polimerizasyonu, ara yüzey polimerizasyonu gibi kaplama yöntemleri kullanılmaktadır [34].

3.6.1 İnce Film Çekme Yöntemi

Kompozit membranlar, gözenekli bir destek üzerine ince seçici bir üst tabakanın kaplanması ile oluşan, gaz ayırma ve pervaporasyon için kullanılan membran türlerinden biridir (Şekil 3.14). Kompozit membranların performansı, destek tabaka, seçici üst tabaka, kaplama koşulları ve kaplama yöntemleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Kompozit membranlar için genellikle iki tip kaplama yöntemi kullanılır. Bunlar ince film çekme ve daldırma yöntemleridir. İnce film çekme yönteminde, üst tabakaya kaplanacak olan malzeme, film aplikatörleri veya ev yapımı bıçaklar ile alt tabakanın üzerine kaplanır. Bu yöntemde, destek tabakanın hareket etmesini ve kaplama çözeltisinin destek tabakanın altına sızmasını engellemek için, destek tabaka, bant kullanarak bir camın üzerine sabitlenir. Hazırlanan polimer çözeltisi ile minimum kalınlık elde edilecek şekilde kaplama işlemi gerçekleştirilir. Hazırlanan kompozit membran, üst tabakaya kaplanan polimerin çapraz bağlanması tamamlanana dek önerilen sıcaklık ve sürede etüvde kurutulur.



Şekil 3.14 İnce ve seçici tabaka ile kaplanarak elde edilen kompozit membran görüntüsü.

Özellikle gaz ayırma prosesleri için hazırlanmış kompozit membranların performansı üzerinde çözücü türünün, kaplama çözeltisi konsantrasyonunun ve kaplama sayısının çeşitli etkileri araştırılmıştır. Madaeni vd (2013) çalışmalarında CH_4 ve N_2'den CO_2 ayrımı için hazırlanan PDMS / PES kompozit membranların performansı üzerinde kaplama yönteminin etkisi (film çekimi ve daldırma kaplama) karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, daldırma kaplama yöntemine kıyasla kalınlığın daha fazla olması sebebiyle film çekme yöntemi ile kaplanan membranların seçiciliği daha yüksek çıkmıştır [35,36].

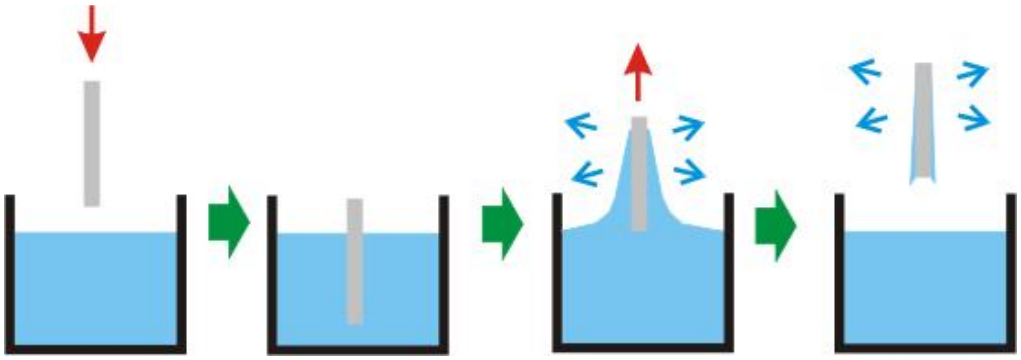
3.6.2 Daldırma Yöntemi

Daldırarak kaplama, çok ince fakat yoğun üst tabakalı kompozit membranların hazırlanması için çok elverişli bir tekniktir. Bu teknikle hazırlanan membranlar, ters osmoz, gaz ayırma ve pervaporasyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu tekniğin prensibi şematik olarak Şekil 3.15'te gösterilmiştir. Genellikle bu teknikte destek membranı, polimer içeren bir kaplama çözeltisine daldırılır. Destek membran, kaplama maddesi ve çözücüyü içeren banyodan çıkarılınca ince bir çözelti tabakası membranın üzerinde kalır. Bu ince film, çözücü buharlaştıktan sonra çapraz bağlanmanın sağlanması için bir etüve konulur. Çapraz bağlanma sonucunda ince bir üst tabaka, gözenekli alt tabakaya (destek membranı) sabitlenir. Çapraz bağlanma, çoğunlukla kaplanan tabakanın tek başına kimyasal ya da mekanik dayanıklılığa sahip olmaması durumunda gerekmektedir [33].

Daldırma yöntemi ile membran kaplama prosesi temelde üç önemli teknik aşamaya dayanır:

-Daldırma ve bekleme süresi: Destek tabaka kaplama çözeltisine sabit bir hızla daldırılır, destek tabakanın kaplama çözeltisiyle tamamen ıslanması ve etkileşmesi için belirli bir bekleme süresince destek tabaka çözeltide bırakılır.

-Kaplama ve uzaklaştırma: Destek tabaka sabit bir hızda yukarı doğru çekilerek kaplama çözeltisi yüzeylere ince bir tabaka halinde kaplanır. Fazla sıvı yüzeyden uzaklaşacaktır.
-Buharlaşma: Kullanılan çözücü, kaplama çözeltisinden buharlaşmaya başlar [37].

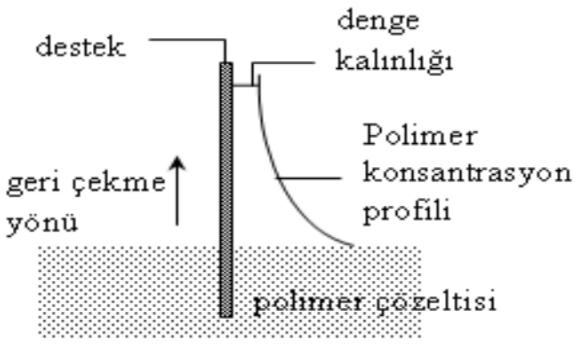


Şekil 3.15 Daldırma yöntemi ile kaplama proses adımları [38].

Şekil 3.16'dan da görülebileceği gibi yerçekimi kuvveti ve sürükleyici kuvvetin dengede olduğu çözeltiden destek membranının geri çekilmesinden sonra elde edilen denge (son) kaplama kalınlığı; viskozite, kapiler kuvvet ve eylemsizlik kuvveti gibi çeşitli kuvvetlerin etkisi ile oluşmaktadır. Kaplama tabakasının denge kalınlığı Eşitlik 3.1'deki Navier-Stokes eşitliği ile tahmin edilebilir [33].

$$h_\infty = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{\eta v}{\rho g}} \qquad (3.1)$$

Burada, h_∞ kaplama denge kalınlığını, v kaplama hızını, ρ ise viskoziteyi ifade etmektedir.



Şekil 3.16 Daldırarak kaplamadan sonra elde edilen membran yapısı [33].

BÖLÜM 4

İYONİK SIVILAR

4.1 İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar (IS'ler) çevre sıcaklığında, tercihen oda sıcaklığında, sıvı halde bulunan, büyük organik katyonlardan ve küçük inorganik veya organik anyonlardan oluşan organik tuzlardır [9]. İlk örneği 1914 yılında, etilamonyum nitrat olarak tanımlanmış, ancak uzun süre bu bileşik sınıfı erimiş tuzlar olarak bilinmiştir [39].

"Yeşil solventler" sınıfına katılan IS'ler, kimyasal stabilite, termal kararlılık, düşük buhar basıncı ve yüksek iyonik iletkenlik özelliklerine bağlı olarak, kimya ve sanayinin birçok alanlarındaki uygulamalar için oldukça dikkat çekmektedir. Son birkaç yıldır, IS'ler çoğunlukla organik sentez için çözücü olarak, ayrıca kataliz ve ekstraksiyon prosesleri için ortam olarak kullanılmaktadır [40].

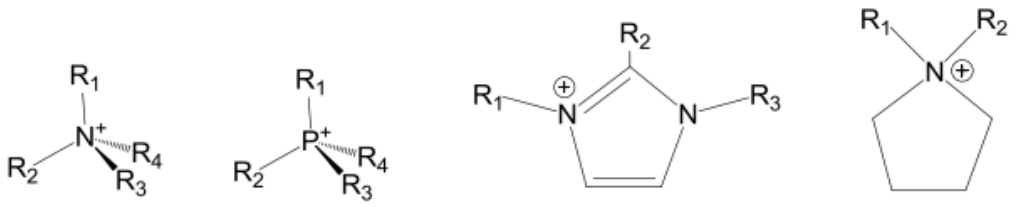
4.1.1 Tarihçesi

İlk iyonik sıvı 1914 yılında keşfedilen etilamonyum nitrattır. 1948 yılında kloroalüminat anyonunu içeren ilk iyonik sıvının patenti alınmıştır. 1963 yılında klorokuprat anyonunu ve tetraalkilamonyum katyonunu içeren iyonik sıvı sentezlenmiştir. 1967 yılında tetra-n-hekzilamonyum benzoat çözücü olarak kullanılmıştır. 1970'lerde tetraalkilamonyum katyonu ve kloroalüminat anyonunu içeren iyonik sıvılar çokça kullanılmıştır. 1990'larda yeni bir iyonik sıvı olan 1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat tanımlanmıştır.

Son yıllarda 1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil) imid, 1-etil-3-metilimidazolyum disiyanoimid, 1-bütil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ve daha birçok yeni iyonik sıvı türleri hazırlanmıştır [41].

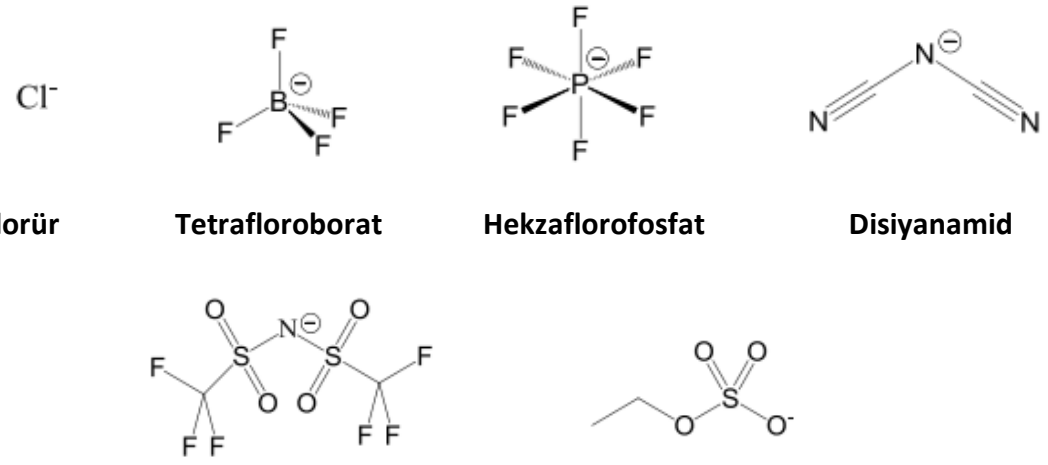
4.1.2 İyonik Sıvıların Yapısı

İyonik sıvılar 100 °C'nin altında erime sıcaklığına sahip olup erime noktası -96 °C'ye kadar düşebilen, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tuzlardır. Genellikle sıvı fazda gerçekleştirilen organik reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılabilirler. Erime noktaları çok geniş bir aralığa sahiptir. Bazı iyonik sıvı türevleri ise, 400 °C'ye yaklaşan erime noktalarına sahiptirler [42]. İyonik sıvıların sıklıkla kullanılan katyon ve anyonları Şekil 4.1'de verilmektedir.



Amonyum **Fosfonyum** **İmidazolyum** **Pirolidinyum**

(a)



Klorür **Tetrafloroborat** **Hekzaflorofosfat** **Disiyanamid**

Bis (triflorometil sülfonil) imid **Etil sülfat**

(b)

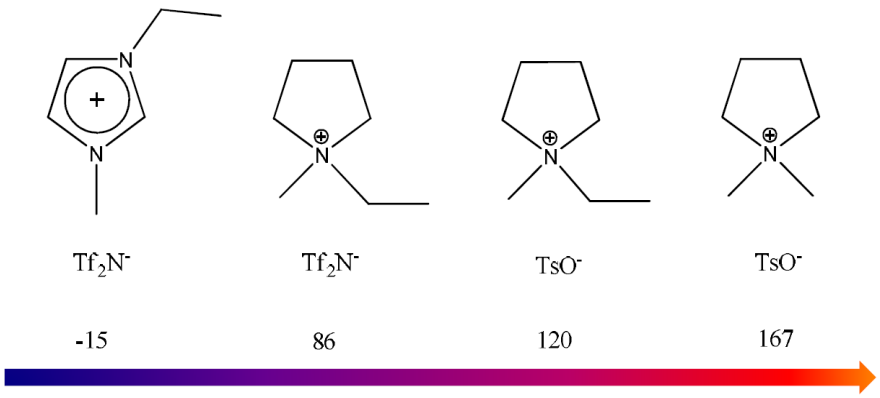
Şekil 4.1 Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvıların iyonlarının yapıları (a) katyonların yapısı (b) anyonların yapısı [39].

Düşük erime sıcaklığına sahip olan 1-alkil-3-etilimidazolyum, N-alkilpiridinyum, tetraalkilamonyum veya tetraalkilfosfonyum katyonları ve hekzaflorofosfat, tetrafloroborat, trifloremetilsülfonat, trifloroetanoat, nitrat ve halojenür anyonlarından oluşan tuzların birleşmeleri için pek çok alternatif vardır. Farklı uzunluktaki alkil zinciri, katyon ve anyon seçilerek farklı özellikte iyonik sıvılar elde edilebilir. Örneğin üç farklı alkil zinciri, üç anyon ve üç katyon seçilerek yirmi yedi çeşit farklı iyonik sıvı elde edilebilir [42].

4.1.3 İyonik Sıvıların Genel Özellikleri

İyonik sıvılar tamamen iyonlardan oluşur [43]. İyonik sıvıların çok farklı türevleri ve çok geniş uygulama alanları olması nedeniyle fiziksel ve kimyasal özelliklerini genellemek oldukça zordur [42]. Fakat en belirgin özelliklerini aşağıdaki maddelerle sıralamak mümkündür.

Erime noktası: İyonik sıvıların yapısı ve bileşimi ile ilişkilendirilebilen erime noktaları aynı zamanda iyonik sıvıların en önemli özelliğidir. Seçilen katyon ve anyon, iyonik sıvının erime noktasını belirler. Düşük simetriye sahip bir katyon içeren iyonik sıvı, yüksek simetriye sahip olana kıyasla daha düşük erime noktasına sahiptir (Şekil 4.2). Zayıf moleküller arası etkileşimler (Hidrojen bağları) ve katyon yükünün iyi dağılımı da, iyonik sıvının erime noktasını düşürmektedir [44].

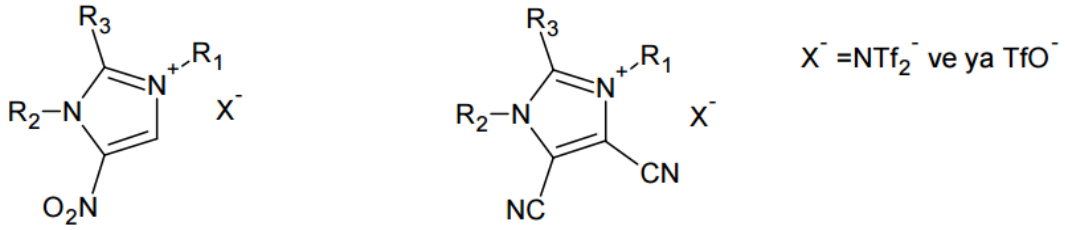


Şekil 4.2 Erime noktası (°C) [45].

Uçuculuk: Tipik IS'ler için, normal kaynama sıcaklıkları, 1 atmosferdeki buhar basıncıyla ilişkilidir, ancak daha düşük bir sıcaklıkta ayrışan iyonik sıvılar için bu durum deneysel olarak belirlenememektedir. Moleküler çözücülerden onları ayıran etken, IS'lerin iyonik

yapısının (veya iyonikliğinin), sıvıdaki ihmal edilebilir buhar basıncını kısmen açıklayabilmesidir [43].

Alevlenebilirlik: İyonik sıvılara ilgi gösterilmesinin en önemli sebebi, uçucu organik maddelere alternatif 'yeşil'çözücüler olarak kullanılabilmeleridir. Bu durumu sağlayan en önemli etken, iyonik sıvıların oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda buharlaşmamaları ve alevlenmemeleridir. Bunun temel nedeni buhar basınçlarının çok düşük olmasıdır. Böylelikle IS'ler bir ısı kaynağının yakınında kullanılabilir. Ancak diğer organik çözücüler gibi IS'ler de yanıcıdır. Örneğin, roket yakıtı olarak hidrazin içeren bazı roket yakıtları yerine daha fazla enerji sağlayabilen, siyanür ya da nitro grubuna sahip olan iyonik sıvıların kullanılması önerilmektedir [42, 43]. Enerjitik iyonik sıvılardan bazıları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 Enerjitik iyonik sıvılar [42].

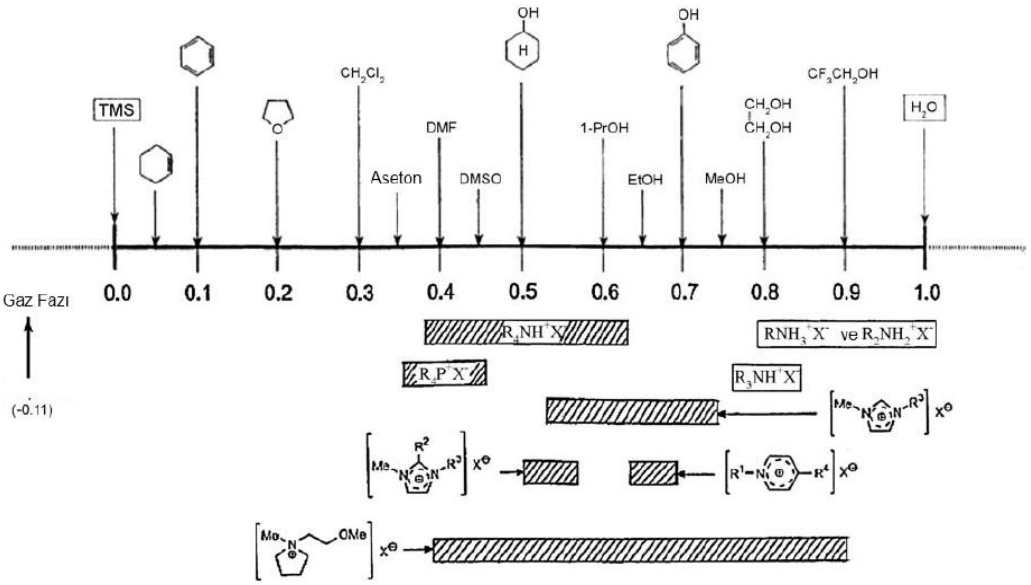
Termal ve kimyasal stabilite: Hızlı termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenen termal bozunma başlangıçları (genelde > 350 °C), birçok IS için yüksek termal kararlılığı gösterir. Ancak, katalitik süreçlerde IS'lerin kullanılması durumunda dikkate alınması gereken en önemli husus, uzun vadeli kararlılığı sağlamak için bu sıcaklığın daha düşük değerlerde bulunmasıdır. $[Tf_2N]^-$ veya $[N(CN)_2]^-$ anyonlarına sahip fosfonyum IS'leri tek bir adımda tamamen uçucu ürünlere ayrışır. Ayrışma ürünleri, Hofmann eliminasyon prosesi ve / veya dealkilasyon reaksiyonları sonucu meydana gelmektedir. Aksine, azotlu katyonlara sahip IS'ler tamamen ayrışmaz ve kömür kalıntısı üretirler [43].

İletkenlik: İyonik sıvılar elektrokimyasal deneylerde hem çözücü, hem de elektrolit olarak kullanılabilmektedirler. IS'ler 0.1 ile 20 mS cm^{-1} arasında değişen geniş iletkenlik aralığına sahiptir. Genellikle imidazolyum esaslı IS'ler, amonyum esaslı IS'lerden daha yüksek iletkenlik değerlerine sahiptir. Viskozite, yoğunluk, iyon boyutu, anyonik Yük delokalizasyonu ve iyonik hareketler gibi birçok faktör IS'lerin iletkenliğini etkileyebilir.

Yoğunluk: IS'lerin yoğunluğu ile ilgili literatürde önemli miktarda veri mevcuttur. IS'ler genelde klasik organik çözücüler veya sudan daha yoğundurlar ve 1 ile 1.6 $g.cm^{-3}$ arasında değişen yoğunluğa sahiptirler [43].

Viskozite: IS'lerin viskozitesi, difüzyon gibi taşınım özelliklerini etkiler ve bu durum katalitik uygulamalarda sorun yaratabilir. Karıştırmada ve pompalama işlemlerinde IS'lerin viskozitesi önemli bir rol oynar. Birçok IS'nin viskozitesi geleneksel çözücülere kıyasla nispeten yüksektir. IS'ler için 20-25 °C'de viskozite 66 -1110 cP aralığındadır.

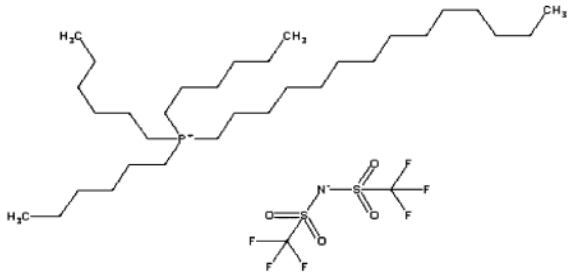
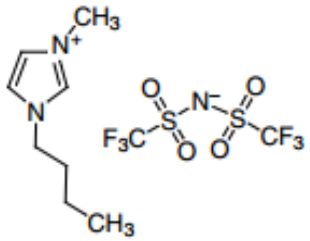
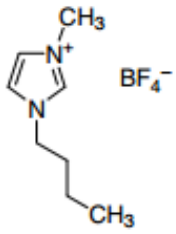
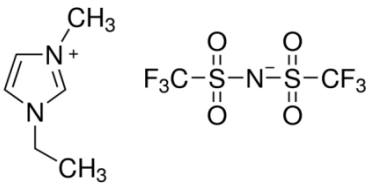
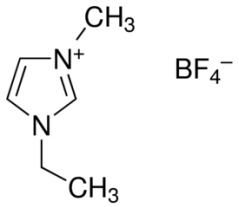
Polarite: IS'lerin kimyasal reaksiyonlarda çözücü olarak etkisini karakterize eden en önemli özelliklerden biri polaritedir. IS'ler genellikle polar karaktere sahiptir. Azot içeren alifatik iyonik sıvıların polaritesi, aromatik iyonik sıvılardan yüksektir. Alkil grupları artması IS'lerin polaritesini düşürmektedir. Organik çözücülerin ve iyonik sıvıların polariteleri Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Organik çözücülerin ve iyonik sıvıların polariteleri [42].

Yüzey gerilimi: Literatürde IS'lerin yüzey gerilimi hakkında çok fazla çalışma olmamakla birlikte, klasik organik çözücülerle karşılaştırıldığında IS'lerin daha ılımlı yüzey gerilimlerine sahip olduğu tespit edilmiştir [43]. Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar.

İyonik Sıvı	Yapısı	Kısa Adı
Trihekziltetradesil-fosfonyum bis (triflorometilsülfonil) imid		$[P_{14,666}]$ $[Tf_2N]$
1-Bütil-3-metilimidazolyum bis (triflorometilsülfonil) imid		[bmim] $[Tf_2N]$
1-Bütil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat		[bmim] $[PF_4]$
1-Etil-3-metilimidazolyum bis (triflorometilsülfonil) imid		[emim] $[Tf_2N]$
1-Etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat		[emim] $[BF_4]$

4.1.4 İyonik Sıvıların Çevre Açısından Değerlendirilmesi

İyonik sıvılar, uçucu olmadıkları ve geri dönüştürülebildikleri için çoğu zaman yeşil çözücüler olarak adlandırılır. Bu bakımdan birçok moleküler çözücüden daha fazla avantaja sahiptirler. Bununla birlikte, toksisiteyi dikkate alırsak, IS'ler daima yeşil çözücü değildir. Örneğin, imidazolyum katyonları yapısal olarak histidine benzerdir ve bu nedenle potansiyel olarak biyoaktiftir, perflorlanmış IS'ler biyolojik olarak kolaylıkla parçalanamaz ve canlı türlerde birikebilir. Ayrıca, bazı IS'ler hafif koşullarda bile stabil olmayabilir ve toksik bileşikleri serbest bırakılabilir. Örneğin, $[C_4mim][PF_6]$ suda ısıtıldığında HF'yi serbest bırakır. Gerekli toksikolojik testler yapılıncaya kadar tüm IS'ler potansiyel olarak toksik olarak ele alınmalıdır [45].

