T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İZOPROPANOL/SU KARIŞIMLARININ AYRILMASINA YÖNELİK KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

Helin Dilda FİDANBOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi İnci SALT

Eş Danışman

Doç. Dr. Yavuz SALT

Temmuz, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İZOPROPANOL/SU KARIŞIMLARININ AYRILMASINA YÖNELİK KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

Helin Dilda FİDANBOY tarafından hazırlanan tez çalışması 04.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi İnci SALT Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Doç. Dr. Yavuz SALT Yıldız Teknik Üniversitesi Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi İnci SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi İnci SALT sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "İzopropanol/Su Karışımlarının Ayrılmasına Yönelik Karışık Matris Membranların Hazırlanması" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Helin Dilda FİDANBOY

İmza

Aileme...

TEŞEKKÜR

Proje süresince desteklerini esirgemeyen başta ailem, arkadaşlarım, danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi İnci SALT ve tez eş danışman hocam Doç. Dr. Yavuz SALT'a teşekkür ederim.

Helin Dilda FİDANBOY

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR **iv**
SİMGE LİSTESİ **vii**
KISALTMA LİSTESİ **viii**
ŞEKİL LİSTESİ **ix**
TABLO LİSTESİ **xi**
ÖZET **xii**
ABSTRACT **xiv**
1 GİRİŞ **1**
1.1 İzopropanol/Su Karışımlarının Ayrılmasına Yönelik Çalışmalar 4
1.1.1 İzopropanol/Su Karışımlarının Dehidrasyonuna Yönelik Çalışmalar 4
1.1.2 İzopropanol/Su Karışımlarından İzopropanolün Geri Kazanımına Yönelik Çalışmalar 10
2 MEMBRAN **13**
2.1 Membran Malzemeleri 14
2.2 Membranların Sınıflandırılması 15
2.2.1 Asimetrik Membranlar 16
2.2.2 Sıvı Membranlar 17
2.2.3 Seramik/Cam ve Metal Membranlar 17
2.2.4 Kompozit Membranlar 17
2.2.5 Yoğun Film Membranlar 18
2.2.6 İyon Değiştirici Membranlar 18
2.2.7 Homojen Mikrogözenekli Membranlar 19
2.2.8 Karışık Matris Membranlar 19
2.3 Membran Hazırlama Yöntemleri 20
2.3.1 Faz Dönüşümü Yöntemi 20
2.3.2 Germe Yöntemi 20
2.3.3 İz Aşındırma Yöntemi 21
2.3.4 Sinterleme Yöntemi 21
2.3.5 Çözelti Döküm Yöntemi 21
3 MEMBRAN PROSESLERİ-PERVAPORASYON **23**

3.1. Çözünme Difüzyon Modeli 26
3.2 Çözünürlük Parametresi Teorisi 28
4 MATERYAL VE YÖNTEM **30**
4.1 Çalışmada Kullanılan Malzemeler 30
4.2 Membranların Hazırlanması 30
4.3 Membranların Karakterizasyonu 34
4.3.1 Fourier-Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi 34
4.3.2 FESEM Analizi 36
4.3.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) 38
4.3.4 Temas Açısı Ölçümü 40
5 DENEYSEL SONUÇLAR **42**
5.1 PVA Membranın Saf Madde Sorpsiyon Davranışı 44
5.2 PDMS Membranın Saf Madde Sorpsiyon Davranışı 44
5.3 PVA Membranın İPA/Su Karışımlarındaki Sorpsiyon Davranışı 45
5.4 PDMS Membranın İPA/Su Karışımındaki Sorpsiyon Davranışı 46
5.5 Nanoboyutlu TiO_2 Dolgulu Karışık Matris PVA Membranın Sorpsiyon Davranışı 47
5.6 Zeolit 13X Dolgulu Karışık Matris PDMS Membranın Sorpsiyon Davranışı 48
6 SONUÇLAR **52**
KAYNAKÇA **53**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **59**

SİMGE LİSTESİ

J	Akı
R	Gaz sabiti
x_i	i bileşeninin beslemedeki kütle kesri
J_i	i bileşeninin kısmi akısı
y_i	i bileşeninin permeattaki kütle kesri
W_d	Kuru membran ağırlığı
A	Membran alanı
T	Mutlak sıcaklık
W	Permeat kütlesi
t	Permeatın toplandığı zaman aralığı
J_w	Su akısı
Jt	Toplam permeat akısı

KISALTMA LİSTESİ

VP	Buhar Permeasyonu
FAS	Floroalkilsilan
GS	Gaz Karışımlarının Ayrılması
HD	Hemodiyaliz
TFC	İnce Film Kompozit
CMS	Karbon Moleküler Elek
MMM	Karışık Matris Membran
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
PV	Pervaporasyon
PSİ	Pervaporasyon Ayırma İndeksi
PAN	Poliakrilonitril
PDMS	Polidimetilsiloksan
PES	Polietersülfon
PC	Polikarbonat
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
PTFE	Politetrafloroetilen
PVA	Polivinilalkol
PVC	Polivinilklorür
CA	Selüloz Asetat
RO	Ters Osmoz
UF	Ultrafiltrasyon
RC	Yeniden Yapılandırılmış Selüloz

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kompozit bir membranın kesit görünümü (Baker, 2004). **18**

Şekil 2.2 Membran hazırlama şeması (Gnus vd., 2018). **22**

Şekil 3.1 Pervaporasyon prosesi (Slater vd., 2006). **26**

Şekil 3.2 Çözünme-difüzyon modeli (Ong vd., 2016). **27**

Şekil 3.3 Kartezyen koordinat düzlemindeki 3 boyutlu yüzeyde çözücü çözünürlük parametrelerinin ve polimer çözünürlük parametrelerinin şematik gösterimleri (Kılıç, 2021). **29**

Şekil 4.1 PVA membranın hazırlanışı. **31**

Şekil 4.2 PDMS membranın hazırlanışı. **32**

Şekil 4.3 PVA/TiO_2 membranın hazırlanışı. **33**

Şekil 4.4 PDMS/13X membranın hazırlanışı. **34**

Şekil 4.5 PDMS ve %15 zeolit 13X dolgulu PDMS/13X membranların FT-IR spektrası. **35**

Şekil 4.6 PVA ve %10 TiO_2 dolgulu PVA/TiO_2 membranların FT-IR spektrası. **36**

Şekil 4.7 Dolgusuz PDMS (a) ve %15 zeolit 13X dolgulu PDMS (b) membranların FESEM görüntüleri. **37**

Şekil 4.8 Dolgusuz PVA (a) ve %10 TiO_2 dolgulu PVA (b) membranların FESEM görüntüleri. **38**

Şekil 4.9 PDMS ve zeolit 13X dolgulu PDMS membranların TGA profilleri. **39**

Şekil 4.10 PVA ve TiO_2 dolgulu PVA membranların TGA profilleri. **40**

Şekil 4.11 Homojen ve dolgulu PDMS ve PVA bazlı membranların temas açıları……..... **40**

Şekil 5.1 PVA membranın farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon davranışı. **44**

Şekil 5.2 PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon davranışı. **45**

Şekil 5.3 PVA membranın farklı sıcaklıklarda İPA/su karışımlarındaki sorpsiyon davranışı. **45**

Şekil 5.4 PDMS membranın farklı sıcaklıklarda İPA/su karışımlarındaki sorpsiyon davranışı. **46**

Şekil 5.5 PVA membranların farklı sıcaklıklarda saf sudaki sorpsiyon davranışı…….. **47**

Şekil 5.6 PVA membranların farklı sıcaklıklarda %12 su içerikli karışım içindeki sorpsiyon davranışı…….. **48**

Şekil 5.7 PDMS membranların farklı sıcaklıklarda saf İPA içindeki sorpsiyon davranışı……. **49**

Şekil 5.8 PDMS membranların farklı sıcaklıklarda %12 İPA içerikli karışım içindeki sorpsiyon davranışı……..……..**49**

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 İPA/su karışımlarının dehidrasyonuna yönelik bazı çalışmalar. **.....5**

Tablo 1.2 İPA/su karışımlarından İPA'nın geri kazanımına yönelik bazı çalışmalar. **.....11**

Tablo 2.1 Membran çeşitleri ve üretim prosesleri **.....16**

Tablo 5.1 PDMS ve PVA bazlı membranların yoğunlukları. **.....43**

Tablo 5.2 İzopropilalkol ve suyun bazı özellikleri**.....43**

Tablo 5.3 Farklı sıcaklıklarda membran hacim kesirleri ve etkileşim parametreleri (1: izopropanol, 2: su)**.....50**

ÖZET

İzopropanol/Su Karışımlarının Ayrılmasına Yönelik Karışık Matris Membranların Hazırlanması

Helin Dilda FİDANBOY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İnci SALT

Eş-Danışman: Doç. Dr. Yavuz SALT

Membranlar, iki faz arasında seçici bir bariyer görevi gören ve maddelerin taşınımını düzenleyen bir ara fazdır. Son yıllarda, membran prosesleri gaz veya sıvı karışımların ayrılması, su ve atık su akımlarının muamelesi ve desalinasyon gibi bir çok endüstriyel uygulamada sıklıkla tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir.

Azeotropik karışımların ayrılmasında birçok avantajı olan pervaporasyon membran prosesi, distilasyon ve buharlaştırma gibi geleneksel ayırma proseslerine göre daha düşük maliyete sahip, yüksek verimlilik sağlayan, aynı zamanda enerji açısından da oldukça verimli bir ayırma prosesidir. Ayrıca pervaporasyon, organik/su karışımlarının dehidrasyonu, sudaki organik bileşenlerin geri kazanılması ve organik-organik karışımların ayrılması için de kullanılabilmektedir.

Hidrofobik ve elastik bir polimer olan poli(dimetilsiloksan) (PDMS), organik/su karışımlarından çözücü geri kazanımı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Poli(vinilalkol) (PVA), maliyetinin düşük olması ve iyi bir stabiliteye sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. PVA, yarı kristalin ve suda çözünebilen bir polimer olup, organik/su karışımlarının dehidrasyonu ve saflaştırılmasında membran

malzemesi olarak kullanılabilmektedir. İzopropanolün dezenfektanlar, farmasötikler ve çözücüler gibi çeşitli uygulama alanları mevcuttur. İzopropanol karışımlarının ayrılması, izopropanolün diğer moleküllerle azeotropik bir karışım oluşturma eğiliminden dolayı genellikle zor bir işlemdir. İzopropanol/su sistemi, minimum kaynama noktasına sahip azeotropun varlığı nedeniyle ideal değildir.

Bu çalışmada, izopropanol/su karışımının dehidrasyonuna yönelik homojen PVA ve karışık matris PVA/TiO_2 membranlar hazırlanırken, izopropanolün sulu karışımdan geri kazanımına yönelik homojen PDMS ve karışık matris PDMS/13X membranlar hazırlanmıştır. Pervaporasyonda kullanılan gözeneksiz membran boyunca taşınım, sorpsiyon-difüzyon-desorpsiyon adımlarından oluşan çözünme-difüzyon mekanizması ile açıklandığından, sorpsiyon verileri membran performansının değerlendirilmesinde önemlidir. Bu nedenle, hazırlanan PVA ve PDMS bazlı membranlar kullanılarak saf izopropanol, saf su ve izopropanol/su karışımlarında 30, 40 ve 50°C'de sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve membran-çözücü etkileşimleri değerlendirilmiştir. Hazırlanan karışık matris membranların yoğunlukları ölçülmüş ve FTIR, FESEM, TGA ve temas açısı analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İzopropanol/su karışımı, membran, pervaporasyon, poli(dimetilsiloksan), poli(vinilalkol).

ABSTRACT

Preparation of Mixed Matrix Membranes for the Separation of Isopropanol/Water Mixtures

Helin Dilda FİDANBOY

Department of Chemical Engineering

Master of Science

Supervisor: Assist. Prof. Dr. İnci SALT

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yavuz SALT

Membranes are an intermediate phase that acts as a selective barrier between two phases and regulates the transport of substances. In recent years, membrane processes have become the preferred method for many industrial applications such as separation of gaseous or liquid mixtures, treatment of water and wastewater streams, and desalination.

The pervaporation membrane process, which has many advantages in the separation of azeotropic mixtures, is a separation process that provides lower cost and higher efficiency than traditional separation processes such as distillation and evaporation, and is also very energy efficient. In addition, pervaporation can be used to dehydrate organic/water mixtures, recover organic components from aqueous mixtures, and separate organic/organic mixtures.

Poly(dimethylsiloxane) (PDMS), a hydrophobic and elastic polymer, is widely used for recovery of organics from organic/water mixtures. Poly(vinylalcohol) (PVA) is preferred because of its low cost and good stability. PVA is a semi-crystalline and water-soluble polymer and can be used as a membrane material in the dehydration and purification of organic/water mixtures. Isopropanol has various applications such as disinfectants, pharmaceuticals and solvents. The separation of isopropanol

mixtures is often a difficult process due to the tendency of isopropanol to form an azeotropic mixture with other molecules. The isopropanol/water system is not ideal due to the presence of the azeotrope, which has a minimum boiling point.

In this study, homogeneous PVA and mixed matrix PVA/TiO_2 membranes were prepared for dehydration of isopropanol/water mixture, while homogeneous PDMS and mixed matrix PDMS/13X membranes were prepared for recovery of isopropanol from aqueous mixture. Since the transport across the non-porous membrane used in pervaporation is described by a solution-diffusion mechanism consisting of sorption-diffusion-desorption steps, sorption data are important for the evaluation of membrane performance. Therefore, sorption studies were performed at 30, 40 and 50°C in pure isopropanol, pure water and isopropanol/water mixtures using the prepared PVA and PDMS-based membranes and the membrane-solvent interactions were evaluated. The densities of the prepared mixed matrix membranes were measured, and FTIR, FESEM, TGA, and contact angle analyses were carried out.

Keywords: Isopropanol/water mixture, membrane, pervaporation, poly(dimethylsiloxane), poly(vinylalcohol).

1
GİRİŞ

İzopropanol (İPA), birçok kimyasal proseste ve sektörde kullanılmaktadır. Konsantre İPA çözeltisi, kimya ve yarı iletken endüstrilerinde temizlik maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda İPA, birçok farmasötik sentezde çözücü olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. İPA/su karışımları, azeotropik kaynama noktası 80,3°C olan azeotrop (suda ağırlıkça %87,7 İPA) oluşturur. Böylece endüstriyel olarak İPA, normal distilasyon yoluyla azeotropik noktaya kadar konsantre edilir. İPA'nın %87,7'den %99,5'e kadar konsantrasyonu için azeotropik distilasyon yöntemi kullanılır. Azeotropik distilasyon, büyük geri akış oranı nedeniyle çok yüksek enerjiye ihtiyaç duyar. Bu nedenle, pervaporasyon (PV) gibi düşük enerji ihtiyacı duyulan bir ayırma işlemi, İPA'nın azeotrop noktasında dehidrasyonu için alternatif bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Kuila, 2013).

Ayırma işlemleri gıda, ilaç ve diğer birçok endüstride önemli bir konuma sahiptir. Membranlar birçok mühendislik uygulamasında kullanılmakta olup, sahip olduğu avantajlar nedeniyle ayırma işlemlerinde kullanımı yaygınlaşmaktadır. Membran ayırma işlemleri genel enerji tüketimini azalttığı ve çevresel zararları minimize ettiği için tercih edilmektedir.

Membran proseslerinden birisi olan pervaporasyon (PV), sıvı bir karışımı gözeneksiz geçirgen bir membrandan kısmen buharlaştıran ayırma işlemi olarak tanımlanır. Çoğunlukla azeotropik karışımları ayırmak için kullanılır. Pervaporasyon yöntemi, enerji açısından verimli olması, ölçeklendirilmesinin, diğer proseslerle entegre edilmesinin kolay olması ve düşük karbon ayak izine sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir (Bhandari, 2016).

Membran terimi ilk kez Nollet tarafından 18. yüzyılda yapmış olduğu çalışma ile kullanılmıştır. Bu çalışma ile membran, membran prosesleri ve osmozun keşfedildiği söylenebilir. Thomas Graham tarafından 1829 yılında yapılan çalışma ile polimerik membranlar ve gazlar ile buharların taşınımları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, gazların düz elastomer membranları ile difüzyonları incelenmiş ve

bilim alanında önemli bir adım atılmıştır. 1866 yılında Graham tarafından membran teknolojilerindeki moleküler taşınım teorisi için önemli olan çözünme-difüzyon sisteminin temelleri atılmıştır. Ayrıca ilk kompozit membran da bu çalışma ile oluşturulmuştur. 1960'lı yıllarda membran prosesleri ilk kez endüstriyel uygulamalar için yüksek akılara dayanım gösteren anizotropik ters osmoz membranları ortaya çıkarılmıştır. 1980'li yıllarda membran gaz ayırma prosesleri petrol endüstrisinde sentez gazlarındaki H_2/CO oranlarının sabit tutulması için kullanılırken 1900'lü yıllarda endüstrinin birçok alanında farklı amaçlar için kullanılmaya başlamıştır (Baker, 2004; Ismail vd., 2015).

Membranlar, iki homojen faz arasındaki yakın teması önleyen ancak yapıları boyunca belirli türlerin seçici olarak geçişine izin veren yarı geçirgen bariyerler olarak tanımlanır. Günümüzde membranlar, farklı maddelerin karışımından iki veya daha fazla farklı kimyasal türün elde edilmesini sağlayan yöntemler olan çeşitli ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Purkait ve Singh, 2018).

Membranlar genel olarak farklı organik malzemelerden ya da inorganik malzemelerden üretilebilmektedir. Organik malzemelere polimerler, inorganik malzemelere ise karbon ya da zeolitler örnek olarak verilebilir. Ticari amaçlı kullanılan membranların birçoğu polimer yapılı malzemelerden üretilmektedir. Membranların özelliklerini, seçilen membran malzemeleri ile bu malzemelerin yapıları belirlemektedir. Membranların yapısı genel olarak düz levha, kapiler, içi boş lif ya da borusal şeklindedir (Khulbe vd., 2008).

Membranların ayırma etkinlikleri, gaz moleküllerinin geçirgenlikleri ile seçicilik oranlarına bağlı olarak değerlendirilmektedir. Polimer membranlara dolgu malzemeleri eklenerek hazırlanan geçirgenlikleri ile seçiciliklerinin arttırılabilmesi için karışık matris membranlar (MMM) oluşturulmuştur (Purkait, vd., 2004).

Pervaporasyon işlemi, sulu-organik karışımların dehidrasyonu, eser miktarda var olan uçucu organik bileşiklerin (VOC) sulu çözeltiden uzaklaştırılması ve organik-organik çözücü karışımlarının ayrılması için kullanılmaktadır. Pervaporasyon geniş kapsamlı kullanımından dolayı proseslerin devamlılığının sağlanabilmesinde potansiyel çözümler veren bir proses olarak öne çıkmaktadır (Yavuz, 2022).

Pervaporasyon, genel olarak başlıca azeotropik karışımların ayrılması uygulama alanına sahip membran temelli bir ayırma prosesi olarak nitelendirilmektedir. Pervaporasyon ile ayırma, buhar-sıvı dengesinden bağımsız bir işlemdir. Bunun sebebi, sistemin taşınım direncinin, kullanılan membran bileşenlerindeki hareketliliğe ve sorpsiyon dengesine bağımlı olmasıdır (Urtiaga vd., 2007).

Pervaporasyonda, sıvı karışımda bulunan bileşenler önce membranda çözünmekte ve daha sonra difüzyon ile farklı hızlarda membrandan geçmektedir. Membrandan geçen bileşenler membranın alt akım tarafında buharlaşmakta ve bu buhar akımı yoğuşturularak sistemden sıvı fazda ayrılmaktadır. Bu sistemde kütle transferi, bileşenlerin birbiriyle ve bileşenler ile membran arasındaki etkileşimlere bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu doğrultuda membran malzemesinin özelliklerinin ortaya konması, membran performansının belirlenmesinde önemlidir (Demirdere vd., 2021).

Pervaporasyon prosesinde, sıvı karışımdaki bileşenin seçici olarak geçişi yoğun membranlar boyunca kimyasal potansiyel gradyenti ile sağlanmaktadır. Pervaporasyon ekonomik ve enerji verimliliği yüksek bir proses olmasının yanı sıra çevre dostu bir prosestir (Baker, 2004).

Bu çalışmanın amacı izopropanol/su (İPA/su) karışımlarının pervaporasyon (PV) yöntemiyle ayrılmasına yönelik olarak İPA/su karışımının dehidrasyonu ve İPA/su karışımından izopropanolün geri kazanılması için sırasıyla poli(vinilalkol) (PVA) ve poli(dimetilsiloksan) (PDMS) bazlı membranların hazırlanması ve karakterizasyonlarının yapılmasıdır. PV yönteminde bileşenlerin membran boyunca taşınma mekanizması, sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarını içerdiğinden, hazırlanan membranlar ile sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Homojen PVA, homojen PDMS, TiO_2 dolgulu PVA ve zeolit 13X dolgulu PDMS membranlar hazırlanarak 30, 40 ve 50°C'deki sorpsiyon davranışları incelenmiş ve membran ile çözücü arasındaki etkileşimler değerlendirilmiştir. Hazırlanan karışık matris membranların FTIR, FESEM, TGA, temas açısı analizleri yapılmış ve membran yoğunlukları ölçülmüştür.

1.1 İzopropanol/Su Karışımlarının Ayrılmasına Yönelik Çalışmalar

İPA/su azeotropik karışımlarının, geleneksel prosesler (ekstraksiyon ve distilasyon gibi) kullanılarak ayrılması yüksek enerji gerektiren, karmaşık ve ekonomik olmayan proseslerdir. Bu proseslerdeki ayırma mekanizması karışımın buhar-sıvı dengesine bağlıdır. PV, düşük enerji tüketimi, yüksek verimlilik ve çalışma koşulları gibi avantajları nedeniyle sıklıkla kullanılmakta ve ilaç endüstrisi gibi yüksek saflıkta alkol kullanılan uygulamalarda tercih edilmektedir. PV, bir sıvı beslemenin istenilen bileşenlerinin seçici sorpsiyon ve difüzyon yoluyla membran boyunca taşınmasına izin veren ve sıvı fazdan buhar fazına geçişinin gerçekleştiği bir membran ayırma prosesidir. PV proseslerinin uygulamaları genel olarak organik-organik karışımların ayrılması, organik çözücülerin dehidrasyonları, uçucu organik bileşiklerin sulu akımlardan geri kazanılması şeklindedir (Farhan, vd., 2023).

1.1.1 İzopropanol/Su Karışımlarının Dehidrasyonuna Yönelik Çalışmalar

PV prosesinin yaygın kullanım alanlarından biri, hidrofilik membranlar kullanılarak organik çözücülerin dehidrasyonudur. PVA, yarı kristalin ve suda çözünebilen bir polimer olup, organik/su karışımlarının dehidrasyonu ve saflaştırılmasında membran malzemesi olarak kullanılabilmektedir. Aynı zamanda düşük maliyetli ve iyi bir stabiliteye sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. Tablo 1.1'de izopropanol/su karışımlarının dehidrasyonuna yönelik olarak yapılan bazı çalışmalarda sunulan düşük sıcaklıklar ve düşük su içeriği için elde edilmiş sonuçlar verilmiştir.

Tablo 1.1 İPA/su karışımlarının dehidrasyonuna yönelik bazı çalışmalar.

Membran	**Karışım Su %'si**	**Sıcaklık (°C)**	**Akı (kg/m^{2}saat)**	**Seçicilik**	**Kaynak**
PERVAP™ 4100HF	7	70	0,302	5983,68	Farhan vd., 2023
Polivinilpirolidon/ Selüloz Asetat (%5 polivinilpirolidon)	12	Oda sıcaklığı	0,92	108	Demirdere vd., 2021
PVA/CNT (%3 CNT)	13	50	0,039	6388	Raeisi vd., 2021
PVA/ZSM-5 (%20 ZSM-5)	10	60	0,632	2013	Huang vd., 2019
PVA/B_2SA %10 B_2SA	10	30	0,019	6420	Kulkarni vd., 2019
PVA/LiBr (%1 LiBr)	12,6	40	0,069	798	Ebrahimian vd., 2018
PVA/ZIF-8 (%5 ZIF-8)	10	30	0,868	132	Amirilargani vd., 2014
Poli(akrilonitril-ko-metil akrilat) (PANMA)	12,4	30	1915,88*	63,5	Kuila vd., 2013

*(mol/m.s.kPa)x10^{-11}

Tablo 1.1 İPA/su karışımlarının dehidrasyonuna yönelik bazı çalışmalar (devamı).

Membran	Karışım Su %'si	Sıcaklık (°C)	Akı (kg/m^{2}saat)	Seçicilik	Kaynak
PVA/Sodyum alüminosilikat (%6)	12,265	40	5,902**	72,71	Das vd., 2011
PVA:poly(AA-co-HEMA) (IPN)	5,3	33	0,095	730	Singha vd., 2009
PVA/Kitosan (20:80)	10	30	0,1133	17991	Rao vd., 2006
PVA/ZSM-5 (%6 ZSM-5)	10	30	0,0032	216,22	Kittur vd., 2003
PVA PVA/Na-Alg (75:25) Na-Alg	10	30	0,0409 0,039 0,0124	21,0 91,0 356,0	Kurkuri vd., 2002

** (kg/m^{2}saat).µm

Farhan vd. (2023), İPA/su karışımlarının dehidrasyonu için iki farklı ticari membran kullanarak besleme bileşiminin PV performansı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, her iki ticari membran için besleme karışımındaki su konsantrasyonun artması ile birlikte geçirgenlik akısının arttığı görülmüştür (Farhan vd., 2023).

Demirdere vd. (2021), polivinilpirolidon/selüloz asetat karışık matris membran kullanarak ilaç endüstrisi atık suyundan izopropanolün pervaporasyon ile geri kazanımı üzerine çalışma yapmışlardır. Membranların SEM ile morfolojik yapıları, FTIR ile membranın kimyasal bağ yapıları incelenmiştir. %12 su içeren İPA/su karışımının, değişen polivinilpirolidon miktarı ile membranın ayırma performansı üzerine etkisi değerlendirilmiştir (Demirdere vd., 2021).

Raeisi vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, ağırlıkça %0-3 karbon nanotüp (CNT) dolgulu PVA/CNT karışık matris membranlar hazırlanmış ve %15 su içerikli izopropanol/su karışımının pervaporasyon dehidrasyonunda %3 CNT içerikli membran kullanıldığında 249 olmak üzere en yüksek pervaporasyon ayırma indeksine (PSI) ulaşıldığını belirtmişlerdir (Raeisi vd., 2021).

Huang vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, belirli miktarlarda zeolit ZSM-5 içeren PVA karışık matris membranlar hazırlanarak, yüksek konsantrasyonda izopropanol içeren (ağırlıkça %75-95 İPA) izopropanol/su karışımının pervaporasyon dehidrasyonu incelenmiştir. Zeolit içeriği, besleme bileşimi ve besleme sıcaklığının membran ayırma performansı üzerindeki etkileri, bir ön faktör- zaman yöntemi ile ve Box-Behnken tasarımı ile birleştirilmiş sistematik bir yanıt yüzey metodolojisi (RSM) kullanılarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, dehidrasyon ayırma faktörü/seçiciliğinin büyük ölçüde arttığını, ancak membrana zeolit ZSM-5 katılmasıyla akının azalmadığını göstermektedir. Yüksek izopropanol besleme konsantrasyonu ve düşük besleme sıcaklığının her ikisinin de çok düşük akı değerlerinin elde edilmesine, ancak nispeten yüksek ayırma faktörü/seçiciliğine yol açtığı gözlemlenmiştir. Ayrıca RSM sonuçları, zeolit içeriği, besleme bileşimi ve besleme sıcaklığının akı ve ayırma faktörü üzerinde oldukça önemli etkileri olduğunu göstermektedir. Optimum koşullar altında, 50°C sıcaklık, %15 besleme su içeriği ve ağırlıkça %25 zeolit dolgulu membran için 0,814 kg/m^2saat pervaporasyon akısı ve 1910 seçicilik değerleri elde edilmiştir (Huang vd., 2019).

Kulkarni vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, benzaldehit-2-sülfonik asit (B2SA) aşılı, tetraetilortosilikat (TEOS) katkılı hibrit PVA membranlar çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmış ve PV prosesinde İPA/su karışımlarının ayrılması için kullanmıştır. Aynı zamanda hazırlanan membranların morfolojik çalışmaları ve kimyasal bileşimleri, kızılötesi spektroskopi, X-ışını kırınımı, termogravimetrik analiz, temas açısı analizi ve taramalı elektron mikroskobu gibi karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir. Plastikleşme etkisi nedeniyle, sıcaklık yükseldiğinde toplam akı artarken membranın ayırma seçiciliğinin azaldığı görülmüştür. Ağırlıkça %10 su içeren İPA/su besleme karışımının 30°C sıcaklıktaki pervaporasyon dehidrasyonunda %7,5 B2SA içerikli membrane kullanılarak

0,0191 kg/m^{2}saat akı ve 6420 seçicilik değerlerine ulaşıldığı belirtilmiştir (Kulkarni, 2019).

Ebrahimian vd. (2018) taratından yapılan çalışmada, LiBr ile modifiye edilmiş PVA membranlar hazırlanarak İPA/su karışımlarının (ağırlıkça %12,6 su içerikli) pervaporasyon dehidrasyonu için kullanılmıştır. Pervaporasyon çalışmaları sonucunda yüksek hidrofilik özelliğinden dolayı ağırlıkça %1 LiBr için PVA/LiBr membranın seçiciliğinin dolgusuz membranla karşılaştırıldığında 76'dan 779'a yükseldiğini rapor etmişlerdir (Ebrahimian vd., 2018).

Malekpour vd. (2017) yaptıkları çalışmada zeolit NaA ve PVA ile karışık matris membranlar hazırlamış; SEM, FTIR ve şişme testleri ile PVA/NaA membranların karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. İkili İPA/su ve aseton/su ve üçlü aseton/İPA/su karışımlarının dehidrasyonu için PVA/NaA membranlarının performansını incelemişlerdir. Bu çalışmada, farklı parametrelerin membran performansına etkisi incelenerek en iyi koşullar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, zeolite NaA'nın membranların ayırma performansını önemli ölçüde arttırdığını ve polimer matriks içerisine dahil edilmesinin, aseton ve izopropanolün dehidrasyonu için çok etkili olabildiğini göstermiştir (Malekpour vd., 2017).

Amirilargani vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada farklı oranlarda ZIF-8 içeren PVA membran hazırlanarak PV deneyleri 30°C'de gerçekleştirilmiştir. ZIF-8 oranının ağırlıkça %5'e kadar arttırılmasının, ayırma faktöründe çok fazla bir azalma olmadan (163'den 132'ye) akıyı önemli ölçüde arttırdığı (0,135'den 0,868 kg/m^{2}saat'e) görülmüştür. Ayırma faktörü daha yüksek ZIF-8 değerlerinde önemli ölçüde azalmıştır (163'den 91'e) (Amirilargani vd., 2014).

Kuila ve Ray (2013) tarafından yapılan çalışmada, farklı besleme konsantrasyonları ve sıcaklıklarda İPA/su karışımının akrilonitril ve metil akrilatın kopolimerinden elde edilen kopolimer PANMA membranında sorpsiyonunu ve geçirgenliğini incelenmişlerdir. Membranın, geniş bir besleme konsantrasyonu aralığında su için iyi akı ve ayırma faktörü gösterdiği belirtilmiştir. Hazırlanan PANMA membranın 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilen pervaporasyon çalışmasında yüksek bir besleme İPA konsantrasyonu için (ağırlıkça %99,8) yüksek bir su seçiciliği (3540) ve iyi bir akı değeri (3,3 kg/m^2 saat.μm) verdiğini belirtmişlerdir (Kuila ve Ray, 2013).

Das vd. (2011), İPA/su karışımlarının PV dehidrasyonu için membran hazırlamak üzere glutaraldehit, oksalik asit, dimetilol üre ve tetraetilortosilikat gibi dört farklı çapraz bağlayıcı kullanmışlardır. Hazırlanan membranların İPA azeotropik besleme konsantrasyonunda (ağırlıkça %12,265) pervaporasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu membranlar arasında, ağırlıkça %2 glutaraldehit ile çapraz bağlı PVA membranın, İPA/su azeotropik karışımının ayrılması için optimum akı ve su seçiciliği gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca dolgulu ve dolgusuz olarak hazırlanan membranların karakterizasyonu da yapılmıştır (Das vd., 2011).

Singha vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada, PVA, akrilik asit (AA) ve hidroksietilmetakrilat'ın (HEMA) sulu PVA çözeltisi içinde çapraz bağ kopolimerizasyonu ile modifiye edilmiş ve iç içe geçen ağ (IPN) membranı üretmek çapraz bağlanmıştır. Hazırlanan PVA bazlı membranlar FTIR, DSC, TGA ve mekanik testler ile karakterize edilmiş ve ağırlıkça %0-20 İPA konsantrasyonu aralığında İPA/su karışımlarının pervaporasyonla ayrılması için kullanılmıştır. Kimyasal olarak değiştirilmiş membranların PVA membranlardan daha yüksek akı ve su seçiciliği gösterdiği belirlenmiştir (Singha vd., 2009).

Rao vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada, doğal bir polimer olan kitosan ile sentetik bir polimer olan PVA kullanılarak farklı oranlarda PVA içeren (ağırlıkça %20, 40 ve 60) membranlar hazırlanmıştır. Membranların pervaporasyon dehidrasyon performansı, 30°C'de İPA/su ve THF/su karışımları için test edilmiş ve ağırlıkça %10 su içerikli İPA/su karışımının dehidrasyonunda %20 PVA içerikli CS/PVA membranın kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Rao vd., 2006).

Urtiaga vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada, farmasötik bir prosesten gelen endüstriyel bir atık karışımından izopropanolün geri kazanılması incelenmiştir. Atık akımının su (%76,7), izopropanol (%17), hidroklorik asit (%3,4) ve sodyum klorür (%2,9) ile eser miktarda diğer safsızlıkları içerdiği belirtilmiştir. Atık akımının asidik karakterini ve tuzları ortadan kaldırmak için, nötralizasyon ve distilasyonu birleştiren bir ön muamele işlemi uygulanmıştır. Elde edilen İPA/su karışımı Celfa CMC-CF-23 ticari membranı kullanılarak PV dehidrasyon çalışmalarında kullanılmış ve su içeriği başlangıçta ağırlıkça %35'ten %0,3'lük son değere düşürülmüştür. Çalışma sıcaklığı 50 - 80°C aralığında arttırıldığı zaman daha yüksek su akıları ve daha yüksek su seçiciliği elde edilmiştir. Besleme

karışımındaki bileşenlerin aktivitesinin ve çalışma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak akı ve seçicilik yönünden membran performansının matematiksel analizi gerçekleştirilmiştir. İzopropanol/su karışımlarının dehidrasyonuna yönelik bir pervaporasyon prosesinin tasarımı için gerekli kütle transfer parametreleri elde edilmiştir (Urtiaga vd., 2006).

Baelen vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada PERVAP 2201 (ticari membran) kullanılmış ve methanol/su, etanol/su, İPA/su ve asetik asit/su karışımları için pervaporasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve farklı alkol/su karışımları için elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır (Baelen vd., 2005).

Kurkuri vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada, sodium aljinat (Na-Alg) ve PVA'nın farklı oranlarda karıştırılması; glutaraldehit ile çapraz bağlanması sonucunda membranlar hazırlanmış ve İPA/su karışımlarının pervaporasyonla ayrılması PVA/sodium aljinat membranları kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen veriler incelendiği zaman, beslemedeki su miktarının artmasının yanı sıra membranda PVA oranının artmasıyla birlikte akının arttığı, bununla birlikte, seçiciliğin azaldığı görülmüştür. Ağırlıkça %10 su içeren İPA/su karışımının pervaporasyonunda Na-Alg membran kullanıldığında en yüksek seçicilik (356), PVA membran kullanıldığında ise en yüksek akı değeri (0,26 kg/m^{2}saat) elde edilmiştir. Ayrıca ağırlıkça %10 su içeren besleme için 30, 40 ve 50°C'de elde edilen akı ve difüzyon katsayıları kullanılarak Arrhenius aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır (Kurkuri vd., 2002).

1.1.2 İzopropanol/Su Karışımlarından İzopropanolün Geri Kazanımına Yönelik Çalışmalar

Biyouyumlu, esnek ve hidrofobik bir polimer olan PDMS, pervaporasyon uygulamalarında organofilik membran malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Li vd., 2014). PDMS, organik seçici membranın tipik malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak PDMS, zayıf film oluşturma ve düşük seçicilik özelliklerine sahiptir. (Hong vd., 1999). Polimerik membranların pervaporasyon performansını arttırmak için, inorganik gözenekli dolgu maddelerinin (zeolit, silika, silikalit vb.) polimer membrana dahil edilmesiyle karışık matris membranlar (MMM) geliştirilmiştir (Li vd., 2014). Tablo 1.2'de PDMS bazlı membranlar

kullanılarak izopropanol/su karışımından İPA'nın geri kazanımına yönelik olarak yapılan bazı çalışmalarda sunulan düşük sıcaklıklar ve düşük İPA içeriği için elde edilmiş sonuçlar verilmiştir.

Tablo 1.2 İPA/su karışımlarından İPA'nın geri kazanımına yönelik bazı çalışmalar.

Membran	**Karışım (İPA %'si)**	**Sıcaklık (°C)**	**Akı (kg/m^{2}saat)**	**Seçicilik**	**Kaynak**
PDMS/ZIF-71 (10:2)	5	50°C	~1,350*	~0,46	Li vd., 2014
PDMS/Silika (%3 silika)	4	30	0,135	33	Shirazi vd., 2011
PDMS/ZSM-5 (%30 ZSM-5)	5	30	$6{,}78\times10^{-2}$	80,84	Kittur vd., 2004
PDMS/seramik membran	~7,5	50	0,38	7,5	Hong vd., 1999

*5 μm membran kalınlığına normalize edilmiş akı değeri.

Li vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada alkollerin (metanol, etanol, İPA veya sekonderbütanol) ağırlıkça %5 içerikli sulu çözeltilerinden ayrılması için ZIF-71 dolgulu PDMS karışık matris membranlar (MMM) hazırlanmıştır. Deneysel sonuçlar, PDMS membranının ZIF-71'in katılmasıyla hem akı hem de ayırma faktörlerinin daha iyi hale geldiğini göstermiştir (Li vd., 2014).

Shirazi vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada PDMS pervaporasyon performansını iyileştirmek için çeşitli nano boyutlu silika parçacıkları ile farklı PDMS nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Hidrofobikleştirilmiş trimetilsilanol silika (TMS-H-silika) membran dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. TMS-H silikanın, PDMS membranların fizikokimyasal özellikleri

üzerindeki etkileri SEM, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), şişme testi ve helyum geçirgenlik testi ile değerlendirilmiştir. PDMS-silika nanokompozit membranın sulu karışımlardan İPA'nın geri kazanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca PDMS-silika nanokompozit membranlar kullanılarak sulu karışımlarından İPA, etanol ve metanolün geri kazanımları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, alkollerin polaritesinin ve çözünürlüğünün akı ve seçiciliği etkileyerek İPA için daha yüksek akı ve seçicilik değerleri elde edildiği belirtilmiştir. PDMS-silika nanokompozit membranların su karışımından alkollerin geri kazanımı için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Shirazi, vd., 2011).

Kittur vd. (2004) çalışmasında ağırlıkça %10, 20 ve 30 zeolit ZSM-5 içeren PDMS membranlar hazırlanmış ve İPA/su karışımlarının 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda PV prosesi ile ayrılması incelenmiştir. Zeolit içeriğinin ve besleme bileşiminin membranların pervaporasyon performansları üzerindeki etkileri analiz edilmiş. Membran matrisindeki zeolit içeriğinin artmasıyla eş zamanlı olarak hem akının (0,0307'den 0,0678 kg/m^2saat'e) hem de seçiciliğin (12,88'den 80,84'e) arttığı görülmüştür. Akı ve difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağımlılığından Arrhenius aktivasyon parametreleri belirlenmiştir (Kittur vd., 2004).

Hong vd. (1999) tarafından yapılan çalışmada, İPA/su sisteminin pervaporasyonu PDMS/seramik kompozit membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çeşitli besleme konsantrasyonlarında ve çalışma sıcaklıklarında seçiciliklerin ve akıların değişimi gözlenmiştir (Hong vd., 1999).

2
MEMBRAN

Membranlar, bazı türlerin geçişini sınırlarken, belirli türlerin ise geçmesine izin veren geçirgen bir bariyer olarak tanımlanabilmektedir. Membran performansı akı ve seçicilik özellikleriyle karakterize edilir. Membran teknolojileri çevreyi iyileştirme, yeşil enerji, gıda, kimya ve ilaç sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Khulbe, vd., 2021). Ayırma işlemi membranın kimyasal ve fiziksel doğası ile belirlenmekte olup basınç farkı, derişim farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının tekli veya bütüncül kombinasyonlarıyla elde edilen itici kuvvetlerle gerçekleştirilmektedir (Salt, vd., 2006). Membran prosesleri tek başına, diğer membran sistemleriyle veya geleneksel ayırma yöntemleri ile birlikte hibrit sistemler olarak kullanılabilmektedir. Membran proseslerinin enerji verimliliği, yüksek ayırma kapasitesi, seçici ayırma ve sermaye yatırımı açısından diğer ayırma yöntemlerine göre avantajları bulunmaktadır. Birçok durumda, endüstrideki ticari geleneksel ayırma prosesleri yerine membran ayırma prosesleri kullanılmaya başlanmıştır (Drioli, vd., 2011). Thomas Graham tarafından 1866 yılında gazların farklı ortamlardan difüzyonu sırasında yarı geçirgen membranlarda kütle taşınımı üzerine çalışmalar yapılmış ve çözünme-difüzyon modeli önerilmiştir. Aynı zamanda ilk kompozit membranı hazırlamıştır. Benchold tarafından yapılan çalışmalar ile birlikte 1900'lü yıllardan itibaren ultrafiltrasyon kavramı doğmuş. 1900-1950 yılları arasında küçük ölçekli sınırlı sayıda özel ayırma uygulamaları ortaya konulabilmiş ve membrane proseslerin kullanımları pahalı sistemler olarak nitelendirilmiştir. 1973 yılında ise gaz ayırma prosesleri için MMM'ler rapor edilmiştir (Ismail vd., 2015).