4.1.5 İyonik Sıvıların Uygulama Alanları

Verilen bir destek membranın gözeneklerine hapsedilmiş veya düşük molekül ağırlıklı organik jelleştirici ya da polimerle termal olarak dengeli bir malzemenin içerisinde yarı katılaşmış özel bir IS kullanarak, iyonik sıvı esaslı membranların ayırma performansı önemli ölçüde geliştirilmiştir. Son on yılda, gazlar, metaller ve organik bileşikler gibi karışımların ayrılmasında iyonik sıvı esaslı membranlar büyük ilgi görmüştür [46]. IS'lerin en önemli uygulamaları Çizelge 4.2'de listelenmiştir [45].

Çizelge 4.2 IS'lerin yaygın kullanım alanları ve kullanım amaçları.

Uygulama Alanı	IS Kullanılma Nedeni	Örnek IS
Gaz absorpsiyon ve ayırma	IS'larda belirli gazların yüksek çözünürlüğü ve bu gazlarda IS'lerin düşük çözünürlüğü	[bmim] $[Tf_2N]$
Zehirli gazların depolanması	IS'ler tarafından gazların kompleksleştirilmesi	[bmim] $[BF_4]$
Yağlama maddeleri ve vakum yağları	Yüksek termal kararlılık, düşük sıkıştırılabilirlik	[emim] $[BF_4]$
Gaz kromatografisindeki (GC) durağan fazlar	Yüksek termal stabilite ve viskozite; Bazı analitlere yakınlık	[Bzmim][TfO]
Kapiler elektroforez için ortam	Yüksek termal stabilite ve bazı analitlere yakınlık	[emim] [TFA]
Polimerler için çözücüler	Hidrojen bağı ağlarını koparma yeteneği	[bmim] [Cl]
Reaksiyon çözücüleri ve katalizörler	Geri dönüştürülebilirlik, ayarlanabilirlik	[bmim] $[PF_6]$

4.1.5.1 İyonik Sıvılı Membranların Sudan Alkollerin Ayrılmasında Kullanımı

İkili sistemlerin (1,3-propandiol-su ve 1-bütanol-su), üçlü sistemlerin (1-bütanol-aseton-su ve 1-bütanol-izopropil-su gibi) ve kuaterner sistemlerin (1-bütanol-aseton-etanol-su gibi) ayrılması, farklı iyonik sıvı esaslı membranları kullanarak araştırmacılar tarafından incelenmiştir [46].

Izak vd. (2006), destek tabaka olarak NF seramik membran ve sıvı faz olarak $[N_{3333}][B(CN)_4]$ ile destekli iyonik sıvılı membranları kullanarak, pervaporasyon ile 1,3-propandiolün sulu çözeltiden seçici ayrımı üzerine çalışmıştır. Destekli iyonik sıvılı membranları kullanarak 1,3-propandiolün ayırma faktörü, 0.4'ten 177'ye kadar arttırılmıştır. Destekli iyonik sıvılı membrandan geçerken, seramik membranın gözenekleri içindeki hidrofobik $[N_{3333}][B(CN)_4]$ sayesinde 1,3-propandiolün tercih edildiği kabul edilmiştir [47]. Plaza vd. (2013), PTFE içi boş elyafların gözeneklerinin içine $[bmim][PF_6]$'nin jelleştirilmesi ile elde edilen bir yarı katılaştırılmış iyonik sıvı membran kullanılarak, kuarterner sistem olan, 1-bütanol-aseton-etanolün (ABE) sudan ayrılmasını araştırmıştır [14].

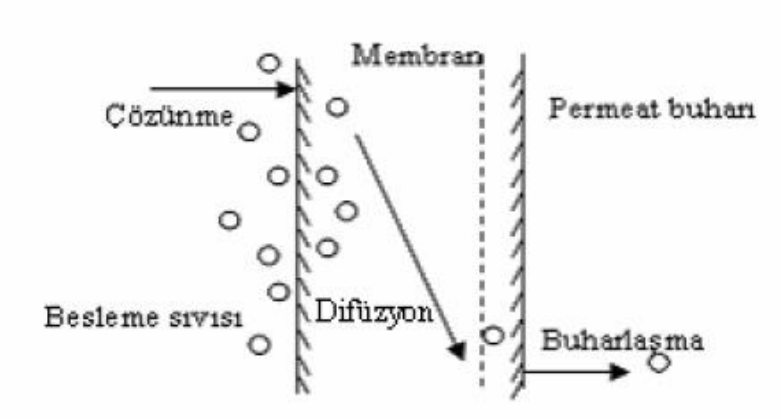
BÖLÜM 5

PERVAPORASYON

5.1 Pervaporasyon

Pervaporasyon seçici geçirgenlik (permselective) ve buharlaştırma (evaporation) kelimelerinden türetilmiştir. Sıvı karışımları gözeneksiz, seçici geçirgen bir membran uygulayarak ayırmak için kullanılır. Başlangıçta sıvı geçirgenliği olarak adlandırılan bu teknik, daha sonra, permeatın membranda taşınması esnasında sıvıdan buhara bir faz değişimine girdiğini vurgulamak için pervaporasyon olarak adlandırılmıştır. Pervaporasyon, sıvı karışımların gözeneksiz membranlar kullanılarak bileşenlerin kimyasal potansiyel farkına dayanarak ayrıldığı membran ayırma prosesidir. Kimyasal potansiyel farkı bileşenlerin membranın her iki tarafı arasındaki kısmi basınç farkı ile oluşturulur. Membranın üst tarafından sıvı besleme akımı verilirken membranın diğer tarafından uygulanan vakum yardımıyla bileşenlerin membran boyunca kısmi basınç farkı sağlanır. Sıvı haldeki besleme membranın bir tarafıyla temas halindedir ve buhar halindeki permeat diğer taraftan elde edilmektedir. Daha iyi geri kazanım elde edebilmek için beslemeden membrana pompalanan çözeltide, membrandan geçmeyen bileşenler genellikle besleme akımına geri döndürülür. Geri dönen bu akım da retentat olarak adlandırılır [48].

Pervaporasyonda kütle aktarımı genellikle çözünme-difüzyon mekanizması ile ifade edilmektedir (Şekil 5.1). Model üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar: besleme akımı tarafında maddelerin membran tarafından seçici sorpsiyonu, membran boyunca seçici difüzyon ve membranın diğer yüzeyinden buhar faza desorpsiyon olarak ifade edilir [49].



Şekil 5.1 Çözünme-difüzyon modeli [49].

5.2 Pervaporasyon Prosesi Taşınım Mekanizması

Pervaporasyonda taşınım mekanizması çözünme-difüzyon modeli ile açıklanır. Çözünme-difüzyon modeli temel alınarak, i bileşenin akısı (membran yüzeyinden permeat tarafına) (5.1) eşitliği ile ifade edilebilir:

$$J_i = \frac{D_m C_{i,m}(1-p_{i,d}/p_i^e)}{L} \quad (5.1)$$

Burada D_m membran içindeki difüzyon katsayısı, L membran kalınlığı, $C_{i,m}$ sıvı-membran arayüzünde membrandaki i bileşeninin permeat konsantrasyonu, $p_{i,d}$ i bileşeninin kısmi alt akım basıncı ve P^e_i sıvı-membran arayüzeyinde i bileşeninin denge buhar basıncıdır [50,51].

Genel olarak sıvı sınır tabakasındaki kütle transferini veren denklem ise (5.2) eşitliğinde verilmiştir.

$$J_i = k_1 (C_{i,b} - C_{i,w}) \quad (5.2)$$

Burada, k_1 sınır tabaka kütle aktarım katsayısı, $C_{i,b}$ sıvı çözeltideki i bileşeninin konsantrasyonu ve $C_{i,w}$ sıvı-membran arayüzünde bulunan sıvıdaki i bileşeninin konsantrasyonudur.

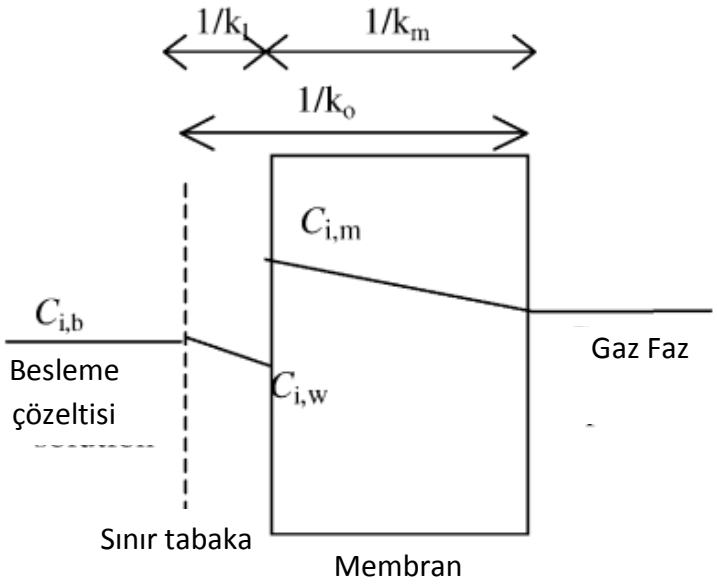
Şekil 5.2'de gösterilen direnç modeline göre, (5.1) ve (5.2) eşitliklerinde verilen denklemlerin birleştirilmesi ile ortaya çıkan ortalama permeasyon akısı (5.3) eşitliği ile ifade edilebilir:

$$J_i = \frac{C_{i,b} - C_{i,w} p_{i,d} / p_i^e}{1/k_1 + L/D_m K} = k_0 (C_{i,b} - C_{i,w} p_{i,d} / p_i^e \quad (5.3)$$

Burada k_O toplam kütle transfer katsayısıdır ve (5.4) eşitliği ile tanımlanır:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_m} = \frac{1}{k_1} + \frac{L}{D_m K} \quad (5.4)$$

Burada k_m membran boyunca membran kütle transfer katsayısını belirtir. Eşitlik (5.4), seyreltik organik-su ikili karışımlarının pervaporasyonunda sınır tabaka kütle transfer direnci etkisini incelemek için kullanılır [50]. Bileşenlerin geçişi sırasında karşılaştıkları dirençler Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.2 Bileşenlerin geçişi sırasında karşılaşılan dirençlerin şeması [51].

Yeterli miktarda düşük bir alt akım basıncı için, (5.3) eşitliğinin sağındaki ikinci terim önemsiz hale gelir. Eşitliğin son hali (5.5)'te verilmiştir.

$$J_i = k_o C_{i,b} \quad (5.5)$$

Eşitlik (5.5) deneysel olarak ölçülen J_i akısı ve $C_{i,b}$ besleme konsantrasyonundan, toplam kütle aktarım katsayısını türetmek için kullanılabilir [51].

5.3 Pervaporasyon Performans Parametreleri

Pervaporasyon işleminin başarısını değerlendirmek için üç önemli parametre vardır. Bu parametreler permeasyon akısı, seçicilik ve zenginleştirme faktörüdür. Bu perfromans parametreleri deneysel olarak elde edilebilir.

Pervaporasyon performans parametrelerinden birincisi, birim alan ve zaman başına permeat miktarını tanımlayan permeasyon akısıdır. (5.6) eşitliği kullanılarak hesaplanır:

$$J = \frac{Q}{A_m t} \quad (5.6)$$

burada J permeasyon akısıdır. Akı (J), g/m^2sa birimi ile ifade edilir. Deneysel olarak akı membrandan geçen madde miktarı (Q) bulunarak, birikme zamanı (t) ve membranın etkin alanına (A_m) bölünmesiyle hesaplanır. Akı ve seçicilik membranın ayırma özelliklerini belirleyen parametrelerdir. Genellikle birbiriyle ters orantılıdır [52].

Seçicilik (α) ve zenginleşme faktörü (β) pervaporasyon performansını etkileyen diğer parametrelerdir. Sırasıyla (5.7) ve (5.8) eşitliklerinde verilmiştir.

$$\alpha = \frac{c'(1-c)}{c\,(1-c')} \quad (5.7)$$

$$\beta = \frac{c'}{c} \quad (5.8)$$

Burada c'ye c, geri kazanımı istenen bileşenin sırasıyla permeattaki ve beslemedeki konsantrasyonlarını ifade eder [53]. Eğer istenen bileşen konsantrasyonu besleme ve permeatta çok düşükse (Yani, c << 1, c' << 1), seçicilik zenginleştirme faktörüne yaklaşacaktır [48].

Yüksek permeasyon akısı, daha hızlı ayrılmayı ve daha az membran alanı gereksinimini ifade eder. Buna ek olarak, daha yüksek seçicilik elde edilir. Pervaporasyon uygulamaları için genellikle yüksek permeasyon akısı ve seçicilik istenir. Bu parametreler membran ve çözücü özellikleri, besleme bileşimi ve çalışma sıcaklığı ile doğrudan ilişkilidir [54].

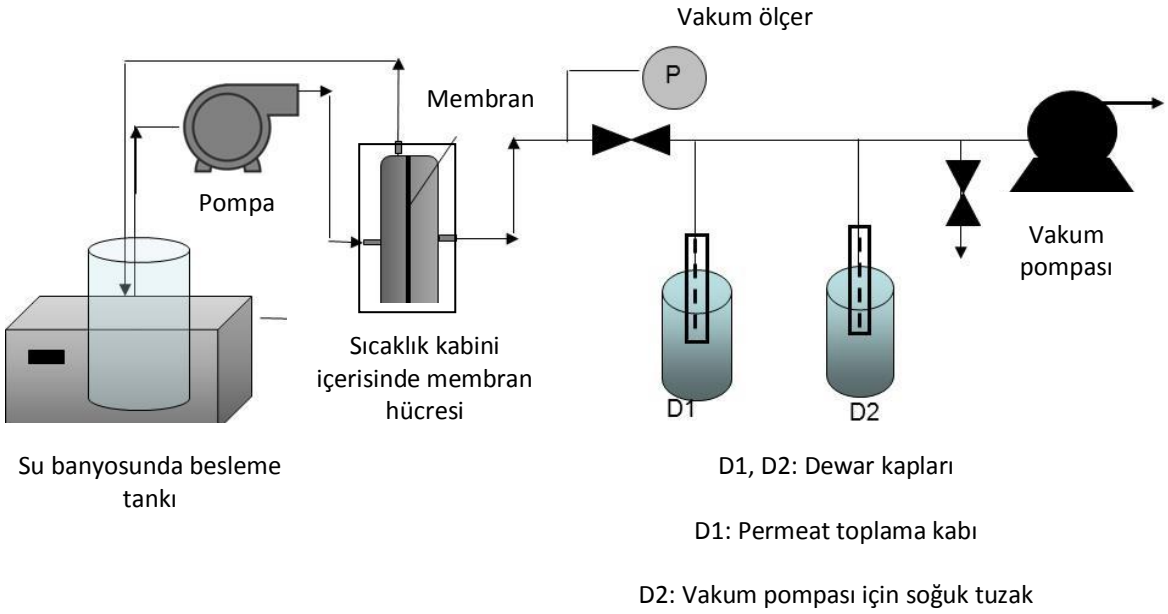
5.4 Pervaporasyon Membranı ile Ayırma Sistemleri

Pervaporasyon membranından kütle aktarımı için itici güç, kimyasal potansiyel gradyanı, yani kısmi basınç gradyanı (fugasite) dır. Kısmi basınç farkı elde etmek için, farklı yaklaşımlara göre, pervaporasyon üç kategoriye ayrılmıştır.

5.4.1 Vakum pervaporasyonu

Bu sistemde geçen akımdaki kısmi basınç farkı alt akıma vakum uygulanması ile sağlanmaktadır. Membranın permeat tarafındaki kısmi buhar basıncını düşürmek için

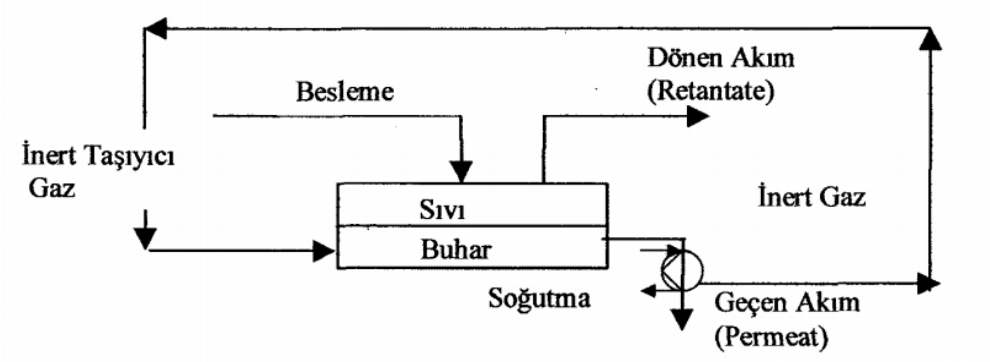
permeat tarafına bir vakum pompası ile vakum uygulanır. Bu, laboratuvarlarda da yaygın olarak kullanılan en uygun yöntemdir. Yoğuşmayı önlemek için permeat tarafındaki vakum, çiğlenme noktasından yeterince düşük tutulmalıdır. Besleme karışımı membranın bir yüzeyine temas ettirilir ve membranın diğer tarafından permeat sürekli olarak bir vakum pompasıyla buhar halinde uzaklaştırılır ve soğutularak yoğuşturulur [53]. Ticari ölçek uygulamalarında permeat buharı sıvıya soğutmak için genellikle bir yoğuşturucu kullanılırken laboratuvarda vakum pompasını korumak için vakum pompasıyla birlikte bir sıvı azot soğuk tuzağı kullanılır. Şekil 5.3 vakum pervaporasyonu şemasını göstermektedir.



Şekil 5.3 Vakum pervaporasyonu şeması.

5.4.2 Süpürücü Gaz Pervaporasyonu

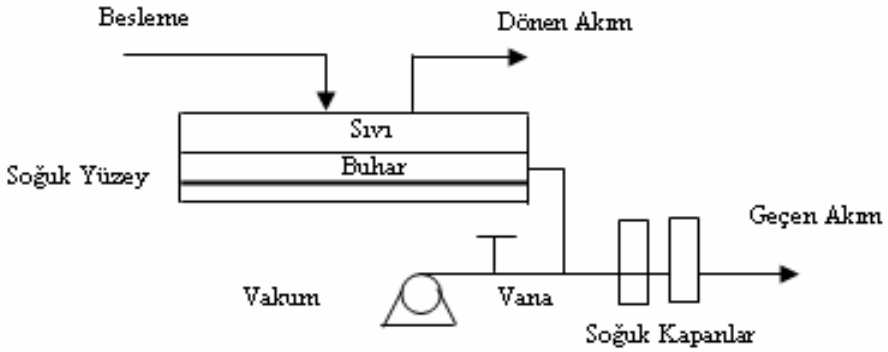
Membranın permeat tarafını bir taşıyıcı gaz ile süpürerek, permeat tarafında daha düşük kısmi basınç elde edilebilir. Bu sistemde geçen akım hava veya azot gibi inert bir gaz kullanılarak membran yüzeyinden süpürülür ve soğutularak yoğunlaştırılır. Süpürücü gaz kullanılarak yürütülen pervaporasyon sistemi Şekil 5.4'te gösterilmektedir [55].



Şekil 5.4 Süpürücü gaz ile yürütülen pervaporasyon [55].

5.4.3 Termopervaporasyon

İç ısı geri kazanımını en üst düzeye çıkarmak için bir membran modülü içerisindeki küçük sıcaklık farklarından faydalanan termopervaporasyon, pervaporasyon için yeni bir alternatiftir. Bunun yanında, termopervaporasyon, çözücülerden suyu veya sudan çözücüyü uzaklaştırmak için ısı kullanır. Bu sistemde yüksek akı ve düşük bir seçicilik elde edilmektedir [56]. Şekil 5.5'te tasvir edilen termopervaporasyon işlemi, besleme sıvının ısıtılması, permeat kısmının da soğutulması ile iki taraf arasında sıcaklık farkına bağlı olarak aktivite farkı oluşturulması sayesinde ayırma işlemini geçekleştirir [55].



Şekil 5.5 Termopervaporasyon [55].

5.5 Pervaporasyon Proses Parametreleri

5.5.1 Besleme Bileşimi Etkisi

Çözünme-difüzyon modeline göre pervaporasyon membranlarının özellikleri maddelerin membran içindeki sorpsiyonu ve difüzyon hızları ile belirlenmektedir. Besleme

konsantrasyonundaki bir değişim, direkt olarak sıvı-membran ara yüzeyindeki sorpsiyon olayını etkiler. Çünkü, bileşenlerin membran içindeki difüzyonu, bileşenlerin membran içerisindeki konsantrasyonuna, geçirgenlik karakteristikleri ise besleme konsantrasyonuna bağlıdır [57].

5.5.2 Sıcaklık Etkisi

Polimerik membranlardaki besleme karışımı bileşenlerinin çözünürlüğü ve difüzivitesi, genellikle çalışma sıcaklığına bağlı olduğu için, pervaporasyon akısı da sıcaklığa bağlıdır. Besleme çözeltisinin sıcaklığı arttığında permeasyon hızı genellikle Arrhenius yasasına uygun hareket eder, $J=J_0 exp\ (\ E_p/RT\ ).$ Permeasyonun görülen ‘‘aktivasyon enerjisi’’ değeri, Ep, genellikle 17-63 kJ/mol aralığında değişir. Her 10 °C sıcaklık artışı için geçiş hızı birçok kez artabilir. Aynı zamanda membran içerisindeki difüzyon hızları da sıcaklıkla arttığından, geçiş hızı da artan sıcaklıkla artar. Sıcaklığın değişimi seçicilik üzerinde de oldukça etkilidir. Çoğu durumda sıcaklığın artmasıyla seçicilikte küçük bir azalma söz konusudur [57].

5.5.3 Besleme ve Permeat Basıncı

Pervaporasyon için ana itici güç membran içerisindeki bileşenlerin aktivite değişimidir. Maksimum değişim, permeat tarafında basıncın 0 olması durumunda sağlanır. Daha yüksek permeat basınçları için permeat tarafındaki basınç doygunluk basıncına yaklaştığı zaman besleme basıncı pervaporasyon karakteristiklerini etkiler.

Permeat basıncı, direkt olarak membranın alt akım tarafındaki bileşenlerin aktivitesiyle ilgili olduğu için, permeat basıncının pervaporasyon karakteristikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Pervaporasyonda itici güç membran boyunca gerçekleşen konsantrasyon farkıdır. Maksimum itici kuvvet, dolayısıyla konsantrasyon farkı, permeat tarafındaki basıncın 0 olması durumunda gözlenir. Alt akım tarafındaki bileşenlerin buhar basıncındaki herhangi bir artış, taşınım için gerekli olan itici kuvvetin azalmasına yol açar. Bu durum pervaporasyon akısının azalması ile sonuçlanır. Permeat basıncındaki değişiklik aynı zamanda seçiciliği de etkiler. Permeat basıncının artmasıyla geçen bileşenlerin bağıl uçuculuklarına bağlı olarak seçicilik artabilir ya da azalabilir. Membran içinde daha hızlı

taşınımı sağlanan bileşenin daha uçucu olması durumunda, permeat basıncındaki artış ile seçicilikte artma, tam tersi durumda da basıncın artışı ile seçicilikte azalma gözlenir [57].

5.5.4 Membran Kalınlığının Etkisi

Çözünme difüzyon modeline göre, pervaporasyonda elde edilen akı değeri membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Membran kalınlığının seçiciliğe olan etkisi incelendiğinde modele göre seçiciliğinin, membran kalınlığından bağımsız olması gerekmektedir. Fakat yapılan bazı çalışmalarda membran malzemesine göre membran kalınlığının çok düşük olması durumunda akıda artış fakat seçicilikte düşme olabileceği belirlenmiştir [57].

5.6 ABE Fermantasyonunda BuOH'ün Ayrılmasında PV kullanımı

Aseton-Bütanol-Etanol olarak adlandırılan (ABE) fermantasyonu ile üretilebilen n-bütanol, gelecek için umut vaat eden bir biyoyakıttır. Fermantasyon çözeltisindeki bütanol konsantrasyonu genellikle ağırlıkça %2'ye ulaşmamaktadır. Biyobütanol, pervaporasyon kullanılarak fermantasyon çözeltisinden sürekli olarak geri kazanılabilir. Çizelge 5.1'de bütanolün geri kazanımı için literatürde ABE çözeltisi ile gerçekleştirilen bazı pervaporasyon çalışmaları verilmiştir.