Membranlarda optimum performansın elde edilmesi ve membranın minimum maliyetli olması için membran seçiminin doğru bir şekilde yapılması önemlidir. Membran seçiminde öncelikle dikkat edilmesi gereken bazı faktörler aşağıda sıralanmıştır: Malzeme maliyeti faktörü; minimum fiyat maksimum performans koşulunun sağlanabilmesini amaçlayan malzeme seçiminin yapılması gerekmektedir. Membranların işlemler süresince kullanılmasıyla, zamanla tıkanıklık gibi çeşitli sorunlarla karşı karşıya kalındığı bilinmektedir. Bu noktada

işletmelere değişim maliyetleri açısından düşük maliyetli olan sistem ekipmanlarının seçilmesi avantaj sağlayacaktır. Ayırma zamanı faktörü; özellikle seri üretim yapan işletmelerde kullanılan membranlar için ayırma zamanlarının kısa olması istenen bir koşuldur. Membranların ömrü faktörü; membranların faaliyet gösterdikleri süre içerisinde belirli bir zaman diliminden sonra tıkanmaları mümkündür. Aynı zamanda membranlar zaman içerisinde deforme olabildiklerinden ve performansları düştüğünden membran seçiminde uzun ömre sahip olan malzemelerin tercih edilmesi birçok açıdan avantaj sağlayacaktır. Ürün akısı faktörü; işletmenin kar elde edebilmesi için yüksek kapasitelere sahip olan endüstriyel işletmelerde, birim membran alanından birim zamanda geçmekte olan maddelerin maksimum seviyelerde olması gerekmektedir. Ürün akısı seçiminin doğru ve işletmeye yönelik yapılması kritik bir öneme sahiptir. Membranların seçicilik kabiliyetleri faktörü; membranların, belirli molekülleri yüzey bölgesinde tutması, belirli moleküllerin ise geçişine izin vermesi olarak açıklanabilmektedir. Membranın yüksek seçiciliği istenen bir özelliktir. Membranların kimyasal/mekanik dayanımları ve kararlılıkları faktörü; membranların kullanım sırasında uygulanan kimyasal etkilere, mekanik etkilere ve ısıl etkilere karşın optimum seviyelerde dayanım göstermeleri gerekmektedir. Ayrıca seçilen membranlar aşırı seviyelerde gerçekleşebilecek şişmeye karşı yüksek direnç gösterebilmelidir. Bu membranların giriş ve çıkış akımlarının pH'larına ve sıcaklıklarına uyumlu olarak seçilmesi kritik bir öneme sahiptir (Arçevik, 2010).

2.1 Membran Malzemeleri

Membranlar inorganik veya organik malzemelerden hazırlanabilmektedir.

Zeolit gibi malzemelerden hazırlanabilen inorganik membranlar, organik membranlara kıyasla daha yüksek seviyelerde kimyasal dayanıma, ısıl dayanıma ve mekanik dayanıma sahiptirler. Bu membranların gaz ayırma proseslerindeki avantajı yüksek ayırma seçiciliğinin olmasıdır. Optimum miktarlarda saflaştırılan oksijenin, hidrojenin ve azotun tek bir adım içerisinde bu membranlar ile elde edilebilmesi mümkündür. İnorganik membranlar optimum kimyasal kararlılık ve ısıl kararlılık özellikleri ile önem kazanmaktadır. Cam, seramik ve metal malzemelerden de hazırlanabilen inorganik membranlar, optimum dayanıklılık

özelliğine sahip olmaları ile birlikte daha uzun kullanım ömrüne sahip ve genel olarak polimerik membranlara göre çok daha pahalıdır (Rösener, 2019). Temel olarak yoğun (gözeneksiz) ve gözenekli olmak üzere iki tip inorganik membran vardır (Ismail vd., 2015).

Organik membranlar farklı polimerlerden hazırlanabilmektedir. Bunların arasında en çok kullanılan polimerler; selüloz asetat (CA), poliamid (PA), polisülfon (PS), polietersülfon (PES), poliviniliden florür (PVDF) ve polipropilen (PP) olarak sıralanabilir. Polimerik membranlar nispeten daha ucuzdur ve üretimi kolaydır. Polimerik membranlar çok çeşitli gözenek boyutlarında mevcuttur ve endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. (Koyuncu, 2001).

2.2 Membranların Sınıflandırılması

Membranlar genel olarak fiziksel özelliklerine göre çeşitlilik kazanmaktadır. Membranların kullanıldığı proseslerde ayırma işleminin başarılı olabilmesi için üretim ihtiyaçları ve mekanik kaygılar membranların seçiminde önem arz etmektedir.

Membranlar fiziksel özelliklerine göre farklı kategorilere ayrılmaktadır. Bunlar; homojen mikro gözenekli membranlar, sıvı membranlar, yoğun membranlar, asimetrik membranlar, kompozit membranlar, iyon değiştirici membranlar ve seramik/cam/metal membranlar olarak verilebilmektedir (Gül ve Tiyek, 2022; Arçevik, 2010). Membran çeşitleri ve üretim prosesleri Tablo 2.1'deki gibidir.

Membranların morfolojilerine göre; asimetrik membranlar, simetrik membranlar ile kompozit veya karışık matrisli membranlar olarak da sınıflandırma yapılabilmektedir. Ayrıca üretiminde kullanılan malzemelere ve ayırma mekanizmalarına göre kategorize edilebilmektedir (Kocatüfek, 2020).

Tablo 2.1 Membran çeşitleri ve üretim prosesleri (Arçevik, 2010).

Fiziksel yapı		**Membran prosesi**	**Üretim prosesi**
Mikro gözenekli	Homojen	MF, UF, MD ve HD	Sinterleşme Germe Yüzeysel aşındırma
Mikro gözenekli	Kompozit	RO, PV ve GS	Plazma Kaplama Yüzeysel polimerizasyon Laminasyon
	Asimetrik	RO, UF, HD, MF, GS	Isıl faz dönüşümü Çözelti faz dönüşümleri
Yoğun	Homojen	ES, GS ve ED	Ekstrüzyon ile döküm
	Heterojen	ES ve ED	Reaksiyon ile laminasyon

2.2.1 Asimetrik Membranlar

Asimetrik kavramı, membran yapılarının çapraz kesitlerindeki önemli değişimlerin olup olmadığını göstermektedir. Asimetrik membranlar, kompozit asimetrik membran olarak ve integral asimetrik membran olarak iki farklı şekilde hazırlanabilmektedir. İntegral asimetrik membranlar genel olarak faz dönüşüm teknikleriyle elde edilmektedir (Pinto, vd., 1999). Geleneksel film üretimi teknolojilerinde mekanik açıdan hatasız ve güçlü üretim gerçekleştirilebilmektedir. Membranlarda ince film tabakalarının kullanılabilmesi için hazırlanacak kompozit asimetrik membranların optimum seviyelerde kalın gözenekli bir yapıda olması ve desteklenmesi ile oldukça ince yapılı yüzey tabakasından oluşması gerekmektedir.

Asimetrik membranlar, ince yoğunlukta bir tabaka ve kalın makrogözenekli substrat üretebilen faz dönüşüm teknikleriyle elde edilebilir. Asimetrik membranlar, faz dönüşümü ilkelerine göre elde edilebileceği dört farklı teknik

bulunmaktadır. Bunlar; ısıl katkılı, kuru katkılı, yaş katkılı ve polimer katkılı tekniklerdir. Kullanılan tüm bu teknikler ortalama derişimlerdeki polimer çözeltilerinin faz ayrımlarını içermektedir (Baker, 2004).

2.2.2 Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar genel olarak emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar olmak üzere iki kategoride ele alınmaktadır. Emülsiyonlar, surfaktan sıvı membran olarak da bilinmektedir. Destekli sıvı membranlar ise genel olarak sistemde bulunan bir destek üzerinde birikmiş surfaktan çeşitleriyle yapılandırılmaktadır. (Pinto vd., 1999).

2.2.3 Seramik/Cam ve Metal Membranlar

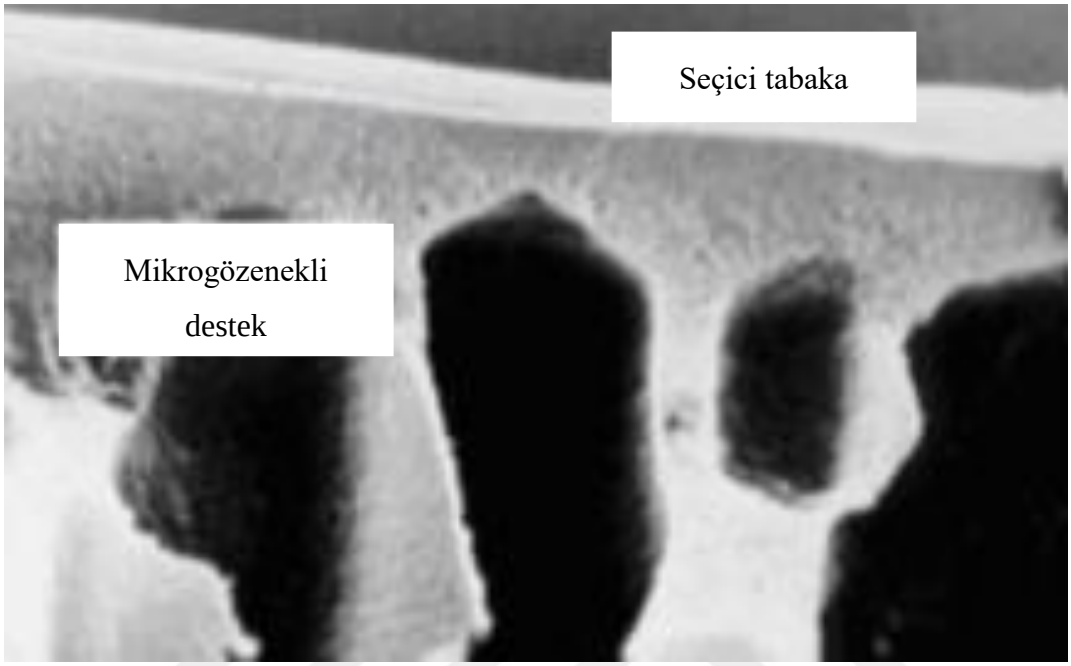
Ticari faaliyetler için kullanılan membranların büyük bir çoğunluğu polimerik malzemelerden üretilmektedir. Ancak son yıllarda membranların farklı malzemelerin kullanılarak üretimlerinin gerçekleştirildiği de bilinmektedir (Baker, 2004).

İnorganik yapılı membranlar gözeneksiz (yoğun) yapılı veya mikrogözenekli yapıdadır. Gözeneksiz inorganik membranlar, metallerden veya polikristalin seramik malzemelerden üretilmektedir. Mikrogözenekli yapıda olan membranlar genel olarak gözenekli yapıdaki inorganik destekler üzerinde desteklenmiş ince film tabakaları olarak imal edilmektedir. Bazı yoğun metalik yapılı membranlarda ise aynı teknik kullanılmaktadır (Xu, 2005).

2.2.4 Kompozit Membranlar

Asimetrik membranlar genel olarak gaz karışımlarının ayrılması proseslerinde oldukça etkili membran tipleridir. Ancak bu membranların hazırlık aşamalarında üst tabakalarında bozulmalar ve delikler meydana gelerek deformasyon ortaya çıkabilmektedir. Membranlarda oluşan küçük delikler ayırma işlemi sırasında gaz moleküllerinin membranlardan serbest bir şekilde geçebilmesine ve ayırma yeteneklerinin azalmasına sebep olabilmektedir. Bu ve benzeri sorunların ortadan kaldırılabilmesi için asimetrik membranların üst yüzeylerinin silikon yapılı kauçuklar gibi geçirgen yapılı polimerlerin ince tabakalar halinde ve delikleri kapatacak şekilde uygulanmaları gerekebilmektedir. Ancak bu koşul sağlandığında

sistem normal verimliliğine kısmen dönebilmektedir (Kara, 2022). Kompozit bir membranın kesit görünümü Şekil 2.1'deki gibidir. Standart bir membran, 50 ile 100 μm kalınlıklarındaki mikrogözenekli yapıya sahip yoğun polimer tabakalarından oluşmaktadır.



Şekil 2.1 Kompozit bir membranın kesit görünümü (Baker, 2004).

Kompozit membranlardaki seçicilik, sistemlerde bulunan üst yapılardaki aktif engel tabakaları ile belirlenmektedir. Ayrıca sistem performansı ise ara yapılardaki gözeneklerin büyüklüklerine göre belirlenmektedir (Baker, 2004).

2.2.5 Yoğun Film Membranlar

Yoğun film membranlar genel olarak ince yapılı yoğun film yapıda bulunan simetrik membranlar olarak nitelendirilmektedir. Membranlarda mikroskobik boyutlarda gözenekler bulunmamaktadır. Aynı zamanda sistemlerindeki hacim makromolekül zincirleri de segmentleri arasındaki boşluklardan oluşmaktadır. Bu membran türleri ticari faaliyetler için kullanılan en eski membranlar olarak da bilinmektedir (Salt vd., 2006).

2.2.6 İyon Değiştirici Membranlar

İyon değiştirici membranlar genel olarak yoğun yapılı veya mikrogözenekli yapıdadır. Bu membranların gözenek duvarları, pozitif yüklü iyonlar veya negatif

yüklü iyonlar taşımaktadır. Sistemlerdeki sabit yüklerin işaretlerine bağlı olacak şekilde katyonik veya anyonik olarak da nitelendirilebilmektedirler. Katyon değiştirici membranlar genel yapıları çerçevesinde katyonların geçişlerine izin vermektedir. Bu membranlar, $–COO^-$, $–PO_3H^-$, $–SO_3^-$, $–PO_3^{2-}$ ve $–C_6H_4O$ gibi anyonları itmekte ve sistemde sabit negatif yüklere sahip gruplar içermektedir. Anyon değiştirici membranlarda ise anyonlar geçmekte ve katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar bulunmaktadır. Bu katyonlara örnek olarak $–NR_3^+$, $–PR_3^+$, $–NH_3^-$, $–SR_2^+$, $–NRH_2^+$ başlıca verilebilmektedir (Xu, 2005). Ayırma işlemleri çözeltilerdeki mevcut iyonların yüklerinden ve derişimlerinden etkilenmektedir. Yüklü membranlarda ayırma işlemi, mevcut membranın yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüklere sahip diğer iyonların sistem dışında tutulması ile gerçekleştirilmektedir. Elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde elektrik yüklü membranlar kullanılmaktadır (Pinto vd., 1999).

2.2.7 Homojen Mikrogözenekli Membranlar

Homojen mikrogözenekli membranlar genel olarak grafit, metal oksit, polimer, metal, seramik gibi çeşitli malzemelerden üretilebilmektedir. Mikrogözenekli membranlar sıklıkla kaba filtrasyon uygulamalarında, UF uygulamalarında ve MF uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu membran türleri ısıya dirençli ve kimyasallara karşın dayanıklı yapıdadırlar, ancak mikroorganizma aktivitelerine karşın hassas bir yapıya sahip değillerdir (Arçevik, 2010).

2.2.8 Karışık Matris Membranlar

Karışık matris membranlar (MMM), polimer ile inorganik dolgu maddelerinin doğal özelliklerini birleştiren ve avantajları nedeniyle tercih edilen membranlardır. MMM'ler bir polimer matris içinde dağılmış inorganik dolgulardan oluşan heterojen membranlardır. Dolgu malzemelerinin kullanılması polimerin serbest hacminin ve membran geçirgenliğinin artmasına neden olmaktadır. Su arıtma uygulamalarında polimerik membranlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak seçicilik ve geçirgenlik arasındaki denge sorunu, bazı uygulamalardaki kullanımını sınırlamaktadır. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için ve polimerik membranın özelliklerini ve performansını arttırmak için silika ve zeolit gibi dolgu maddeleri içeren MMM'ler uygun bir seçim olmaktadır (Khulbe vd., 2021). Polimer malzeme

ve inorganik dolgu maddelerinin seçimi kritik öneme sahiptir. Dolgu partükülleri ile polimer matrisleri arasındaki etkileşimler karışık matrisli membranların hazırlanabilmesinde çeşitli zorluklar da oluşturabilmektedir. Sistemlerin içerisindeki polimer zincirlerinin dolgu partikülleri ile etkileşime girmemeleri sonucunda dolgu arayüzlerinde ve polimer arayüzlerinde sistem içerisinde istenmeyen boşluklar oluşabilmektedir. Bu durum sonucunda sistemde kullanılan membranın performansında düşüşler gözlenebilmektedir. Polimerler ile dolgu malzemeleri arasında optimum verimlilikte arayüzlerin etkileşimini sağlamak için dolgu malzemelerinin değiştirilebilmesi ya da dolgu malzemelerinin modifikasyon işlemleri yapılabilmektedir. Bu uygulamaların başarılı bir şekilde yapılmasıyla sistemin yüksek performans verebilecek karışık matrisli membranların elde edilebilmesi mümkün olmaktadır (Büyükolca, 2021; Murali, vd., 2014). Sistemlerde kullanılan dolgu malzemelerinin şekil, boyut ve gözeneklilik gibi kriterleri karışık matrisli membranlardaki boşlukların oluşturabileceği kusurları optimum düzeylere indirgeyebilmektedir. (Vinoba vd., 2017).

2.3 Membran Hazırlama Yöntemleri

Membranların hazırlanma yöntemleri genel olarak faz dönüşümü yöntemi, germe yöntemi, iz aşındırma yöntemi, sinterleme yöntemi ve çözelti döküm yöntemi olarak gruplandırılmaktadır.

2.3.1 Faz Dönüşümü Yöntemi

Faz dönüşümü genel olarak çok yönlü bir yöntem olarak bilinmektedir. Membranların morfolojilerini belirleyen en temel faktörler, çözücülerin uzaklaştırılma hızları ve faz ayırma hızları olarak verilebilmektedir (Demet, 2022).

2.3.2 Germe Yöntemi

Polipropilen, politetrafloroetilen ve polietilen gibi yarı kristal yapılı polimerlerden gözenekli membranların hazırlanmalarında germe yöntemi de kullanılmaktadır. Sistemlerde gözenek oluşumları, yoğun filmin yapısındaki küçük kopmalar oluşana kadar filmi ekstrüzyon yönüne dik olacak şekilde gererek elde edilmektedir (Demet, 2022).

2.3.3 İz Aşındırma Yöntemi

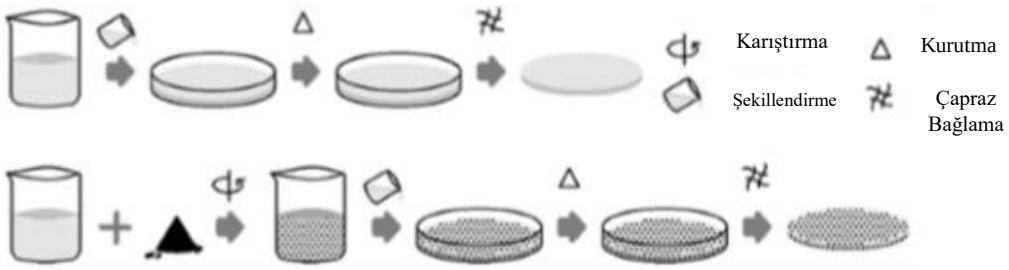
Diğer yöntemlerden farklı olarak iz aşındırma yönteminde, hazırlanan membranlar silindirik geometrideki düzgün gözenekler sunmaktadır. İz aşındırma yöntemi, yoğun yapılı polimer filmlerin ışınlara maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilen işlemdir. Bu yöntemde genel olarak polikarbonat ve polyester kullanılmaktadır. Bu sistemlerde kullanılan ışınlar, tüm polimer zincirlerine hasar vermektedir. NaOH ile gerçekleştirilen kimyasal işlemlerde, düzenli yapılarda silindirik gözenekler oluşturulmaktadır. Bu sistemlerdeki gözeneklerin sayıları ve gözeneklerin boyutları, sırasıyla ışıma ve aşındırma işlemlerine maruz bırakılma süreleri ile belirlenmektedir (Demet, 2022).

2.3.4 Sinterleme Yöntemi

Sinterleme yöntemi, polipropilen ve polietilen gibi çeşitli polimerik yapılı malzemelerin yada paslanmaz çelik, grafit, metal oksitler ve cam gibi inorganik malzemelerin tozlarından membran hazırlanmasına olanak veren bir yöntemdir. Bu yöntemde parçacıkların sıkıştırılmalarının ve birbirlerine yapışmalarının sağlanabilmesi için erime sıcaklıklarının altında ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Sistemler içerisinde sıkıştırılmış parçacıkların partikül boyutları ne kadar küçük yapılı ise sistemdeki gözenek boyutları da o kadar küçük yapılıdır (Demet, 2022).