Rdzanek vd. (2015) yaptığı çalışmada membranlarda ayırma verimliliğini artırmak için, PV membranların aktif tabakasında immobilize edilen iyonik sıvı (IS)'nin bulunduğu destekli iyonik sıvı esaslı membranları kullanmıştı. İki iyonik sıvı, yani triheksil (tetradesil) fosfonyum tetrasiyanoborat ($P_{6,6,6,14}$ tcb) ve 1-hekzil-3-metilimidazolyum tetrasiyanoborat ($Im_{6,1}$ tcb) bir polieter blok amid (PEBA) polimer matrisinin içine immobilize edilerek ek olarak silikon tabaka ile kaplanmıştır. Bu membranlar için besleme çözeltisinde ağırlıkça %3'e kadar n-bütanol konsantrasyonlarına sahip kuaterner ABE karışımları ile 37 °C'de pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Besleme konsantrasyonunun, membranlarda farklı iyonik sıvı kullanımının ve iyonik sıvılarının immobilizasyon şeklinin akının yanı sıra seçiciliği de bir miktar etkilediği bulunmuştur. Polimer (silikon) kaplamanın iyonik sıvıların immobilizasyonu için gerekli olduğu belirtilmiştir [58].

Çizelge 5.1 ABE çözeltisi ile gerçekleştirilen bazı pervaporasyon çalışmaları.

Ref.	ABE (ağ. %)	Membran	Aseton	Bütanol	Etanol	Toplam Akı
[58]	**Aseton:** %0,75 **BuOH:** %1,5 **EtOH:** %0,25 **Aseton:** %1,5 **BuOH:** %3 **EtOH:** %0,5	PEBA + IS, silikon	**J:** 75 g/m^{2}sa	**J:** 210 g/m^{2}sa **%Permeat:** 20 **%Permeat:** 32	J: 10-15 g/m^{2}sa	600 g/m^{2}sa 800 g/m^{2}sa
[59]	**Aseton:** %0,8 **BuOH:** %1,5 **EtOH**: %0,5 **Bütirik asit:** %0,05	OA(oleil alkol) // POMs / PP (Celgard 2400)	**%Permeat:** 7,3 **α:** 9,5 **J:** 4 g/m^{2}sa	**%Permeat:** 51,7 **α:** 73,6 **J:** 28,3 g/m^{2}sa	**%Permeat:** 3,5 **α**: 6,6 **J:** 1,9 g/m^{2}sa	54,8 g/m^{2}sa
[60]	**Aseton:** %0,6 **BuOH:** %1,2 **EtOH**: %0,2	PDMS / Seramik	**α:** 34,6	**α:** 20	**α:** 6,5	1211 g/m^{2}sa
[61]	ABE (3:6:1) **Aseton:** %0,5 **BuOH:** %1 **EtOH**: %0,16	PPhS / PDMS / PVDF	**%Permeat:** 2,5 **α:** 5,03 **J:** 6,01 g/m^{2}sa	**%Permeat:** 27 **α:** 34,03 **J:** 74,86 g/m^{2}sa	**%Permeat:** 2,4 **α:** 14,05 **J:** 5,62 g/m^{2}sa	248,94 g/m^{2}sa
[62]	**Aseton:** %0,9 **BuOH:** %1,11 **EtOH:** %1,57	PEBA 2533	**%Permeat:** 2,99 **α:** 3,8 **J:** 1,23 g/m^{2}sa	**%Permeat:** 9,33 **α:** 9,6 **J:** 3,83 g/m^{2}sa	**%Permeat:** 3,34 **α:** 2,4 **J:** 1,37 g/m^{2}sa	41,03 g/m^{2}sa
	Aseton: %1,07 **BuOH:** %1,04 **EtOH:** %4,99		**%Permeat:** 4,06 **α:** 4,6 **J:** 1,42 g/m^{2}sa	**%Permeat:** 8,69 **α:** 10,1 **J:** 3,04 g/m^{2}sa	**%Permeat:** 1,06 **α:** 2,6 **J:** 3,7 g/m^{2}sa	34,96 g/m^{2}sa
	Aseton: %1,07 **BuOH:** %1,03 **EtOH:** %10,2		**%Permeat:** 3,82 **α:** 4,7 **J:** 2,24 g/m^{2}sa	**%Permeat:** 8,97 **α:** 11,6 **J:** 5,26 g/m^{2}sa	**%Permeat:** 20,9 **α:** 2,7 **J:** 12,2 g/m^{2}sa	58,6 g/m^{2}sa
[63]	**Aseton:** %0,6 **BuOH:** %1,1 **EtOH:** 0,2%	PDMS / seramik	**α:** 30,3 **J:** 165 g/m^{2}sa	**α:** 18,4 **J:** 181 g/ m^{2}sa	**α:** 5,4 **J:** 11,7 g/m^{2}sa	1065 g/m^{2}sa

Chung vd. (2013) 1-bütanolün pervaporasyonu için oleil alkol (OA) ve poli (oktilmetilsiloksan) içeren destekli sıvı membranları incelemiştir. Besleme çözeltisinde ağırlıkça %2,5 bütanol içeren bütanol- su karışımlarında toplam akı 95,9 g/m^{2}sa'e yükselmiştir. Bu koşullarda, model ABE fermentasyon çözeltisi ile beslendiğinde toplam

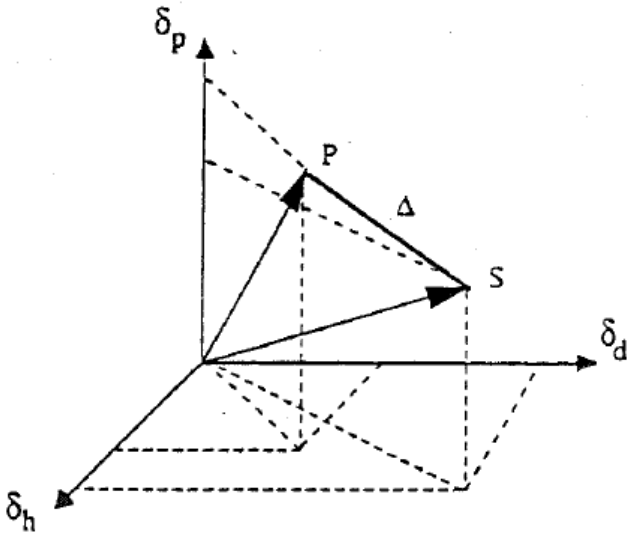
akıda %27'lik bir azalma gözlemlenmiştir, ancak membran hala 1-bütanol'e karşı seçicidir (α: 73.6) [59].

Lee vd. (2014), polidimetilsiloksan (PDMS) ve feniltrimetoksisilan (PhTMS) kompozit membranları elde etmek için PVDF tabaka yüzeyleri üzerinde kürleme işlemi yapmıştır. Oluşturulan çok tabakalı polifenilsiloksan (PPhS) / PDMS / PVDF kompozit membranları ile aseton / bütanol / etanol (ABE) çözeltisi içinden bütanolün ayrıştırılması için pervaporasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Geçirgenlik mekanizması permeat bileşenlerinin ve membran yüzeylerinin çözünürlük parametreleri ile açıklanmaktadır. Silikon bağlı karbon atomları sebebiyle PPhS ve PDMS'nin silikon bağlanma enerjileri farklıdır ve PPhS tabakasının yüzeyi PDMS'inkinden daha hidrofobik karaktere sahiptir. Bunun bir sonucu olarak PPhS / PDMS / PVDF membran ile elde edilen toplam akı ve seçicilik PDMS / PVDF membrandan daha yüksektir [61].

Feng vd. (2005), PEBA membranlar kullanarak seyreltik sulu çözeltilerden pervaporasyon ile aseton-bütanol-etanolün (ABE) ayrılmasını incelemişlerdir. Membranların tercihan organik bileşenlere karşı sudan daha geçirgen olduğu gösterilmiştir. Membranın değerlendirilmesi için başlangıçta aseton-su, n-bütanol-su ve etanol-su ikili karışımları ile gerçekleştirilen deneylerde seçicilik n-bütanol > aseton > etanol şeklinde bulunmuştur. Buna ek olarak, kuaterner etanol-aseton-bütanol-su karışımları üzerinde de çalışılmıştır ve sonuçlar genel olarak ikili karışımların pervaporasyonla ayrımı ile elde edilenlerle tutarlıdır [62].

5.7 Membran-Çözücü Etkileşimlerinin PV Performansına Etkisi

Ayırma işlemi maddelerin polimer içindeki çözünme özelliklerine, moleküllerin şekil veya boyutlarına bağlı olarak sağlanabilir. Çözünme, membran materyali ve temasta bulunduğu maddeler arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu etkileşimler de çözünme parametresi teorisi ile belirlenebilmektedir [5]. Çözücü ve polimerin uzaydaki yerleşimleri Şekil 5.6'da gösterilmektedir.



Şekil 5.6 Polimer (p) ve çözücünün (s) çözünme parametreleri teorisine göre vektörel gösterimi [5].

Çözünme parametreleri teorisinin temeli, üç kuvvete dayanmaktadır ve eşitlik (5.9) ile ifade edilir [5]:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad (5.9)$$

Burada;

δ_d :dispersiyon kuvvetlerine göre çözünürlük parametresi,

δ_p :polar kuvvetlere göre çözünürlük parametresi

δ_h : hidrojen bağlarına göre çözünürlük parametresini ifade eder.

Bir polimer (p) ve polimerden geçen madde (s), her biri için yarıçap yönündeki vektörlerin uç noktaları arasındaki uzaklık Δ mesafesi olarak adlandırılır. Δ (5.10) eşitliği ile hesaplanır:

$$\Delta = [(\delta_{d,s} - \delta_{d,p})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,p})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,p})^2] \qquad (5.10)$$

Δ değerinin azalmasıyla polimer ve çözücü arasındaki ilgi artmaktadır. Bu da polimer ve çözücünün çözünürlük parametreleri ne kadar yakınsa, ikisi arasındaki etkileşim ve ilginin o kadar fazla olacağı anlamına gelir. Polimer ile çözücü arasındaki ilgi arttıkça, polimer içerisine nüfus eden sıvı miktarı artar ve bunun sonucunda membranın akısı da artar [5].

Permeasyon akısı ve seçicilik, çözücü-çözücü ve çözücü-membran etkileşimlerine bağlı olan parametrelerdir. İkili sulu karışımlar için, su ve çözücü molekülleri arasındaki

etkileşim çok önemlidir. Ayırma işlemini anlamak için karışımdaki bir çözücünün ana kriterlerinden biri olan "aktivitesi" de düşünülmelidir. Karışımdaki çözücünün aktivitesi ne kadar yüksek olursa, membranda difüzyon için gerekli olan itici güç daha yüksek olacaktır. Buna paralel olarak geçiş hızı da karışımdaki çözücü aktivitesine bağlı olacaktır [64]. Çizelge 5.2'de kullanılan bileşenlerin çözünürlük parametreleri verilmiştir [60].

Çizelge 5.2 Çözünürlük parametreleri.

Bileşen	**Çözünürlük Parametresi / $(MPa)^{1/2}$**
PDMS	14.9
Aseton	19.7
Bütanol	23.32
Etanol	26.2
Su	47.9

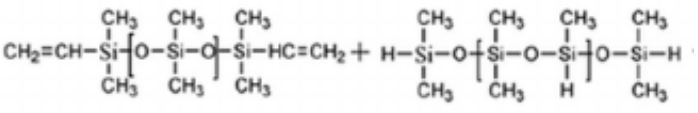
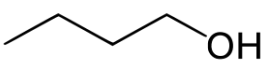
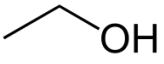
BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

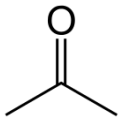
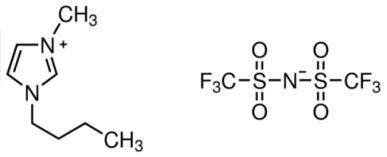
6.1 Materyal

Bütanol, etanol ve aseton analitik saflıkta kullanılmıştır. BuOH ve aseton Merck firmasından, hekzan ise Lab-Scan Analytical Sciences'tan satın alınmıştır. Besleme karışımlarında damıtılmış su kullanılmıştır. PDMS (RTV 615 A+B) silikon kauçuk ve onun çapraz bağlayıcısı GE Bayer Silicons firmasından alınmıştır. 1-Butil-3-metilimidazolyum bis (triflorometilsülfonil) imid ([bmim][Tf_2N]) iyonik sıvısı ve etanol Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Soğutma için kullanılan sıvı azot ise HABAŞ firmasından temin edilmiştir. Çizelge 6.1'de kullanılan kimyasalların yapıları gösterilmektedir.

Çizelge 6.1 Kullanılan kimyasalların yapıları.

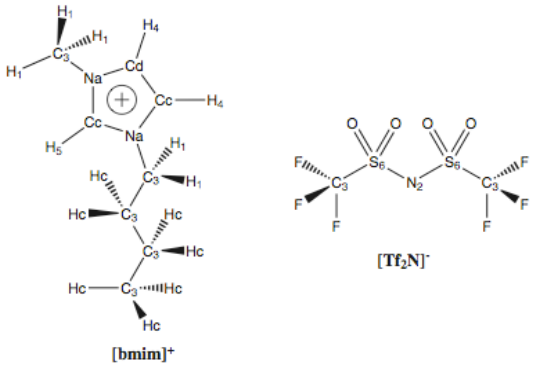
Kimyasal Madde	Kimyasal Yapı
RTV 615 A+B (Polidimetilsiloksan)	 RTV 615 A RTV 615 B
Bütanol	
Etanol	

Çizelge 6.1 Kullanılan kimyasalların yapıları (devamı).

Kimyasal Madde	Kimyasal Yapı
Aseton	
Hekzan	
1-Bütil-3-metilimidazolyum bis (triflorometilsülfonil) imid([bmim][Tf_2N])	

6.2 Membran Hazırlama

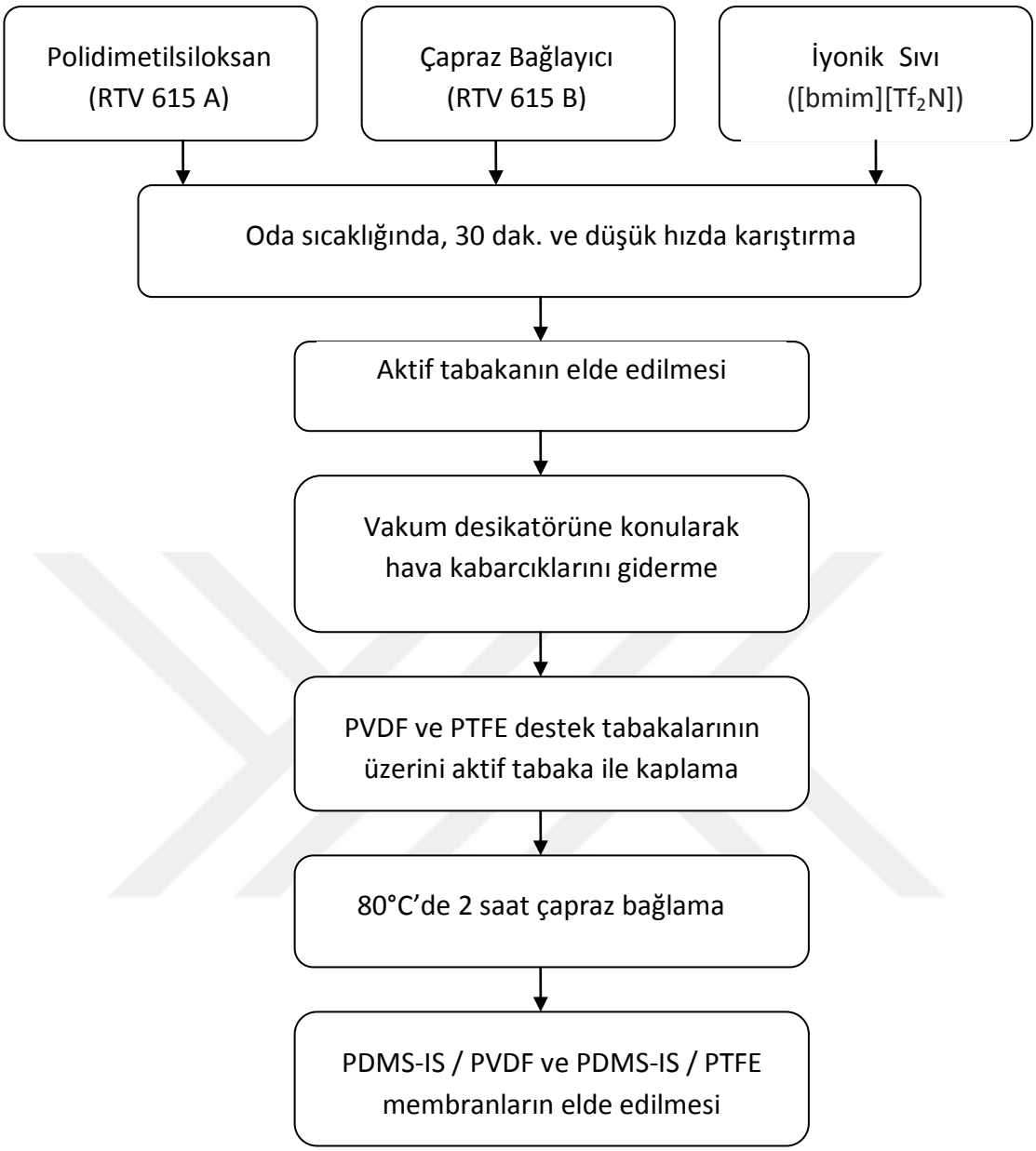
Membranlar iki farklı yöntemle hazırlanmıştır. Birincisi; iyonik sıvının bir polimer ile karıştırılarak destek tabakası üzerine ince film şeklinde kaplanması, ikincisi ise iyonik sıvıyı vakum altında destek tabakanın gözeneklerine emdirmek, daha sonra da daldırma yöntemi ile membranın çift tarafını polimer ile kaplamak, böylece iyonik sıvının hapsedilmesidir. Kulanılan iyonik sıvıyı oluşturan anyon ve katyon Şekil 6.1'de verilmektedir.



Şekil 6.1 [bmim][Tf_2N] iyonik sıvının anyon ve katyonu.

6.2.1 İnce Film Çekme Yöntemi ile Membranların Hazırlanması

Şekil 6.2'de ince film çekme yöntemi ile membran hazırlama işleminin adımları verilmiştir. İnce film çekme yönteminde polimer olarak PDMS (RTV 615 A+B) kullanılmıştır. PDMS'ye 10:1 oranında olacak şekilde çapraz bağlayıcısı eklenerek karışım oluşturulmuştur. PDMS'nin içinde %20 oranında bulunacak şekilde [bmim][Tf_2N] iyonik sıvısı eklenmiş, daha sonra da oluşan çözeltinin viskozitesini düşürmek amacıyla bu çözeltiye %10 oranında bulunacak şekilde çözücü eklenmiştir. Çözücü olarak aseton kullanılmıştır. Hazırlanan karışım yarım saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve daha sonra vakum desikatörüne alınarak çözeltinin içine hapsolan hava kabarcıklarının giderilmesi sağlanmıştır. Hazırlanan bu karışımla seçiciliği sağlayan aktif tabaka elde edilmiştir. Diğer yandan, kaplama sırasında sorun yaşamamak için destek tabakalar kenarlarından cam bir yüzeye bantlarak sabitlenmesi sağlanmıştır. Hazırlanan aktif tabaka, gözenekli destek tabakaların üzerine (PVDF ve PTFE) bir cam baget yardımı ile ince film halinde çekilmiştir. Kaplanan membran alt ve üst yüzeyi zeminle temas etmeyecek şekilde, belirli bir yüksekliğe sahip çember levhaların üzerine konulmuştur. Membranı kaplama işlemi sırasında asetonun uçmasını minimuma indirmek için, kaplama işlemi tamamlanınca 30 saniyeyi geçmeden etüve alınarak 80 °C'de 2 saat ısıl işleme tabii tutulmuştur ve böylece aktif tabakanın çapraz bağlanması sağlanmıştır. Hazırlanan PDMS-IS / PVDF membranların kalınlığı 150 µm civarındadır. PTFE membranlar ise daha ince, hassas ve esnek yapıya sahip olması sebebi ile kaplama çözeltisi membranın alt kısmına da çok az bir miktar sızmıştır, bu yüzden bu membran kalınlıkları 160 µm civarındadır.



Şekil 6.2 İnce film çekme yöntemi ile PDMS-IS kaplı membranların hazırlanması.

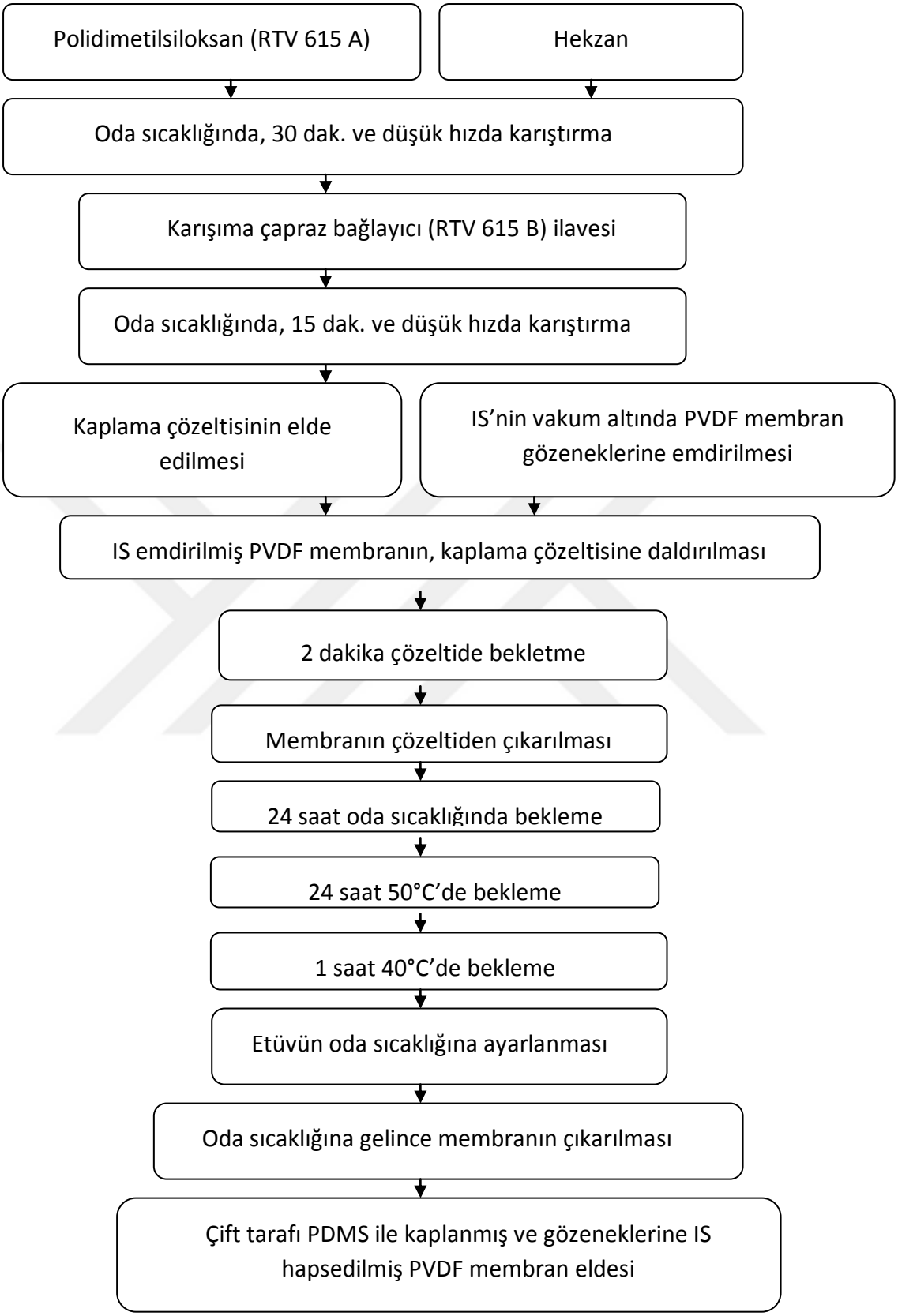
6.2.2 Daldırma Yöntemi ile Membranların Hazırlanması

Membranın her iki yüzeyini de PDMS ile kaplayarak IS'lerin membran gözeneklerinin içine hapsedilmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak gözenekli destek tabakanın yüzeyi [bmim][Tf_2N] iyonik sıvısı ile ıslatılarak bir vakum desikatörüne yerleştirilmiştir. Yaklaşık 20 dakikada bir desikatör havalandırılmış ve vakum tekrar uygulanmıştır. Bu prosedür oda sıcaklığında üç kez tekrarlanmıştır ve membran gözeneklerine IS'nin emildiğinden emin olana dek (yaklaşık 1 saat) membran vakum altında tutulmuştur (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 PVDF membran gözeneklerine vakum altında IS emdirilmesi.

Membran vakumdan alındıktan sonra, membran yüzeyi dikkatlice silinerek yüzeydeki fazla iyonik sıvı alınmıştır. Diğer taraftan, oda sıcaklığında ağırlıkça %60 hekzan içeren PDMS (RTV 615 A)–hekzan karışımı hazırlanarak manyetik karıştırıcı ile yarım saat düşük hızda karıştırılmıştır. Çapraz bağlanmanın hemen gerçekleşmesi ve viskoz yapı oluşması istenmediği için çapraz bağlayıcı (RTV 615 B) sonradan eklenerek, karışım 15 dakika daha oda sıcaklığında ve düşük hızda karıştırılmıştır. Hazırlanan kaplama çözeltisi bir kaba konularak, IS emdirilmiş PVDF membranları belirli ve sabit bir hızla çözeltiye daldırılmıştır. Membranın tüm yüzeyinin iyice ıslatması ve PDMS ile etkileşmesi için 2 dakika çözeltinin içinde bekletilmiştir. Yine sabit bir hızla membran çözeltiden çıkarılarak hiçbir yüzeyle temas etmeyecek şekilde asılmıştır. Hazırlanan membran, kaplama çözeltisindeki bütün hekzanın buharlaşması için 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra, çapraz bağlanmanın tamamlanması için 24 saat 50 °C'de, 1 saat 40 °C'de etüvde bekletilmiştir. Havayla teması sonucu membran yüzeyinde herhangi bir sorun yaşanmaması için etüv soğumaya alınarak oda sıcaklığına gelince membran çıkarılmıştır. Hazırlanan membranların kalınığı 120 µm civarındadır. Şekil 6.4'te daldırma yöntemi ile membran hazırlama işleminin adımları gösterilmektedir.



Şekil 6.4 Daldırma kaplama yöntemi ile membranların hazırlanması.

6.3 Sorpsiyon Çalışmaları

Sorpsiyon çalışmaları için membranların hazırlanmasında kullanılan aktif (seçici) üst tabaka kullanılmıştır. Kullanılan PDMS, RTV 615 (A+B) kodlu çapraz bağlayıcısı ve ön polimerden oluşan ikili bir sistemdir. Önpolimer (prepolymer), vinil grupla sonlanan yüksek molekül ağırlıklı bir yapıdadır.

PDMS ve onun çapraz bağlayıcısı ağırlıkça 10:1 oranında karıştırılmış ve PDMS'nin içinde %20 oranında bulunacak şekilde [bmim][Tf_2N] iyonik sıvısı eklenmiştir. Oluşan karışımın viskozitesini düşürmek amacıyla PDMS'nin içinde %10 oranında bulunacak şekilde aseton eklenmiştir. Elde edilen karışım asetonla seyreltilse dahi viskoz bir yapıya sahip olduğu için karıştırma sonucu hava kabarcıkları meydana gelmektedir. Bu problemi ortadan kaldırmak için karışım vakum desikatörüne alınarak bütün kabarcıklar gidene dek bekletilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığında düşük hızda manyetik karıştırıcı ile yarım saat karıştırılmıştır. Oluşan karışım pleksiglas kalıplar üzerine dökülerek 100 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş ve çapraz bağlanması sağlanmıştır. Elde edilen membran kalıptan çıkarılarak sorpsiyonlarda kullanılmak üzere ağırlıkları bilinen parçalara bölünmüştür.

Sorpsiyon çalışmalarında en iyi bütanol sorpsiyonunu elde edebilmek için çeşitli parametreler denenmiştir. Karışımdaki çözücü cinsi, çözücünün miktarı, çözeltinin karışma süresi, karışımın vakum desikatöründe bekletilme süresi, karışımın etüvde bekletilme süresi, etüv sıcaklığı, karışımın etüve hangi aşamada konulması gerektiği üzerine çeşitli incelemeler yapılmıştır.

Bilinen ağırlıklardaki membranlar karışımların istenen konsantrasyonlarını içeren, Şekil 6.5'te gösterildiği gibi ağzı kapalı kaplara konularak bir etüvde 30 °C'de muhafaza edilimiştir.



Şekil 6.5 Sorpsiyondaki membranların görüntüsü.

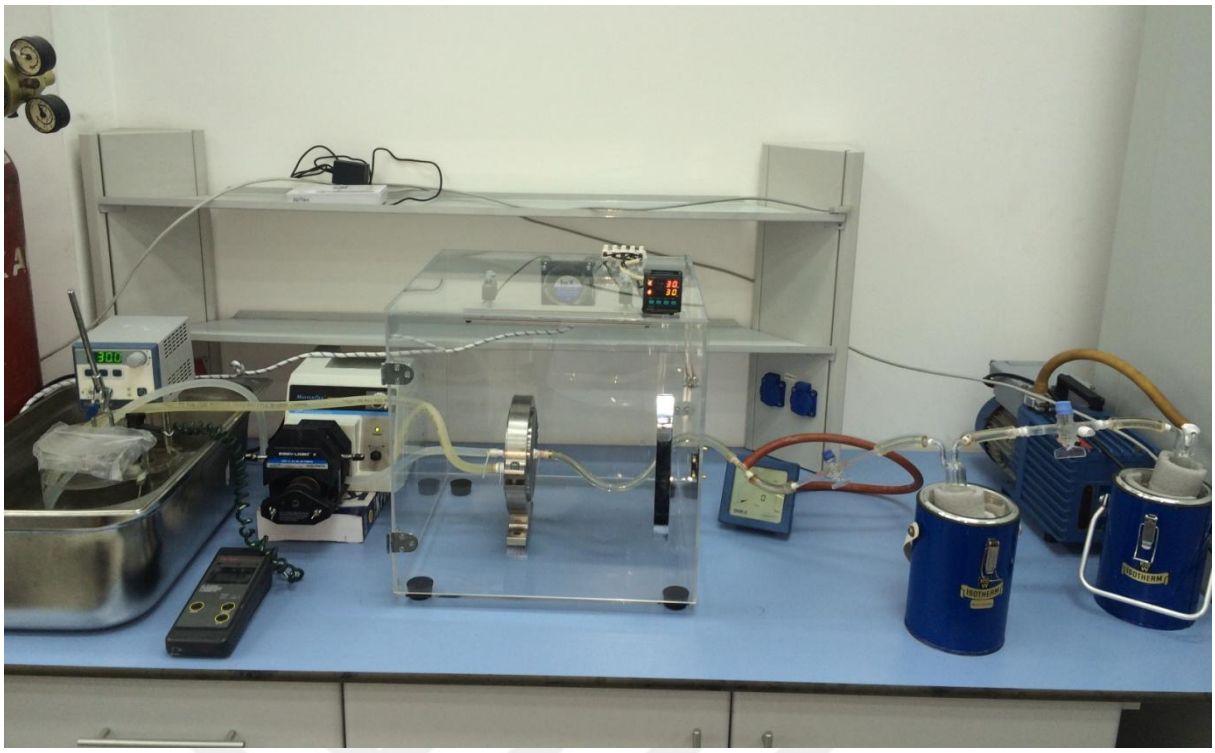
Belirli zaman aralıklarında, şişmiş membranların yüzeyi silinip ağırlıklarında herhangi bir değişiklik olmayana dek her gün tartılır. Membranın sorpsiyon yüzdesi aşağıdaki (6.1) eşitliğinden hesaplanır:

$$\%\text{Sorpsiyon} = \frac{m_{ıslak} - m_{kuru}}{m_{kuru}} \text{ x } 100 \qquad (6.1)$$

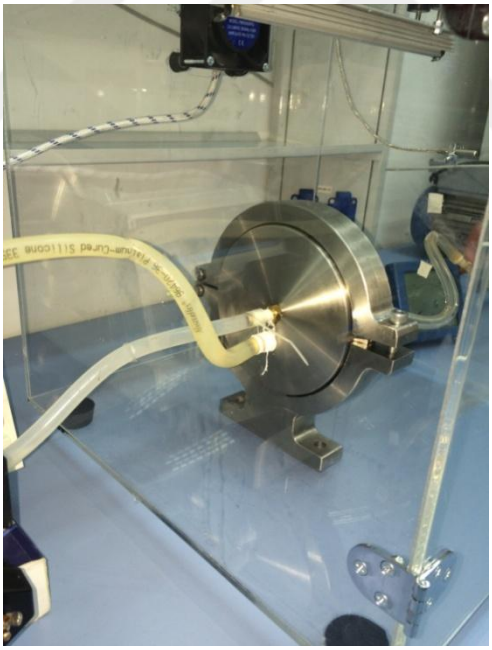
Burada $m_{ıslak}$ ve m_{kuru} sırasıyla yaş ve kuru membranın ağırlığını gösterir. Hata payını en aza indirgemek için her sorpsiyon deneyi aynı anda üç kap kullanılarak gerçekleştirilir.

6.4 Pervaporasyon Çalışmaları

Pervaporasyon deney düzeneği Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Besleme çözeltisi, su banyosu içerisinde bulunan cam bir besleme tankına konulmuştur ve ısıtıcı ile su banyosunun sıcaklığı ayarlanmıştır. Çözeltinin sıcaklığı, deney boyunca sabit duracak şekilde çözeltiye daldırılan sıcaklık sensörü ile kontrol edilmiştir. Besleme çözeltisi membran hücresine peristaltik pompa yardımıyla pompalanmıştır ve beslemenin membrandan geçmeyen kısmı retentat olarak besleme çözeltisine geri pompalanarak sirkülasyon sağlanmıştır. Sistemde ısı kaybını minimuma indirgemek için membran hücresi (paslanmaz çelik) sıcaklık kabini içerisinde tutulmuştur (Şekil 6.7).



Şekil 6.6 Pervaporasyon deney düzeneği.



Şekil 6.7 Pervaporasyon membran hücresi.

Pervaporasyon deneylerinde proses parametrelerinin membran performansı üzerindeki etkisini incelemek için iyonik sıvı varlığının, membran hazırlanmasında kullanılan çözücü etkisinin, proses sıcaklığının, besleme akış hızının ve besleme çözeltisi konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Bunların yanı sıra besleme çözeltisi olarak

aseton-su, etanol-su ikili karışımları ve ABE-su karışımı kullanılarak pervaporasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon yöntemi ile BuOH-su karışımının ayrılmasında bütün parametreler PVDF membranının kaplanması ile elde edilen membranlarla incelenmiştir. Bunun yanında, PTFE membranları da ince film çekme yöntemi ile kaplanarak besleme çözeltisi konsantrasyonu ve sıcaklık değişimi parametreleri incelenmiş ve PVDF membranla elde edilen pervaporasyon deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. ABE bileşenleri ve suyun temel fiziksel özellikleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2 ABE ve suyun temel fiziksel özellikleri.

Fiziksel Özellikleri	**Aseton**	**Bütanol**	**Etanol**	**Su**
Molekül Formülü	CH_3COCH_3	C_4H_9OH	C_2H_5OH	H_2O
Molekül Ağırlığı (g/mol)	58.08	74.12	46.07	18.01
Yoğunluk (g/cm^3) (20 °C)	0.793	0.810	0.789	0.998
Kaynama Noktası (°C)	57	117	79	100
Sudaki çözünürlüğü (g/100 mL) (20 °C)	Çözünebilir	7.7	Çözünebilir	-
Doygun Buhar Basıncı (kPa) (37 °C)	50.082	1.934	15.299	6.256

Hidrofobik ve gözenekli PVDF ve PTFE membranları, iyonik sıvı kullanımının membran performansına etkisini incelemek amacıyla, hem saf PDMS hem de PDMS-IS karışımı ile kaplanarak gözeneksiz kompozit membranlar elde edilmiştir ve pervaporasyon çalışmalarında bu membranlar kullanılmıştır. Pervaporasyon çalışmalarında incelenen deney koşulları Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3 Pervaporasyon prosesinde incelenen deney koşulları.

Membran	**Besleme Çözeltisi**	**Besleme Bileşimi(ağ.)**	**Besleme Akış Hızı Aralığı (ml/dak)**	**Sıcaklık Aralığı (°C)**
PDMS / PVDF	BuOH-Su	%2-%5	1000-2350	30-40
	EtOH-Su	%5	1903	30
	Aseton-Su	%5	1903	30
	ABE-I	%1 Aseton, %2 BuOH, %0,33 EtOH	1903	30
	ABE-II	%1,75 Aseton, %3,5BuOH, %0,58 EtOH	1903	30
PDMS-IS / PVDF	BuOH-Su	%2-%5	1000-2350	30-40
	EtOH-Su	%5	1903	30
	Aseton-Su	%5	1903	30
	ABE-I	%1 Aseton, %2 BuOH, %0,33 EtOH	1903	30
	ABE-II	%1,75 Aseton, %3,5BuOH, %0,58 EtOH	1903	30
PDMS / PTFE	BuOH-Su	%2-%5	1903	30-40
PDMS-IS / PTFE	BuOH-Su	%2-%5	1903	30-40
PDMS / PVDF-IS / PDMS	BuOH-Su	%5	1903	30

6.5 Membran Karakterizasyonu

Pervaporasyon deneyleri için kullanılmadan önce orijinal PVDF ve PTFE membranlarının, ayrıca ince film çekme yöntemi ile kaplanan PDMS-IS / PVDF, PDMS-IS / PTFE membranların ve daldırma yöntemi ile hazırlanan PDMS / PVDF-IS / PDMS membranlarının yüzey özelliklerini anlamak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir.

6.5.1 SEM Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Pek çok uygulama alanı vardır. Doğal kaynakların morfolojisini ve minerolojisini araştırma uygulamaları, malzemelerin sahip olduğu kusurların ve aşınma özelliklerinin saptanması, kriminal kanıtların incelenmesi ve toksikoloji, ilaç bileşenlerinin partikül boyutu ve morfolojisinin incelenmesi, malzemelerin yüzey özellikleri, kaplama kalınlığı, partikül boyutu, morfololojisi gibi özelliklerin belirlenmesinde kullanılır [65].

Yapılan pervaporasyon çalışmalarının ardından PDMS ve PDMS-IS kaplı PVDF ve PTFE membranların morfolojik özelliklerini incelemek için SEM analiz yöntemi kullanılmıştır. Membranlar sıvı azotla soğutularak azot içerisinde kırılmıştır ve düzgün kesit alanı elde edilerek doğal kırılım gerçekleşen kısımlarından analiz gerçekleştirilmiştir. Bu numuneler altın filmle kaplanarak analiz edilmiştir.

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR

7.1 Karakterizasyon Analiz Sonuçları

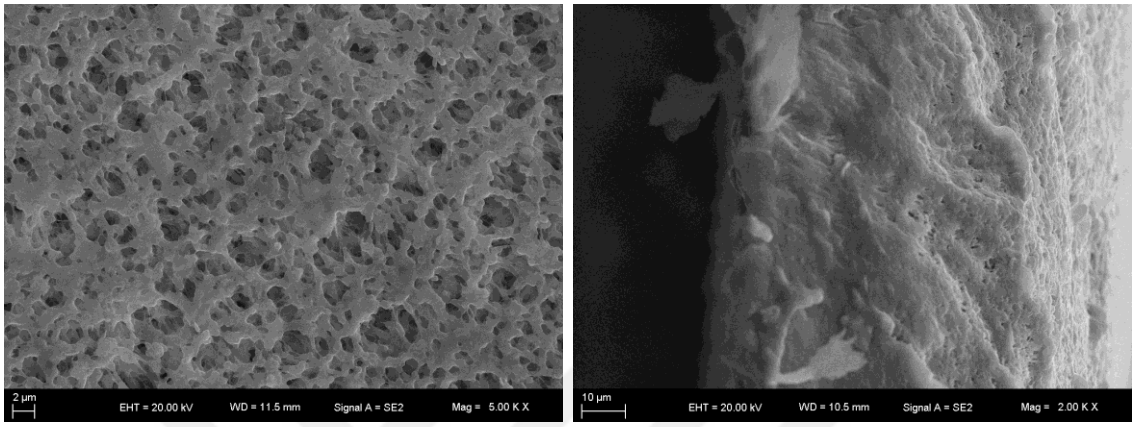
7.1.1 SEM Analiz Sonuçları

7.1.1.1 Çekme Yöntemi ile Hazırlanan PDMS-IS / PVDF Membranın SEM Karakterizasyonu

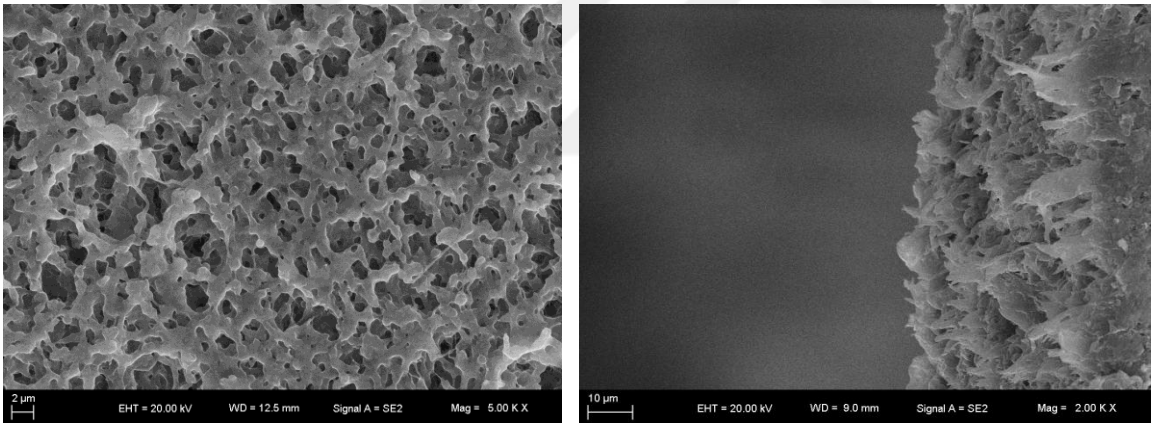
Hem PVDF membranın hem de PDMS-IS / PVDF kompozit membranın mikroyapısını araştırmak için, yüzey ve kesit alanlarının SEM görüntüleri çekilmiştir. Kesit alanlarının SEM görüntülerinde tipik bir asimetrik yapı olan sünger benzeri yoğun tabakaya ve mikro gözenekli destek tabakaya sahip oldukları gözlenmiştir (Şekil 7.1).

Polimerce fakir fazın üretimi için iyi koşullar sağlayan ani faz ayrımı prosesi, aynı zamanda aseton ve IS 'nin varlığı ile hızlanmıştır. Böylece polimer zincirleri arasında daha büyük gözenekli yapılar oluşmuştur. Ayrıca gözeneksiz membranlarda çözücünün buharlaşma hızının akıyı etkilediği deneysel çalışmalarımızda görülmüştür. Buharlaşma zamanı arttıkça polimerin zincirleri arasındaki boşluğun artmadığı ve akının düştüğü, ancak, düşük buharlaşma zamanlarında zincirler arasındaki boşluğun arttığı öngörülmüş buna bağlı olarak da akı artmıştır. Ancak SEM çekimlerinde polimer zincirleri arasındaki boşluktan ziyade, destek tabakasındaki gözenek dağılımı ile aktif tabakanın bu gözenekli yapıya iyi bir şekilde yerleşip yerleşmediği gözlenebilmektedir. Şekil 7.1'de, destek tabakasındaki gözeneklerin bütün membranların yüzeyinde iyi dağıldığı görülmektedir.

Saf PVDF membranlarla karşılaştırıldığında, kompozit membranın yüzeyinde de destek tabakanın gözenekleri belirgin bir şekilde gözlenebilmektedir. Deneysel gözlemler ve SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar, aseton ve IS eklenmesinden dolayı, kompozit membranın kesit alanında ve yüzeyinde aktif tabakanın düzgün bir şekilde yerleştiğini göstermektedir.



(a)

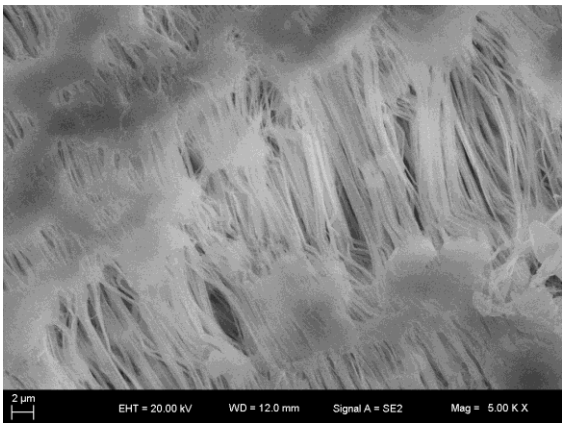


(b)

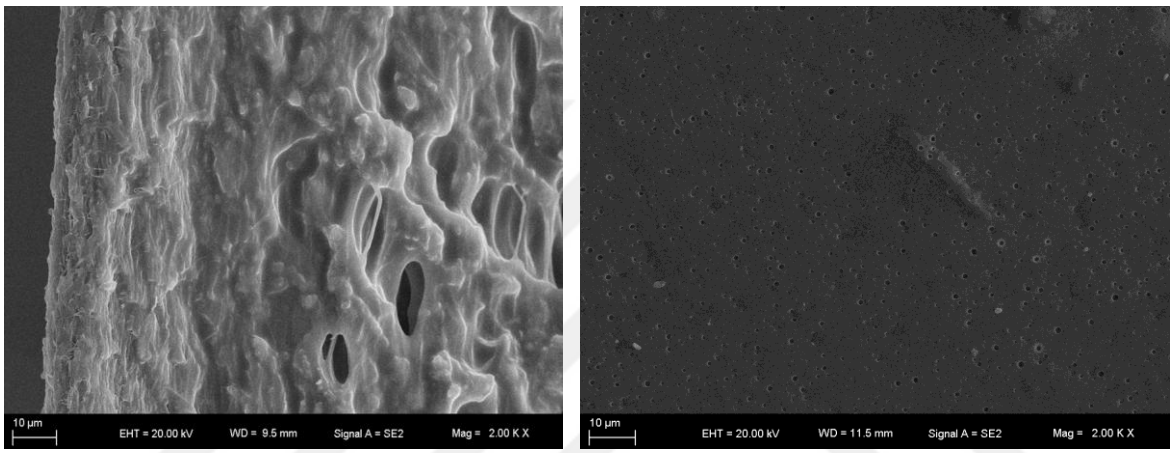
Şekil 7.1 Membranların SEM görüntüleri (a) kullanılmadan önce orjinal PVDF membran (b) çekme yöntemi kullanarak PDMS-IS karışımı ile kaplanan PVDF membran.

7.1.1.2 Çekme Yöntemi ile Hazırlanan PDMS-IS / PTFE Membranın SEM Karakterizasyonu

Şekil 7.2'de de görüldüğü gibi PTFE membranın mikroyapısı, fibriller ve onları birbirine bağlayan düğümler ile karakterize edilir. Bu ince liflerin yoğunluğu yüksektir, aynı zamanda yüksek boşluk hacmine (%85 gözenekli) sahiptir [66].



(a)



(b)

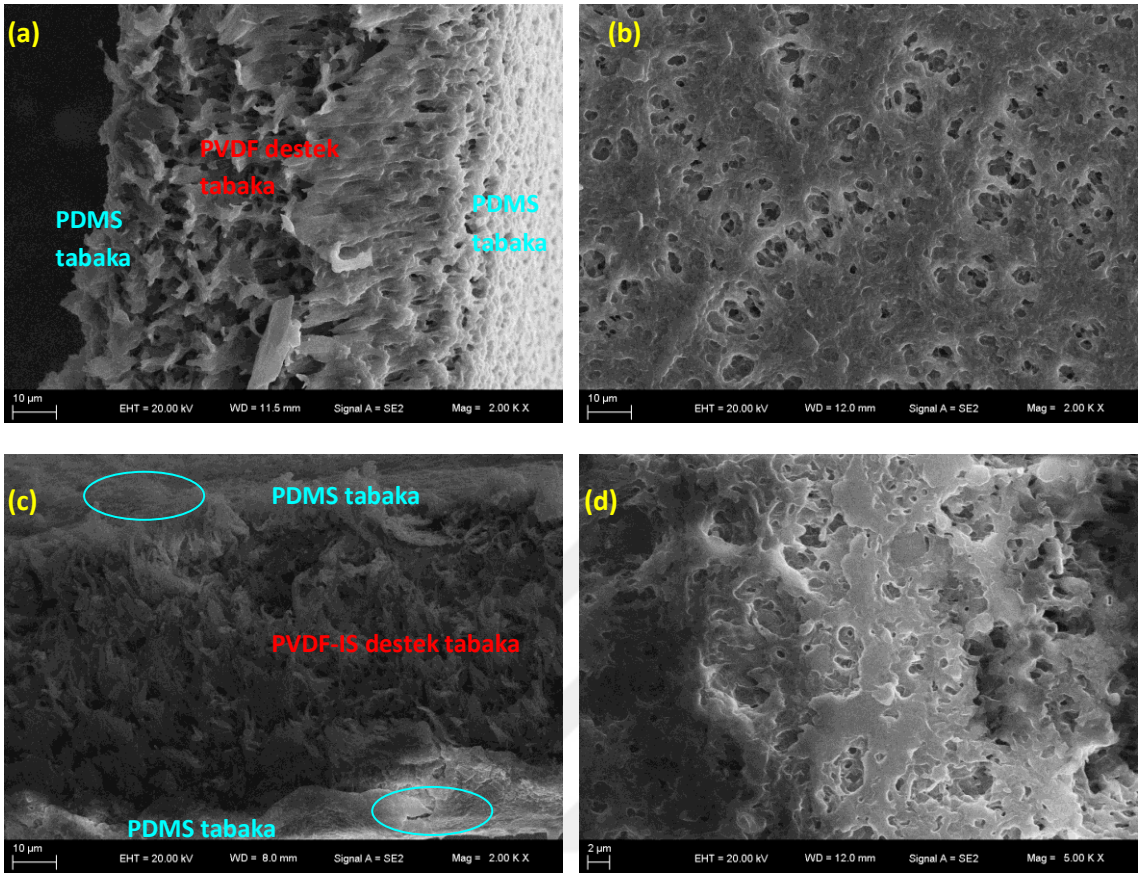
Şekil 7.2 Membranların SEM görüntüleri (a) Kullanılmadan önce orjinal PTFE membran (b) çekme yöntemi kullanarak PDMS-IS karışımı ile kaplanan PTFE membran.