2.3.5 Çözelti Döküm Yöntemi

Çözelti döküm yöntemi ile membran hazırlanmasında çözelti sistemindeki ana bileşenler polimerler ve çözücülerdir. Polimer malzemelerin seçimi kritik öneme sahiptir. Aynı zamanda kullanılan çözücüler, polimerleri çözebilmeli ve kinetik yönleri ile termodinamik yönleri dikkate alınmalıdır. Asimetrik ve gözenekli yapıdaki membranların elde edilmesi için suda hızlı karışması sebebiyle dimetil formamid, dimetil sülfoksit ve dimetil asetamid gibi çeşitli aprotik çözücüler tercih edilmektedir. Ayrıca yoğun membranların üretilebilmesi için aseton ya da tetrahidrofuran gibi polimerlerin yavaş çözülmelerine sebep olan çözücüler kullanılmaktadır (Drioli ve Giorno, 2009). Döküm çözeltisine çapraz bağlama ve gözenek oluşturma maddeleri gibi çeşitli tipdeki çözücü olmayan, ortak çözücü ve dolgu maddeleri eklenebilmektedir (Demet, 2022). Membran hazırlama şeması Şekil 2.2‘de verilmiştir.



Şekil 2.2 Membran hazırlama şeması (Gnus vd., 2018).

3
MEMBRAN PROSESLERİ-PERVAPORASYON

Membran proseslerinde temelde besleme akımı, permeat ve retentatakımları mevcuttur. Permeat; membrandan geçen kısmı, retentat ise membrandan geçemeyen kısmı ifade etmektedir. Membranlarda ayırma işlemlerinin kategorize edilmesinde ayrılmak istenen bileşenlerin özellikleri ve boyutları, sistemde bulunan itici güçlerin türleri ve bu güçlerin büyüklükleri kritik bir öneme sahiptir. Membran prosesleri arasında diyaliz, ters osmoz, mikrofiltrasyon, pervaporasyon, gaz karışımlarının ayrılması, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, buhar permeasyonu verilmektedir (Salt, 2006).

Pervaporasyon prosesi, bir sıvı karışımındaki bileşenlerin seçici bir şekilde gözeneksiz membrandan kimyasal bir potansiyel gradyan yardımıyla taşınarak ayırma işleminin gerçekleştiği prosesler olarak tanımlanabilmektedir. Pervaporasyon yöntemi azeotropik karışımların ayrılması ve organik çözücülerin dehidrasyonunda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Pervaporasyon (PV) yöntemi, ayrılması zor yada geleneksel ayırma işlemlerinde yüksek seviyelerde enerji maliyetleri olan organik/su karışımları veya organik-organik karışımlarının ayrırılması ya da bu mevcut karışımlardan çeşitli bileşenlerin geri kazanımlarının sağlanmasında önemli bir yere sahip proses olarak da nitelendirilmektedir (Baker, 2004; Salt vd., 2020). Pervaporasyon proseslerinde besleme karışımları, sistemdeki diğer besleme bileşenlerinden bir tanesini seçici olarak geçiren membranın bir tarafıyla temas durumunda tutulmaktadır. Membranların alt tarafında (permeat tarafı) vakum ya da indirgenmiş basınç uygulanmaktadır. Membrandan geçen permeat buharının yoğuşturulması gerçekleştirilmekte ve ardından sistemden ürün akımı olarak geri kazanımının elde edilmesi sağlanmaktadır. Sistemdeki bileşenlerin kısmi basınç dengeleri buhar basıncının altına düştüğünde bileşen membrandan geçerek membran modülünden buhar olarak çıkmaktadır. Ayırma, membrandan geçen karışım bileşenlerinin permeasyon hızlarıyla orantılı olarak gerçekleşmektedir. PV yöntemi, kaynama noktaları yakın olan bileşenlerden oluşan karışımların ya da destilasyon veya diğer ayırma teknikleriyle ayrılması zor olan karışımların ayılmasında kullanılabilmektedir (Si vd., 2022; Urtiaga, 2007).

Pervaporasyon, difüzyon kontrollü bir proses olduğundan ve membran gözeneksiz olduğundan akılar genellikle düşük seviyelerde gerçekleşmektedir. Bu sebeple membranlardan seçici olarak geçen bileşenler beslemede düşük yüzdeli olduklarında sistem daha ekonomik bir hale gelmektedir. Pervaporasyon uygulamaları genel olarak temiz teknoloji olarak da nitelendirilmektedir. PV'ler genel olarak üç grupta ele alınmaktadır. Bunların ilki; sulu çözeltilerden organik bileşenlerin geri kazanılması, ikincisi; organik çözücülerin dehidrasyonla saflaştırılması ve üçüncüsü ise; organik-organik karışımların ayrılmasıdır (Smitha vd., 2004).

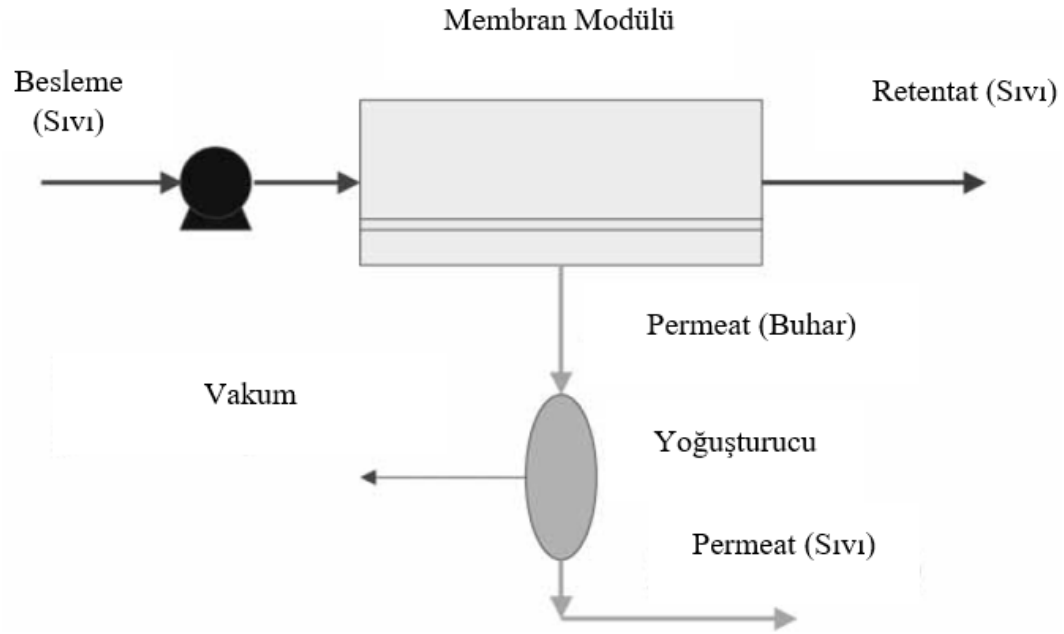
Pervaporasyon prosesinde permeat tarafındaki basınç bileşenlerin doygunluk basıçlarından daha düşük seviyelerde tutulmaktadır. Ayrıca sıvı karışımlarından bileşenlerin gözeneksiz yapıdaki membran boyunca seçici olarak taşınımı sağlanmaktadır (Smitha vd., 2004). Ayrılması istenen bileşence fazla olan permeat yoğunlaştırılarak sistemden alınmaktadır. Pervaporasyon prosesinde itici kuvvet, kimyasal potansiyeldeki farklara dayanmaktadır ve membran boyunca taşınım çözünme difüzyon modeliyle yani membranların aktif yüzey tabakaları üzerinde besleme bileşenlerinin sorpsiyonu, membran boyunca bileşenlerin difüzyonu ve permeat tarafında desorpsiyonu ile ifade edilebilmektedir. Pervaporasyon prosesinde ayırma işlemi, ayrılması istenen bileşenlerin membran boyunca geçiş hızlarındaki farklılıklara dayandırılmaktadır. Buna ek olarak sorpsiyon ve difüzyonun birleşik etkisi söz konusu olmaktadır. Pervaporasyon prosesinin geleneksel ayırma tekniklerine göre çeşitli avantajları bulunmaktadır. Bunlar başlıca; düşük işletim sıcaklıkları, çevreye yayılan düşük emisyonlar, ayırma işlemi için ek bileşenlere gerek duyumaması ve minimum seviyelerde enerji gereksinimi olarak verilebilmektedir. Pervaporasyonun bir diğer avantajı ise mevcut proseslere entegre edilebilmesi, geleneksel ayırma tekniklerine göre buhar sıvı dengelerinden bağımsız olmasıdır. (Hasırcı ve Hilmioğlu, 2020; Demet, 2022).

Pervaporasyon uygulamalarında kullanıan polimerik membranlar genel olarak üç kategoride sınıflandırılmaktadırlar. Bunlar; camsı polimer membranlar, elastomerik polimer membranlar ve iyonik polimer membranlardır. Polimerik membranlar, pervaporasyon uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Genel olarak, su seçici özellikleri bulunan polimerler camsı; organik seçici özelliği bulunan

polimerler ise elastometrik yapıdadır. Buna ek olarak organik-organik ayrımları için malzeme seçimleri mevcut karışıma özgü halde olmaktadır ve ayrılacak bileşenlerin moleküler boyutları ile göreceli polaritesine dayanmaktadır (Baker, 2000). Pervaporasyon prosesinin ana bileşenleri membranlardır. Bu bileşenlerin polariteleri, pervaporasyon proseslerinde kullanılması gerekli olan membran türlerini belirlemektedir. Sulu organik karışımların dehidrasyon işlemleri için genel olarak hidrofilik malzemeler tercih edilmektedir. Aynı zamanda organik-organik karışımların ayrıştırılması ya da seyreltik çözeltilerden organik bileşenlerin geri kazanımlarının yapılabilmesi için hidrofobik membranlar kullanılabilmektedir. Literatürde genel olarak polivinil alkolün, kitosanın, NaA zeolit membranının, sodyum aljinalin hidrofilik membranların sulu organik karışımların dehidrasyonları için kullanıldıkları görülebilmektedir (Semenova vd., 1997). Suyun kinetik çapı esterlere ve alkollere göre daha küçük seviyelerdedir. Bu sebeple suyun gözeneksiz bir membran aracılığı ile herhangi organik bir sıvıdan ayrılması kolay olmaktadır. Seçici ayırma, bu tip sistemlerde hidrofilik membranlar vasıtasıyla kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir (Bolto vd., 2011). Bileşenlerin geçiş oranlarını arttıran esnek zincir yapılı olan polar yapıda bulunmayan polidimetilsiloksan yada etilenpropilendienmonomer kauçuk gibi çeşitli membranlar organik yapılı çözücülere kuvvetli benzeşimler göstermektedirler (Jiang vd., 2009). Ayırma performansını artırmak için çeşitli araştırmalar ile çapraz bağlama, aşılama yada zeolitlerin sisteme eklenmesi, daha kararlı yapılardaki polimerler ile harmanlanması gibi çeşitli teknikler önerilmiştir. Bu tekniklerin içerisinde en fazla önerilenise karışık matris membranlarının elde edilmesidir. Polimerik matris içinde zeolit partiküllerinin homojen dağılım göstermelerinin eş zamanlı olacak şekilde akı ve seçiciliği arttırdığı bu çalışmalar sonucunda ortaya konulmuştur (Chen vd., 2013; Bhat vd., 2006; Zhou vd., 2011).

Pervaporasyon membranların seçici geçirgenlikleri ile faz değişimleri dikkate alınarak seçici geçirgenlikleri ve buharlaştırma kelimelerinden türetilen bir kelime olarak verilebilmektedir. Pervaporasyon genel olarak yoğun membranda bulunan kütle aktarımlarına dayalı ayırma prosesidir. Pervaporasyon tekniğinin çalışma prensipleri; sıvı haldeki beslemenin, membranların bir yüzeyleri ile temasa geçirilmeleri ve itici kuvvetler aracılığıyla membranların diğer yüzeylerinden buhar

halinde çıkarılan maddelerin soğutularak yoğunlaştırılmalarıyla ve ayrılmalarını sağlamaktadır (Kılıç, 2021). Pervaporasyon tekniği Şekil 3.1'deki gibi verilebilmektedir.



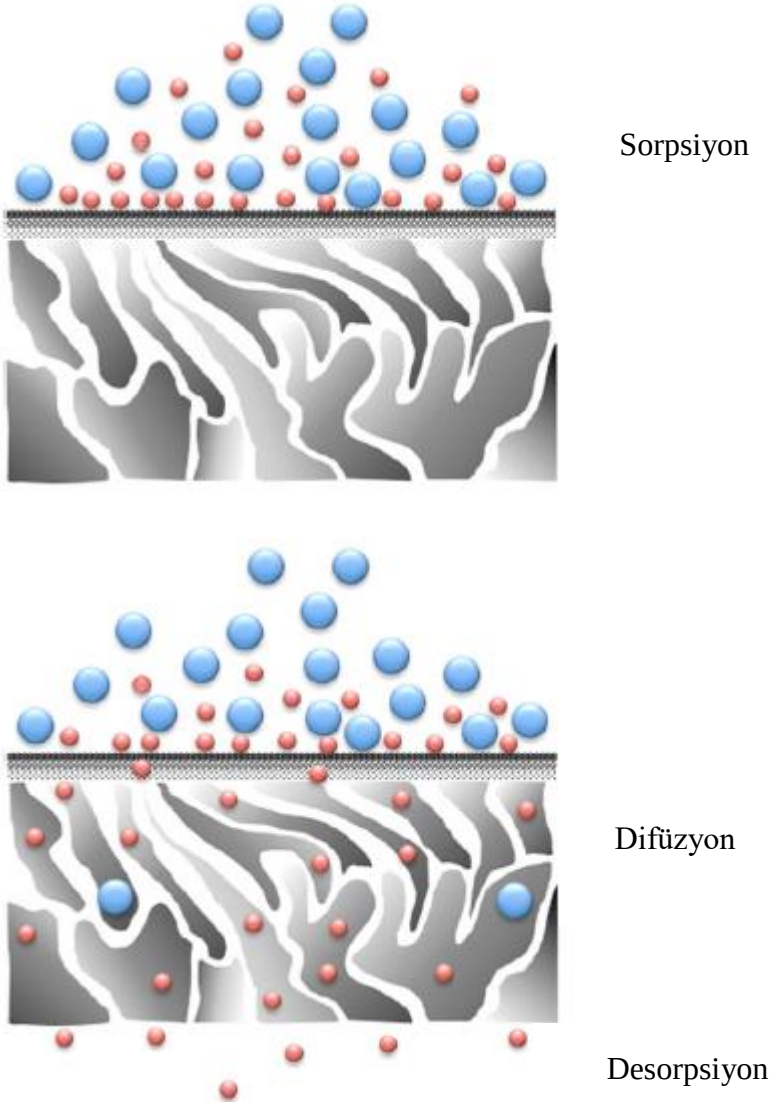
Şekil 3.1 Pervaporasyon prosesi (Slater vd., 2006).

Pervaporasyon prosesi ile ayrılan permeat bileşenleri sıvı fazlardan buhar fazlara geçiş yapmaktadırlar. Pervaporasyonda membran kesiti boyunca itici güç beslemelerdeki bileşenlerin kısmi basınçları ile membranlardan geçen maddelerin kısmi basınçları arasındaki fark oluşturulması ile sağlanmaktadır. Bu farklar sıcaklık farkları uygulanması, taşıyıcı gaz ve permeat tarafına vakum uygulanması ile sağlanmaktadır. Pervaporasyon prosesi, azeotropik karışımların düşük maliyetlerle ve yüksek verimlilikle ayrılmalarını sağlayan enerji etkin bir ayırma prosesidir (Alan, 2021).

3.1. Çözünme Difüzyon Modeli

Yoğun polimerik membranların kullanıldığı pervaporasyon prosesinde membran boyunca taşınım hem kinetik kısımdan hem de termodinamik kısımdan oluşmaktadır. Besleme karışımlarını oluşturan bileşenlerin membranlardan geçişleri sırasında farklı bileşenlerin membran malzemesiyle etkileşimleri olurken,

diğer taraftan permeantların birbirleriyle olan etkileşimleri de oluşabilmektedir. Bu sebeple bileşenlerin geçişleri diğer bileşenlerın geçişi üzerinde etkiye sahip olmaktadır (Jyoti, 2015). Çözünme-difüzyon modeli, pervaporasyon için sıklıkla kullanılan taşınım mekanizmasıdır. Şekil 3.2'de çözünme-difüzyon modeli şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Çözünme-difüzyon modeli (Ong vd., 2016).

Çözünme-difüzyon modelinde karışımdaki bileşenlerin membran boyunca taşınımı üç ardışık basamakta gerçekleşmektedir. Bunlar;

1. Membran yüzeyine seçici sorpsiyon,
2. Membran boyunca seçici difüzyon,
3. Membranın diğer tarafında buhar faza desorpsiyon (Ong vd., 2016).

Çözünme-difüzyon modellerinin temelinde pervaporasyon membranlarının ayırma performansları, ayrılması amaçlanan bileşenlerin membran malzemesiyle benzeşimleri ve etkileşimleri göz önünde bulundurularak sorpsiyon seçicilikleri ve difüzyon seçiciliklerinin geliştirilmeleriyle arttırılabilmektedir. Membran malzemesi ile karışımı oluşturan bileşenler arasındaki benzeşimlerin belirlenebilmesinde Hildebrand ve Hanson çözünürlük parametreleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran ile karışımdaki bileşenlerin çözünürlük parametreleri birbirlerine ne denli yakınlarsa ilgili bileşenlerin sorpsiyonlarının da daha fazla olacağı öngürülebilmektedir (Ong vd., 2016). Difüzyon seçicilikleri ise nüfuz eden bileşenlerin boyutlarına, şekillerine, polimer zincirlerinin hareketliliğine, besleme karışımlarındaki bileşenlerin aralarındaki ve bileşenler ile membran arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Genel olarak difüzyonun membranın fraksiyonel serbest hacmi ile yakından ilişkili olduğu öne sürülebilmektedir (Miller-Chou ve Koenig, 2003).

3.2 Çözünürlük Parametresi Teorisi

Polimer ile çözücü arasındaki olası etkileşimlerin kestirimi için kabul gören genel bir yaklaşım çözünürlük parametresi teorisidir. Bu teoriye göre polimer ve çözücünün çözünürlük parametresi, dispersiyon kuvvetleri (δ_d), polar etkileşimler (δ_p) ve hidrojen bağları (δ_h) ile ilişkili olan bileşenlerden oluşmaktadır ve aşağıdaki eşitlikle verilebilmektedir:

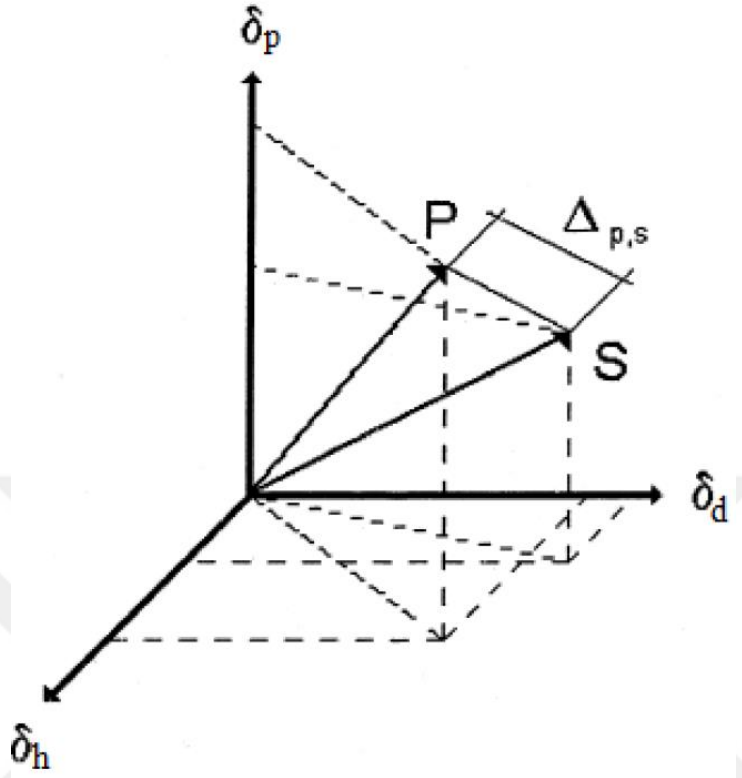
$$\delta_i^2 = \delta_{di}^2 + \delta_{pi}^2 + \delta_{hi}^2 \qquad (3.1)$$

Çözünürlük parametreleri, yarıçap vektörlerinin son noktaları ile temsil edilebilmektedir ve üç koordinat, her bir çözücü ile her bir polimeri temsil etmek için kullanılmaktadır. Çözücülerin vektör uç noktaları ile polimerler arasındaki mesafeler ise Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$\Delta_{ps} = \left[(\delta_{ps} - \delta_{pp})^2 + (\delta_{ds} - \delta_{dp})^2 + (\delta_{hs} - \delta_{hp})^2\right]^{1/2} \qquad (3.2)$$

Polimer ve çözücü vektörleri ve vektör uç noktaları arasındaki mesafenin şematik gösterimi ise Şekil 3.1'de verilmektedir. Denklem 3.2 ile hesaplanan Δps değerinin ve dolayısıyla vektör uç noktaları arasındaki mesafenin azalması polimer ve çözücü

arasındaki kimyasal benzeşimin fazla olacağına ve buna bağlı olarak sorpsiyonun artacağına işaret etmektedir (Kılıç, 2021).