Şekil 7.2'de PTFE'nin PDMS-IS ile kaplanmasıyla yoğun bir alt tabakaya ve iyonik sıvının içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığı üst tabakaya sahip olduğu görülmektedir. PTFE membranının PDMS-IS matris materyali tarafından neredeyse tamamen kaplandığı gözlenmektedir, bu da PTFE membranın hidrofobik özelliğini bir miktar kısıtlamıştır [67]. Bu durum membranın PV performansında, özellikle akı açısından, PVDF kadar büyük bir artış olmamasına sebep olmuştur.

7.1.1.3 Daldırma Yöntemi ile Hazırlanan Membranların SEM Karakterizasyonu

Daldırma kaplama yöntemi ile vakum altında gözeneklerine IS emdirilmiş PVDF membranlar, PDMS-hekzan karışımına daldırılarak belirli bir süre çözeltide tutulmuştur ve etüvde çapraz bağlama işlemi gerçekleştirildikten sonra çift tarafı PDMS ile kaplı

gözeneklerine IS emdirilmiş PVDF membran elde edilmiştir. Şekil 7.3'te daldırma yöntemi ile kaplanan membranların SEM görüntüleri verilmiştir.



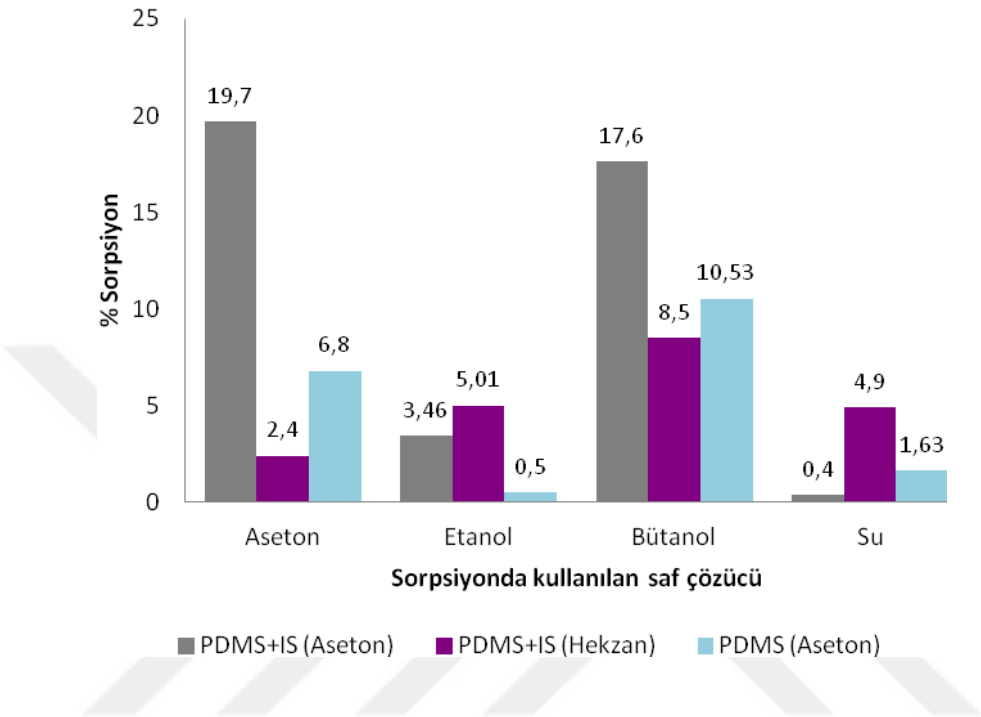
Şekil 7.3 Daldırma yöntemi ile kaplanan membranların SEM görüntüsü (a) PDMS / PVDF membran kesit alanı (b) PDMS / PVDF membran yüzeyi (c) PDMS / PVDF-IS membran kesit alanı d) PDMS / PVDF-IS membran yüzeyi.

SEM görüntülerinde PVDF destek tabakanın ''parmak benzeri''olarak adlandırılan gözenekli yapıya sahip olduğu, vakum altında IS emdirildiğinde ise bu gözeneklerin IS ile doldurulduğu görülmektedir. Membranın alt ve üst yüzeyinde oluşan PDMS tabakaları da SEM görüntülerinde gözlenebilmektedir. Bu yöntemle, iyonik sıvı esaslı membranın, kullanım sonrası bünyesindeki iyonik sıvıyı salarak performans düşüşüne sebep olmasının önüne geçilmek istenmiş ve IS gözeneklere hapsedilerek aynı membranların birden fazla kullanımı amaçlanmıştır.

7.2 Sorpsiyon Sonuçları

Pervaporasyon membranlarının kaplanmasında kullanılmış olan PDMS ve PDMS-IS aktif tabaka membranlarının bütanol, su ve ABE fermentasyonu içerisinde açığa çıkan diğer

çözücüler olan aseton ve etanol sorpsiyonları incelenmiştir. Sorpsiyon deneylerinin sonuçları Şekil 7.4'te görülmektedir. Sorpsiyon yüzdesinin yüksek olması, etkileşimin de yüksek olduğu anlamına gelir. Belli bir çözücü için sorpsiyonu yüksek olan membranlar pervaporasyon deneylerinde o çözücüye karşı daha yüksek seçicilik göstermektedir.



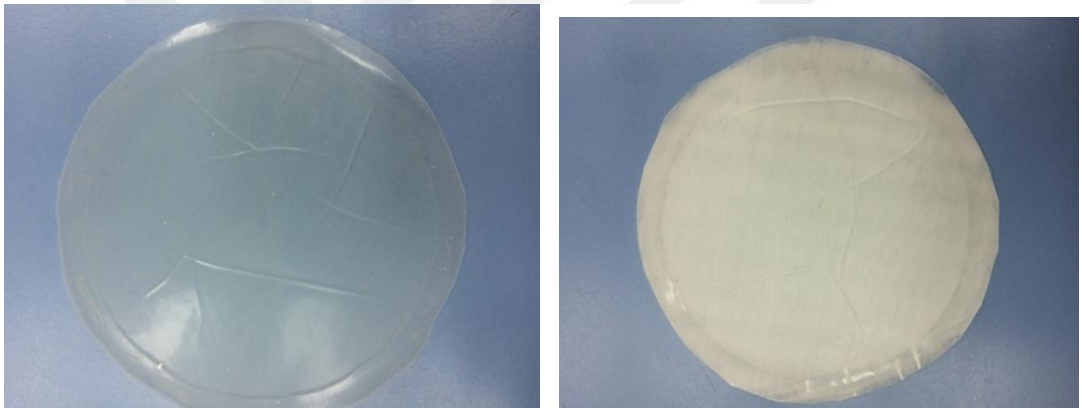
Şekil 7.4 Aktif tabaka membranlarında aseton, etanol, bütanol ve su sorpsiyonlarının karşılaştırılması.

PV membranlarının aktif tabakalarını hazırlarken kullanılan çözücünün etkisi de araştırılmıştır ve çözücü olarak aseton ve hekzan kullanılarak saf aseton, saf etanol, saf bütanol çözeltileri ve saf su ile sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Membranı hazırlarken çözücü olarak asetonun kullanılması ile elde edilen sorpsiyonların hekzan kullanılarak elde edilen sorpsiyonlardan daha yüksek olduğu saptanmıştır. Tüm bu sonuçlar IS'nin asetonla bir etkileşim içerisinde olduğunu ve bu etkileşimlerin PV performanslarını da olumlu olarak etkilediğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, ABE, su ve PDMS'nin çözünürlük parametreleri listelenen Çizelge 5.2'ye bakıldığında da ABE ve PDMS membran arasındaki afinite sıralaması şu şekildedir: aseton > bütanol > etanol. Bu nedenle membran en az etanolü seçmelidir. Deney sonuçlarına göre de IS'nin varlığında saf PDMS'ten daha yüksek sorpsiyonların elde edilmesi ve PDMS-IS polimerinin

hazırlanmasında çözücü olarak asetonun kullanılmasıyla, bu membranın bütanole ve asetona etanolden daha fazla ilgi gösterdiğini ortaya koymaktadır.

7.3 Membran Hazırlanmasında Çözücünün Buharlaşma Hızının PV Performansına Etkisi

PDMS çözeltisi hazırlamada kullanılan asetonun buharlaşma süresi membranın yapısı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Çalışmalar yapılırken membran kaplama işlemi tamamlanmasından etüve konuluncaya kadar geçen sürede membranın fiziksel görünümünde gözle görülür şekilde değişiklikler meydana geldiği gözlemlenmiştir. Şekil 7.5'te görüldüğü gibi kaplama işlemi tamamlandığı anda membran opak bir görünüme sahipken, bekleme süresi arttıkça daha şeffaf bir yapı elde edilmiştir. Opak membranda jelimsi ve elastik bir yapı elde edilmiş ve buna bağlı olarak akı artmıştır.

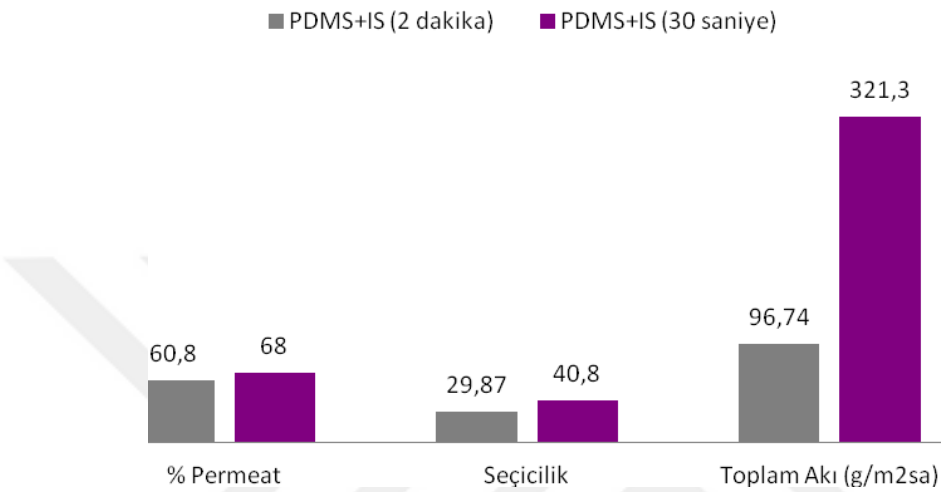


(a) (b)

Şekil 7.5 Membran kaplama sırasında asetonun buharlaşma süresinin membran görünümüne etkisi (a) kaplama işleminden sonra en az 2 dakika bekletilerek etüve konan membran (b) kaplama işleminden sonra 30 saniye içinde etüve konan membran.

Literatür çalışmalarında da buharlaşma hızının akıyı etkilediği bulunmuştur. Munari vd. (1983), çeşitli polimer-çözücü sistemlerinden düz levha PVDF membranların hazırlanması sırasında buharlaşma süresinin etkisini araştırmıştır. Yüksek kaynama noktalı çözücüler olarak dimetilformamid (DMF) ve N-metil-2-pirrolidon (NMP) (aseton ile veya aseton olmadan) tek başlarına veya tetrahidrofuran (THF) gibi düşük kaynama noktalı çözücüler ile birlikte kullanılmıştır. Yüksek kaynama noktalı çözücüler içeren ikili çözeltilerden yapılmış membranların morfolojisi ve özelliklerinin buharlaşma süresinden önemli ölçüde

etkilenmediği bulunmuştur. Bununla birlikte, DMF veya NMP ve aseton veya yardımcı çözücüler olarak THF içeren üçlü çözeltilerden hazırlanan membranların yapısının buharlaşma periyodundan etkilediğini göstermiştir. Ayrıca çökme olgusunun bir sonucu olarak buharlaşma süresinin uzamasıyla membranın mekanik özellikleri ve performansı değiştirilebilir [68, 69].



Şekil 7.6 Membran kaplama sırasında asetonun buharlaşma süresinin membranın pervaporasyon performansı üzerindeki etkisi.

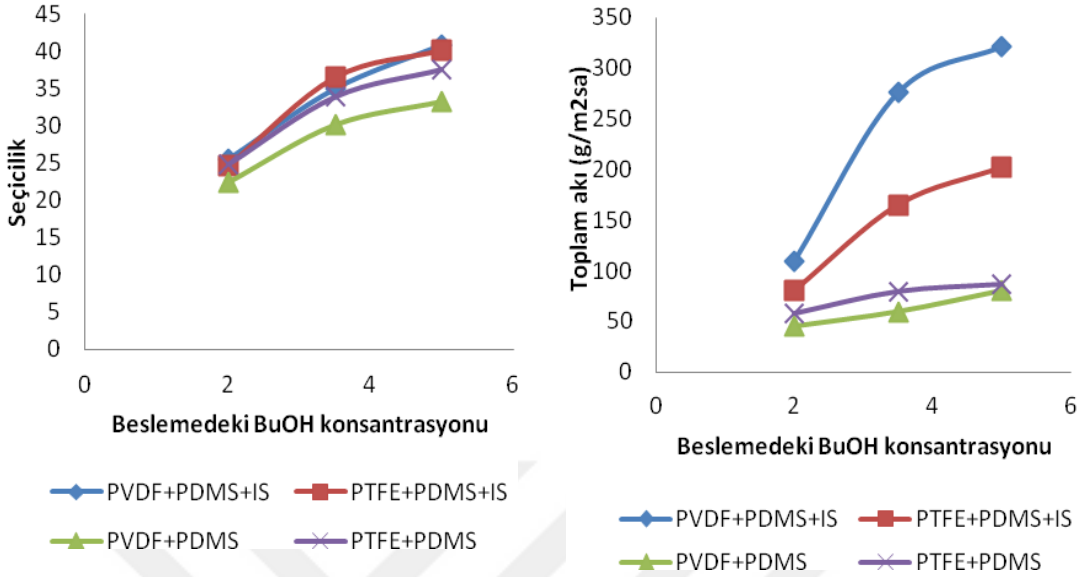
Şekil 7.6'da görüldüğü gibi asetonun buharlaşma zamanının azalmasıyla akıda büyük bir artış gözlemlenmiştir. Gözenekli membranlarda buharlaşma zamanı arttıkça akı artmaktadır. Aynı şekilde gözeneksiz membranlarda buharlaşma hızının akıyı etkilediği deneysel çalışmalarımızda görülmüştür. Buharlaşma zamanı arttıkça polimerin zincirleri arasındaki boşluğun artmadığı ve akının düştüğü, ancak, düşük buharlaşma zamanlarında zincirler arasındaki boşluğun arttığı öngörülmüş buna bağlı olarak da akı artmıştır.

7.4 Pervaporasyon Sonuçları

7.4.1 Besleme Konsantrasyonunun PV Performansı Üzerinde Etkisi

Pervaporasyon performansına etki eden en önemli parametrelerden biri olarak besleme konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Saf PDMS / PVDF, PDMS-IS / PVDF, saf PDMS / PTFE ve PDMS-IS / PTFE membranlarla 1903 ml/dak akış hızında, 30 °C sıcaklıkta ve hacmi 2 L olarak belirlenen besleme çözeltileriyle bu deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçları Şekil

7.7'de verilmiştir. Besleme çözeltisi olarak ağırlıkça %2, %3,5 ve %5 BuOH konsantrasyonuna sahip BuOH-su karışımları kullanımıştır.



(a) (b)

Şekil 7.7 Farklı besleme BuOH konsantrasyonlarında PDMS / PVDF, PDMS-IS / PVDF, PDMS / PTFE ve PDMS-IS / PTFE membranların pervaporasyon sonuçları (a) seçiciliğe karşı beslemedeki %BuOH (b) toplam akıya karşı beslemedeki %BuOH.

Çözünme-difüzyon modeline göre, membrandaki bileşenlerin sorpsiyonu ve difüzyonu membran özelliklerini karakterize eder. Besleme bileşimindeki bir değişim sıvı-membran arayüzeyindeki sorpsiyon olayını doğrudan etkiler. Çünkü membrandaki bileşenlerin difüzyonu bileşenlerin konsantrasyonuna (veya bileşenlerin çözünürlüğüne) bağlıdır, yani permeasyon özellikleri besleme konsantrasyonuna bağlıdır [57]. Şekil 7.7'de, besleme çözeltisinde bütanol konsantrasyonunun artması ile akı değerlerinin artışı görülmektedir. Çünkü besleme konsantrasyonun artması ile sıvı ve buhar fazı arasındaki konsantrasyon değişimi artmıştır, bu da ayırma işleminde itici gücün artmasına yol açmıştır. Bununla birlikte, besleme çözeltisi içindeki bütanol konsantrasyonu artışı ile homojen membranın şişme derecesinde (sorpsiyon) artış gerçekleşmesi beklenmektedir, bunun sonucu olarak da seçicilik değerleri artış göstermiştir [70]. Bunların yanında Şekil 7.7'de IS'nin aktif tabakaya eklenmesiyle seçicilik ve akı değerlerinin de arttığı gözlenmektedir.

7.4.1.1 PDMS / PVDF ve PDMS / PTFE Membranların PV Performansının Karşılaştırılması

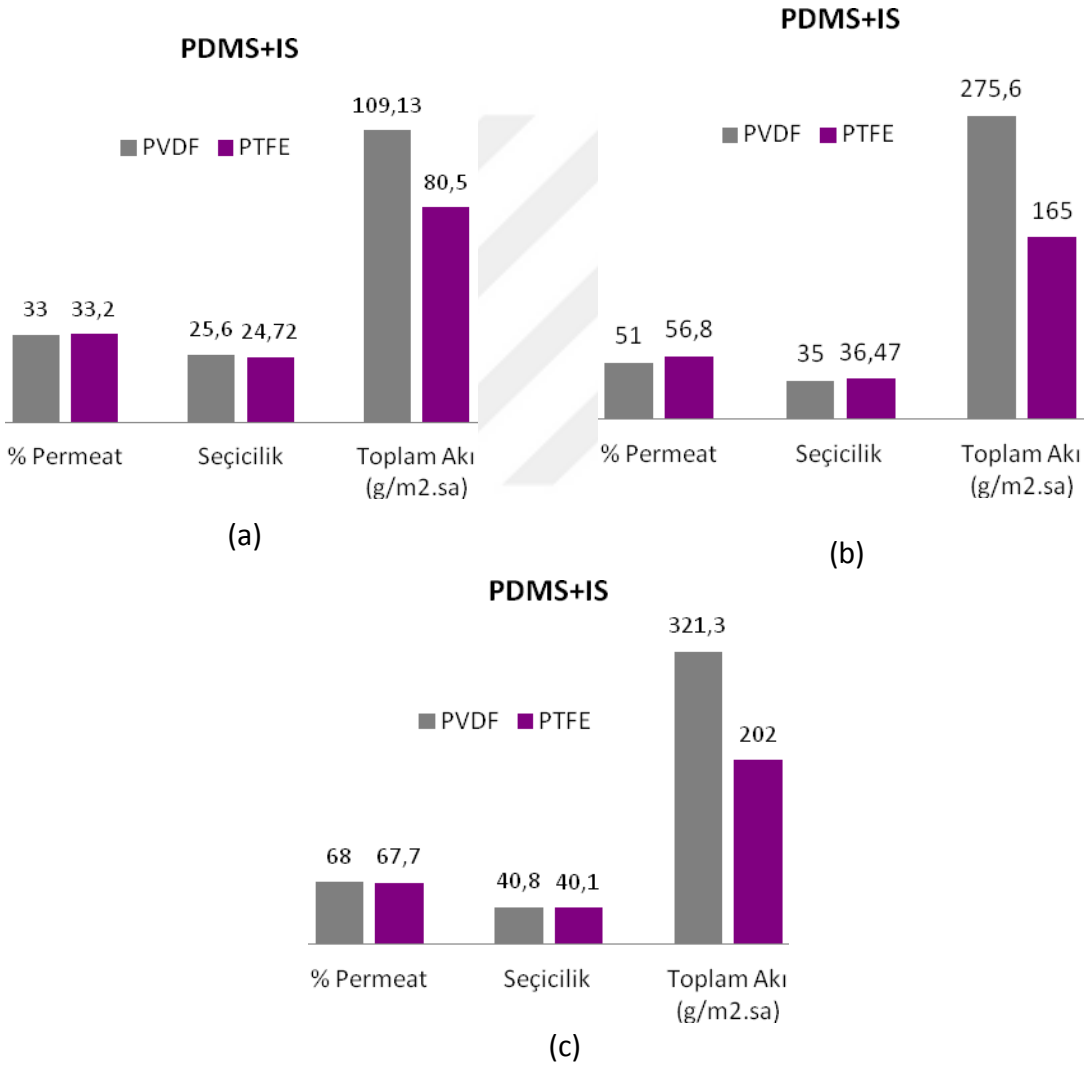
Şekil 7.8'de saf PDMS ile kaplanan PVDF ve PTFE membranların 30 °C'de, 1903 ml/dak debide, ağırlıkça %2, %3,5 ve %5 BuOH konsantrasyonuna sahip BuOH-su besleme çözeltileriyle gerçekleştirilen pervaporasyonda deney performansları karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.8 Farklı besleme konsantrasyonlarında PDMS / PVDF ve PDMS / PTFE membranların pervaporasyon sonucu %permeat, seçicilik ve toplam akı değerleri (a) %2 BuOH besleme konsantrasyonu (b) %3,5 BuOH besleme konsantrasyonu (c) %5 BuOH besleme konsantrasyonu.

Membran seçiciliği ve akısı BuOH konsantrasyonunun artmasıyla düzenli olarak artış göstermiştir. Saf PDMS ile kaplı PTFE membranlarının %permeat, seçicilik ve akı değerleri saf PDMS ile kaplı PVDF membranla kıyaslandığında oldukça yakın olmasına karşın hafifçe daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da, PVDF ve PTFE'nin farklı gözenek yapı ve dağılımları ile açıklabilir.

7.4.1.2 PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE Membranların PV Performansının Karşılaştırılması



Şekil 7.9 Farklı besleme konsantrasyonlarında PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE membranların pervaporasyon sonuçlarının karşılaştırılması (a) %2 BuOH besleme konsantrasyonu (b) %3,5 BuOH besleme konsantrasyonu (c) %5 BuOH besleme konsantrasyonu.

Şekil 7.9'da PDMS-IS ile kaplanan PVDF ve PTFE membranların 30 °C'de, 1903 ml/dak debide, ağırlıkça %2, %3,5 ve %5 BuOH konsantrasyonuna sahip BuOH-su besleme çözeltileriyle gerçekleştirilen pervaporasyonda deney performansları karşılaştırılmıştır.

Şekil 7.8'de gösterildiği gibi farklı besleme konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen PV deneylerinde, saf PDMS ile kaplanmış PTFE membranları (PDMS / PTFE) ile saf PDMS ile kaplanmış PVDF membranlarından (PDMS / PVDF) hafifçe daha yüksek akı ve seçicilik elde elde edilmişti. İyonik sıvının PV performansına etkisini incelemek için aynı deney koşullarında PDMS-IS / PTFE ve PDMS-IS / PVDF membranları karşılaştırılmış, iyonik sıvının eklenmesiyle PVDF membranlarla çok daha yüksek akılar elde edilirken seçicilik değerlerinin PTFE membranlar ile birbirine çok yakın olduğu saptanmıştır (Şekil 7.9). İyonik sıvının eklenmesi, PVDF membranı PTFE membrana göre daha olumlu etkilemiştir.