Şekil 3.3 Kartezyen koordinat düzlemindeki 3 boyutlu yüzeyde çözücü çözünürlük parametrelerinin ve polimer çözünürlük parametrelerinin şematik gösterimleri (Kılıç, 2021).

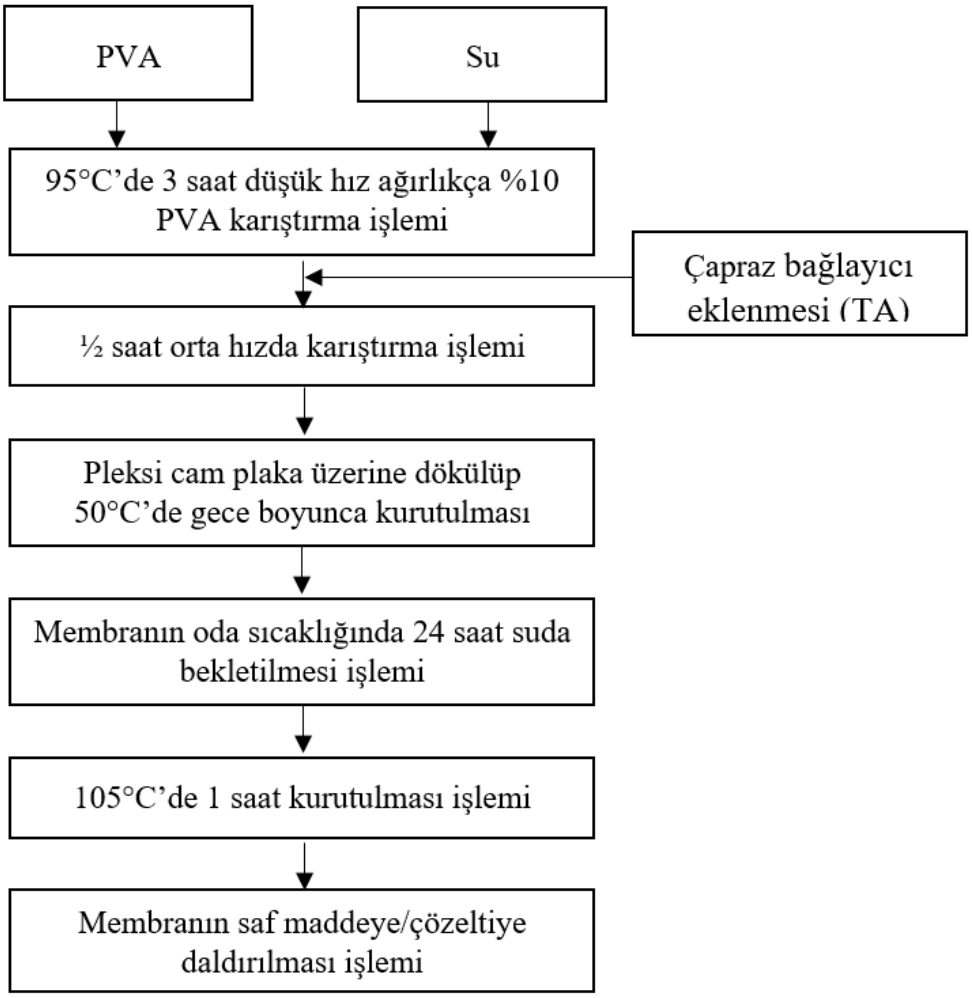
4
MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Çalışmada Kullanılan Malzemeler

- RTV 615 (A+B) çift komponentli elastomer, Ravago Petrokimya
- Poli(vinilalkol), Mw.85000-124000, %99 Hidroliz, Sigma-Aldrich
- İzopropanol, %99,5, Tekkim Kimya
- Tetrahidrofuran, Merck
- Tartarik Asit, Carlo Erba
- TiO_2, %99,9, Nanografi Nano Teknoloji
- Zeolit 13X, Alfa Aesar

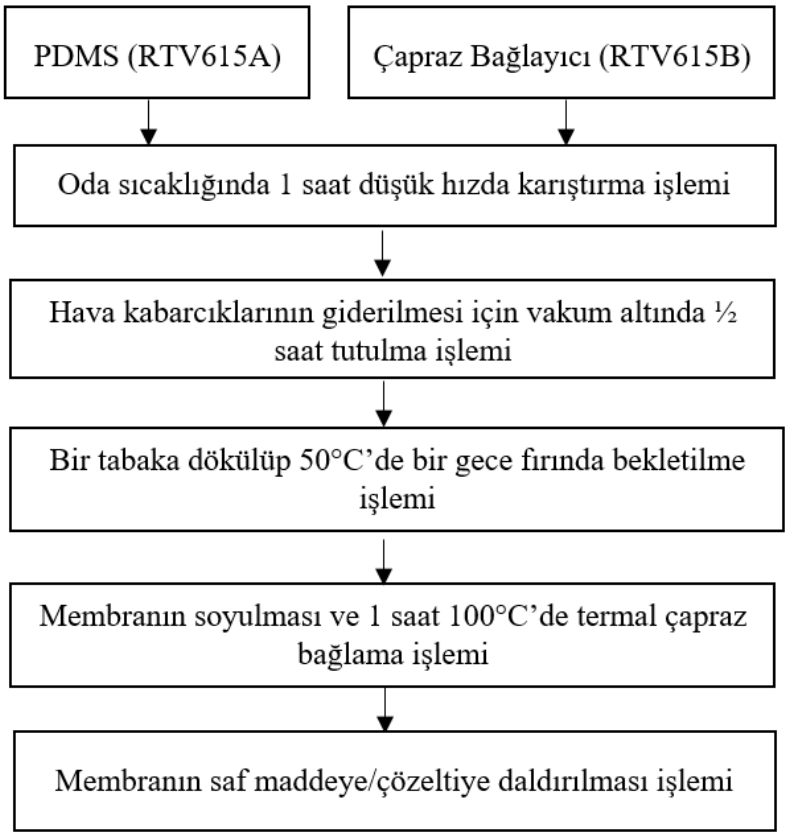
4.2 Membranların Hazırlanması

Tartarik asitle çapraz bağlanmış poli(vinilalkol) (PVA) membranların hazırlanışı Şekil 4.1'de verilmiştir. PVA ile su 95°C'de düşük hızda 3 saat boyunca karıştırıldıktan sonra çapraz bağlayıcı olan tartarik asit eklenmiştir. Oluşan karışım 30 dakika boyunca orta hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Pleksiglas plaka üzerine dökülerek 24 saat boyunca 50°C'de etüvde tutulmuştur. Kalıplardan alınan membranlar 1 saat boyunca 150°C'de çapraz bağlandıktan sonra 24 saat boyunca oda sıcaklığındaki su içerisinde tutulmuş ve ardından 105°C'de 1 saat boyunca kurutulmuştur.



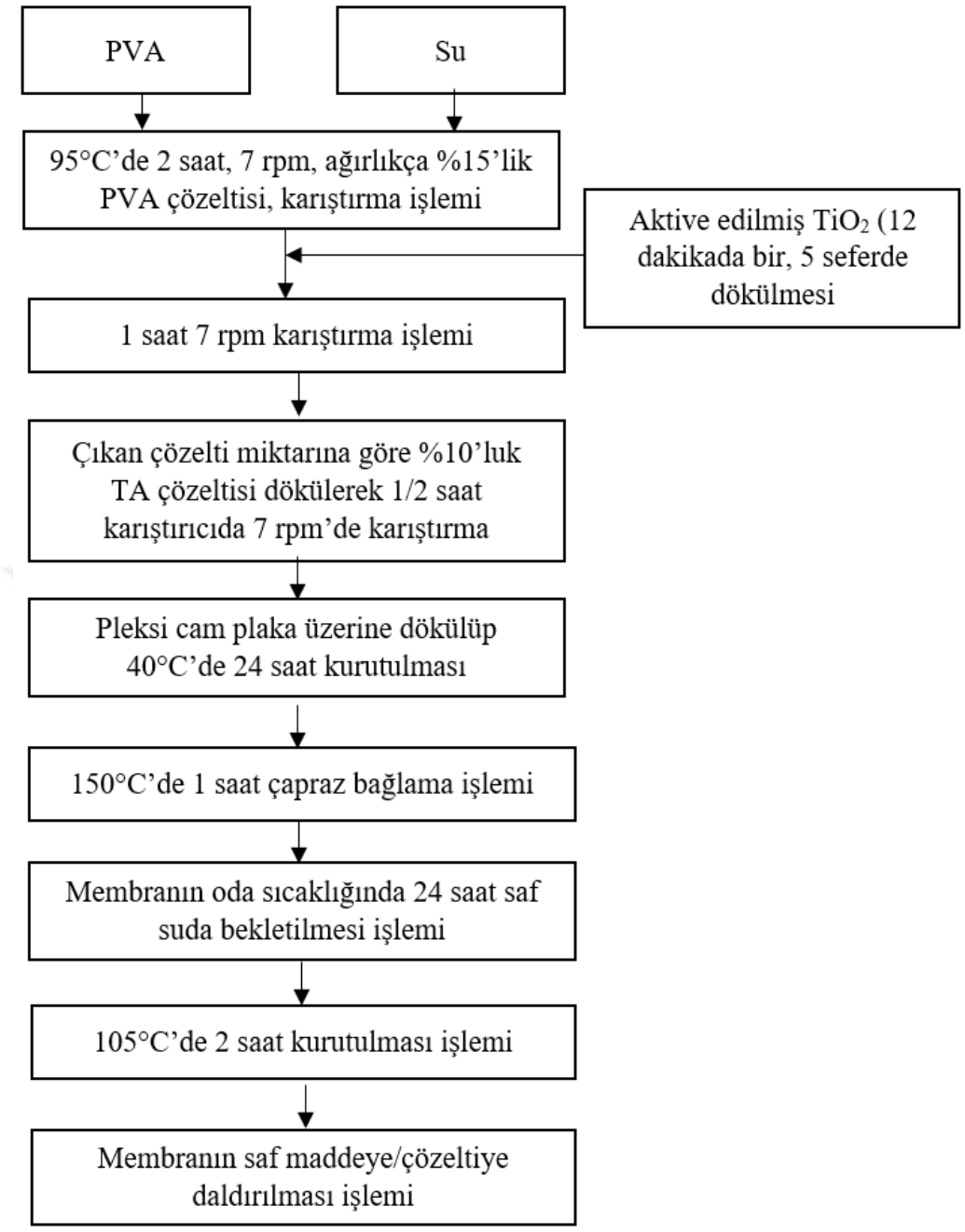
Şekil 4.1 PVA membranın hazırlanışı.

Çapraz bağlı poli(dimetilsiloksan) (PDMS) membranın hazırlanışı Şekil 4.2'de verilmiştir. Homojen PDMS membran hazırlamak için, PDMS (RTV615A) ve çapraz bağlayıcı (RTV615B) 10:1 oranında alınarak oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi düşük hızda gerçekleştirilmiştir. Karışımda oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi amacıyla vakum altında 30 dakika boyunca tutulmuştur. Hava kabarcıkları giderilmiş olan karışım, cam petri kaplara dökülmüştür ve 50°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca tutulmuştur. Daha sonra termal çapraz bağlanma işlemi için 1 saat boyunca 100°C'de bekletilmiştir.



Şekil 4.2 PDMS membranın hazırlanışı.

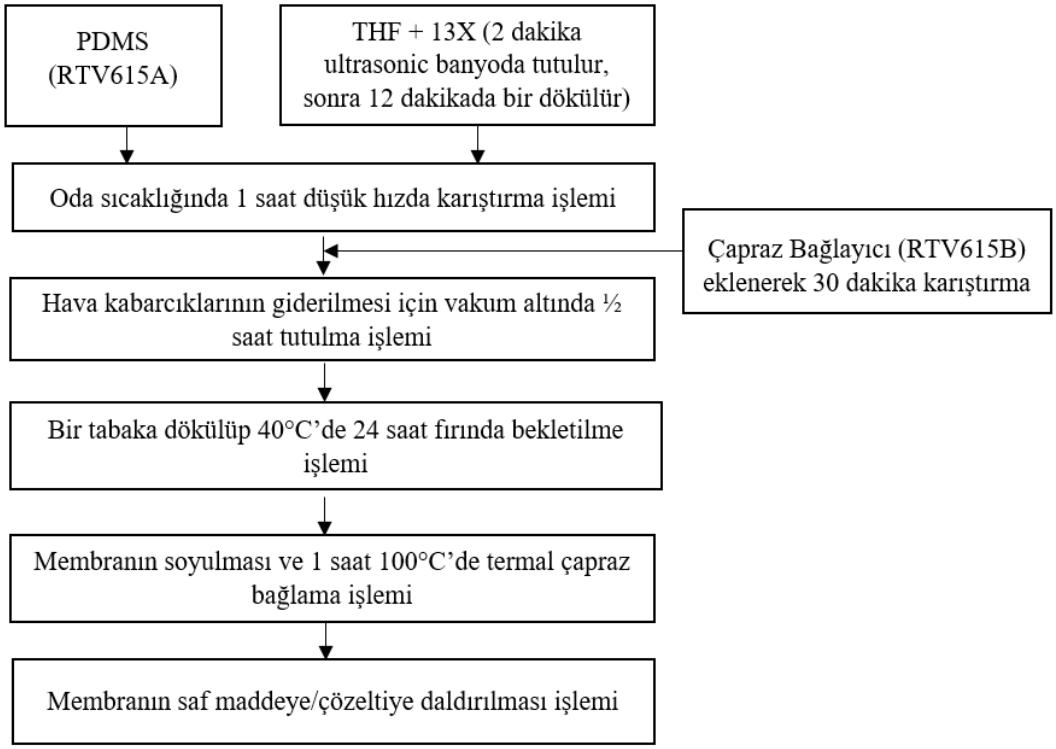
Tartarik asitle çapraz bağlanmış, TiO_2 dolgu malzemesi ile poli(vinilalkol) (PVA) membranların hazırlanışı Şekil 4.3'de verilmiştir. %15'lik PVA çözeltisi olacak şekilde, PVA ile su, sıcak su banyosunda 95°C'de 2 saat boyunca karıştırıldıktan sonra eşit zaman aralıklarında TiO_2 eklenir ve karıştırma işlemine devam edilir. Hazırlanan PVA çözeltisi tartılarak, kullanılacak olan tartarik asit miktarı belirlenir ve %10'luk tartarik asit çözeltisi eklenerek 30 dakika karıştırılır. Ardından cam plaka üzerine dökülerek 24 saat boyunca 40°C etüvde tutulmuştur. Kalıplardan alınan membranlar 1 saat boyunca 150°C'de çapraz bağlandıktan sonra 24 saat boyunca oda sıcaklığındaki su içerisinde tutulur ve ardından 105°C'de 2 saat boyunca kurutulur.



Şekil 4.3 PVA/TiO_2 membranın hazırlanışı.

13X zeolit dolgulu, çapraz bağlı poli(dimetilsiloksan) (PDMS) membranın hazırlanışı Şekil 4.4'de verilmiştir. PDMS/13X membran hazırlamak için, PDMS (RTV615A) üzerine eşit zaman aralıklarında THF+13X çözeltisi dökülür ve 1 saat boyunca düşük hızda karıştırılır. Her THF+13X dökülmeden önce, çözelti ultrasonik banyoda tutulur. Ardından çapraz bağlayıcı (RTV615B) eklenerek 30 dakika düşük hızda karıştırma işlemine devam edilir. Karışımda oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi amacıyla vakum altında 30 dakika boyunca tutulur.

Hava kabarcıkları giderilmiş olan karışım, cam petri kaplara dökülür ve 40°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca bekletilir. Daha sonra termal çapraz bağlanma işlemi için 1 saat boyunca 100°C'de tutulmuştur.

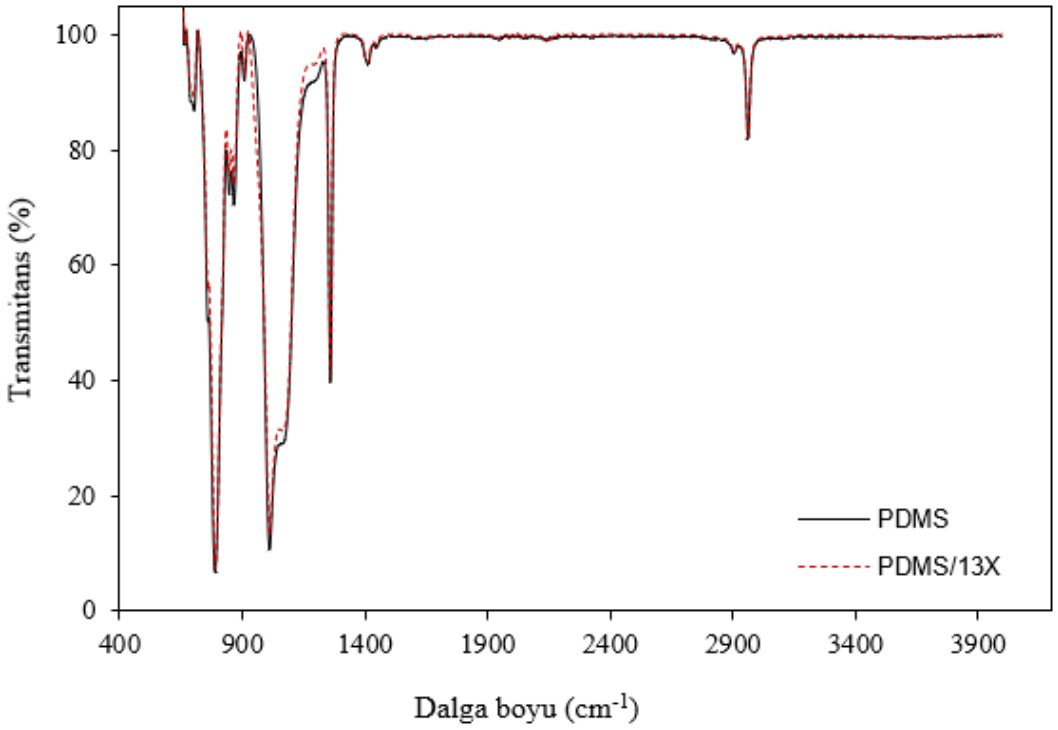


Şekil 4.4 PDMS/13X membranın hazırlanışı.

4.3 Membranların Karakterizasyonu

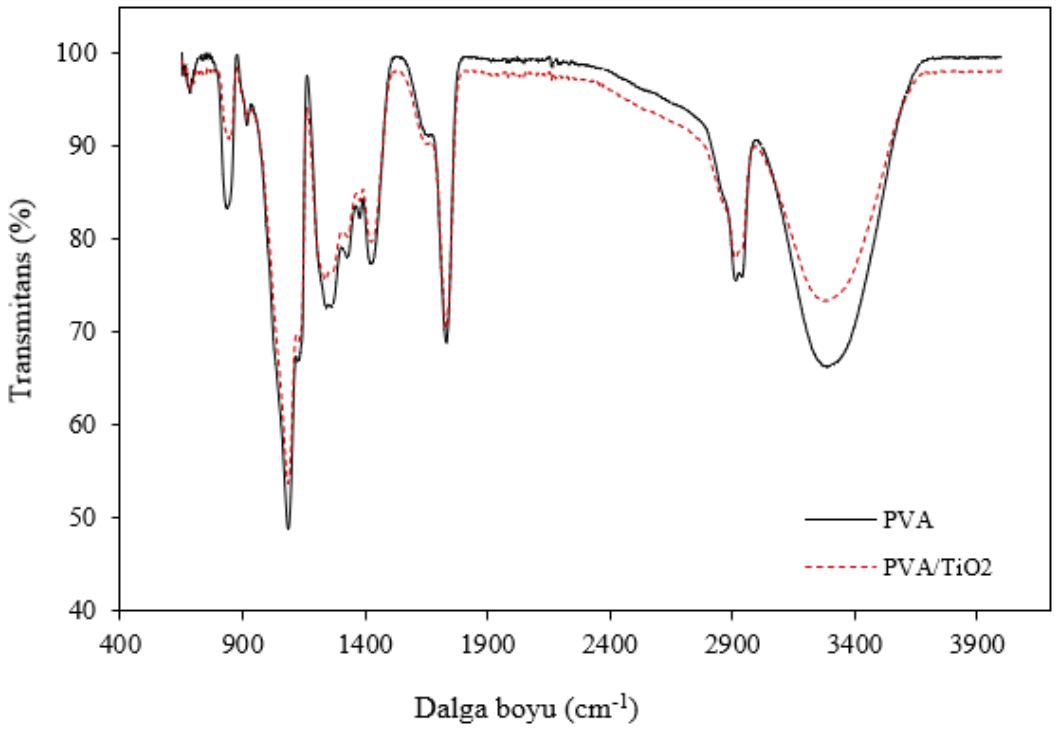
4.3.1 Fourier-Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi

Dolgusuz PDMS ve ağırlıkça %15 zeolit 13X içeren karışık matris PDMS membranların Perkin-Elmer Spectrum 100 cihazında elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. 2963 ve 2907 cm^{-1} pikleri PDMS yan zincirlerindeki metil gruplarının asimetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1011 cm^{-1} Si-O-Si gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 788 cm^{-1} ve 1258 cm^{-1}'de ortaya çıkan keskin pikler Si-CH_3 gruplarını göstermektedir. 650-716 cm^{-1} civarındaki bantlar Si-O-Si bağını temsil etmektedir (Ozkoc vd., 2015; Sethy vd., 2019, Sun vd., 2013). Tüm membranlar 650 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasındaki dalga boyunda benzer piklere sahiptir ve zeolit 13X PDMS polimerik matris içinde fiziksel olarak dağılmıştır.