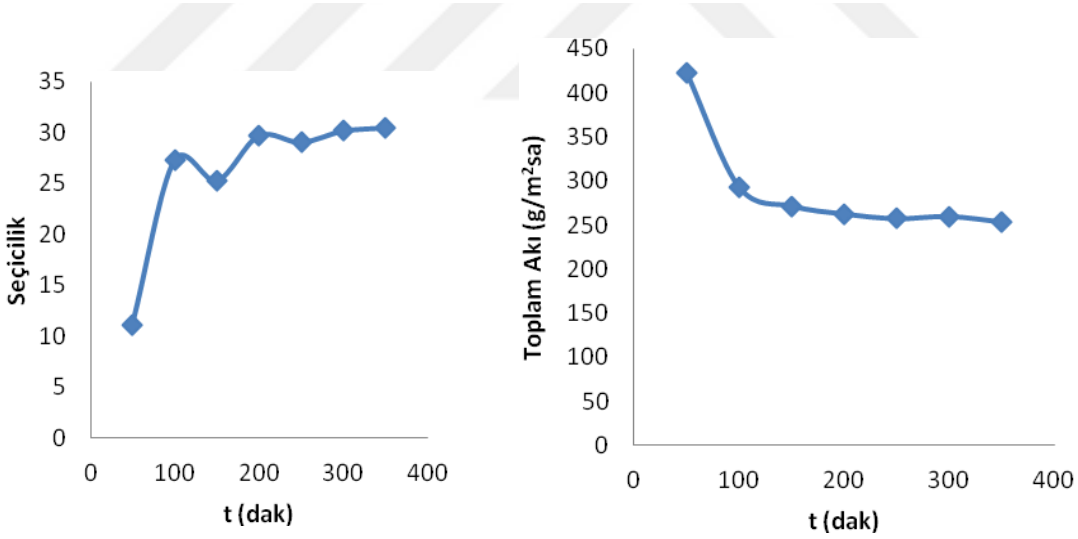
Bir katı yüzeyi ile temasta olan bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Sıvı ile katı arasındaki adezyon miktarını karakterize eden bu parametre, temas açısı θ'dır. Temas açısı, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri olan kohezyon kuvvetleri ile sıvı katı arası çekim kuvvetleri olan adezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır [71]. Membranların hidrofobisitesi bu temas açısı ile belirtilir. Hidrofilik membranlarda görünen temas açısı, damlanın membrana absorpsiyonuna bağlı olarak su damlası ömrü ile hemen hemen lineer bir şekilde azalır. Bu da temas açısı küçüldükçe membranın hidrofilik özellik kazandığını gösterir. PVDF membran ve su arasındaki temas açısı 95 ° iken PTFE membranın 110 °'dir. Bu da PTFE membranın daha fazla hidrofobik özelliğe sahip olduğu anlamına gelir, böylece membran daha az su geçirgenliğine yani yüksek bütanol seçiciliğine sahip olacaktır [72]. Bu nedenle yapılan deneylerde PDMS / PTFE membranları, PDMS / PVDF membrandan daha iyi PV performansı göstermiştir.

İyonik sıvılar oldukça viskoz (sudan 50-1000 kat daha viskoz) bir yapıya, dolayısıyla daha yüksek yüzey gerilimine sahiptir, bu nedenle iyonik sıvı esaslı hazırlanan membranların performansında değişiklik meydana gelmektedir. Sıvının yüzey gerilimi arttıkça temas açısı, θ artmaktadır. Böylece etkileştiği membranlar hidrofobik karakter kazanmaktadır. Bu nedenle iyonik sıvı ile etkileşen PVDF membranlarda özellikle akıda büyük bir artış gözlenmiştir. Bununla birlikte PDMS-IS / PTFE membranının Şekil 7.2'de verilmiş olan SEM görüntülerinde PDMS-IS matris materyali tarafından PTFE yüzeyinin neredeyse tamamen

kaplandığı görülmektedir, bu da iyonik sıvıyla etkileşmesine rağmen PTFE membranın daha hidrofobik yapıya sahip olmasını engellemiştir. Bu nedenle PDMS ile kaplanan PTFE membranları PVDF'ten daha iyi performans göstermesine karşın, iyonik sıvıyla etkileşimi yetersiz kaldığından dolayı PDMS-IS / PTFE membranlarının PV performansı, özellikle akı açısından, PVDF membrandan daha düşüktür.

7.4.1.3 Daldırma Kaplama Yöntemi ile Elde Edilen Membranın PV Performansı

Vakum altında PVDF membran gözeneklerine IS emdirilerek membranın her iki tarafı da PDMS ile kaplanmıştır ve PDMS / PVDF-IS / PDMS kompozit membranlar elde edilmiştir. Bu membranla %5 BuOH konsantrasyonuna sahip 2 litre BuOH-su besleme çözeltisi kullanılarak 30 °C'de pervaporasyon deneyi yapılmıştır ve ince film çekme yöntemi ile kaplanan membranlardan daha düşük seçicilik ve akı değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 7.10). Ancak bu yöntem iyonik sıvıların membran gözeneklerinde sabitlenmesini sağladığı için membranların birden fazla kullanımına imkan vererek ekonomik açıdan gelecek vaat eden bir yöntemdir.

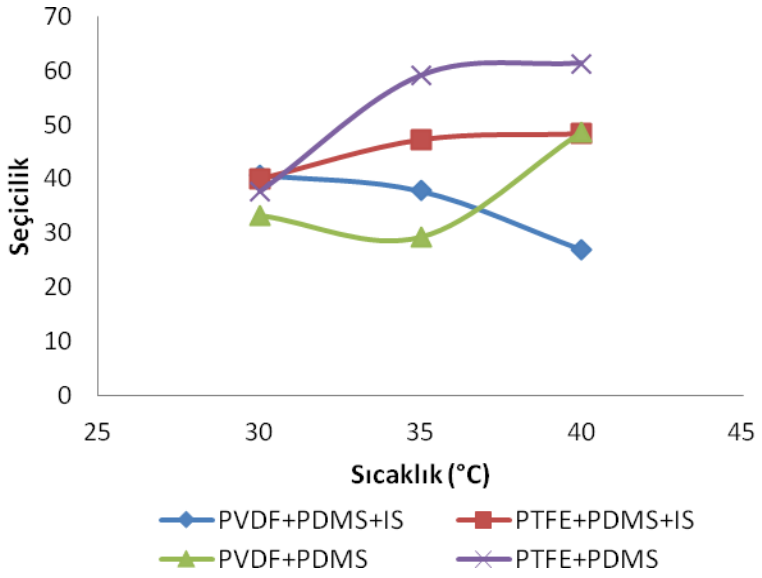


Şekil 7.10 Daldırma kaplama yöntemi ile kaplanan PDMS / PVDF-IS membranın PV performansı (Besleme: %5 BuOH, Sıcakılık: 30^0C).

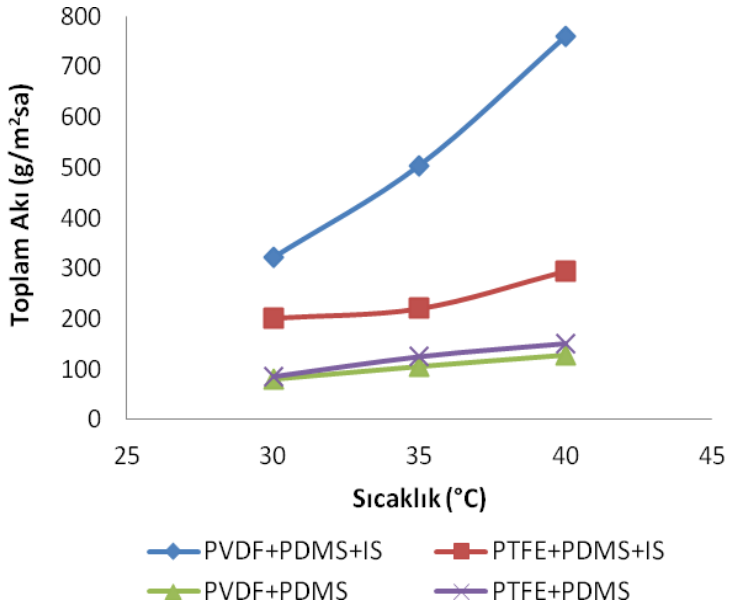
7.4.2 Sıcaklığın PV Performansı Üzerinde Etkisi

Besleme çözeltisi olarak 2 litre hacimde, ağırlıkça %5 BuOH konsantrasyonuna sahip BuOH-su karışımları kullanılarak, 1903 ml/dak debide saf PDMS / PVDF, saf PDMS / PTFE,

PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE membranları ile 30 °C, 35 °C ve 40 °C sıcaklıklarda pervaporasyon deneyleri yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 7.11 Farklı sıcaklıklarda PDMS / PVDF, PDMS-IS / PVDF, PDMS / PTFE ve PDMS-IS / PTFE membranların pervaporasyon sonuçları (a) seçiciliğe karşı beslemedeki %BuOH (b) toplam akıya karşı beslemedeki %BuOH.

Şekil 7.11'de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla akının her iki destek tabakalı membran için de arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça, bir taraftan PDMS şişer ve polimer segmentler daha fazla serbest hacme ve zincir hareketliliğine sahip olur, diğer yandan, buhar basıncı farkı daha da artar ve bunun sonucu olarak taşınım için gerekli olan itici kuvvet artmış olur. Her iki faktör de PDMS membranından geçerken bütanol ve su moleküllerinin difüzyonunu arttırıcı etki yapar ve bu da daha yüksek permeasyon akısı elde edilmesine yol açar. Bununla birlikte, su molekülü bütanol molekülünden daha küçük olması sebebiyle suyun difüzyon hızı daha yüksektir, böylece suyun seçiciliğinde daha fazla azalma meydana gelir. Genellikle, toplam veya kısmi akının (bütanol veya su akısı) sıcaklığa bağlılığı Arrhenius ifadesi (7.1) eşitliği ile açıklanır:

$$J_p = J_{p0} \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (7.1)$$

J_P toplam akı, J_{P0} sabit, E_P permeasyon için gereken aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T Kelvin cinsinden çalışma sıcaklığıdır [73]. Bütanolün taşınımı için gerekli olan aktivasyon enerjisinin suyun taşınımı için gerekli olan aktivasyon enerjisinden büyük olması durumunda sıcaklığın artışı akı ve seçilikte artışa sebep olacaktır.

7.4.2.1 PDMS / PVDF ve PDMS / PTFE Membranların PV Performansının Karşılaştırılması

PDMS / PVDF ve PDMS / PTFE kompozit membranlarının çalışma sıcaklıklarındaki değişimin PV performansına etkisi Şekil 7.12'de gösterilmiştir. Sıcaklık 30 °C'den 40 °C'ye doğru arttıkça, toplam akı, PDMS / PVDF için 80,64'ten 127 g/m^{2}sa'e doğru artış gösterirken, PDMS / PTFE membran için 86,6'dan 150 g/m^{2}sa'e çıkmıştır. Seçicilik ise PDMS / PVDF için 33-48,6 aralığında, PDMS / PTFE için 37,6-62,3 aralığında bulunmuştur.



Şekil 7.12 %5 BuOH besleme konsantrasyonunda PDMS / PVDF ve PDMS / PTFE membranların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen pervaporasyon deneylerinde elde edilen %permeat, seçicilik ve toplam akı değerleri (a) 30 °C (b) 35 °C (c) 40 °C.

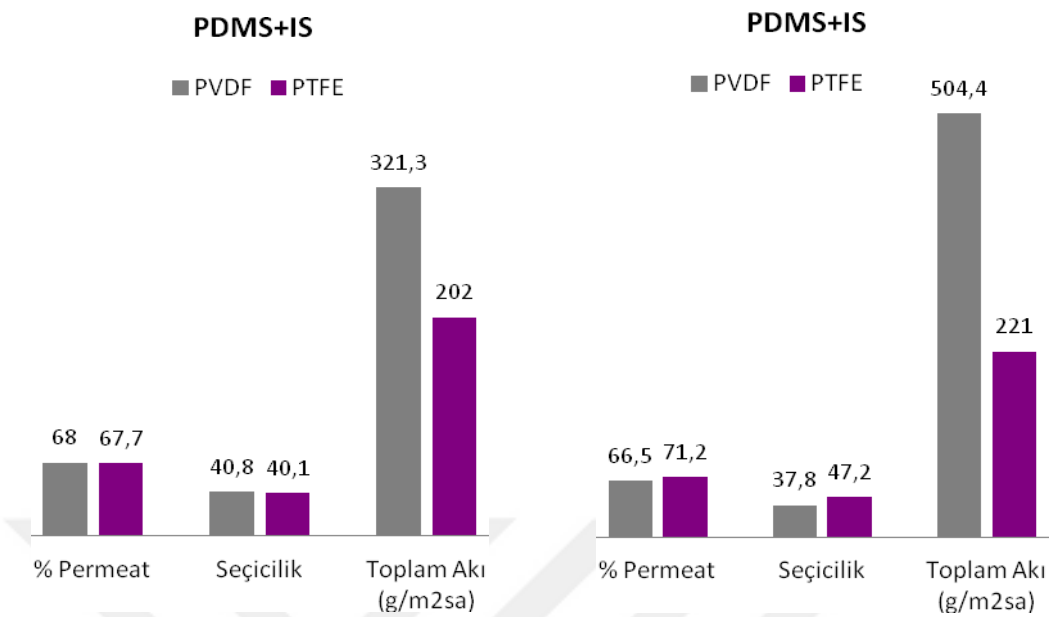
Sıcaklık, bütanol pervaporasyon sistemini optimize etmek için dikkate alınacak bir başka önemli bir parametredir. Jitesh vd. (2000) çalışmalarına göre, sıcaklığın artmasıyla permeat akısında artış görülmüştür ancak bu artış seçicilikte azalmaya sebep olmuştur. Sıcaklıkla birlikte polimer segmentlerinin termal hareketlerinin artmasıyla, polimer matrisinin daha büyük serbest hacme sahip olduğu ve böylece daha esnek bir yapı

kazandığı için membranın su geçirgenliğinde artışa neden olduğu öngörülmüştür [74]. Li vd. (2010), sıcaklığın artışı ile toplam permeat akısının arttığını saptamıştır fakat 36 °C'ye kadar bir sıcaklık artışında seçiciliğin artacağını 36 °C'den daha fazla sıcaklık artışının ise seçicilikte hafif bir düşüşe neden olacağını belirtmişlerdir. Fadeev vd. (2000), permeat akısının sıcaklık ile arttığını ve PDMS membranları için bütanol seçiciliğinin doğrusal olarak arttığını belirtmiştir [74].

7.4.2.2 PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE Membranların PV Performansının Karşılaştırılması

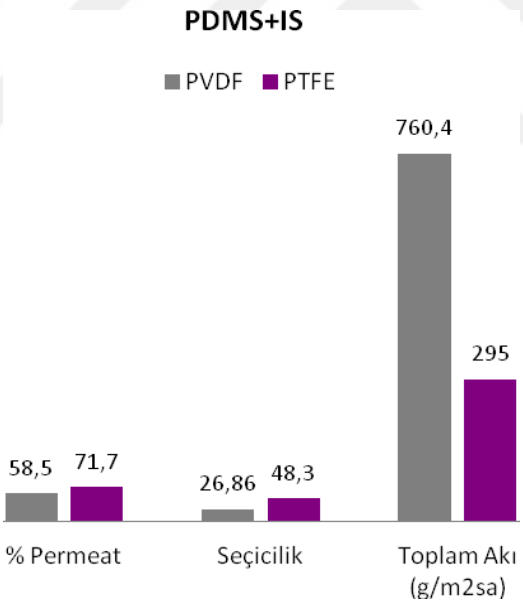
PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE kompozit membranlarının çalışma sıcaklıklarındaki değişimin PV performansına etkisi Şekil 7.13'te gösterilmiştir. Sıcaklık 30 °C'den 40 °C'ye doğru arttıkça, toplam akı, PDMS-IS / PVDF için 321'den 761 g/m^2sa'e doğru artış gösterirken, PDMS-IS / PTFE membran için akı 202'den 295 g/m^2sa'e kadar çıkabilmiştir. Seçicilik ise PDMS-IS / PVDF için 40,8-26,8 aralığında, PDMS-IS / PTFE için 40-48 aralığında bulunmuştur.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte deney sonuçlarında genelde akıyla birlikte seçicilikte de bir miktar artış gözlenmektedir. Ancak PDMS-IS / PVDF membran ile 40 °C'de akının çok fazla yükselmesi, bütanolle birlikte küçük moleküllere sahip olan suyun da büyük bir kısmının permeat kısmına geçmesi anlamına gelir ve bu durum seçicilikte azalmaya yol açmıştır. Besleme konsantrasyonu değişiminde olduğu gibi çalışma sıcaklığının değişiminde de PTFE ve PVDF membranlarda benzer sonuçlara varılmıştır. Sadece PDMS ile kaplanan membranların PV performansında PTFE membranlarla PVDF'den daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. İyonik sıvı ile etkileşen PVDF membranlarda özellikle akıda büyük bir artış gözlenmiştir. PVDF ve PTFE yüzeylerinin PDMS-IS matris materyali tarafından kaplanması, gözenek yapılarındaki farklılık sebebiyle farklı IS-polimer etkileşimiyle sonuçlanmıştır. PVDF-IS etkileşimi daha etkinken, PTFE-IS etkileşimi daha düşük düzeydedir. Bu nedenle PDMS ile kaplanan PTFE membranları PVDF'ten daha iyi performans göstermesine karşın, iyonik sıvıyla etkileşimi yetersiz kaldığından dolayı PDMS-IS / PTFE membranlarının PV performansı, akı açısından, PVDF membrandan daha düşüktür.



(a)

(b)



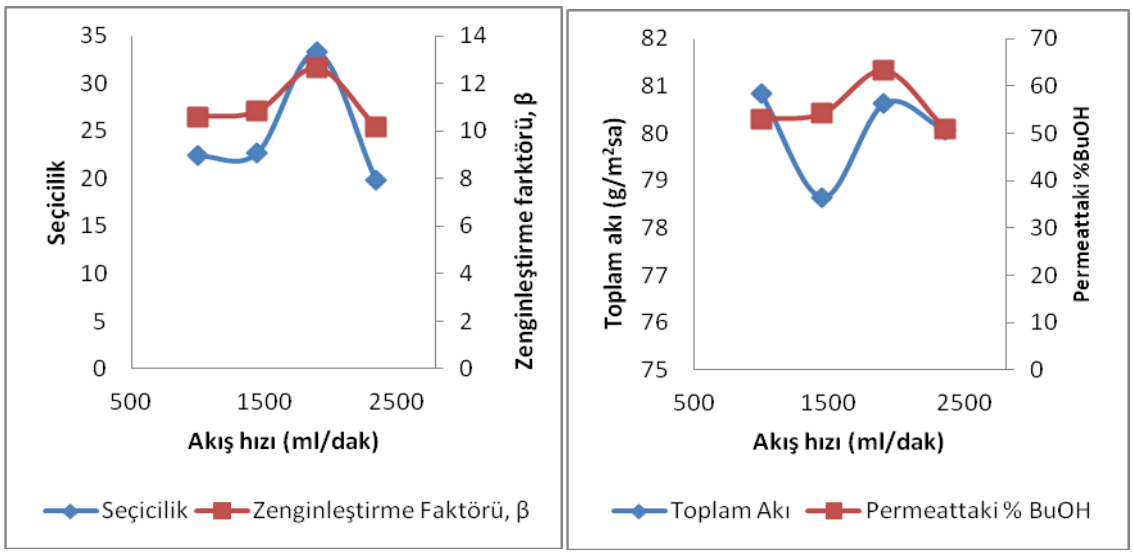
(c)

Şekil 7.13 %5 BuOH besleme konsantrasyonunda PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE membranların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen pervaporasyon deneylerinde elde edilen %permeat, seçicilik ve toplam akı değerleri (a) 30 °C (b) 35 °C (c) 40 °C.

7.4.3 Besleme Akış Hızının PV Performansı Üzerinde Etkisi

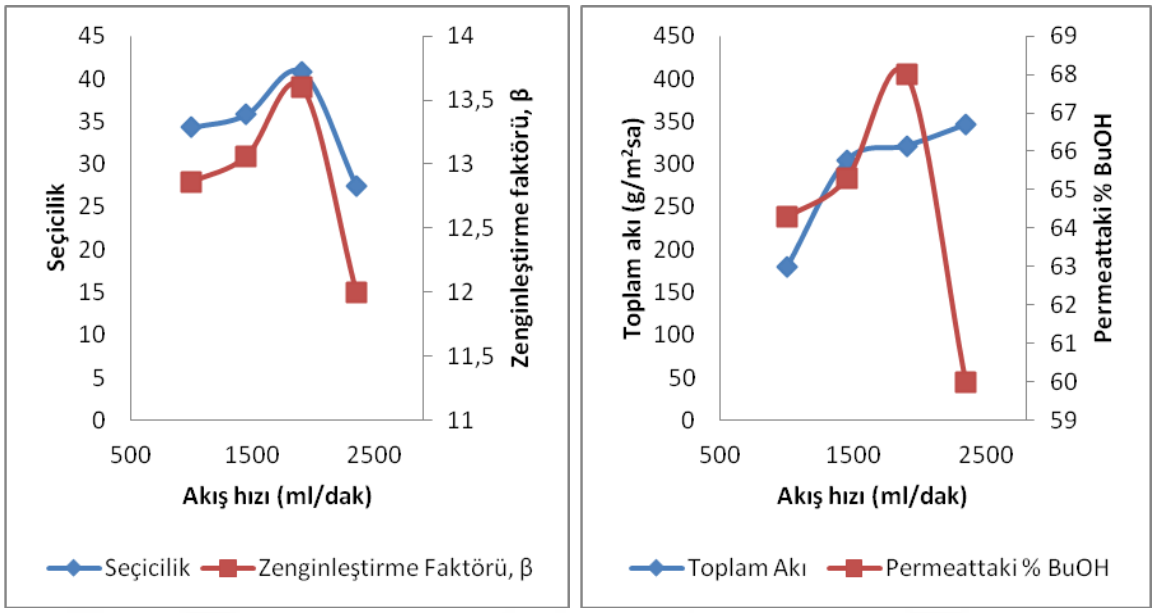
Saf PDMS / PVDF ve PDMS-IS / PVDF membranlarla 1000, 1450, 1903 ve 2350 ml/dak debilerle besleme çözeltisi olarak %5 BuOH çözeltisi kullanılarak, 30 °C'de pervaporasyon yapılmıştır. Şekil 7.14 ve 7.15'te görüldüğü gibi iki membranda da seçicilik, zenginleştime faktörü, akı ve permeattaki BuOH yüzdeleri bakımından 1903 ml/dak en uygun değer olarak saptanmıştır ve diğer proses parametrelerinin etkisini incelerken bu hız kullanılmıştır.

Besleme karışımından bütanolün ayrılması için PV kullanımında, bütanol molekülleri membrandan daha çabuk geçer, membranın sınır tabasındaki bütanol konsantrasyonu membrandaki bütanol konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında daha fazladır. Bütanolün bu membran ve sınır tabaka arasındaki konsantrasyon farkı konsantrasyon polarizasyonu olarak adlandırılır. Konsantrasyon polarizasyonu, ayırma verimliliği için önemli olan sınır tabaka kalınlığı ile doğrudan ilşkilidir ve prosesin performansını düşürebilir. Genellikle, besleme akış hızındaki bir artış, konsantrasyon polarizasyonunu azaltır. Akış hızının artması ile sınır tabaka kalınlığı belirgin olarak azalır. Bu durum membranın besleme çözeltisi ile oluşan sınır tabakasının kütle transfer direncinin azalmasına neden olur, böylece akı artar [75, 76].



(a) (b)

Şekil 7.14 Farklı hızlarda saf PDMS / PVDF membranların pervaporasyon sonuçları (a) seçicilik ve zenginleştirme faktörüne karşı beslemedeki %BuOH (b) toplam akı ve permeattaki %BuOH'e karşı beslemedeki %BuOH.