Şekil 4.5 PDMS ve %15 zeolit 13X dolgulu PDMS/13X membranların FT-IR spektrası.

Dolgusuz PVA ve ağırlıkça %10 TiO_2 içeren karışık matris PVA membranların FTIR spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. Her iki membran için 3000-3600 cm^{-1}'deki geniş bant, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumundan kaynaklanan gruplardaki gerilimden kaynaklanmaktadır. 1421 cm^{-1}'deki adsorpsiyon piki ile birlikte 2800-2900 cm^{-1}'deki bantların her ikisi de PVA'nın ana zincirindeki metilen (-CH) germe titreşimlerine karşılık gelir (Zhu vd., 2011). Yaklaşık 1731 cm^{-1}'deki keskin pik ester gruplarının C=O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şahin vd., 2014). Bu gerilme, daha az sayıda asetat grubu nedeniyle daha yüksek hidroliz derecesine sahip PVA'da daha azdır. 1083 cm^{-1}'deki pik, ana polimer zincirindeki C-C ve C-O bağlarıyla ilgilidir ve yoğunluğu her bir polimer zincirinin kristal kısmı tarafından kontrol edilir (Farid vd., 2016; Reis vd., 2006; Smith, 1999; Yeom ve Lee, 1998).

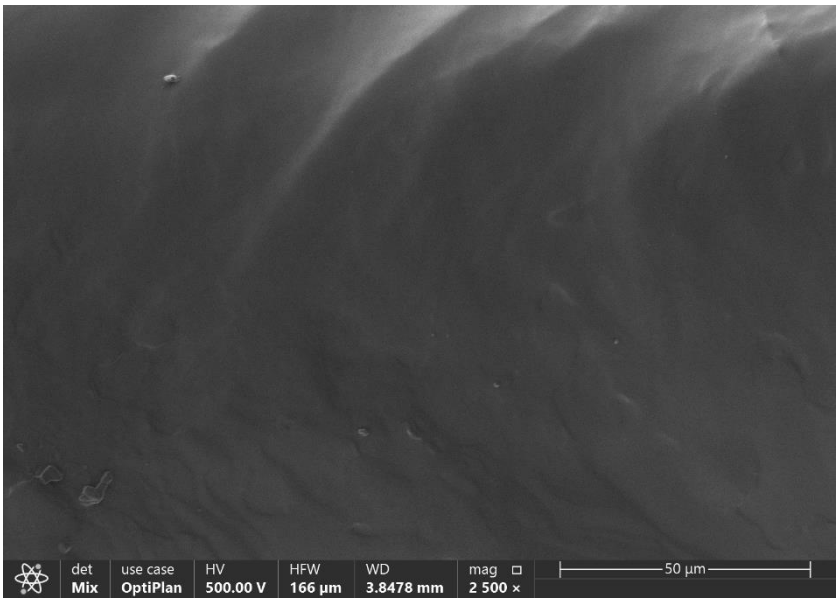


Şekil 4.6 PVA ve %10 TiO_2 dolgulu PVA/TiO_2 membranların FT-IR spektrası.

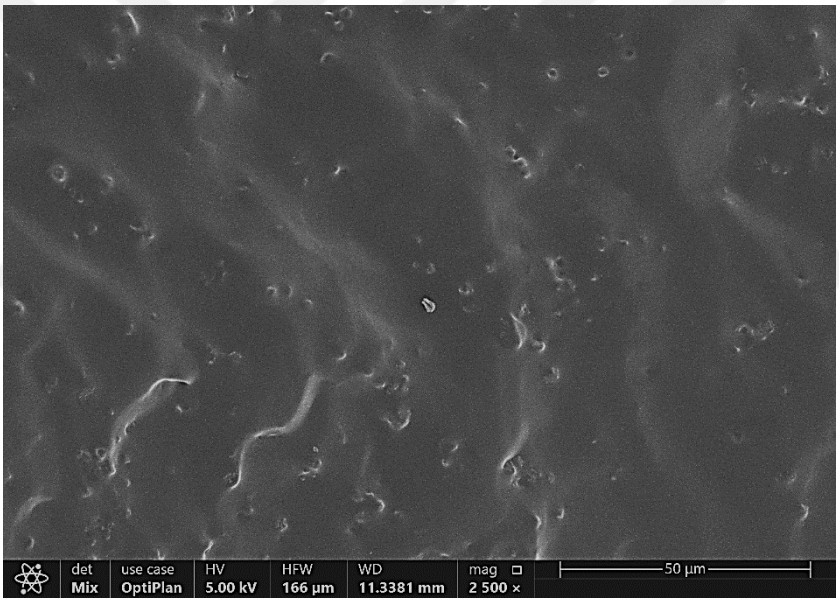
4.3.2 FESEM Analizi

Hazırlanan dolgusuz PDMS ve PVA membranların ve ağırlıkça %15 13X dolgulu PDMS ve ağırlıkça %10 TiO_2 dolgulu PVA membranların morfolojileri Thermo Scientific Apreo 2S markalı bir alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir. FESEM analizi için membran örnekleri sıvı nitrojen içinde dondurulmuş, kırılmış ve ardından paladyum ile kaplanmıştır. PDMS ve PVA membranların FESEM görüntüleri Şekil 4.7 ve 4.8'te gösterilmiştir.

Dolgusuz PDMS (Şekil 4.7(a)) ve PVA (Şekil 4.8(a)) membranlar pürüzsüz ve homojen bir morfolojiye sahiptir. Şekil 4.7(b) ve 4.7(b)'de gösterilen membranların kesitsel FESEM mikrografları, zeolite 13X'in ve TiO_2 nanopartiküllerinin sırasıyla PDMS ve PVA polimer matrisleri içinde iyi bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca, PDMS ve PVA polimer matrisleri ile sırasıyla zeolit 13X ve TiO_2 arasında bir arayüzey boşluğu gözlenmemiştir.

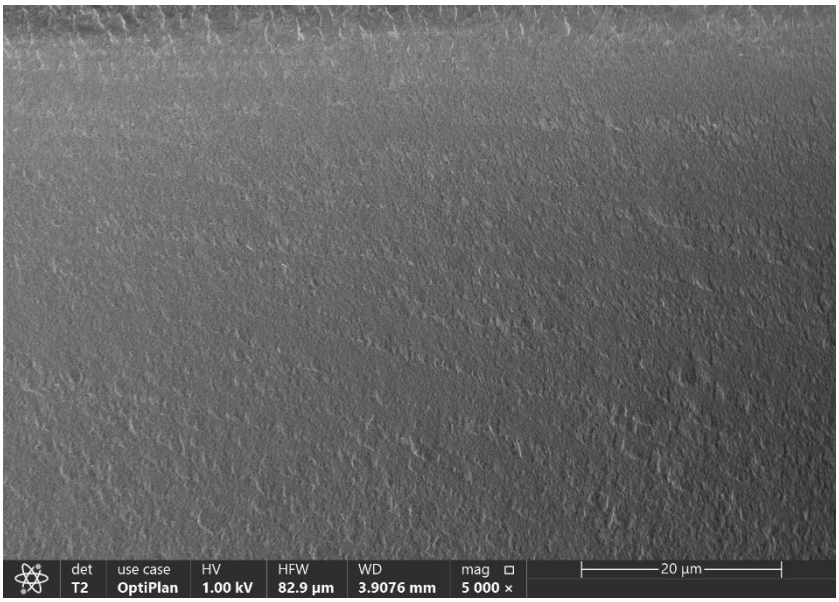


(a)

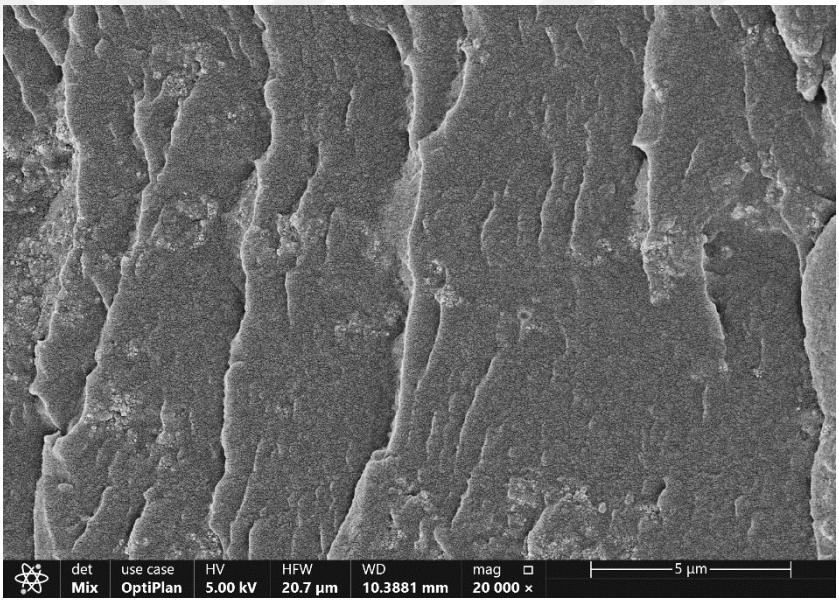


(b)

Şekil 4.7 Dolgusuz PDMS (a) ve %15 zeolit 13X dolgulu PDMS (b) membranların FESEM görüntüleri.



(a)



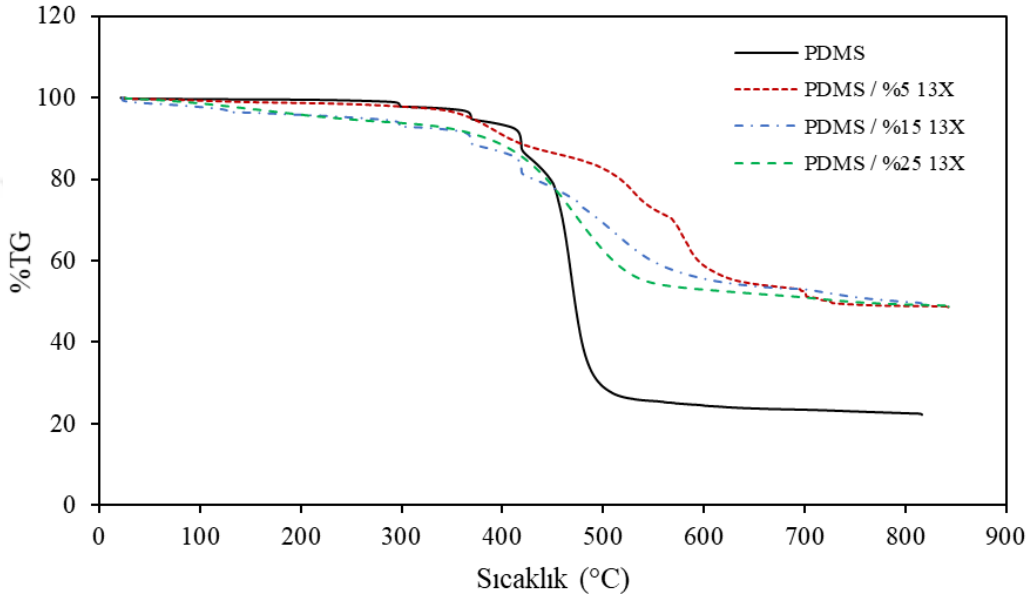
(b)

Şekil 4.8 Dolgusuz PVA (a) ve %10 TiO_2 dolgulu PVA (b) membranların FESEM görüntüleri.

4.3.3 Termogravimetrik Analiz (TGA)

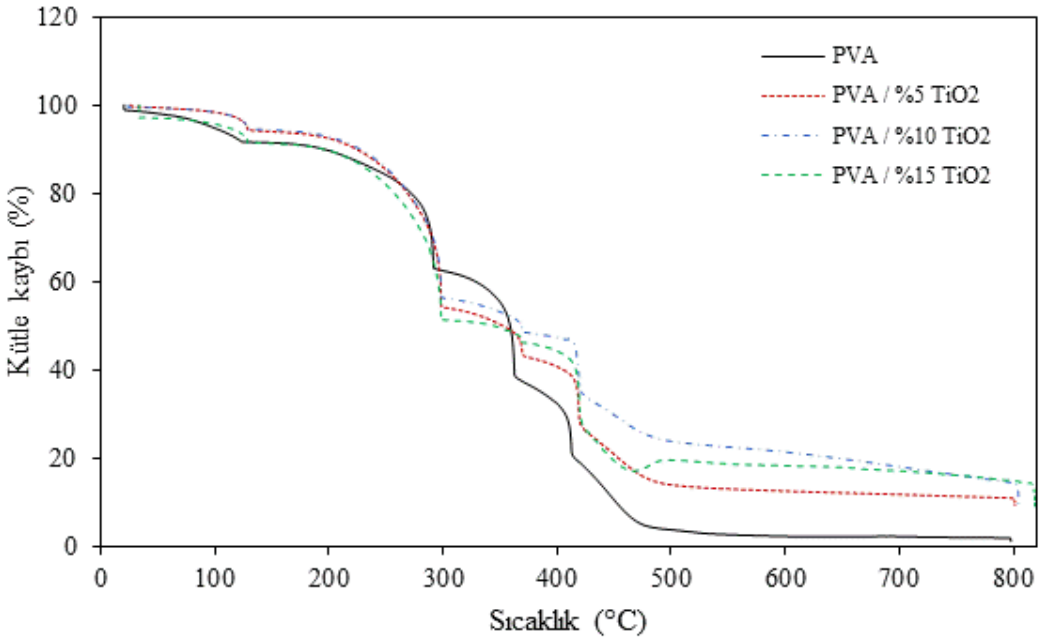
Termogravimetrik analiz, dolgusuz ve dolgulu PDMS ve PVA membranların termal kararlılığını incelemek için azot atmosferi altında 10°C/dak ısıtma hızıyla Extar 6300 TG/DTA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PDMS ve PVA membranların TGA analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

Şekil 4.9'den görülebileceği gibi, dolgusuz PDMS membran büyük oranda yaklaşık 370-550°C sıcaklık aralığında bozunmaktadır. Saf PDMS membranın ağırlık kaybı, zeolite 13X ile dolgulanmış karışık matris membranlardan daha yüksektir. Zeolit dolgulu membranlar için ağırlık kaybı daha geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelmiştir ve termal bozunmanın büyük oranda tamamlanması 750°C üstündedir. Zeolit 13X ilavesinin bozunmayı önlemesi nedeniyle PDMS'in termal özelliklerini geliştirdiği görülmektedir (Sethy vd., 2019).



Şekil 4.9 PDMS ve zeolit 13X dolgulu PDMS membranların TGA profilleri.

PVA ve nonokompozit PVA/TiO_2 membranlarının TGA profili Şekil 4.10'da verilmiştir. Membranların TGA profillerinin PVA'nın karakteristik bozunma aşamalarına uygun bir şekilde benzer bir bozunma eğilimi gösterdiği görülebilmektedir. İlk bozunma adımı, polimerik matristeki serbest ve bağlı su nedeniyle yaklaşık 75°C'de başladığı gözlenmektedir. Daha sonra PVA yan gruplarının ve PVA ana zincirinin ayrışmasıyla yaklaşık 500°C'de bozunma tamamlanmaktadır. PVA ve PVA/ TiO_2 membranlarının bozunma profilleri birbirlerine oldukça benzer görünmektedir. Ancak, nanokompozit PVA/TiO_2 membranların bozunma profili daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

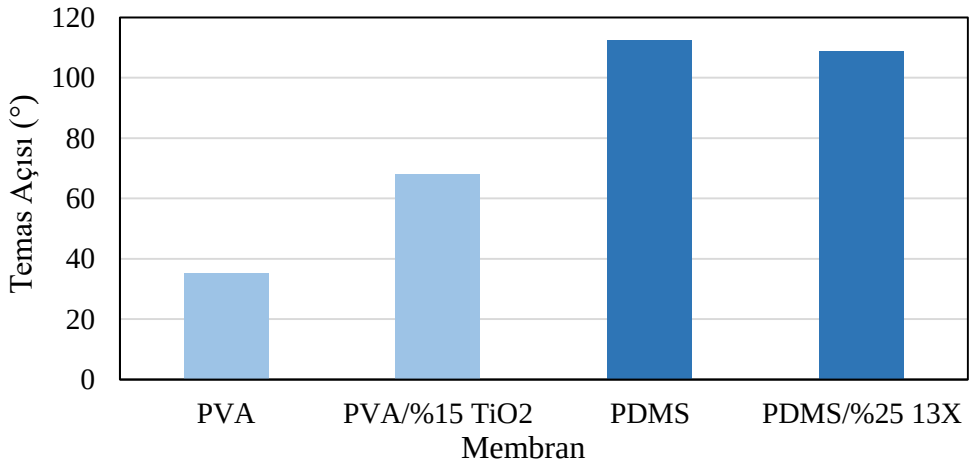


Şekil 4.10 PVA ve TiO_2 dolgulu PVA membranların TGA profilleri.

Şekil 4.9 ve 4.10'dan, zeolite 13X ve nanoboyutlu TiO_2 dolgu ilavelerinin sırasıyla PDMS ve PVA polimer matrilerinin termal kararlılığını artırdığı sonucuna varılmıştır.

4.3.4 Temas Açısı Ölçümü

Hazırlanan PDMS ve PVA bazlı membranların hidrofilikliğinin değerlendirilebilmesi için homojen PDMS ve %25 zeolit 13X içerikli ve homojen PVA ve %15 TiO_2 içerikli PVA membranların temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11 Homojen ve dolgulu PDMS ve PVA bazlı membranların temas açıları.

Temas açısı ölçümü sonuçlarına göre, Şekil 4.11'den görülebileceği gibi PVA yapısına nanoboyutlu TiO_2 dolgulamasının yapılmasıyla temas açısının belirgin biçimde arttığı ve hidrofilitesinin azaldığı görülebilmektedir. Bu durumun, polimer matris yapısındaki TiO_2'nin, Ti^{4+} 'ün oksijen ile bağlanması yoluyla OH bölgelerini kaplayarak polimer/su bağının oluşumunu sınırlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Padzli vd., 2022). Ağırlıkça %25 zeolit 13X içeren karışık matris PDMS membranın temas açısı homojen PDMS membranla karşılaştırıldığında belirgin bir değişim gözlenmemiş ve sınırlı bir azalma meydana gelmiştir. Temas açısındaki azalmanın hidrofobik polimer yüzdesinin azalmasından ve zeolit 13X'in düşük bir Si/Al oranına sahip olmasından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır (Jha ve Singh, 2016).

5
DENEYSEL SONUÇLAR

Pervaporasyon yönteminde, geçirgen maddelerin bir membran boyunca taşınması sorpsiyon-difüzyon-desorpsiyon adımlarını içerir; bu nedenle, sorpsiyon deneylerinin bulguları membranın ayırma performansını değerlendirmek için çok önemlidir. Karışımdaki bileşenlerin membran üzerine sorpsiyonu, temas yüzeyindeki aktivite gradyanının neden olduğu termodinamik bir olaydır. Sorpsiyon, çözücü ve polimer arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

Sorpsiyon deneylerinde, hazırlanan zeolit 13X dolgulu PDMS membranlar ve nanoboyutlu TiO_2 dolgulu PVA membranlar saf su, İPA ve İPA/su karışımları (ağırlıkça %12 İPA) içeren kapalı kaplara daldırılmıştır. Membranların ağırlıkları sorpsiyon dengesine ulaşılana kadar her gün tartılmıştır. Sorpsiyon yüzdesi şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\%\ \text{Sorpsiyon} = \frac{w_e - w_d}{w_d} x100 \qquad (5.1)$$

Burada we ve wd sırasıyla kuru ve sorpsiyon dengesine gelmiş membranların ağırlıklarıdır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar kullanılarak, karışımdaki bileşenlerden biri ile polimerik membran arasındaki etkileşim derecesini ifade eden ikili etkileşim parametreleri (χ_{im}) aşağıdaki denklemden hesaplanabilir (Rhim ve Huang 1989):

$$\chi_{im} = -\frac{\ln(1-\nu_m)+\nu_m}{\nu_m^2} \qquad i=1,2 \qquad (1: \text{İPA}, 2: \text{su}) \qquad (5.2)$$

ν_m membran hacim fraksiyonudur ve şu şekilde tanımlanabilir (Kurbatov ve Indeikin, 2017):

$$\nu_m = \left[\left(\frac{\rho_m}{\rho_s}\right) \cdot \left(\frac{w_e - w_d}{w_d}\right) + 1\right]^{-1} \qquad (5.3)$$

Burada ρ_m ve ρ_s sırasıyla membran ve çözücünün yoğunluklarıdır. Hazırlanan PDMS/13X ve PVA/TiO_2 membranların yoğunlukları Arşimet prensibine göre ölçülmüştür. Membran yoğunlukları Tablo 5.1'de, farklı sıcaklıklardaki izopropilalkol ve suyun yoğunlukları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1 PDMS ve PVA bazlı membranların yoğunlukları.