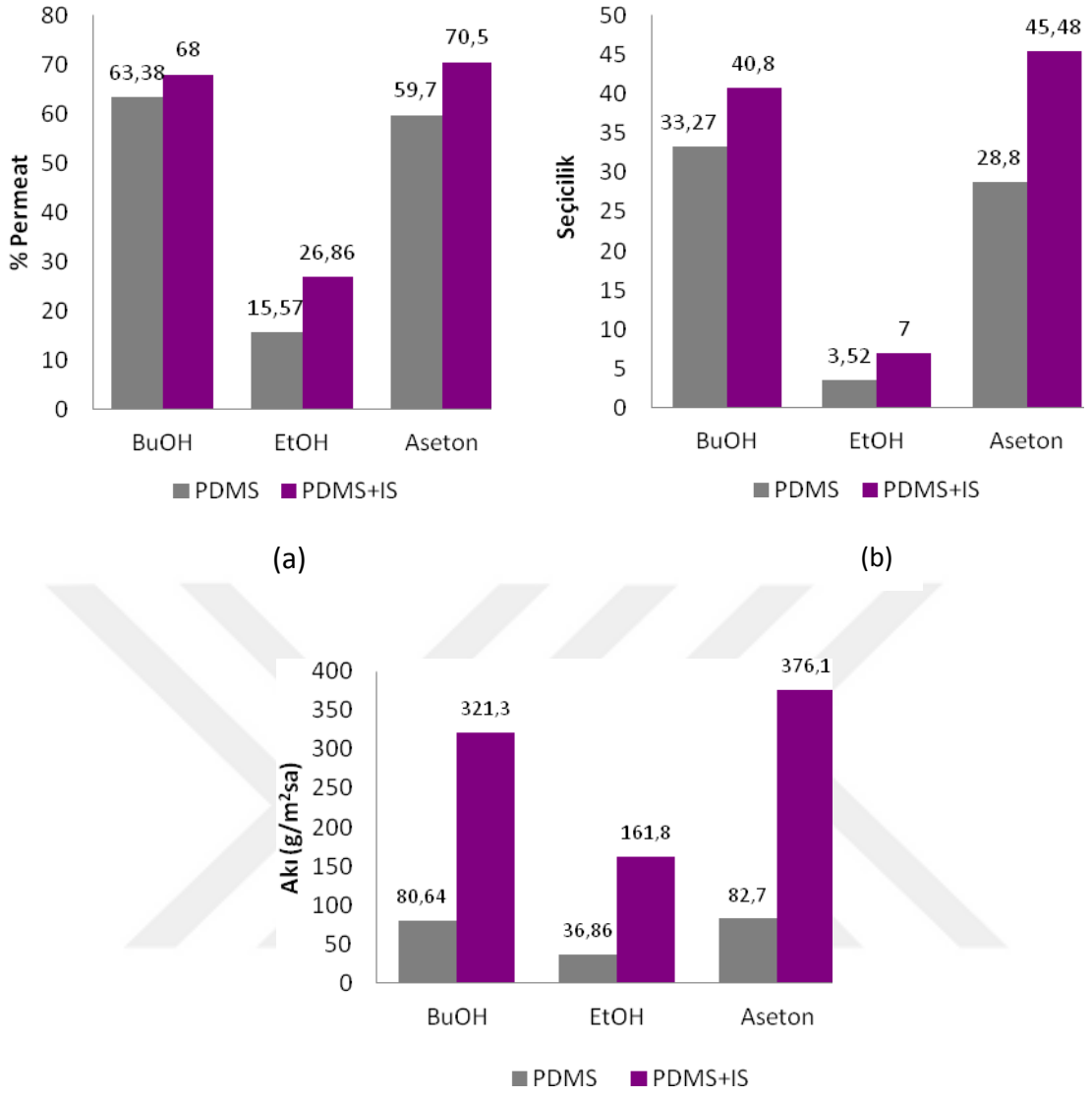
(a) (b)

Şekil 7.15 Farklı hızlarda PDMS-IS / PVDF membranların pervaporasyon sonuçları (a) seçicilik ve zenginleştirme faktörüne karşı beslemedeki %BuOH (b) toplam akı ve permeattaki %BuOH'e karşı beslemedeki %BuOH.

Ayrıca besleme akış hızının artmasıyla ona karşılık gelen Reynolds sayısı da artar, böylece kütle transfer katsayısı da artar. Bu durumda besleme çözeltisinden membrana kütle transferi hız sınırlayıcı bir adımdır. Bu nedenle konsantrasyon polarizasyonu PV performansını etkileyen önemli bir parametredir ve proses, konsantrasyon polarizasyonu minimum olacak şekilde tasarlanmalıdır [76].

7.4.4 Diğer ABE Çözücülerinin Pervaporasyon ile Ayrılmasının İncelenmesi

ABE fermantasyonunda kullanılan çözücülerin her birinin ayrılma performansını incelemek için, ağırlıkça %5 konstrasyonuna sahip aseton-su, etanol-su ve bütanol-su karışımlarının ayrı ayrı pervaporasyon deneyleri yapılarak membranların asetona, etanole ve bütanole karşı davranışları ayrı ayrı incelenmiştir. Saf PDMS / PVDF ve PDMS-IS / PVDF membranları karşılaştırılarak, bütün besleme çözeltileri için membranda iyonik sıvının varlığının %permeat, seçicilik ve özellikle akı değerlerini arttırdığı görülmüştür (Şekil 7.16).



Şekil 7.16 PDMS / PVDF ve PDMS-IS / PVDF membranlarının %5 konsantrasyonuna sahip BuOH, EtOH ve aseton besleme çözeltilerinde elde edilen pervaporasyon sonuçları (a) permeattaki istenen bileşen yüzdesi (b) seçicilik (c) toplam akı.

ABE fermantasyonunun birincil ürünleri aseton, bütanol ve etanol genellikle 3:6:1 oranındadır ve istenen bileşen bütanol olması sebebiyle membranların diğer bileşenlere olan ilgisini incelemek amacıyla bu deneyler yapılmıştır. Çizelge 5.2'de, ABE, su ve PDMS'nin çözünürlük parametreleri listelenmiştir. Sonuç olarak ABE ve PDMS membran arasındaki afinite sıralaması şu şekildedir: aseton > bütanol > etanol. Bu nedenle membran bütanol kadar asetona karşı da ilgilidir, en az ise etanolü seçmektedir. Ayrıca IS'nin varlığı bütün deneyler için PV performansının artmasıyla sonuçlanmıştır.

7.4.4.1 ABE Koşulları

İnce film çekme yöntemi ile kaplanarak hazırlanan PDMS / PVDF, PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS (çözücüsüz) / PVDF kompozit membranları kullanılarak kuaterner sistemlerle ABE sulu çözeltilerinin pervaporasyonla ayrılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Literatürde ABE seçiciliğinin, çözünürlük parametresi ve itici güçle yakından ilişkili olduğu tespit edilmiştir.

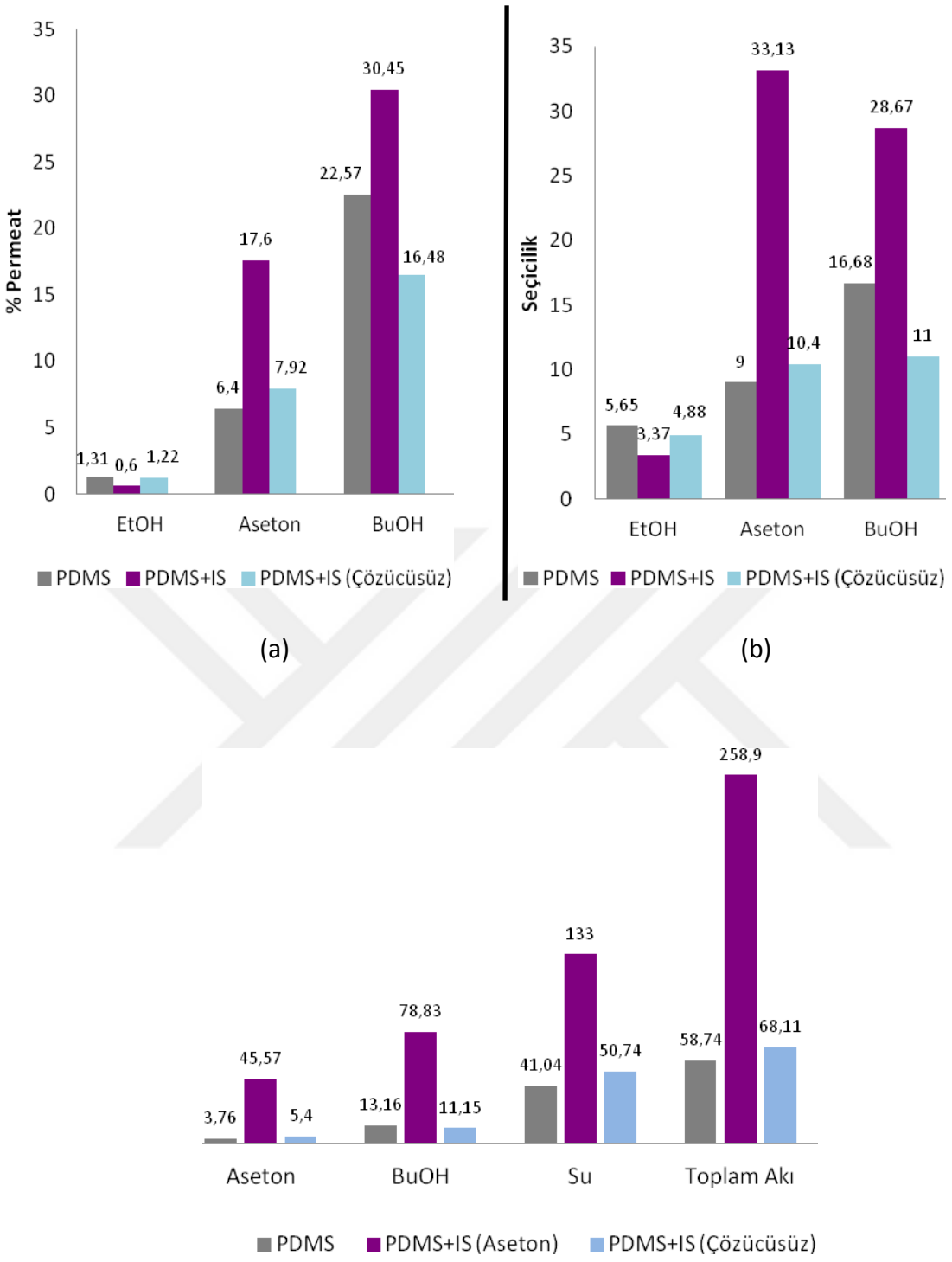
ABE çok bileşenli sistemlerde birleşme (coupling) etkisi bileşenlerin kendi aralarındaki ve bileşen ile membran arasındaki moleküler etkileşime bağlıdır. Yani termodinamik açıdan bu birleşme membran içindeki bir bileşenin diğer bileşenin varlığına bağlı olarak membrandaki konsantrasyonunda değişim meydana gelmesi, membran içindeki permeantların birbiri ve membran malzemesi arasındaki etkileşimlerden kaynaklanır [60]. Membranda farklı moleküllerin taşınmasını incelemek için, permeat bileşenlerinin ve membran malzemesinin fizikokimyasal özelliklerini bilmek gereklidir. Aseton, bütanol, etanol ve suyun temel fiziksel özellikleri Çizelge 6.2'de listelenmiştir. Bütanol en yüksek molekül ağırlığı ve kaynama noktasına, aynı zamanda en düşük çözünürlük ve doygun buhar basıncına sahiptir. Bu özellikler moleküler difüzyon ve PV prosesinde itici kuvvet üzerinde belirli bir etkiye neden olacaktır. Genellikle, polimerik pervaporasyonun ayırma mekanizması çözünme-difüzyon modeli ile tanımlanır ve çok bileşenli karışımlarda PV karakteristiklerini ve moleküler etkileşimleri incelemek için Hildebrand çözünürlük parametresi kullanılır.

Çizelge 5.2'de, ABE bileşenleri, su ve PDMS'nin çözünürlük parametreleri listelenmiştir. Sonuç olarak ABE ve PDMS membran arasındaki afinite sıralaması şu şekildedir: aseton > bütanol > etanol. PDMS membranında ABE moleküllerinin çözünmeleri arasındaki fark bu şekilde açıklanabilir. Şekil 7.17'de de görüldüğü gibi aynı besleme konsantrasyonunda PDMS / PVDF ve PDMS-IS / PVDF kompozit membranlarının seçicilik değerleri ABE-su karışımı için aseton > bütanol > etanol sıralamasını izlemektedir. Aseton ve PDMS çözünürlük parametrelerinin yakın olması ve bu yüzden asetonu bütanol ve etanolden daha iyi seçmesi beklenen bir sonuçtur ve bu durum deney sonuçlarıyla uyumlu çıkmıştır [60].

İkili karışımların pervaporasyonunda daha önceden de açıklandığı gibi, ABE karışımlarında da iyonik sıvı ve aseton etkileşimi, iyonik sıvı esaslı membranların daha opak bir görüntü ve jel bir yapıya sahip olmasına ve bu da akılarda büyük bir artışa sebep olmuştur.

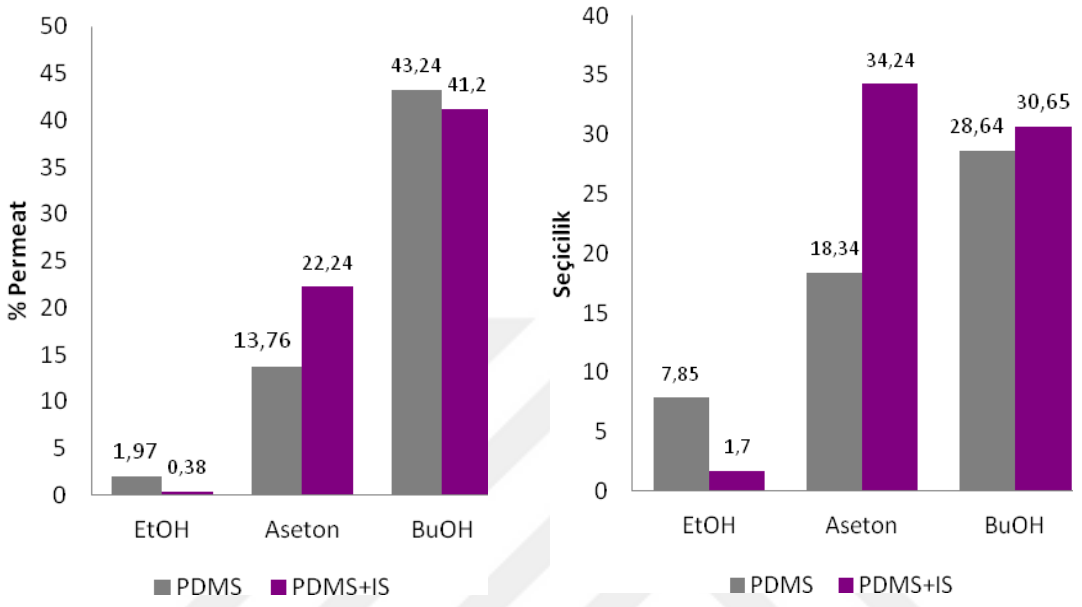
Daha önce de belirtildiği gibi membranların hazırlanması sırasında çözücü olarak aseton kullanılmaktadır. Çözücü etkisini incelemek için çözücü kullanmadan PDMS-IS / PVDF membranı hazırlanarak ABE koşullarında pervaporasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarında permeattaki %BuOH, seçicilik ve akı değerlerinde büyük bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüş ile membran hazırlanma aşamasında kullanılan asetonun iyonik sıvı ve membranla etkileşimin pervaporasyon deneylerine büyük etkisi olduğu saptanmıştır. Ayrıca kullanılan aseton, buharlaşma sırasında polimer matrisi içerisinde yollar açarak, polimer zincirileri arasındaki dolambaçlılığın değişmesine sebep olmakta, bu da seçiciliği olumlu yönde etkilemektedir.

Belirli besleme konsantrasyonlarında ABE molekülerinin taşınımı, bütanol, aseton, etanol ve suyun bireysel akıları hesaplanarak incelenmiştir. Akılar için bakıldığında ABE bileşenlerinin PDMS membranına direnci etanol > bütanol > aseton şeklindedir. Bu ilişki aslında membrana olan afiniteye, ayrıca molekül yapısının boyutu ve konfigürasyonuna dayanmaktadır. Bütanol ile karşılaştırıldığında, asetonun moleküler yapısı membran içindeki difüzyon için daha elverişlidir. Bütanolün molekül boyutu etanolden daha büyüktür, PDMS membranı ile daha güçlü afiniteye sahip olması etanolünkinden daha düşük taşıma direncine sahip olmasına yol açar. Bu yüzden bu membranla gerçekleştirilen ABE deneylerinde etanolün permeattaki yüzdesi, seçicilik ve akı değerleri her zaman diğer bileşenlerden daha düşüktür. Etanol akısının çok düşük olması sebebiyle Şekil 7.17'de yer alan akı grafiğine konulmamıştır (~0,5 g/m^2sa).



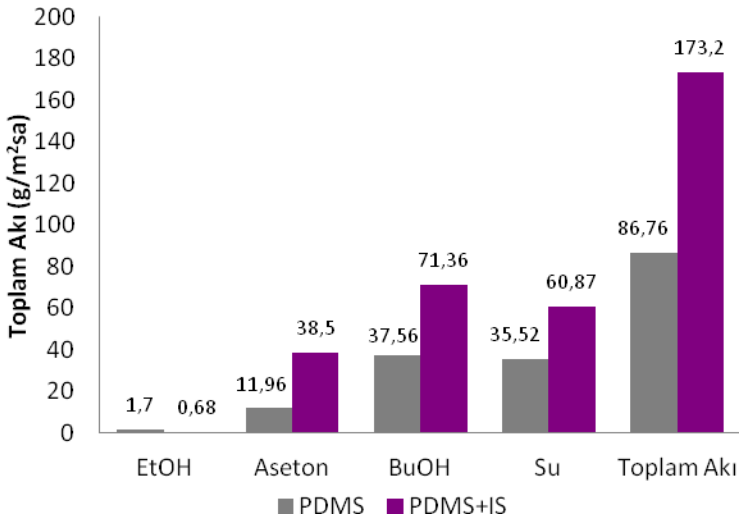
Şekil 7.17 ABE-I koşullarında, PDMS / PVDF, PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS (çözücüsüz) / PVDF membranlarla 30 °C'de gerçekleştirilen pervaporasyon sonuçları (a) permeattaki aseton, BuOH ve EtOH yüzdeleri (b) membranların aseton, BuOH ve EtOH'e karşı seçicilikleri (c) Bileşenlere ait akılar.

Aynı şekilde PDMS / PVDF ve PDMS-IS / PVDF membranlar kullanılarak, besleme ABE çözeltisinin 3:6:1 oranına uygun olacak şekilde ağırlıkça %1,75 BuOH içeren bir ABE-su karışımı ile pervaporasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak konsantrasyonun artmasıyla toplam akı düşerken, BuOH için seçicilikte artış meydana gelmiştir (Şekil 7.18).



(a)

(b)



(c)

Şekil 7.18 ABE-II koşullarında, PDMS / PVDF ve PDMS-IS / PVDF membranlarla 30 °C'de gerçekleştirilen pervaporasyon sonuçları (a) permeattaki aseton, BuOH ve EtOH yüzdeleri (b) membranların aseton, BuOH ve EtOH'e karşı seçicilikleri (c) bileşenlere ait akılar.

ABE çözeltisi ile yapılan pervaporasyon deney sonuçları Çizelge 7.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 7.1 Membranların ABE-su karışımı ile gerçekleştirilen PV performansları.

Besleme ABE Bileşimi	Membran	%Permeat			Seçicilik			Toplam Akı (g/m^2sa)
		A	B	E	A	B	E	
ABE-I	PDMS / PVDF	6,4	22,57	1,31	9	16,68	5,65	58,74
	PDMS-IS / PVDF	17,6	30,45	0,6	33,13	28,67	3,37	259
	PDMS-IS (çözücüsüz) / PVDF	7,92	16,48	1,22	10,4	11	4,88	68,11
ABE-II	PDMS / PVDF	13,76	43,24	1,97	18,34	28,64	7,85	86,76
	PDMS-IS / PVDF	22,24	41,2	0,38	34,24	30,65	1,7	173,2

Deney sonuçlarımız Çizelge 5.1'de verilmiş olan ABE çözeltisi ile gerçekleştirilen pervaporasyon çalışmaları ile karşılaştırıldığında, literatürde iyi bir yere sahip olduğu görülmektedir. Biyobütanolün ABE çözeltilerinden pervaporasyonla ayrılmasında hazırladığımız membranların başarıyla kullanılabileceği ortaya konmuştur.

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada endüstriyel proseslerde büyük önem taşıyan, özellikle de yenilenebilir yakıt kaynaklarından olan ve ABE fermentasyon prosesinin atığında sulu çözelti halinde bulunan biyobütanolün, sulu karışımlardan ayrılarak geri kazanılmasına yönelik polimerik pervaporasyon membranları hazırlanarak, membran karakterizasyon çalışmaları yapılmış, sorpsiyon ve pervaporasyon performansları incelenmiştir.

Geliştirilen membranlar iyonik sıvı içeren ve içermeyen bir PDMS aktif tabaka ile bu aktif tabakanın gözenekli hidrofobik destek tabakasına çeşitli yöntemlerle tutturulması ile hazırlanmıştır. Aktif tabakada seçiciliği arttırmak için 1-bütil-3-metilimidazolyum bis (triflorometilsülfonil) imid ([bmim][Tf_2N]) iyonik sıvısı kullanılmıştır. Bu iyonik sıvının pervaporasyonla BuOH geri kazanımı için kullanımına literatürde rastlanmamıştır. Destek tabaka olarak gözenekli asimetrik politetrafloroetilen (PTFE) ve polivinilidin florür (PVDF) membranlar seçilmiştir. Bu iyonik sıvının destek tabakalara tutturulması için iki yöntem uygulanmıştır. Birincisi iyonik sıvı PDMS ile karıştırılarak aktif tabaka oluşturulmuştur ve bu tabaka destek tabakasının üzerine ince film olarak kaplanmıştır. İkinci yöntemde ise IS vakum altında destek tabakasının gözenekleri içine emdirilmiş ve destek tabakasının her iki tarafı PDMS ile kaplanarak iyonik sıvının gözeneklerin içerisine sabitlenmesi sağlanmıştır.

Geliştirilen membranların sorpsiyon özellikleri incelenerek pervaporasyon için en uygun özellikteki membran belirlenmiştir, daha sonra da belirlenen bu membranların pervaporasyonda bütanolün sulu karışımlardan ayırmak üzere uygulanması

gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon deneyleriyle de membranların akı ve seçicilik performansları incelenmiştir. Ayrıca pervaporasyonda önemli işletme parametreleri olan besleme konsantrasyonu, besleme akış hızı, sıcaklık ve membran hazırlanması sırasında çözücü olarak kullanılan asetonun buharlaşma süresi gibi parametrelerin pervaporasyon performansı üzerisinde etkisi incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda PDMS-IS karışımı ile hazırlanan aktif tabakanın ayırma performansının bu karışımı hazırlamada kullanılan çözücünün cinsinden etkilendiği görülmüştür. Bunun için çözücü olarak aseton ve hekzan kullanılarak karşılaştırma yapılmıştır. Farklı çözücülerde farklı sorpsiyon değerlerine ulaşılmıştır. Bu da çözücünün buharlaşma esnasında polimer matrisi içerisinde farklı yollar açarak, zincir konfigürasyonunu ve zincir boşluklarını değiştirdiğini göstermektedir. Sorpsiyon çalışmalarımızın sonuçlarına göre, hekzanın PDMS-IS karışımındaki IS'nin performansını düşürdüğü saptanmıştır. Bu nedenle membranların hazırlanmasında çözücü olarak aseton kullanımına devam edilmiştir. Ayrıca, gözeneksiz membranların hazırlanmasında kullanılan çözücünün buharlaşma hızının akıyı etkilediği deneysel çalışmalarımızda görülmüştür. Asetonun buharlaşma zamanının azalmasıyla akıda büyük bir artış gözlemlenmiştir. Dolayısıyla çözücünün cinsiyle birlikte, çözücünün buharlaşma hızının da membran morfolojisini değiştirdiği saptanmıştır. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra aseton henüz uçmadan membran etüve konulduğunda, %5 BuOH çözeltisiyle 30 °C'de gerçekleştirilen pervaporasyon deneylerinde 321,3 g/m^2sa akı edilirken, kaplama işlemi tamamlandıktan sonra bir süre bekleyip asetonun uçmasına izin verildiğinde 96,7 g/m^2sa akı edilmiştir. Buharlaşma zamanı arttıkça polimerin zincirleri arasındaki boşluğun değiştiği ve akının düştüğü, bununla beraber düşük buharlaşma zamanlarında zincirler arasındaki boşluğun arttığı öngörülmüş, buna bağlı olarak da akı artmıştır.

ABE fermentasyonu bileşenleri olan aseton, bütanol, etanol saf çözücüleri ile yürütülen sorpsiyon deneylerinde, bileşenlerin çözünürlük parametreleriyle uyumlu şekilde sonuçlar elde edilmiştir. Deney sonuçlarına göre, IS'nin varlığında saf PDMS'ten daha yüksek sorpsiyonlar elde edilmiştir. Ayrıca PDMS-IS polimerinin hazırlanmasında çözücü olarak asetonun kullanılmasıyla, bu membran bütanole ve asetona etanolden daha fazla ilgi göstermiştir. Bu da pervaporasyon deneylerinde membranın bütanol ve asetona karşı

daha yüksek seçicilik göstereceği anlamına gelmektedir. Membranlar bu doğrultuda aseton çözücüsü kullanılarak hazırlanmıştır.