Membran	**Yoğunluk (g/cm^3)**
PDMS	1,022
PDMS / %5 13X	1,048
PDMS / %15 13X	1,089
PDMS / %25 13X	1,146
PVA	1,314
PVA / %5 TiO_2	1,394
PVA / %10 TiO_2	1,399
PVA / %15 TiO_2	1,472

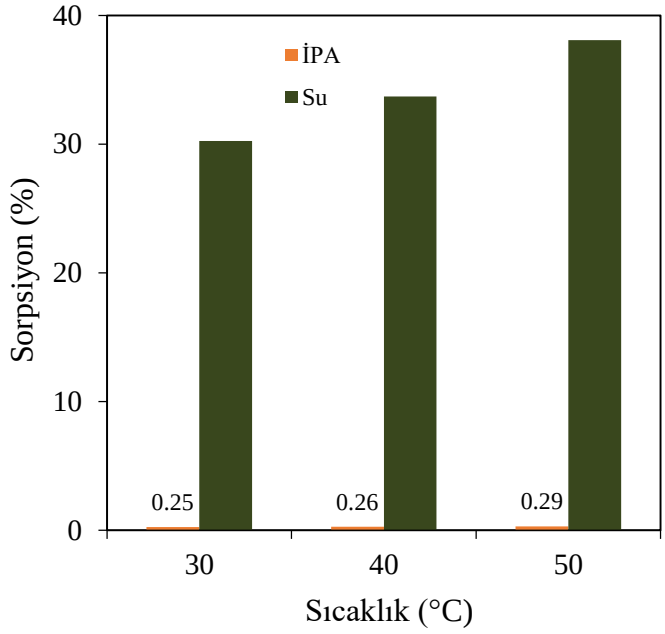
Tablo 5.2 İzopropilalkol ve suyun bazı özellikleri.

Özellik	**İzopropilalkol**			**Su**			**Kaynak**
M_w ($g \cdot mol^{-1}$)	60,09			18,016			(Liley vd. 1997)
T_{bp} (°C)	82,5			100,0			
	Molar Hacim ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)[a]			**Yoğunluk** ($g \cdot cm^{-3}$)			
Bileşen	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	
İzopropilalkol	77,39	78,18	79,19	0,7764	0,7686	0,7588	(Bhuiyan vd. 2007)
Su	18,09	18,16	18,23	0,9956	0,9922	0,9880	(Dean 1999)

[a]hesaplanan değerler.

5.1 PVA Membranın Saf Madde Sorpsiyon Davranışı

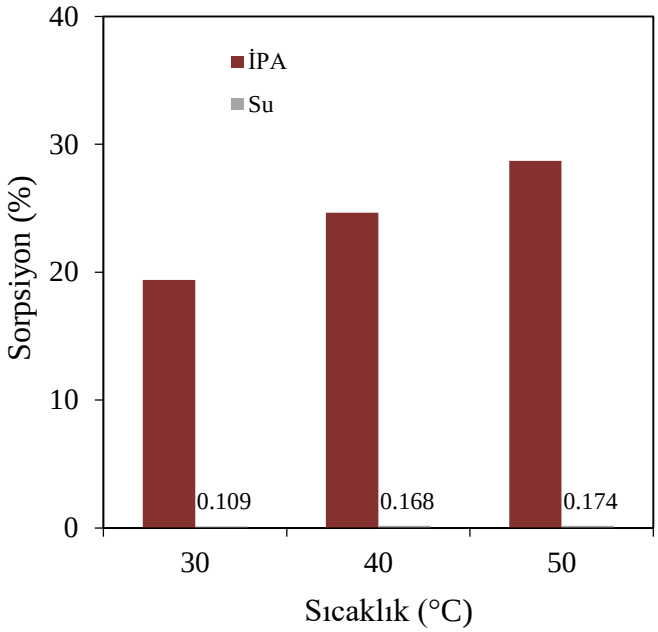
PVA membranın sorpsiyon davranışı Şekil 5.1'de verilmiştir. PVA membranın hidrofilik yapısı nedeniyle su ve izopropanol için elde edilen sorpsiyon değerleri arasında belirgin bir farklılık mevcuttur. PVA membranın kimyasal benzeşimi nedeniyle suyu daha çok tercih etmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte polimer zincirlerindeki termal dalgalanmalar nedeniyle suyun sorpsiyon miktarı da artmaktadır.



Şekil 5.1 PVA membranın farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon davranışı.

5.2 PDMS Membranın Saf Madde Sorpsiyon Davranışı

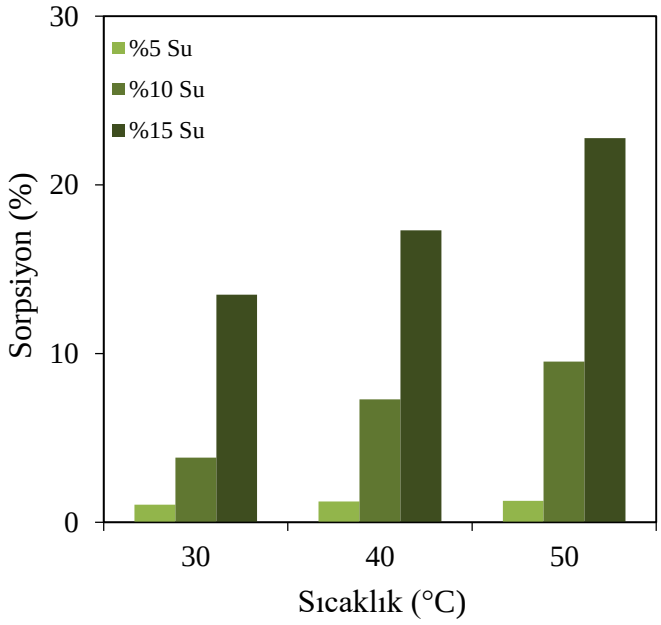
PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon davranışı Şekil 5.2'de verilmiştir. PDMS membranın hidrofobik yapısı nedeniyle İPA'yı daha çok tercih ettiği görülebilmektedir ve İPA için elde edilen sorpsiyon değeri suyunkiyle karşılaştırıldığında belirgin biçimde daha yüksektir. Sıcaklık artışı ile birlikte polimer zincir hareketlerinin artması nedeniyle izopropanol sorpsiyon miktarının da arttığı görülmüştür.



Şekil 5.2 PDMS membranın farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon davranışı.

5.3 PVA Membranın İPA/Su Karışımlarındaki Sorpsiyon Davranışı

PVA membranın ağırlıkça %5, %10 ve %15 su içerikli İPA/su karışımlarında 30, 40 ve 50°C'deki sorpsiyon davranışı Şekil 5.3'de verilmiştir.

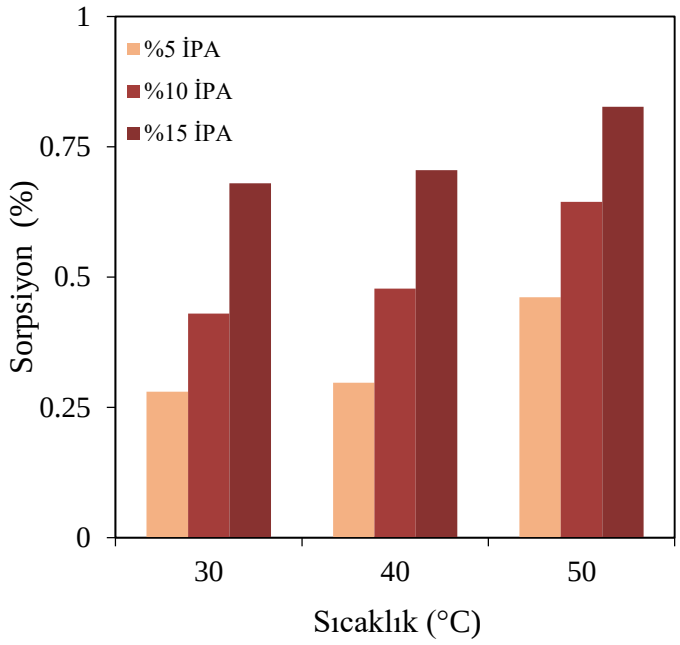


Şekil 5.3 PVA membranın farklı sıcaklıklarda İPA/su karışımlarındaki sorpsiyon davranışı.

Şekilde görülebildiği gibi, karışım içerisindeki su konsantrasyonunun artması ile birlikte PVA membrandaki toplam sorpsiyon miktarı da artmaktadır. Toplam sorpsiyondaki artışın, hidrofilik yapıdaki PVA membranın kimyasal benzeşiminden dolayı daha çok sudan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum saf madde sorpsiyonuyla da uyumludur.

5.4 PDMS Membranının İPA/Su Karışımındaki Sorpsiyon Davranışı

PDMS membranın ağırlıkça %5, %10 ve %15 İPA içerikli İPA/su karışımlarında 30, 40 ve 50°C'deki sorpsiyon davranışı Şekil 5.4'de verilmiştir. Karışım içerisindeki izopropanol konsantrasyonunun artması ile birlikte PDMS membrandaki toplam sorpsiyon miktarı da artmaktadır. Toplam sorpsiyondaki artışın, hidrofobik yapıdaki PDMS membranın kimyasal benzeşiminden dolayı daha çok İPA'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum saf madde sorpsiyonuyla da uyumludur.

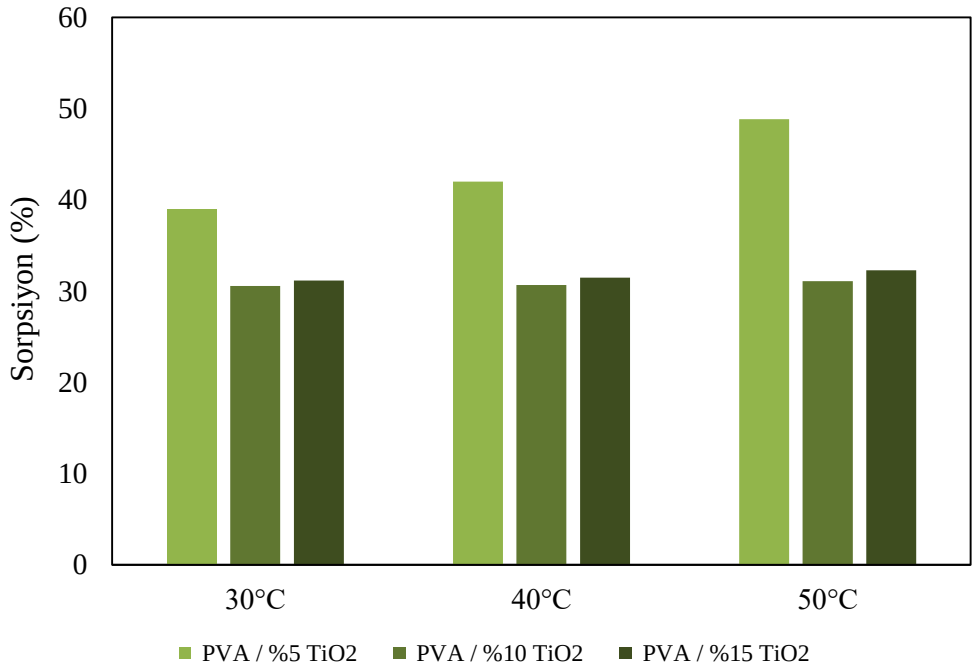


Şekil 5.4 PDMS membranın farklı sıcaklıklarda İPA/su karışımlarındaki sorpsiyon davranışı.

5.5 Nanoboyutlu TiO_2 Dolgulu Karışık Matris PVA Membranın Sorpsiyon Davranışı

Ağırlıkça %5, %10 ve %15 nanoboyutlu TiO_2 içerikli karışık matris PVA membranın saf su içindeki ve azeotropik noktada olmak üzere ağırlıkça %12 su içerikli İPA/su karışımındaki 30, 40 ve 50°C'deki sorpsiyon davranışı sırasıyla Şekil 5.5 ve 5.6'da verilmiştir.

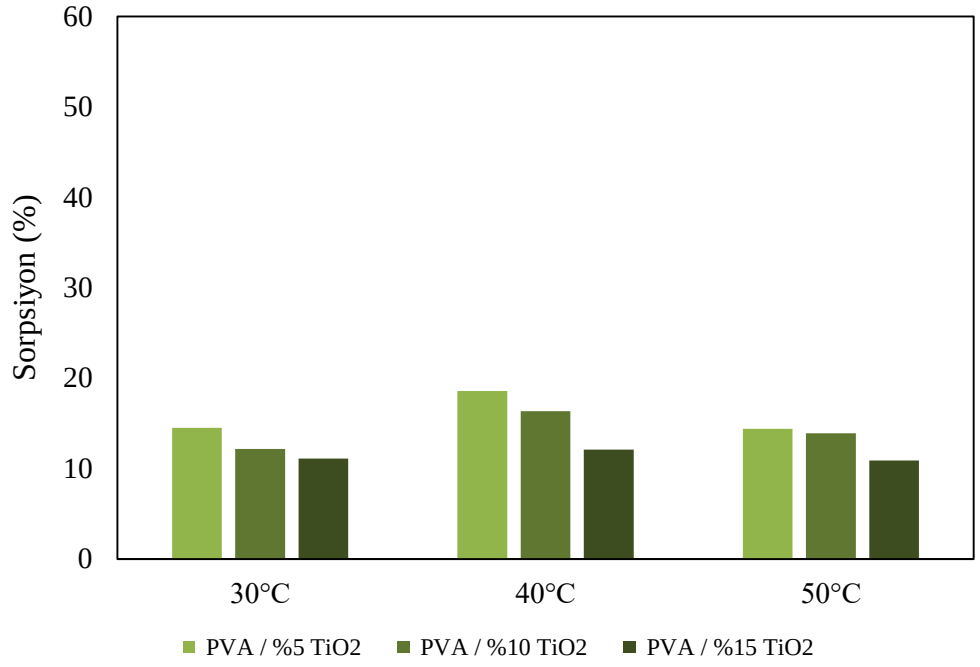
TiO_2 içerikli karışık matris PVA membranın saf su içindeki sorpsiyon davranışının verildiği Şekil 5.5'ten görülebileceği gibi sıcaklığın artışıyla birlikte, polimer zincir hareketliliğinin artması nedeniyle karışık matris PDMS membranın su sorpsiyonu özellikle %5 TiO_2 içerikli PVA membran için belirgin biçimde artmaktadır. Bununla birlikte, membrandaki inorganik madde içeriğinin artması sonucunda membrandaki polimer fazının azalması nedeniyle %10 ve %15 TiO_2 dolgulu PVA membranların su sorpsiyonu daha düşük olarak elde edilmiş ve sıcaklıkla sorpsiyondaki değişim az olmuştur. En yüksek su sorpsiyon değerleri %15 TiO_2 içerikli PVA membran için 50°C sıcaklıkta elde edilmiştir.



Şekil 5.5 PVA membranların farklı sıcaklıklarda saf sudaki sorpsiyon davranışı.

Nanoboyutlu TiO_2 dolgulu PVA membranların %12 su içerikli İPA/su karışımı içindeki sorpsiyon davranışı Şekil 5.6'da verilmiştir. 30°C'den 40°C'ye sıcaklığın

artışıyla birlikte toplam sorpsiyonda sınırlı bir artış meydana gelmiştir. 50°C sıcaklıkta karışımda İPA oranının fazla olması nedeniyle toplam sorpsiyonda azalma meydana gelmiştir.

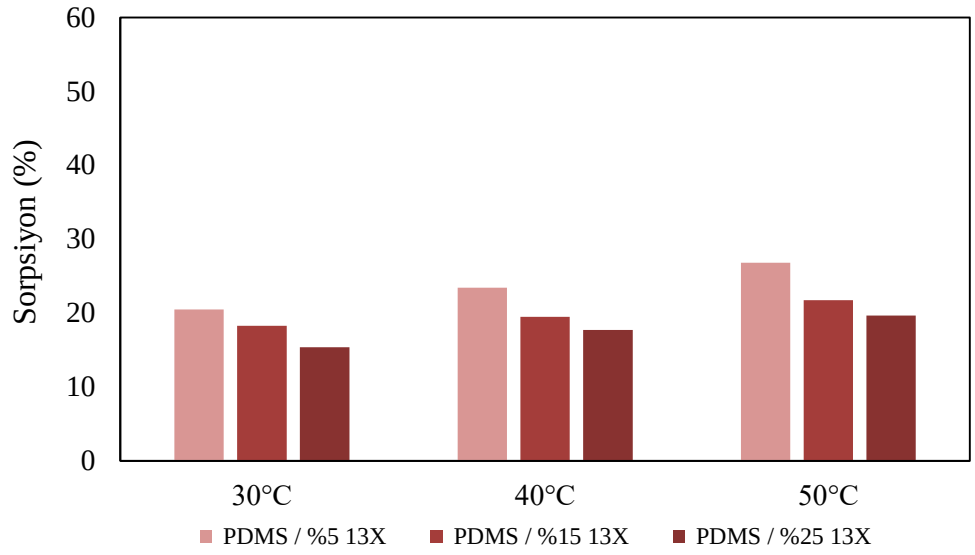


Şekil 5.6 PVA membranların farklı sıcaklıklarda %12 su içerikli karışım içindeki sorpsiyon davranışı.

5.6 Zeolit 13X Dolgulu Karışık Matris PDMS Membranın Sorpsiyon Davranışı

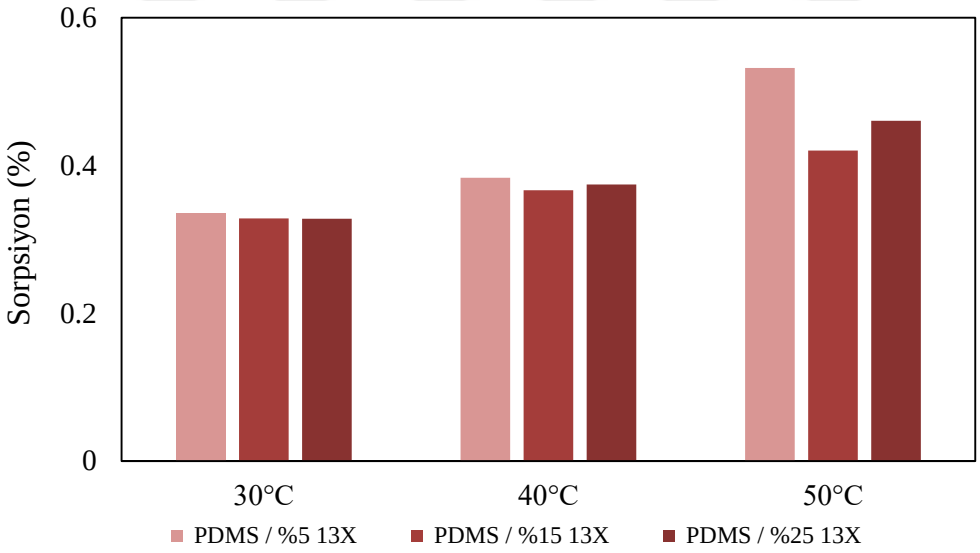
Ağırlıkça %5, %15 ve %25 zeolit 13X içerikli karışık matris PDMS membranın saf İPA'da ve azeotropik noktada olmak üzere ağırlıkça %12 İPA içerikli sulu karışımdaki sorpsiyon davranışları sırasıyla Şekil 5.7 ve 5.8'de verilmiştir.

Şekil 5.7'den görülebileceği gibi sıcaklığın artışıyla birlikte, polimer zincirlerinin segmental hareketlerinin artması nedeniyle karışık matris PDMS membranın İPA sorpsiyonu da artmaktadır. Bununla birlikte, membrandaki zeolit içeriğinin artması, membrandaki polimer fazının azalması nedeniyle azalmaktadır. En yüksek İPA sorpsiyonu %25 zeolit 13X içerikli PDMS membran için 50°C'de elde edilmiştir.



Şekil 5.7 PDMS membranların farklı sıcaklıklarda saf İPA içindeki sorpsiyon davranışı.

Şekil 5.8'de PDMS membranların 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda azeotropik noktadaki %12 İPA içerikli İPA/su karışımı içindeki sorpsiyon davranışı verilmiştir.



Şekil 5.8 PDMS membranların farklı sıcaklıklarda %12 İPA içerikli karışım içindeki sorpsiyon davranışı.

Karışık matris PDMS membranların sorpsiyonu sıcaklığın artışıyla birlikte polimer zincirlerindeki termal dalgalanmalar nedeniyle artmaktadır. PDMS membranın suyla karşılaştırıldığında organiklere karşı daha yüksek kimyasal benzeşiminden

dolayı karışımdaki İPA içeriği nedeniyle su sorpsiyonundan daha yüksek bir sorpsiyon değeri elde edilmektedir. Bununla birlikte, karışımdaki su içeriğinin fazla olması nedeniyle membranın toplam sorpsiyonu saf İPA ile karşılaştırıldığında oldukça düşük elde edilmiştir.