PDMS / PVDF, PDMS-IS / PVDF, PDMS / PTFE ve PDMS-IS / PTFE membranlarla 1903 ml/dak akış hızında, 30 ^{0}C sıcaklıkta ağırlıkça %2, %3,5 ve %5 BuOH konsantrasyonuna sahip besleme çözeltileriyle PV deneyleri yapılarak besleme bileşiminin etkisi incelenmiştir. Farklı besleme konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen PV deneylerinde PDMS / PTFE membranı kullanıldığında PDMS / PVDF membranlarından daha yüksek akı ve seçicilik elde elde edilmiştir. PVDF membran ve su arasındaki temas açısı 95 ° iken PTFE membranın 110 °'dir. Bu da PTFE membranın daha fazla hidrofobik özelliğe sahip olduğu anlamına gelir, böylece membran daha az su geçirgenliğine yani yüksek seçiciliğe sahip olmuştur. İyonik sıvının etkisini incelemek için aynı deney koşullarında PDMS-IS / PTFE ve PDMS-IS / PVDF membranları karşılaştırıldığında ise PVDF membranlarla çok daha yüksek akılar elde edilirken seçicilik değerlerinin birbirine çok yakın olduğu saptanmıştır. İyonik sıvılar viskoz bir yapıya sahiptir ve yüzey gerilimini arttırır, bu durum temas açısının da artmasına neden olur. Böylece etkileştiği membranlar hidrofobik karakter kazanmaktadır. Bu nedenle iyonik sıvı ile etkileşen PVDF membranlarda özellikle akıda büyük bir artış gözlenmiştir. Bununla birlikte PDMS-IS / PTFE membranının SEM görüntülerinde PDMS-IS matris materyali tarafından neredeyse tamamen kaplandığı gözlenmektedir bu da iyonik sıvıyla etkileşmesine rağmen PTFE membranın daha hidrofobik yapıya sahip olmasını engellemiştir. Ayrıca, besleme çözeltisinde bütanol konsantrasyonunun artması ile akı değerlerinin arttığı görülmektedir. Çünkü besleme konsantrasyonun artması ile sıvı ve buhar fazı arasındaki konsantrasyon değişimi artmıştır, bu da ayırma işleminde itici gücün artmasına yol açmıştır. Bununla birlikte, besleme çözeltisi içindeki bütanol konsantrasyonu artışı ile homojen membranın şişme derecesinde (sorpsiyon) artış gerçekleşmesi beklenmektedir, bunun sonucu olarak da %permeat ve seçicilik değerleri artış göstermiştir.

Ağırlıkça %5 BuOH konsantrasyonuna sahip BuOH-su çözeltisi ile 1903 ml/dak debide saf PDMS / PVDF, saf PDMS / PTFE, PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS / PTFE membranları ile 30 °C, 35 °C, 40 °C sıcaklıklarda pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Sıcaklık 40 °C iken toplam akı, PDMS / PVDF için en yüksek 127 g/m^{2}sa, PDMS / PTFE membran için 150

g/m^2sa'e çıkmıştır. Seçicilik ise PDMS / PVDF için 33-48,6 aralığında, PDMS / PTFE için 37,6-62,3 aralığında bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça, bir taraftan PDMS şişer ve polimer segmentler daha fazla serbest hacme ve zincir hareketliliğine sahip olur, diğer yandan, buhar basıncı farkı daha da artar ve bunun sonucu olarak taşınım için gerekli olan itici kuvvet artmış olur. Her iki faktör de PDMS membranından geçerken bütanol ve su moleküllerinin difüzyonunu arttırıcı etki yapar ve bu da daha yüksek permeasyon akısı elde edilmesine yol açmıştır. Fakat burada da PTFE membranının iyonik sıvıyla tam olarak etkileşememesi nedeniyle, PDMS-IS / PVDF membranı, PDMS-IS / PTFE membrandan daha yüksek PV performansı göstermiştir. PDMS-IS / PVDF membranla 40 °C'de 760 g/m^2sa akı elde edilirken PDMS-IS / PTFE membranda bu değer 295 g/m^2sa olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, su molekülü bütanol molekülünden daha küçük olması sebebiyle suyun difüzyon hızı daha yüksektir ve sıcaklığın artmasıyla daha fazla su geçiş yapar ve seçicilikte bir miktar azalma söz konusudur.

Optimum akış hızını belirlemek için, diğer parametreler sabit tutularak 1450-2350 ml/dak aralığında besleme akış hızlarında pervaporasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Genellikle, besleme akış hızındaki bir artış, konsantrasyon polarizasyonunu azaltır. Akış hızının artması ile sınır tabaka kalınlığı azalır. Bu durum membranın besleme çözeltisi ile oluşan sınır tabakasının kütle transfer direncinin azalmasına neden olmuştur, böylece akış hızının artmasıyla belli bir değere kadar akı artmıştır. 1903 ml/dak'da en yüksek akı ve seçicilik değerine ulaşılmıştır ve bu noktadan sonra azalma meydana gelmiştir.

ABE fermantasyonunun birincil ürünleri aseton, bütanol ve etanol genellikle 3:6:1 oranındadır ve membranların diğer bileşenlere olan ilgisini incelemek amacıyla her birinin sulu karışımları ile ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. Çözünürlük parametrelerine göre ABE ve PDMS membran arasındaki afinite sıralaması şu şekildedir: aseton > bütanol > etanol. Bu nedenle membran bütanol kadar asetona karşı da ilgilidir, en az ise etanolü seçmektedir. Ayrıca IS'nin varlığı bütün deneyler için PV performansın artmasıyla sonuçlanmıştır.

İnce film çekme yöntemi ile kaplanarak hazırlanan PDMS / PVDF, PDMS-IS / PVDF ve PDMS-IS (çözücüsüz) / PVDF kompozit membranları kullanılarak kuaterner sistemlerle ABE sulu çözeltilerinin pervaporasyonla ayrılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için besleme çözeltileri olarak 3:6:1 oranında fakat farklı konsantrasyon değerlerini ifade eden

ABE-I ve ABE-II koşulları kullanılmıştır. Literatürde ABE bileşenleri seçiciliğinin, çözünürlük parametresi ve itici güçle yakından ilişkili olduğu görülmüştür. ABE ve PDMS membran arasındaki afinite sıralaması, kuarterner sistemle yapılan PV deneylerinde de sonuçlarla uyumlu çıkmıştır. İkili karışımlarda daha önceden de açıklandığı gibi ABE-su karışımlarında da iyonik sıvı ve asetonun etkileşimi, iyonik sıvı esaslı membranların daha opak bir görüntü ve jel bir yapıya neden olması sebeiyle akılarda büyük bir artışa sebep olmuştur.

Bu çalışmayla alternatif bir yakıt olan biyobütanolün bir fermantasyon karışımından ayrılması işleminin pervaporasyonla geleneksel yöntemlere göre daha ekonomik ve daha verimli bir şekilde gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Biyoyakıt kullanımının petrole bağımlılığın azaltılması, dış ticaret dengesinin iyileştirilmesi, sera gazı emisyonlarının azaltılması gibi getirileri vardır. Dolayısıyla biyoyakıt proseslerinin geliştirilmesine yönelik araştırma çalışmaları günümüzde hız kazanmıştır ve üzerinde durulması gereken konulardan biridir. Bu çalışmada, biyobütanolün sulu çözeltisinden geri kazanımı için iyonik sıvı esaslı membranlar hazırlanmıştır ve bu membranların sorpsiyon ve pervaporasyon performansı incelenerek, geliştirilen membranların pervaporasyonda başarıyla kullanılabileceği ortaya konmuştur. Böylece pervaporasyonla geleneksel yöntemlere göre daha verimli ve daha ekonomik bir şekilde ayrılma işleminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Selvi, Ç., (2016). "Yenilenebilir Enerji Kaynak ve Teknolojilerinin Unsurları: Küresel ve Avrupa Birliği Ölçeğinde Karşılaştırmalı Analiz ve Değerlendirme", Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 8 (15): 176-206.

[2] Kamiński, W., Tomczak E. ve Górak, A., (2011). "Biobutanol-Production and Purification Methods", Ecological Chemistry and Engineering S, 18 (1): 31.

[3] Avcı, A. ve Dönmez, S., (2011). "Biyoyakıt Olarak Bütanol ve Fermantasyonla Üretimi", Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi TR, 09 (2): 1-12.

[4] Atmanlı, A., (2013). Dizel Motorunda Dizel Yakıtı-Alkol-Bitkisel Yağ Karışımları Kullanımının Motor Karakteristiklerine Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

[5] Mulder, M., (1997). Basic Principles of Membrane Technology, 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.

[6] Hughes, R. ve Scott, K., (1996). Industrial Membrane Separation Technology, 1st Edition, Springer Netherlands, The Netherlands.

[7] Petra, C. ve Katalin, B.-B., (2011). Application of Ionic Liquids in Membrane Separation Processes, Ionic Liquids: Applications and Perspectives, Prof. Alexander Kokorin (Ed.), ISBN: 978-953-307-248-7.

[8] Rdzanek, P., Heitmann, S., Gorak, A. ve Kaminski, W., (2015). "Application of Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) for Biobutanol Pervaporation", Separation and Purification Technology, 155: 83–88.

[9] Kubisa, P., (2009). "Ionic Liquids as Solvents for Polymerization Processes—Progress and Challenges", Progress in Polymer Science, 34: 1333–1347.

[10] Heitmann, S., Krings, J., Kreis, P., Lennert, A., Pitner, W.R., Górak, A. ve Schulte, M.M., (2012). "Recovery of n-Butanol Using Ionic Liquid-Based Pervaporation Membranes", Separation and Purification Technology, 97: 108–114.

[11] Izak, P., Friess, K., Hynek, V., Ruth, W., Fei, Z., Dyson, J.P. ve Kragl, U., (2009). "Separation Properties of Supported Ionic Liquid-Polydimethylsiloxane Membrane in Pervaporation Process", Desalination, 241: 182-187.

[12] Cascon, H. R. ve Choudhari, S. K., (2013). "1-Butanol Pervaporation Performance and Intrinsic Stability of Phosphonium and Ammonium Ionic Liquid-Based Supported Liquid Membranes", Journal of Membrane Science, 429: 214–224.

[13] Iz´ak, P., Ruth, W., Fei, Z., Dyson, P. J. ve Kragl, U., (2008). "Selective Removal of Acetone and Butan-1-ol from Water with Supported Ionic Liquid–Polydimethylsiloxane Membrane by Pervaporation", Chemical Engineering Journal, 139: 318–321.

[14] Plaza, A., Merlet, G., Hasanoglu, A., Isaacs, M., Sanchez, J. ve Romero, J., (2013). "Separation of Butanol from ABE Mixtures by Sweep Gas Pervaporation Using A Supported Gelled Ionic Liquid Membrane: Analysis of Transport Phenomena and Selectivity", Journal of Membrane Science, 444: 201–212.

[15] Hatunoğlu, E. E., (2010). Biyoyakıt Politikalarının Tarım Sektörüne Etkileri, DPT-Uzmanlık Tezleri İktisadi Sektörler ve Koordinasyon Genel Müdürlüğü, Yayın No: 2184, Ankara.

[16] Karaosmanoğlu, F., Biyoyakıt Teknolojisi ve İTÜ Araştırmaları, www.iaea.org / inis / collection / NCLCollectionStore / _Public / 41 / 103 / 41103129.pdf, 26 Şubat 2017.

[17] Michael, K., Steffi N. ve Peter, D., (2011). The Past, Present, and Future of Biofuels – Biobutanol as Promising Alternative, Biofuel Production-Recent Developments and Prospects, Dr. Marco Aurelio Dos Santos Bernardes (Ed.), ISBN: 978-953-307-478-8.

[18] Akalın, B. ve Seyrekbasan, A. M., (2015). "Dünyadaki Biyoetanol Politikalarının Türkiye Koşulları ile Karşılaştırmalı İncelenmesi ve Türkiye Şartlarına Uygunluk Açısından Biyoetanol Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin Değerlendirilmesi", Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 29 (1): 157-168.

[19] Akgün, G., Bayındır, H., Aydın, H. ve Düz, Z., (2009). "Hayvansal Yağlardan Biodizel Üretimi ve Teknik Değerlerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Çalışma", V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 19-21 Haziran 2009, Diyarbakır.

[20] Nigam, P. S. ve Singh, A., (2011). "Production of Liquid Biofuels from Renewable Resources", Progress in Energy and Combustion Science, 37: 52-68.

[21] Trindade, W. R. S. ve Santos, R. G., (2017). "Review on The Characteristics of Butanol, Its Production and Use as Fuel in Internal Combustion Engines", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 69: 642–651.

[22] Sreekumar, S., Baer, Z. C., Pazhamalai, A., Gunbas, G., Grippo, A., Blanch, H. W., Clark, D. S ve Toste, F D., (2015). "Production of An Acetone-Butanol-Ethanol Mixture from *Clostridium Acetobutylicum* and Its Conversion to High-Value Biofuels", Nature Protocols, 10 (3): 528-537.

[23] Porter, M. C., (1990). Handbook of Industrial Membrane Technology, Reprint Edition, Noyes Publications, New Jersey.

[24] Wijmans, J.G. ve Baker, R. W., (1995). "The Solution-Diffusion Model: A Review", Journal of Membrane Science, 107: 1-21.

[25] Baker, R. W., (2012). Membrane Technology and Applications, 3rd Edition, A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, California.

[26] Ismail, A. F., Kusworo, T. D., Mustafa, A. ve Hasbullah H., Understanding The Solution-Diffusion Mechanism in Gas Separation Membrane for Engineering Students,www.eprints.utm.my/5407/1/AhmadFauziIsmail2005_UnderstandingTheSolution-DiffusionMechanism.pdf, 26 Şubat 2017.

[27] Aslan, M., (2016). Membran Teknolojileri, 1. Baskı, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, ISBN: 978-605-9351-02-7, Ankara.

[28] Seader, J. D. ve Henley, E. J., (2006). Separation Process Principles, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Westford.

[29] Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L. ve Strathmann, H., (1991). Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions, Noyes Data Corporation, New Jersey.

[30] Türken, T., (2013). Gümüş Nanopartiküller ile Kompozit İnce Boşluklu Fiber (Hollow Fiber) Membran Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[31] Güçlü, S., (2012). İki Farklı Polimerden Simultane Olarak Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif ve Membran Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[32] Hilal, N., Lalia, B.S., Kochkodan, V. ve Haskaikeh, R., (2013), "A Review on Membrane Fabrication: Structure, Properties and Performance Relationship", Desalination, 326: 77-95.

[33] Yılmaz, A., (2011). Dietilditiyokarbamet ile Membran Hazırlama ve Metal Taşıma İçin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

[34] Yılmaz, Ş., (2015). Fabrication and Characterization of Reverse Osmosis Membranes Having Antibacterial Properties, M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University Graduate School of Science Engineering and Technology, İstanbul.

[35] Madaeni, S.S., Badieh, M. M. S. ve Vatanpour, V., (2013). "Effect of Coating Method on Gas Separation by PDMS / PES Membrane", Polymer Engineering and Science, 53 (9): 1878-1885.

[36] Blume, I. ve Pinnau, I., (1988). Composite Membrane, Method of Preparation and Use, Membrane Technology & Research, Inc., California.

[37] Brinker, C. J., (2013). Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films, Springer Vienna, Part III, 233-261.

[38] Nadetech Innovations, Technologies, Dip Coating, www.nadetech.com / index.php / en / technologies, 25 Mart 2017.

[39] Couto, R. M. T., (2012). Development of Integrated Separation Processes with Green Solvents, PhD Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Caparica.

[40] Lu, J., Yan, F. ve Texter, J., (2009). "Advanced Applications of Ionic Liquids in Polymer Science", Progress in Polymer Science, 34: 431–448.

[41] Sığırcık, G., (2011). İyonik Sıvıda Poliselenofen, Politiyofen Sentezi Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[42] Yıldız, M., (2010). Floresans Grup İçeren İyonik Sıvıların Sentezleri, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[43] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L. ve Morvan, D., (2010). "Ionic Liquids and Catalysis: Recent Progress from Knowledge to Applications", Applied Catalysis A: General, 373: 1–56.

[44] Singh, G. ve Kumar, A., (2008). "Ionic Liquids: Physico-Chemical, Solvent Properties and Their Applications in Chemical Processes, Indian Journal of Chemistry, 47A: 495-503.

[45] Hojniak, S. D., (2014). Ionic Liquids for Carbon Dioxide Separation on Membranes, Thesis, University of Leuven Science, Engineering & Technology, Leuven.

[46] Wang, J., Luo, J., Feng, S., Li, H., Wan, Y. ve Zhang, X., (2016). "Recent Development of Ionic Liquid Membranes", Green Energy & Environment, 1: 43-61.

[47] Izák, P., Köckerling, M. ve Kragl, U., (2006). "Solute Transport from Aqueous Mixture Throught Supported Ionic Liquid Membrane by Pervaporation", Desalination, 199: 96–98.

[48] Mujiburohman, M., (2008). Studies on Pervaporation for Aroma Compound Recovery from Aqueous Solutions, PhD Thesis, University of Waterloo Chemical Engineering Department, Ontario.

[49] Hasanoğlu, A. M., (2008). Etil Asetat Üretimine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Değişik Katalizörler Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[50] Wu, Y., Xiao, Z., Huang, W. ve Zhong, Y., (2005). "Mass Transfer in Pervaporation of Active Fermentation Broth with A Composite PDMS Membrane", Separation and Purification Technology, 42: 47–53.

[51] Li, L., Xiao, Z., Tan, S., Pu, L. ve Zhang, Z., (2004). "Composite PDMS Membrane with High Flux for The Separation of Organics from Water by Pervaporation", Journal of Membrane Science, 243: 177–187.

[52] Shao, P. ve Huang, R.Y.M., (2007). “Polymeric Membrane Pervaporation”, Journal of Membrane Science, 287: 162–179.

[53] Atra, R., Vatai, G. ve Bekassy-Molnar, E., (1999). “Isopropanol Dehydration by Pervaporation”, Chemical Engineering and Processing, 38: 149–155.

[54] Baker, R. W., Wijmans, J.G. ve Huang, Y., (2010). “Permeability, Permeance and Selectivity: A Preferred Way of Reporting Pervaporation Performance Data”, Journal of Membrane Science, 348: 346–352.

[55] Yıldırım, A. E., (2001). Benzen / Siklohekzan ve Toluen / Alkan Karışımlarının Pervaporasyon ile Ayrılması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[56] Fernandez, E. S., Geerdink, P. ve Goetheer, E. L.V., (2010). “Thermo Pervap: The Next Step in Energy Efficient Pervaporation”, Desalination, 250: 1053–1055.

[57] Huang, R.Y.M., (1991). Pervaporation Membrane Separation Processes, Membrane Science and Technology Series, 1, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

[58] Rdzanek, P., Heitmann, S., Gorak, A. ve Kaminski, W., (2015). “Application of Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) for Biobutanol Pervaporation”, Separation and Purification Technology, 155: 83–88.

[59] Beltran, A. B., Nisola, G. M., Vivas, E. L., Cho, W. ve Chung, W.-J., (2013). “Poly(octylmethylsiloxane) / Oleyl Alcohol Supported Liquid Membrane for The Pervaporative Recovery of 1-Butanol from Aqueous and ABE Model Solutions”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19: 182–189.

[60] Liu, G., Gan, L., Liu, S., Zhou, H., Wei, W. ve Jin, W., (2014). “PDMS / Ceramic Composite Membrane for Pervaporation Separation of Acetone–Butanol–Ethanol (ABE) Aqueous Solutions and Its Application in Intensification of ABE Fermentation Process”, Chemical Engineering and Processing, 86: 162–172.

[61] Jee, K. Y. ve Lee, Y.T., (2014). “Preparation and Characterization of Siloxane Composite Membranes for n-Butanol Concentration from ABE Solution by Pervaporation”, Journal of Membrane Science, 456: 1–10.

[62] Liu, F., Liu, L. ve Feng, X., (2005). “Separation of Acetone–Butanol–Ethanol (ABE) from Dilute Aqueous Solutions by Pervaporation”, Separation and Purification Technology, 42: 273–282.

[63] Liu, G., Wei, W., Wu, H., Dong, X., Jiang, M. ve Jin, W., (2011). “Pervaporation Performance of PDMS / Ceramic Composite Membrane in Acetone Butanol Ethanol (ABE) Fermentation–PV Coupled Process”, Journal of Membrane Science, 373: 121–129.

[64] Sarıalp, G., (2012). Dehydration of Aqueous Aprotic Solvent Mixtures by Pervaporation, M.Sc. Thesis, Middle East Technical University The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara.

[65] Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Merkez Laboratuvarı, Taramalı Elektron Mikroskop, www.merklab.yildiz.edu.tr / merklab / 6 / Taramal%C4%B1-Elektron-Mikroskop-(SEM) / 20, 29 Mart 2017.

[66] Wikol, M., Hartmann, B., Brendle, J., Crane, M., Beuscher, U., Brake, J. ve Shickel, T., (2007). Expanded Polytetrafluoroethylene Membranes and Their Applications, Filtration and Purification in the Biopharmaceutical Industry, 2nd Edition, W. L. Gore & Associates, Inc., Maryland.

[67] Tropmann, A., Tanguy, L., Koltay, P., Zengerle, R., ve Riegger, L., (2012). "Completely Superhydrophobic PDMS Surfaces for Microfluidics", Langmuir, American Chemical Society, 28 (22): 8292–8295.

[68] Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M.R. M. ve Li, K., (2011). "Progress in The Production and Modification of PVDF Membranes", Journal of Membrane Science, 375: 1–27.

[69] Munari, S., Bottino, A. ve Capannelli, G., (1983). "Casting and Performance of Polyvinylidene Fluoride Based Membranes", Journal of Membrane Science, 16: 181-193.

[70] Li, Y., Shen, J., Guan, K., Liu, G., Zhou, H. ve Jin, W., (2016). "PEBA / Ceramic Hollow Fiber Composite Membrane for High-Efficiency Recovery of Bio-butanol via Pervaporation", Journal of Membrane Science, 510: 338–347.

[71] Sedev, R., (2011) . "Surface Tension, Interfacial Tension and Contact Angles of Ionic Liquids", Current Opinion in Colloid & Interface Science, 16: 310–316.

[72] Xiao, K., Sun, J., Mo, Y., Fang, Z., Liang, P., Huang, X., Ma, J. ve Ma, B., (2014). "Effect of Membrane Pore Morphology on Microfiltration Organic Fouling: PTFE / PVDF Blend Membranes Compared with PVDF Membranes", Desalination, 343: 217–225.

[73] Gongping, L., Dan, H., Wang, W., Fenjuan, X. ve Wanqin, J., (2011). "Pervaporation Separation of Butanol-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane / Ceramic Composite Membrane", Chinese Journal of Chemical Engineering, 19 (1): 40-44.

[74] Abdehagh, N., Tezel, F. H. ve Thibault, J., (2014) "Separation Techniques in Butanol Production: Challenges and Developments", Biomass and Bioenergy, 60: 222-246.

[75] Khatinzadeh, G., Mahdyarfar, M., Mehdizadeh, A., Esmailzadeh, A. ve Sattari, A., (2016). "Effects of Permeate Pressure and Feed Flow Rate on Benzene Dehydration by Pervaporation", Journal of Petroleum Science and Technology, 6 (2): 30-36.

[76] Xie, Z., Ng, D., Hoang, M., Duong, T. ve Gray, S., (2011). "Separation of Aqueous Salt Solution by Pervaporation Through Hybrid Organic-Inorganic Membrane: Effect of Operating Conditions", Desalination, 273: 220–225.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	: Derya ERDOĞAN
Doğum Tarihi ve Yeri	: 30.09.1992 Bakırköy / İSTANBUL
Yabancı Dili	: İngilizce
E-posta	: d.erdogan03@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul / Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Kimya Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	-
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen	Fatih Gelenbevi A.L.	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma / Kurum**	**Görevi**
2017-	World Medicine İlaç San. Ve Tic. A.Ş.	Ruhsatlandırma Uzman Yardımcısı

YAYINLARI

Bildiri

1. Hasanoğlu, A., Erdoğan, D., Romero, J., (2016). “Development of Ionic Liquid Polymer Blended Membranes for Biobutanol Recovery”, Eco-Design of Agri-Bio-Industry Processes, 4-5 February 2016, Paris.

2. Erdoğan, D., Hasanoğlu, A., (2016). “Pervaporation of Biobutanol Using Supported Ionic Liquid Membranes”, 16th Aachener Membran Kolloquium, 2-3 November 2016, Aachen.

3. Erdoğan, D., Hasanoğlu, A., (2016). “Pervaporation Separation of Biobutanol Using Ionic Liquid Based Polymeric Membranes”, 28. Ulusal Kimya Kongresi, 15-21 Ağustos 2016, Mersin.