Tablo 5.3'de, karışık matris PDMS/13X ve PVA/TiO_2 membran/çözücü sistemleri için sorpsiyon verilerinden yararlanarak (5.2) ve (5.3) Eşitliklerinden hesaplanan hacim fraksiyonları (ν_{im}) ve etkileşim parametreleri (χ_{im}) verilmiştir.

Tablo 5.3 Farklı sıcaklıklarda membran hacim kesirleri ve etkileşim parametreleri (1: izopropanol, 2: su).

T (°C)	**PDMS**		**PVA**	
	ν_{1m}	χ_{1m}	ν_{2m}	χ_{2m}
30	0,797	1,254	0,6768	0,988
40	0,753	1,139	0,6395	0,931
50	0,721	1,069	0,5981	0,876
	PDMS / %5 13X		**PVA / %5 TiO_2**	
	ν_{1m}	χ_{1m}	ν_{2m}	χ_{2m}
30	0,783	1,216	0,6474	0,942
40	0,758	1,150	0,6289	0,916
50	0,730	1,086	0,5919	0,869
	PDMS / %15 13X		**PVA / %10 TiO_2**	
	ν_{1m}	χ_{1m}	ν_{2m}	χ_{2m}
30	0,796	1,252	0,6997	1,028
40	0,784	1,217	0,6981	1,025
50	0,798	1,257	0,6943	1,018
	PDMS / %25 13X		**PVA / %15 TiO_2**	
	ν_{1m}	χ_{1m}	ν_{2m}	χ_{2m}
30	0,716	1,060	0,6847	1,001
40	0,755	1,144	0,6816	0,996
50	0,771	1,184	0,6751	0,985

Membran ve çözücü arasındaki kimyasal benzeşim, şişme derecesine, membran ve çözücü molekülü arasındaki etkileşime ve membran yapısına da bağlı olan etkileşim parametresinin değerini belirler.

Tablo 5.3, PDMS bazlı membranların İPA ile etkileşim parametresinin su ile etkileşim parametresinden, PVA bazlı membranların su ile etkileşim parametresinin İPA ile etkileşim parametresinden belirgin biçimde daha düşük olduğunu göstermektedir. İkili etkileşim parametresinin düşüklüğü kimyasal benzeşimin daha yüksek olduğunu ve membranın ilgili bileşeni daha çok tercih edebileceğini ifade etmektedir.

6
SONUÇLAR

İzopropanol/su karışımının saflaştırılması ve izopropanolün sulu karışımdan geri kazanılması için sırasıyla PVA ve PDMS bazlı membranlar hazırlanmış ve FTIR, FESEM, TGA ve temas açısı analizleri ile yapısal ve termal özellikleri ortaya konmuştur. Hazırlanan homojen PVA ve PDMS membranlar kullanılarak saf su, saf İPA, ağırlıkça %5, %10 ve %15 su içerikli ve %5, %10 ve %15 İPA içerikli İPA/Su karışımı için 30°C, 40°C ve 50°C' de sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İPA su karışımının dehidrayonuyla İPA saflaştırılmasına yönelik olarak ağırlıkça %5, %10 ve %15 nanoboyutlu TiO_2 içerikli karışık matris PVA membranın saf su içindeki ve azeotropik noktada olmak üzere ağırlıkça %12 su içerikli İPA/su karışımındaki ve ayrıca İPA/su karışımından İPA'nın geri kazanımına yönelik olarak ağırlıkça %5, %15 ve %25 zeolit 13X içerikli karışık matris PDMS membranın saf İPA'da ve azeotropik noktada olmak üzere ağırlıkça %12 İPA içerikli sulu karışımdaki sorpsiyon davranışları 30, 40 ve 50°C'de incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen sorpsiyon verileri kullanılarak hazırlanan PVA ve PDMS bazlı membranların isopropanol ve su ile etkileşim parametreleri farklı sıcaklıklar için hesaplanmıştır. Hesaplanan etkileşim parametreleri PDMS membran ile İPA arasındaki ve PVA ile su arasındaki kimyasal benzeşimin daha yüksek olduğunu ve membranın ilgili bileşeni daha çok tercih edebileceğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalar, sıcaklığın artması ile birlikte toplam sorpsiyon miktarının arttığını göstermiştir. PVA ile yapılan çalışmalarda, su konsantrasyonunun artması ile birlikte sorpsiyon miktarının arttığı, PDMS ile yapılan çalışmalarda ise İPA konsantrasyonunun artması ile birlikte membrandaki sorpsiyon miktarının arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, PVA membranın İPA/su karışımlarının pervaporasyon yöntemiyle saflaştırılmasında, PDMS membranın ise İPA/su karışımlarından düşük konsantrasyondaki İPA'nın geri kazanılmasında kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

Alan, Ü. (2021). *Şehir Atık Suyu Arıtma Tesisindeki Atık Su ve Çamurundaki Bor'un Membran Filtre Üzerinde Önderiştirilmesi Çalışması*. Yüksek Lisans Tezi, Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırklareli.

Amirilargani, M., & Sadatnia, B. (2014). Poly(vinyl alcohol)/zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8) Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 469, 1-10.

Arçevik, E. (2010). *Dehidrasyona Yönelik Zeolit Dolgulu Membranların Saf Çözücülerdeki Sorpsiyon Davranışın ve Pervaporasyon Performansının İncelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Baelen, D., Bruggen, B., Dungen, K., Degreve, J., & Vandecasteele, C. (2005). Pervaporation of Water–Alcohol Mixtures and Acetic Acid–Water Mixtures. *Chemical Engineering Science*, 60, 1583–1590.

Baker, R.W. (2000). *Membrane Separation*. Academic Press.

Baker, R.W. (2004). *Membrane Technology and Applications* (2nd ed.). John Wiley & Sons.

Bhandari, S. (2016). *Design of a Solvent Recovery Systems in a Pharmaceutical Manufacturing Plant.* Master of Science Thesis, KTH Royal Institute of Technology, Sweden.

Bhat, S., Mallika, N., & Aminabhavi, T. (2006). Microporous Alumino-Phosphate ($AlPO_4$-5) Molecular Sieve-Loaded Novel Sodium Alginate Composite Membranes for Pervaporation Dehydration of Aqueous–Organic Mixtures Near Their Azeotropic Compositions. *Journal of Membrane Science*, 282(1-2), 473-483.

Bhuiyan, M.M.H., Ferdaush, J., & Uddin, M.H. (2007). Densities and Viscosities of Binary Mixtures of {dimethylsulfoxide + Aliphatic Lower Alkanols (C1–C3)} at Temperatures from T = 303.15 K to T = 323.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 675–683.

Bolto, B., Hoang, M., & Xie, Z. (2011). A Review of Membrane Selection for the Dehydration of Aqueous Ethanol by Pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(3), 227-235.

Büyükolca, G. (2021). *Karbondioksit Ayırma Amaçlı İnce Film Kompozit/Nanokompozit Membranların Hazırlanması.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.

Chen, C., Xiao, Z., Deng, K., Li, W., Cui, H., & Zhang, J. (2013). Pervaporation of High Boiling Point Organic Compounds with Composite PDMS Membrane. *Separation Science and Technology*, 48(8), 1252-1260.

Das, P., Ray, S.K., Kuila, S.B., Samanta, H.S., & Singha, N.R. (2011). Systematic Choice of Crosslinker and Filler for Pervaporation Membrane: A Case Study with Dehydration of Isopropyl Alcohol–Water Mixtures by Polyvinyl Alcohol Membranes. *Separation and Purification Technology*, 159–173.

Dean, J.A. (1999). *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill.

Demet, B. (2022). *Bütanol Geri Kazanımı İçin Nanokompozit Poli(dimetilsiloksan) Membran Hazırlanması ve Pervaporasyon Performansının Belirlenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Demirdere, M.E., Akal, M., & Ünlü, D. (2021). İlaç Endüstrisi Atık Sularından İzopropanolün Pervaporatif Geri Kazanımı. *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(2).

Drioli, E., & Giorno, L. (2009). *Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations.* Wiley-VCH.

Drioli, E., Stankiewicz, A.I., & Macedonio, F. (2011). Membrane Engineering in Process Intensification: An Overview. *Journal of Membrane Science*, 380(1-2), 1-8.

Ebrahimian, F., Sadeghi, M., Moheb, A., & Shafiei, M. (2018). Pervaporation Separation of Water-Isopropyl Alcohol Mixture by PVA/LiBr Membrane. *Polymer Engineering and Science*, 59, E101-E111.

Farid, O., Mansour, F., Habib, M., Robinson, J., & Tarleton, S. (2016). Investigating the Sorption Influence of Poly (Vinyl Alcohol) (PVA) at Different Crosslinking Content. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 293-298.

Gnus, M., Dudek, G., & Turczyn, R. (2018). The Influence of Filler Type on the Separation Properties of Mixed-Matrix Membranes. *Chemical Papers*, 5(72), 1095-1105.

Gül, A., & Tiyek, İ. (2022). Membran Teknolojileri ve Membran Teknolojilerinin Elektrospinning Yöntemi ile Nano Lif Üretimi Üzerine Literatür Taraması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(3), 183-211.

Farhan, N.M., Ibrahim, S.S., & Alsalhy, Q.F. (2023). A New PERVAPTM Membrane to Enhance the Dehydration of Isopropanol by Pervaporation. *South African Journal of Chemical Engineering*, 45, 269-282.

Hasırcı, G., & Hilmioğlu, N. (2020). *Pervaporasyon Destekli Gliserol Karbonat Sentezi.* International Marmara Sciences Congress, Kocaeli, Türkiye, 4-5.

Hong, Y.K., & Hong, W.H. (1999). Influence of Ceramic Support on Pervaporation Characteristics of IPA/Water Mixtures Using PDMS/Ceramic Composite Membrane. *Journal of Membrane Science*, 159(1–2), 29-39.

Huang, Z., Ru, X., Zhu, Y., Guo, Y., & Teng, L. (2019). Poly(vinyl alcohol)/ZSM-5 Zeolite Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol/Water Solution Through Response Surface Methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, 144, 19-34.

Ismail, A.F., Khulbe, K.C., & Matsuura, T. (2015). *Gas Separation Membranes*. Springer.

Jha, B., & Singh, D.N. (2016). *Basics of Zeolites*. In Fly Ash Zeolites (pp. 113-145). Springer.

Jiang, L.Y., Wang, Y., Chung, T.S., Qiao, X.Y., & Lai, J.Y. (2009). Polyimide Membranes for Pervaporation and Biofuels Separation. *Progress in Polymer Science,* 34(11), 1135-1160.

Jyoti, G., Keshav, A., & Anandkumar, J. (2015). Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction. *Journal of Engineering*, 2015(1).

Kara, B. (2022). *Fonksiyonelleştirilmiş Grafen Oksit Katkılı Kompozit Membranların Su Arıtımındaki Performanslarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Khulbe, K.C., Feng, C.Y., & Matsuura, T. (2008). *Synthetic Polymeric Membranes*. Springer.

Khulbe, K.C., & Matsuura, T. (2021). *Nanotechnology in Membrane Processes.* Springer.

Kılıç, E.C. (2021). *Sulu Organik Karışımların Ayrılmasına Yönelik Pervaporasyon Modelleme Çalışmaları ve Buhar Sıvı Denge Hesaplamaları.* Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kittur, A.A., Kariduraganavar, M.Y., Kulkarni, S.S., & Aralaguppi, M.I. (2004). Preparation of Zeolite-Incorporated Poly(dimethyl siloxane) Membranes for the Pervaporation Separation of Isopropyl Alcohol/Water Mixtures. *Department of Chemistry and Center of Excellence in Polymer Science, Karnatak University*, 96, 1377-1387.

Kittur, A.A., Kariduraganavar, M.Y., Toti, U.S., Ramesh, K., & Aminabhavi, T.M. (2003). *Pervaporation Separation of Water–Isopropanol Mixtures Using ZSM-5 Zeolite Incorporated Poly(vinyl alcohol) Membranes*. Department of Chemistry and Center of Excellence in Polymer Science, Karnatak University.

Kocatüfek, M.N. (2020). *Membran Sistemleri ile Konsantrasyon ve Depolama Koşullarının Çilek Suyunun Bazı Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Etkileri.* Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çorum.

Koyuncu, İ. (2001). *Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kuila, S.B., & Ray, S.K. (2013). Separation of Isopropyl Alcohol–Water Mixtures by Pervaporation Using Copolymer Membranes: Analysis of Sorption and Permeation. *Chemical Engineering Research and Design,* 377-388.

Kulkarni, A.S., Badi, S.M., Sajjan, A.M., Banapurmath, N.R., Kariduraganavar, M.Y., & Shettar, A.S. (2019). *Preparation and Characterization of B2SA Grafted Hybrid Poly(vinyl alcohol) Membranes for Pervaporation Separation of Water-Isopropanol Mixtures.* Chemical Data Collections, 22.

Kurbatov, V.G., & Indeikin, E.A. (2017). Investigation of the Swelling and Network Parameters of Epoxy Coatings Containing Polyaniline. *International Polymer Science and Technology,* 44, 13-16.

Kurkuri, M., Toti, U.S., & Aminabhavi, T.M. (2002). Syntheses and Characterization of Blend Membranes of Sodium Alginate and Poly(vinyl alcohol)

for the Pervaporation Separation of Water-Isopropanol Mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(14), 3642-3651.

Li, Y., Wee, L.H., Martens, J.A., & Vankelecom, F.J. (2014). ZIF-71 as a Potential Filler to Prepare Pervaporation Membranes for Bio-alcohol Recovery. *Journal of Materials Chemistry*, 2.

Liley, P.E., Thomson, G.H., Friend, D.G., Daubert, T.E., & Buck, E. (1997). *Physical and Chemical Data.* In R.H. Perry, D.W. Green, & J.O. Maloney (Eds.), Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th ed., pp. 2-374). McGraw-Hill.

Malekpour, A., Mostajeran, B., & Koohmareh, G.A. (2017). Pervaporation Dehydration of Binary and Ternary Mixtures of Acetone, Isopropanol and Water Using Polyvinyl Alcohol/Zeolite Membranes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 118, 47-53.

Miller-Chou, B.A., & Koenig, J.L. (2003). A Review of Polymer Dissolution. *Progress in Polymer Science*, 28(8), 1223-1270.

Murali, R.S., Padaki, M., Matsuura, T., Abdullah, M.S., & Ismail, A.F. (2014). Polyaniline In Situ Modified Halloysite Nanotubes Incorporated Asymmetric Mixed Matrix Membrane for Gas Separation. *Separation and Purification Technology*, 132, 187-194.

Ong, Y.K., Shi, G.M., Le, N.L., Tang, Y.P., Zuo, J., Nunes, S.P., & Chung, T.S. (2016). Recent Membrane Development for Pervaporation Processes. *Progress in Polymer Science*, 57, 1-31.

Ozkoc, G., Hilmioglu, N., & Nigiz, F. (2015). A Study on the Separation Performance of Zeolite Filled Thin Film Composite Poly(dimethyl siloxane) Membrane. *Materials and Design*, 88, 942–949.

Padzli, N.F.M., Ahmad, N.F., Hussain, Z., Seman, A.A., & Shafiq, M.D., & Yong, P.S. (2022). Development of Cross-linked Polyvinylalcohol-Titaniumdioxide (PVA/TiO_2) Film for Antibacterial Coating on Steel. *Malaysian Journal of Microscopy*, 18(2), 1-9.

Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., & Cordero, B.M. (1999). Analytical Applications of Separation Techniques Through Membranes. *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130.

Purkait, M.K., & Singh, R. (2004). *Membrane Technology in Separation Science.* Taylor & Francis Group.

Purkait, M.K., Sinha, M.K., Mondal, P., & Singh, R. (2018). Introduction to Membranes. *Interface Science and Technology*, 25, 1-37.

Raeisi, Z., Moheb, A., & Arani, M.N. (2021). Non-Covalently-Functionalized CNTs Incorporating Poly(vinyl alcohol) Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Separation of Water-Isopropanol Mixtures. *Chemical Engineering Research and Design*, 167, 157-168.

Rao, K., Subha, M.C.S., Sairam, M., Mallikarjuna, N.N., & Aminabhavi, T.M. (2006). Blend Membranes of Chitosan and Poly(vinyl alcohol) in Pervaporation Dehydration of Isopropanol and Tetrahydrofuran. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 1918-1926.

Reis, E.F. (2006). Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels and Hybrids for rMPB70 Protein Adsorption. *Materials Research,* 9, 185-191.

Rhim, J.W., & Huang, R.Y.M. (1989). On the Prediction of Separation Factor and Permeability in the Separation of Binary Mixtures by Pervaporation. *Journal of Membrane Science,* 46, 335-348.

Rösener, T.B.M. (2019). *Temperature Modulated Membrane Transport Phenomena.* Doktorarbeit, RWTH Aachen University, Institut Für Verfahrenstechnik, Aachen.

Salt, Y., & Dinçer, S. (2006). Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi,* 24(4).

Salt, Y., Salt, İ., & Tirnakci, B. (2020). *Pervaporation and Pervaporation-Assisted Esterification Processes Using Nanocomposite Membranes.* In Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation (pp. 301-327). Elsevier.

Semenova, S.I., Ohya, H., & Soontarapa, K. (1997). Hydrophilic Membranes for Pervaporation: An Analytical Review. *Desalination,* 110(3), 251-286.

Sethy, N., Arif, Z., Mishra, P., & Kumar, P. (2019). Synthesis of SiO2 Nanoparticle from Bamboo Leaf and Its Incorporation in PDMS Membrane to Enhance Its Separation Properties. *Journal of Polymer Engineering,* 39, 679–687.

Shirazi, Y., Ghadimi, A., & Mohammadi, T. (2011). Recovery of Alcohols from Water Using Polydimethylsiloxane–Silica Nanocomposite Membranes: Characterization and Pervaporation Performance. *Journal of Applied Polymer Science,* 124(4), 2871-2882.

Si, Z., Wu, H., Qin, P., Bruggen, B. V., (2022). Polydimethylsiloxane Based Membranes for Biofuels Pervaporation. Separation and Purification Technology, 298.

Singha, N.R., Kar, S., & Ray, S.K. (2009). Separation of Isopropyl Alcohol–Water Mixtures by Pervaporation Using Crosslink IPN Membranes. Chemical Engineering and Processing: *Process Intensification,* 48(5), 1020-1029.

Slater, C.S., Schurmann, T., MacMillian, J., & Zimarowski, A. (2006). Separation of Diacetone Alcohol-Water Mixtures by Membrane Pervaporation. *Separation Science and Technology,* 41(12), 2733-2753.

Smith, B. (1999). *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. CRC Press.

Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., & Ramakrishna, M. (2004). Separation of Organic–Organic Mixtures by Pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 241(1), 1–21.

Sun, D., Li, B., & Xu, Z. (2013). Pervaporation of Ethanol/Water Mixture by Organophilic Nano-silica Filled PDMS Composite Membranes. *Desalination,* 322, 159–166.

Şahin, A., & Ar, I. (2014). Synthesis and Characterization of Polyvinyl Alcohol Based and Titaniumdioxide Doped Nanocomposite Membrane. *Journal of Thermal Science and Technology*, 34(1), 153-162.

Urtiaga, A.M., Gorri, E.D., & Ortiz, I. (2006). Pervaporative Recovery of Isopropanol from Industrial Effluents. *Separation and Purification Technology*, 49(3), 245-252.

Urtiaga, A.M., Gorri, E.D., Gomez, P., Casado, C., Ibanez, R., & Ortiz, I. (2007). Pervaporation Technology for the Dehydration of Solvents and Raw Materials in the Process Industry. *Drying Technology*, 25(11), 1819-1828.

Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Alqaheem, Y., Alomair, A.A., Pérez, A., & Rana, M.S. (2017). Recent Progress of Fillers in Mixed Matrix Membranes for CO2 Separation. *Separation and Purification Technology*, 188, 431-450.

Yavuz, R. (2022). *Azeotrop Metilal/Metanol Karışımlarının Pervaporasyon Prosesi ile Saflaştırılması.* Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bursa.

Yeom, C.K., & Lee, K.H. (1998). Characterization of Sodium Alginate Membrane Crosslinked with Glutaraldehyde in Pervaporation Separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(2), 209-219.

Zhou, H., Su, Y., Chen, X., & Wan, Y. (2011). Separation of Acetone, Butanol, and Ethanol (ABE) from Dilute Aqueous Solutions by Silicalite-1/PDMS Hybrid Pervaporation Membranes. *Separation and Purification Technology*, 79(3), 375-384.

Zhu, L., Wang, J., Guo, L., & Shen, J. (2011). Study on the Preparation and Properties of the PVA/SiO2 Hybrid Coating on BOPP Film via Sol-Gel Process. *Advanced Materials Research,* 239-242, 1956-1959.

Xu, T. (2005). Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective. *Journal of Membrane Science*, 263(1-2), 1-29.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Fidanboy, H.D., Salt, İ., Salt, Y., (2024). "Preparation and Characterization of Poly(vinylalcohol) and Poly(dimethylsiloxane) Membranes for Separation of Isopropanol/Water Mixtures", 3rd International Congress on Materials Engineering and Advanced Manufacturing Technologies Congress, 20-21 January, İstanbul, p. 323.